



HAL
open science

Ligands polyimines multifonctionnels et leurs complexes pour l'optique (non)linéaire

Yohan Cheret

► **To cite this version:**

Yohan Cheret. Ligands polyimines multifonctionnels et leurs complexes pour l'optique (non)linéaire. Autre. Université d'Angers, 2021. Français. NNT : 2021ANGE0085 . tel-03971734

HAL Id: tel-03971734

<https://theses.hal.science/tel-03971734>

Submitted on 3 Feb 2023

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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE D'ANGERS

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité : Chimie moléculaire et macromoléculaire

Par

Yohan CHERET

**Ligands polyimines multifonctionnels et leurs complexes pour l'optique
(non)linéaire.**

Thèse présentée et soutenue à Angers le 24/09/2021

Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou – CNRS UMR 6200

Thèse N° :

Composition du Jury :

Rapporteurs : **Chantal Andraud**

Mourad ElHabiri

Examineurs : **Huriye Akdaş Kiliç**

Bouchta Sahraoui

Jaroslav Mysliwiec

Dir. de thèse : **Abdelkrim El Ghayoury**

Directeur de Recherche CNRS Ecole Normale Supérieure de Lyon

Directeur de Recherche CNRS Université de Strasbourg

Maître de conférences Université de Rennes

Professeur des Universités Université d'Angers

Professeur des Universités Université de Wrocław

Maître de conférences Université d'Angers

REMERCIEMENTS

Cette thèse n'aurait pas été possible sans l'aide et les conseils de différentes personnes, qui d'une manière ou d'une autre ont contribué à la préparation et l'achèvement de ce doctorat au sein du laboratoire MOLTECH-Anjou (Université d'Angers).

Je tiens à montrer ma gratitude à mon directeur de thèse le **Dr. Abdelkrim El-Ghayoury** qui m'a accueilli au sein du laboratoire et fourni toutes les ressources pour réaliser mon travail dans les meilleures conditions. Ses conseils m'ont été très utiles tout au long de cette thèse.

Je remercie aussi le **Pr. Bouchta Sahraoui** pour sa contribution dans les études ONL, mais également toute son équipe : **Karolina Waszkowska**, **Dr. Dominique Guichaoua** et **Dr. Saïd Taboukhat**. Mais je remercie plus spécialement **Anna Popczyk** pour son aide et le temps qu'elle m'a accordé.

J'adresse également ma sympathie et ma gratitude à nos collaborateurs de l'université de Wroslaw en Pologne, le **Dr. Adam Szukalski** qui a réalisé une partie études ONL et au **Dr. Karolina Haupa** (Allemagne) pour les calculs théoriques.

Je souhaite remercier nos collègues d'Algérie **Dr. Assia Midoune** et **Pr. Abdelatif Messaoudi** pour les calculs théoriques qu'ils ont réalisés.

Je tiens à remercier **Dr. Ingrid Freuze** et **Mme Sonia Ouledkram** de l'Université d'Angers pour les mesures de spectrométrie de masse (et le recomptage des atomes...), **Benjamin Ziegler** pour les mesures de spectroscopie RMN et les réponses aux diverses questions que j'ai pu lui poser. **Magali Allain** pour son aide dans la résolution de structures cristallines obtenues par diffraction des rayons X et sa grande gentillesse. **Cécile Mézière** pour sa sympathie, sa bienveillance et l'aide qu'elle a pu m'apporter lors du travail dans le laboratoire.

Un grand merci à toutes les personnes que j'ai eu l'opportunité de rencontrer et de travailler avec durant ces quelques années : **DOCTEUR Oleh Stetsiuk**, **Dr. Nataliya Plyuta**, **Maksym Dekhtiarenko**, **Alla Skorokhod**, **Dr. Nabil Mroweh**, **Dr. Marwa Bel Haj Salah**. Et tous les autres doctorants que j'ai pu rencontrer !
Merci à mes récents camarades de bureau **Federica Solano** et **Augustin Ayoub** pour votre sympathie.

Je souhaite également remercier la team des « électriciens » : **Julien Billon**, **Laure Pichereau** et **Shkirskiy Viacheslav** alias Slava qui m'ont fait apprécier l'électrochimie.

Je suis reconnaissant auprès du groupe CIMI dans lequel il a été très agréable de travailler durant ces années de doctorat.

Je souhaite également remercier **Dr. Youssef Aidibi** pour tous les bons moments passés dans le bureau K003 ainsi que pour les discussions scientifiques que nous avons pu avoir durant nos thèses.

Finalement, je remercie ma famille, ma compagne et mon fils pour leur soutien durant ces années d'études.

SOMMAIRE

| | |
|--|------------|
| ABREVIATIONS | 1 |
| INTRODUCTION GENERALE | 3 |
| CHAPITRE 1 : INTRODUCTION A L'OPTIQUE NON LINEAIRE | 7 |
| 1. L'Optique Non Linéaire (ONL) | 7 |
| 2. Concepts et théories de l'ONL | 8 |
| 2.1. Origine de la non linéarité | 8 |
| 2.2. Polarisation microscopique | 8 |
| 2.3. Polarisation macroscopique | 9 |
| 3. Applications en Optique Non Linéaire | 10 |
| 4. Techniques d'études en Optique Non Linéaire | 13 |
| 4.1. La Génération de Second Harmonique (SHG) | 13 |
| 4.2. La Génération de Troisième Harmonique (THG) | 16 |
| 4.3. La technique Z-scan | 17 |
| 4.4. L'Effet Kerr Optique | 20 |
| 5. Accès à la Non Linéarité | 21 |
| 5.1. Matériaux Non Linéaire | 21 |
| 5.2. Molécules Dipolaire | 22 |
| 5.2.1. Molécules organiques dipolaires | 24 |
| 5.2.2. Complexes métalliques dipolaires | 25 |
| 5.3. Molécules Octupolaires | 26 |
| 5.3.1. Molécules organiques octupolaires | 27 |
| 5.3.2. Complexes métalliques octupolaires | 28 |
| 6. Références bibliographiques | 43 |
| CHAPITRE 2 : DERIVES TERPYRIDINIQUES DE TETRATHIAFULVALENE | 53 |
| 1. Introduction | 53 |
| 2. Synthèse de ligands terdentate à base de TTF | 59 |
| 3. Propriétés optiques des ligands L1, L2 et L3 | 65 |
| 4. Propriétés électrochimiques des ligands L1, L2 et L3 | 67 |
| 5. Calculs théoriques des ligands L1, L2 et L3 | 68 |
| 6. Complexation des ligands L1, L2 et L3 | 70 |
| 6.1. Complexes de zinc(II) | 71 |
| 6.2. Complexes de fer(II) | 72 |
| 6.3. Complexes de ruthénium(II) | 73 |
| 7. Propriétés optiques des complexes C1-C6 | 78 |
| 8. Calculs théoriques pour les complexes C1-C6 | 80 |
| 9. Propriétés optiques et électrochimiques des complexes C7-C9 | 82 |
| 9.1. Propriétés optiques | 82 |
| 9.2. Propriétés électrochimiques | 84 |
| 10. Propriétés optiques et électrochimiques des complexes C10-C15 | 86 |
| 10.1. Propriétés optiques | 86 |
| 10.2. Propriétés électrochimiques | 87 |
| 11. Calculs théoriques pour les complexes C10-C15 | 89 |
| 12. Propriétés non linéaires des complexes C10-C15 | 91 |
| 12.1. Mesures THG du ligand L1 et de ses complexes métalliques | 91 |
| 12.2. Mesures THG du ligand L2 et de ses complexes métalliques | 92 |
| 12.3. Mesures THG du ligand L3 et de ses complexes métalliques | 94 |
| 12.4. Mesures Z-scan du ligand L1 et de ses complexes métalliques | 96 |
| 12.5. Mesures Z-scan du ligand L2 et de ses complexes métalliques | 99 |
| 12.6. Mesures Z-scan du ligand L3 et de ses complexes métalliques | 101 |
| 13. Conclusion | 103 |
| 14. Références bibliographiques | 104 |
| CHAPITRE 3 : DERIVES TERPYRIDINIQUE DE PHENYLETHIOPHENE | 111 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 1. | Introduction..... | 111 |
| 2. | Synthèse des ligands à base de PhénylThiophèneTerpyridine | 113 |
| 3. | Propriétés spectroscopiques des ligands..... | 117 |
| 3.1. | Absorption UV-Visible et émission de L4 | 117 |
| 3.2. | Absorption UV-Visible et émission de L4 | 118 |
| 3.3. | Complexation du ligand L4 et L5 | 120 |
| 3.3.1. | Complexes de zinc(II) | 120 |
| a) | Titration suivie par absorption UV-visible du ligand L4 | 120 |
| b) | Titration suivie par absorption UV-visible de ligand L5 | 122 |
| c) | Synthèse des complexes de zinc(II) | 122 |
| 3.3.2. | Complexes de ruthénium(II) | 127 |
| 4. | Propriétés spectroscopiques des complexes | 130 |
| 4.1. | Complexes de zinc(II) | 130 |
| 4.1.1. | Absorption UV-Visible et émission pour les dérivés de L4 | 130 |
| 4.1.2. | Absorption UV-Visible et émission pour les dérivés de L5 | 132 |
| 4.2. | Complexes de ruthénium(II)..... | 134 |
| 4.2.1. | Propriétés photophysiques en solution | 134 |
| 4.2.2. | Propriétés photophysiques à l'état solide des complexes de Ru(II) à base de L4... 138 | |
| 5. | Calculs quantique | 139 |
| 6. | Propriétés optiques non linéaires (ONL) | 143 |
| 6.1. | Mesure de THG des complexes à base de L4 | 144 |
| 6.2. | Mesure Z-scan du ligand L4 et complexes associés | 146 |
| 7. | Conclusion | 147 |
| 8. | Références bibliographiques | 149 |

CHAPITRE 4 : DERIVE TERPYRIDINIQUE DE BENZOTHIOPHENE 153

| | | |
|-----------|---|------------|
| 1. | Introduction..... | 153 |
| 2. | Synthèse des ligands à base de BT | 154 |
| 3. | Propriétés optiques des ligands | 160 |
| 4. | Complexation des ligands L6-L9 | 162 |
| 4.1. | Complexes de zinc(II)..... | 162 |
| 4.2. | Propriétés optiques des complexes de zinc(II) | 168 |
| 4.2.1. | Propriétés optiques des complexes de Zn(II) à base du ligand L6 | 169 |
| 4.2.2. | Propriétés optiques des complexes de Zn(II) à base du ligand L7 | 171 |
| 4.2.3. | Propriétés optiques des complexes de Zn(II) à base de L8 | 173 |
| 4.2.4. | Propriétés optiques des complexes de Zn(II) à base de L9 | 175 |
| 4.3. | Complexes de ruthénium(II)..... | 176 |
| 4.3.1. | Propriété des complexes de Ru(II) à base des ligands L6-L9 | 180 |
| 4.4. | Mesures de génération de la troisième harmonique (THG) | 182 |
| 4.4.1. | Ligand L6 et complexes associés | 182 |
| 4.4.2. | Ligand L7 et complexes associés | 184 |
| 4.4.3. | Ligand L8 et complexes associés | 185 |
| 4.5. | Mesures Z-scan | 187 |
| 4.5.1. | Ligand L6 et complexes associés | 187 |
| 4.5.2. | Ligand L7 et complexes associés | 188 |
| 4.5.3. | Ligand L8 et complexes associés | 189 |
| 4.5.4. | Ligand L9 et complexes associés | 190 |
| 4.6. | Effet Kerr optique pour le ligand L9 et complexes associés..... | 192 |
| 5. | Conclusion | 197 |
| 6. | Références bibliographiques | 198 |

CHAPITRE 5 : LES METALLOHELICATES POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE 203

| | | |
|-----------|--|------------|
| 1. | Introduction..... | 203 |
| 2. | Complexes imino-polypyridine | 206 |
| 3. | Structures discrètes et supramoléculaires pour l' ONL | 208 |
| 4. | Synthèse et étude de métallohélicates | 212 |
| 4.1. | Hélicates triples brins non fonctionnalisés | 212 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 4.1.1. | Synthèse | 212 |
| 4.1.2. | Titration UV-Visible | 214 |
| 4.1.3. | Etude des propriétés ONL | 214 |
| 4.2. | Hélicates triple brins fonctionnalisés | 217 |
| 4.2.1. | Synthèse du précurseur TTF | 217 |
| 4.2.2. | Synthèse du précurseur benzothiophène | 220 |
| 4.2.3. | Synthèse des ligands L11 et L12 | 221 |
| 4.2.4. | Titrations UV-Visible..... | 221 |
| 4.2.5. | Synthèse des métallohélicates | 223 |
| 4.2.6. | Absorption UV-Visible | 226 |
| 4.2.7. | RMN ¹ H et RMN DOSY | 229 |
| 4.2.8. | Voltampérométrie cyclique..... | 232 |
| 4.3. | Hélicates doubles brins non fonctionnalisés | 234 |
| 4.3.1. | Synthèse du ligand | 234 |
| 4.3.2. | Titration UV-Visible | 235 |
| 4.3.3. | Synthèse des métallohélicates | 235 |
| 4.3.4. | Absorption UV-Visible | 237 |
| 4.3.5. | Spectrométrie de masse | 237 |
| 4.3.6. | Etudes des propriétés ONL..... | 238 |
| 4.4. | Hélicates double brins fonctionnalisés | 240 |
| 4.4.1. | Synthèse des ligands | 240 |
| 4.4.2. | Titration UV-Visible | 247 |
| 4.4.3. | Absorption UV-Visible des ligands L14 et L15..... | 248 |
| 4.4.4. | Voltampérométrie cyclique..... | 249 |
| 5. | Conclusion | 250 |
| 6. | Références bibliographiques | 252 |
| | CONCLUSION GENERALE | 257 |
| | GENERAL INFORMATION | 263 |
| | EXPERIMENTAL SECTION | 264 |
| | CRYSTALLOGRAPHIC STRUCTURES | 325 |

Abréviations

ONL : optique nonlinéaire
SHG : second harmonic generation
THG : third harmonic generation
ADP : absorption à deux photons
TPIF : two photon induced fluorescence
GFS : generation fréquence somme
GFD : generation fréquence difference
 λ : longueur d'onde
 ω : fréquence
 $\chi^{(n)}$: susceptibilité nonlinéaire d'ordre n
PMMA : poly(méthacrylate de méthyle)
 T_g : température de transition vitreuse
E : champ électrique
P : polarisation
 ϵ_0 : permittivité du vide
N : densité volumique des particules
 α : tenseur de polarisabilité linéaire
 β : tenseur d'hyperpolarisabilité non linéaire d'ordre deux
 γ : tenseur d'hyperpolarisabilité non linéaire d'ordre trois
n : indice de réfraction
pm : picomètre
nm : nanomètre
OKE : optical Kerr effect
LMCT : ligand to metal charge transfer
MLCT : metal to ligand charge transfer
D : donneur
A : accepteur
ICT : intramolecular charge transfer
V : volt
TTF : tétrathifulvalène
pNA : *p*-nitroaniline
DANS : diméthylaminonitrostilbene
NO₂ : nitro
esu : electrostatic unit
ILCT : intraligand charge transfer
 μ : moment dipolaire
TATB : 2,4,6-trinitro-benzene

1D : une dimension
2D : deux dimensions
3D : trois dimensions
Zn : Zinc
Fe : Fer
Ru : Ruthénium
Ag : Argent
Re : Rhénium
Ir : Iridium
Ni : Nickel
Co : Cobalt
NLOphore : actif en ONL
Bipy : bipyridine
Terpy :terpyridine
RSA : reverse saturable absorption
SA : saturable absorption
BT : benzothiophène
PT : phényl thiophène
 τ : temps de vie
cm : centimètre
s : seconde
MC : metal centered
CT : charge transfer
LC : ligand centered
LLCT : ligand to ligand charge trans fer
Ppm : partie par million
SBLCT : Sigma bon to ligand charge transfer
DFT : density functional theory
TD-DFT : time dependent density functional theory
 k_r : constante radiative
 k_{nr} : constante non-radiative
 Φ : rendement quantique de fluorescence
Red : reduction
Ox : oxydation
TCNQ : tétracyanoquinodiméthane
DMSO : Dimethylsulfoxide
LDA : lithium diisopropyl amide

Introduction générale

L'interaction lumière matière est un domaine de la physique que l'on appelle l'optique. L'optique du domaine visible, détectable par l'œil humain, est compris dans le domaine de longueurs d'ondes allant de 400 nm (violet) à 800 nm (rouge). Mais finalement, l'optique ne se concentre pas que sur le domaine du visible, il comprend également l'ensemble du spectre électromagnétique partant de l'infrarouge jusqu'aux rayons X.

L'optique que l'on trouve dans la nature ne dépend pas de l'intensité de la lumière, c'est ce qui est appelé l'optique linéaire. Dans ce cas les ondes lumineuses sont de faibles intensités et n'interagissent pas entre elles lorsque celles-ci traversent un milieu.

L'optique dite non linéaire concerne les processus qui apparaissent quand un milieu est traversé par une lumière suffisamment intense entraînant une modification de la réponse du milieu au champ électromagnétique. Dans ce cas-ci les ondes lumineuses vont interagir entre elles engendrant de nouveaux processus comme la génération d'une onde lumineuse avec une nouvelle fréquence.

L'optique non linéaire (ONL) est apparue en 1961 avec la découverte de la génération de la seconde harmonique par Franken *et al.* qui a été rendue possible suite à l'apparition du premier laser en 1960 grâce aux travaux de Maiman^{1, 2}. Le groupe de Franken a mis en évidence la génération de la seconde harmonique à 347,2 nm en irradiant un cristal de quartz à l'aide d'un laser pulsé possédant une longueur d'onde 694,3 nm. Ce travail a engendré par la suite de nombreuses études sur les effets optiques non linéaires afin de mieux comprendre ces derniers et faire progresser la physique fondamentale et les domaines d'applications associés.

L'évolution très cadencée de la société et de la technologie a créé une forte demande dans le développement de dispositifs optoélectroniques utiles dans les domaines des communications, du traitement de données ou encore du stockage de données par voie optique.³⁻¹⁰ La communauté scientifique s'est en premier lieu intensivement intéressée à des matériaux organiques en raison de leurs avantages comme des rendements élevés (de grands coefficients électro-optiques), une réponse rapide et une résistance élevée. Ce qui fait d'eux de bons candidats dans les domaines de l'optoélectronique et de la photonique.

Mais petit à petit la curiosité de la communauté scientifique s'est portée sur les complexes à base de métaux de transitions qui contrairement aux molécules organiques sont stables sous la forme de différents degrés d'oxydation ce qui en fait de potentiels bons candidats pour l'ONL. Les complexes métalliques possèdent une grande variété de nouvelles fonctionnalités comme des propriétés structurales et électroniques uniques, des réponses rapides, une bonne aptitude au traitement, des constantes diélectriques faibles et des réponses non résonantes améliorées¹¹⁻¹³.

Les états de transfert de charge métal-ligand, ligand-métal ou une simple polarisation de la densité électronique du ligand lié à un effet donneur-accepteur d'électrons (*push-pull*) du centre métallique peuvent améliorer les réponses ONL observées pour un ligand non coordonné.

Le travail de cette thèse s'inscrit dans la continuité de la découverte de nouveaux matériaux hybrides en développant la chimie des matériaux moléculaires multifonctionnels en se concentrant sur deux axes. Le premier axe étant la synthèse et l'étude de complexes de coordination mononucléaires constitués de ligands terpyridiniques multifonctionnels (électro- et/ou photo-actifs). Ces composés sont constitués d'unités

tétrathiafulvalène (TTF), phénylthiophène (PT) ou encore benzothiophène (BT). Le second axe est quant à lui la synthèse et l'étude de structures métallo-supramoléculaires hélicoïdales, appelés métallohélicates, qui sont constitués de ligands iminopyridines ou iminobipyridine multifonctionnels (électro- et/ou photo-actifs à base de TTF ou de BT).

Le premier chapitre s'intéresse à l'état de l'art autour des matériaux moléculaires organiques et hybrides, notamment leurs applications dans le domaine de l'optique.

Le second chapitre est consacré à la synthèse et l'étude du ligand phényle-thiophène terpyridine (PTT) et des complexes de zinc(II) et ruthénium(II) associés. L'étude des différences de propriétés physicochimiques en fonction de la nature du cation métallique sont discutées dans cette partie.

Le troisième chapitre s'intéresse à la synthèse et l'étude de ligands terpyridiniques photo-actifs à base de BT et des complexes de zinc(II) et ruthénium(II) correspondants. Est abordé dans ce chapitre la modification des propriétés physicochimiques en fonction de la nature du système π -conjugué mais également en fonction de la nature du cation métallique employé.

Le quatrième chapitre concerne la synthèse et l'étude de ligands terpyridiniques électro-actifs basés sur l'unité TTF et des complexes de coordination de zinc(II), fer(II) et ruthénium(II). Est traité dans cette partie l'évolution des propriétés physicochimiques des composés en fonction du système π mais aussi de la nature du métal d de transition utilisé.

Le cinquième chapitre aborde la synthèse et l'étude de ligands iminopyridines et iminobipyridine fonctionnalisés par les unités TTF ou BT utilisés pour l'élaboration de structures métallo-supramoléculaires discrètes : métallohélicates. Il est question dans cette partie de discuter les propriétés physicochimiques de ces architectures en fonction de la nature de l'unité de coordination et de la nature du cation métallique.

Finalement, la conclusion sera faite en faisant un bilan de ce qui a été réalisé et une présentation des perspectives envisagées pour ce travail.

Chapitre 1 :
Introduction à l'Optique Non Linéaire

Chapitre 1 : Introduction à l'Optique Non Linéaire

L'objectif de cette thèse est la préparation de ligands multifonctionnels et de complexes associés pour des applications en optique. Ce premier chapitre constitue une introduction générale aux principaux phénomènes d'optique non linéaires (ONL), en s'appuyant sur des équations fondamentales. L'objectif étant de définir les notions mais également les paramètres utiles à cette thèse pour comprendre la relation entre la structure et l'activité ONL des composés étudiés. Ce chapitre est une base de travail pour les chimistes. Des ouvrages plus détaillés présentent ces phénomènes¹⁴⁻¹⁶.

1. L' Optique Non Linéaire (ONL)

L'optique est un domaine de la physique qui traite des interactions lumière-matière. On parle d'optique linéaire lorsque les interactions ne dépendent pas de l'intensité du rayon lumineux incident. On s'intéresse dans ce cas-ci aux phénomènes de transparence ou bien d'absorption de la lumière, de la diffraction ou de la réfraction... Ces ondes lumineuses, de faibles intensités, lorsqu'elles interagissent avec un milieu matériel ne vont pas interagir entre-elles mais vont être transmises ou bien absorbées en fonction de la nature du matériau qu'elles traversent. La nature (phase, fréquence, amplitude) du faisceau de lumière incidente reste inchangée.

Il est question d'optique non linéaire lorsque la réponse d'un milieu est modifiée de manière non linéaire lorsque celui-ci est soumis à un champ électromagnétique intense. Ainsi les propriétés optiques du matériau vont dépendre de l'intensité du faisceau lumineux avec lequel il interagit. Dans ce cas présent les caractéristiques du faisceau lumineux incident sont modifiées en amplitude et/ou en fréquence et/ou en phase. L'ONL est donc l'étude de tous les phénomènes qui permettent des modifications d'une ou plusieurs caractéristiques d'une onde lumineuse transmise ou réfléchie.

L'ONL a vu le jour avec la mise en lumière de la génération de la seconde harmonique (SHG) par P. A. Franken *et al.* en 1961.¹ Cette découverte a été rendue possible grâce au travail de T. Maiman qui a élaboré le premier laser une année avant soit en 1960, impulsion laser qui fut obtenue grâce à un cristal de rubis. Franken *et al.* ont pu mettre en évidence la SHG à 347,2 nm en utilisant une lumière laser pulsée de longueur d'onde 694,3 nm émanant d'un laser à rubis en traversant un cristal de quartz. Ces deux découvertes ont ouvert, par la suite, la porte à de nombreuses études autour de l'ONL permettant de mieux comprendre ce domaine de la physique aussi bien sur son aspect fondamental que sur son aspect pratique. Les premiers phénomènes ONL d'ordre trois ont été montrés par Kaiser *et al.* avec l'absorption biphotonique, et par Savage *et al.* avec la mise en évidence de la génération de la troisième harmonique (231,4 nm) en utilisant le laser à rubis élaboré par T. Maiman^{17, 18}.

2. Concepts et théories de l'ONL

2.1. Origine de la non linéarité

L'ensemble des particules chargées qui constituent un matériau vont se déplacer lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique, les particules chargées positivement dans le sens du champ électrique et celles chargées négativement dans le sens opposé. Ainsi les charges constituant un matériau traversé par une onde électromagnétique vont interagir avec celle-ci par l'intermédiaire de son champ électrique et magnétique en déformant ou en orientant les nuages électroniques. C'est ce que l'on appelle la polarisation, qui peut être microscopique ou bien macroscopique.

En optique linéaire, lorsque le champ électromagnétique est faible, la relation entre la polarisation P et le champ magnétique E est linéaire. En revanche en optique non linéaire, le champ électromagnétique est élevé, la relation entre P et E devient alors non linéaire.

2.2. Polarisation microscopique

D'un point de vue microscopique, les molécules peuvent être vues comme des dipôles faits de charges positives : les noyaux, et de charges négatives : les électrons. Sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} le nuage électronique de chacun des atomes ou molécules se déforme en engendrant alors un moment dipolaire induit $\vec{\mu}$ qui s'écrit de la manière suivante :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \alpha \vec{E}_1 + \beta \vec{E}_2 + \gamma \vec{E}_3 + \dots$$

Équation 1

- μ_0 : le moment dipolaire électrique de la molécule dans son état fondamental
- α : le tenseur de polarisabilité linéaire
- β : le tenseur d'hyperpolarisabilité du second-ordre (tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique)
- γ : le tenseur d'hyperpolarisabilité du troisième-ordre (tenseur d'hyperpolarisabilité cubique)

Il est possible de relier l'amplitude de l'onde au dipôle créé par la notion de polarisabilité, qui est une caractéristique propre à chaque atome. La polarisation microscopique peut ainsi être décrite en fonction d'un champ électrique local \vec{E}_{loc} par la relation suivante :

$$\vec{P} = N(\alpha \vec{E}_{loc} + \beta \vec{E}_{loc}^2 + \gamma \vec{E}_{loc}^3 + \dots)$$

Équation 2

- N : densité volumique des particules

- α : tenseur de polarisabilité linéaire
- β : tenseur d'hyperpolarisabilité non linéaire d'ordre deux
- γ : tenseur d'hyperpolarisabilité non linéaire d'ordre trois

2.3. Polarisation macroscopique

Les propriétés d'un matériau non linéaire sont modifiées par l'interaction avec la lumière. Cette modification permet l'interaction de plusieurs champs électriques, ce qui engendre la modification de la fréquence, de la phase ou de la polarisation de la lumière incidente. Grâce à la technologie laser on peut obtenir des champs électriques proportionnels au champ électrique des atomes qui est de l'ordre de 10^{-11} V/m, ce qui permet de générer des processus non linéaires.

Dans le cas de l'optique linéaire la polarisation induite \vec{P} d'un matériau dépend linéairement de l'intensité du champ électromagnétique \vec{E} . La polarisation est donc décrite par la relation suivante :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

Équation 3

- α : polarisabilité linéaire

Plus généralement la polarisation macroscopique est exprimée par la relation suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}$$

Équation 4

- $\chi^{(1)}$: tenseur de susceptibilité linéaire
- ϵ_0 : permittivité du vide

La polarisation macroscopique s'est écrite de cette manière jusqu'en 1961. En effet, avec la génération de réponses non linéaires des matériaux, sous l'effet d'un champ électromagnétique, il est maintenant nécessaire de tenir compte des termes non linéaires. La polarisation macroscopique est alors décrite par l'équation suivante :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \sum_{i=1}^n \chi^{(i)} \vec{E}^i = \vec{P}_0 + \chi^{(1)} \vec{E}^1 + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots + \chi^{(n)} \vec{E}^n$$

Équation 5

- P_0 : polarité propre au matériau
- $\chi^{(1)}$: tenseur de susceptibilité linéaire (sans unité)
- $\chi^{(2)}$: tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre 2 (m/V)
- $\chi^{(3)}$: tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre 3 (m²/V²)
- $\chi^{(n)}$: tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre n

Pour terminer, la polarisation peut s'écrire comme étant la somme d'une polarisation linéaire notée $\vec{p}^{(L)}$ et d'une polarisation non linéaire notée $\vec{p}^{(NL)}$ soit :

$$\vec{p} = p^{(L)} + p^{(NL)}$$

Équation 6

Il existe deux grandes catégories d'interactions, selon la longueur d'onde du faisceau incident.

Les interactions non résonnantes qui peuvent avoir lieu quelle que soit la longueur d'onde du faisceau incident et donnent lieu aux phénomènes de la génération de la seconde et de la troisième harmonique (SHG et THG) qui résultent de la réponse (non linéaire) du nuage électronique moléculaire associé au rayonnement électromagnétique. On parle d'interactions non résonnantes car ces phénomènes se produisent sans absorption (Figure 1).

Les interactions résonnantes, permettent par absorption simultanée de plusieurs photons de peupler certains états excités de la molécule. L'absorption à deux photons (ADP) est l'un de ces phénomènes (Figure 1). La grandeur représentative de ce phénomène est associée au coefficient γ , dans l'équation (1). A partir de ce niveau excité, il est possible d'utiliser toutes les propriétés photo-physiques classiques telles que la luminescence.

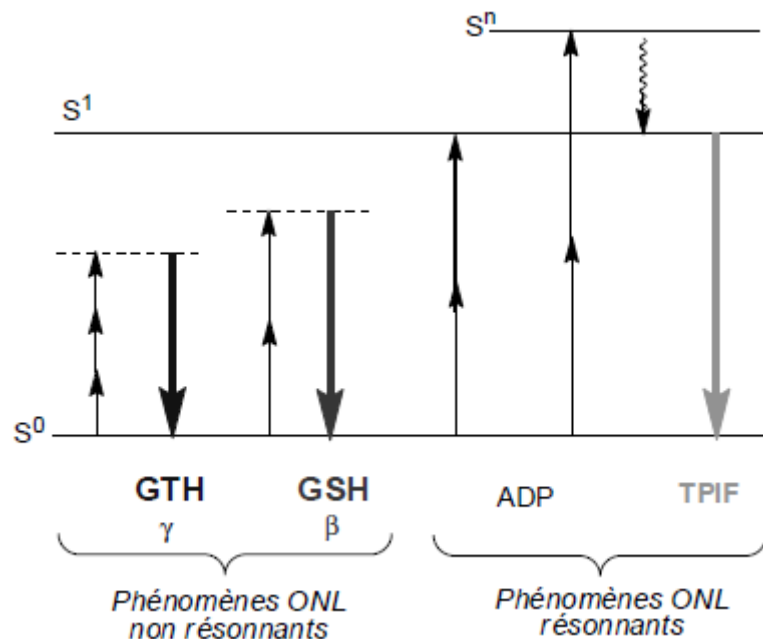


Figure 1 : Déconvolution spectrale des phénomènes ONL principaux (GTH = THG et GSH = SHG).

3. Applications en Optique Non Linéaire

Il existe différents types de processus non linéaires qui apparaissent dans un matériau lorsque celui-ci subit une excitation via une source lumineuse intense.

- Phénomènes du second ordre
 - Génération de fréquence somme ou différence (GFS ou GFD)
 - Effet électro-optique (Pockels)
 - Redressement optique

Dans le cas de la GFS, deux ondes électromagnétiques de fréquence ω_1 et ω_2 se combinent en passant au travers d'un matériau ONL actif, il en résulte alors une onde électromagnétique de fréquence $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. La SHG qui est le processus qui a permis de mettre en avant les phénomènes d'ONL, se trouve être un cas particulier de GFS. En effet, dans ce cas $\omega_1 = \omega_2$ et donc $\omega_3 = 2\omega_1$ (Figure 2). C'est ce processus qui, par exemple, est à l'origine de la couleur verte des pointeurs laser.

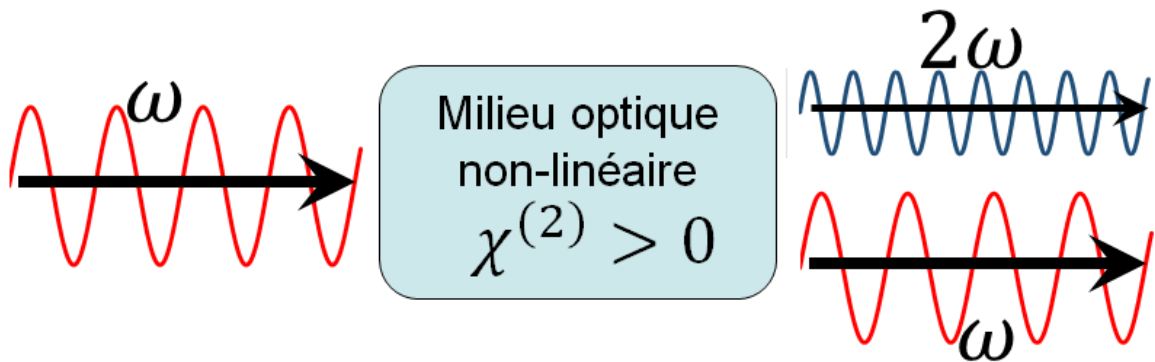


Figure 2 : Génération de la seconde harmonique (SHG).

La GFD est la combinaison de deux ondes électromagnétiques de fréquence ω_1 et ω_2 via un milieu matériel produisant une onde électromagnétique dont la fréquence est la différence entre ω_1 et ω_2 . Ce processus est utilisé pour générer des ondes lumineuses par mélange de longueurs d'ondes par exemple la génération d'une lumière de longueur d'onde $3,3 \mu\text{m}$ en mélangeant une onde 1570 nm d'un laser à fibre à une onde 1064 nm ou peut être utilisé pour générer des ondes térahertz.

L'effet Pockels est la modification de l'indice de réfraction d'un milieu matériel proportionnellement au champ électrostatique E_0 appliqué en plus du champ oscillant $E(\omega)$.¹⁹ On retrouve ce phénomène dans le domaine de l'optoélectronique dans des dispositifs tels que les modulateurs ou commutateurs.

Le redressement optique, également appelé rectification optique, est un processus non linéaire inverse à l'effet Pockels, où un champ électrostatique est généré sous l'effet d'une onde électromagnétique intense. Ce processus est notamment utilisé pour générer des ondes térahertz.²⁰

- Phénomènes du troisième ordre
 - Génération de la troisième harmonique
 - Effet Kerr Optique
 - Absorption à deux photons

La THG est également un cas particulier de GFS, ce processus consiste à combiner trois ondes électromagnétiques de fréquence $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ toutes équivalentes en une onde électromagnétique de fréquence $\omega_4 = 3\omega_3$. Il est également possible de le représenter par l'excitation d'une molécule qui absorbe trois photons d'énergie identique dans un temps très court atteignant ainsi un état excité virtuel qui ne correspond pas réellement à l'un de ses états excités et qui donc est instable et va spontanément réémettre un photon d'énergie triple (Figure 3). Pour que ce phénomène puisse avoir lieu, il faut que l'intensité du faisceau exciteur soit grande.

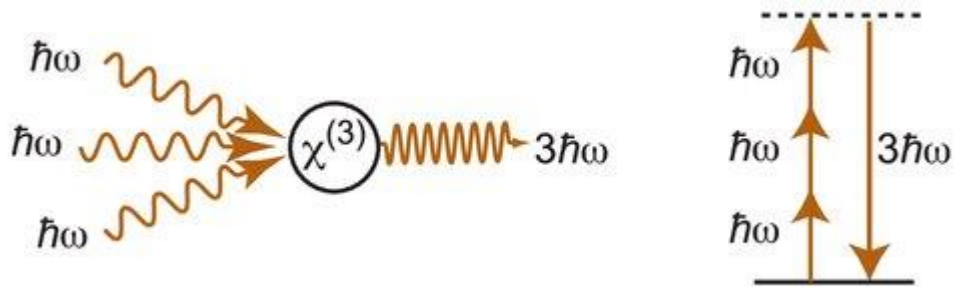


Figure 3 : Génération de troisième harmonique (THG).

L'effet Kerr optique est un processus non linéaire qui représente une modulation de l'indice de réfraction n qui dépend du carré du champ électrique appliqué au matériau, la valeur de ce nouvel indice de réfraction se calcule de la façon suivante (équation 7).²¹

$$n = n_0 + n_2 |E|^2$$

Équation 7

- n_0 : indice de réfraction linéaire
- n_2 : indice de réfraction non linéaire

Sous l'effet d'un faisceau laser intense on assiste à une polarisation électronique et nucléaire qui va provoquer une réorientation des molécules induisant une modification de l'indice de réfraction du milieu. Ce phénomène est également appelé biréfringence photo-induite. L'effet Kerr optique est à l'origine de ce qui est appelé l'auto-focalisation des faisceaux lasers de forte intensité (Figure 4).

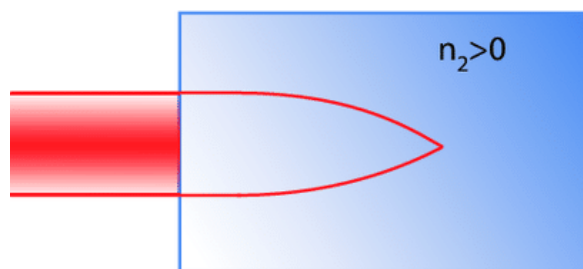


Figure 4 : Focalisation d'un faisceau laser dans un milieu matériel par effet Kerr optique.

L'absorption biphotonique prévue de manière théorique par Maria Göppert-Mayer en 1931 est un processus non linéaire qui consiste en l'absorption quasi simultanée de deux photons d'énergies similaires permettant à un composé de passer d'un état fondamental vers un état excité.²² Ce processus trouve son utilité en micro-fabrication, en imagerie médicale, en limitation optique (Figure 5).

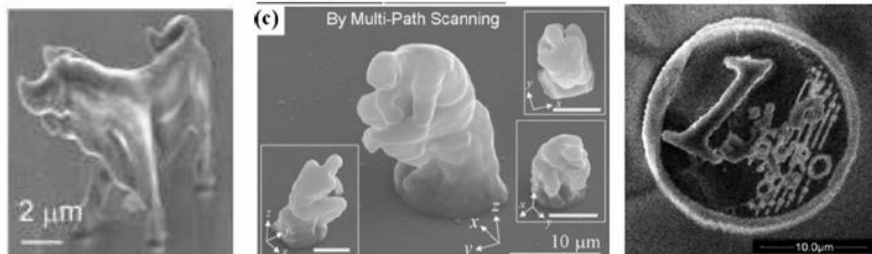


Figure 5 : Répliques imprimées par absorption à deux photons.²³⁻²⁵

L'ONL possède un grand intérêt et de nombreuses applications reposant sur différents phénomènes non linéaires ont été développés durant ces dernières décennies dans des domaines tels que : l'optoélectronique, l'imagerie cellulaire, la photothérapie la télécommunication, microscopie SHG/THG...²⁶⁻³⁰ Il est donc intéressant et important de développer des matériaux actifs pour l'ONL.

4. Techniques d'études en Optique Non Linéaire

4.1. La Génération de Second Harmonique (SHG)

La génération de la seconde harmonique (SHG) représente le processus à trois photons, également appelé doublement de fréquence ($\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$). Généralement, deux photons de fréquence ω (λ) sont convertit en un photon de fréquence 2ω ($\frac{\lambda}{2}$) en passant au travers un matériau non linéaire. Dans le cas des matériaux présentant des phénomènes optiques non linéaires du second ordre il y a une dépendance de la symétrie. Autrement dit, les processus sont interdits dans les matériaux possédant un centre de symétrie (centro-symétrie). Dans notre cas les caractérisations des propriétés non linéaires du second ordre ont été effectuées par la technique de SHG en utilisant la méthode des franges de Maker permettant de mesurer l'intensité du signal de second harmonique en fonction de l'angle d'incidence θ ce qui permet de déterminer les coefficients non linéaires du milieu.³¹

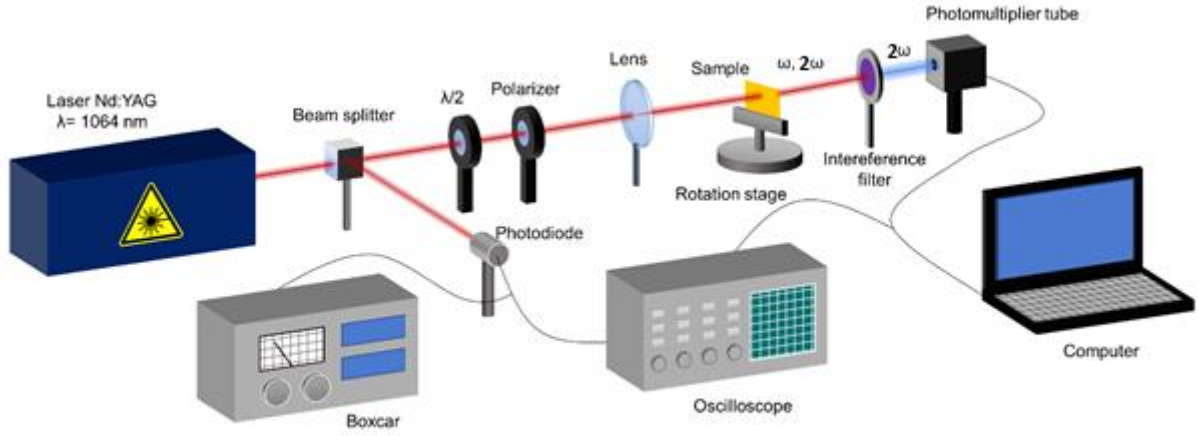


Figure 6 : Configuration expérimentale pour la mesure de SHG.

La génération de la seconde harmonique se fait grâce à un laser Nd : YAG/YVO₄ en mode verrouillé produisant des impulsions picoseconde à 1064 nm avec un taux de répétition de 10 Hz et une durée de 30 ps. Les mesures sont faites en transmission en faisant tourner l'échantillon de -60° à 60° sur un support rotatif. Les mesures sont réalisées en faisceau fondamental polarisé vertical (P) et horizontal (S). Le filtre d'interférence est placé en alignement pour couper la longueur d'onde principale des harmoniques générées résiduelles. Cette technique permet de déterminer la susceptibilité non linéaire du deuxième ordre $\chi^{(2)}$. Le modèle de Lee a été utilisé pour la détermination de la susceptibilité optique non linéaire de second ordre.³² Le verre de quartz est le matériau utilisé comme référence. La susceptibilité non linéaire du second ordre $\chi^{(2)}$ de l'échantillon d'épaisseur d est calculée à partir de l'équation 8 :

$$\chi^{(2)} = \chi_{Quartz}^{(2)} \left(\frac{2}{\pi} \right) \left(\frac{L_{Quartz}^{coh}}{d} \right) \sqrt{\frac{I^{2\omega}}{I_{Quartz}^{2\omega}}}$$

Équation 8

Où $I^{2\omega}$ et $I_{Silica}^{2\omega}$ sont les amplitudes maximales de SHG du matériau étudié et du quartz respectivement. $\chi_{Quartz}^{(2)} = 1.0 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$ est la susceptibilité optique non linéaire du quartz et $L_{Quartz}^{coh} = 21 \mu\text{m}$ est la longueur cohérente du matériau de référence (équation 9) :^{32, 33}

$$L_{Quartz}^{coh} = \frac{\lambda_{\omega}}{4 \cdot |n_{2\omega} - n_{\omega}|}$$

Équation 9

Où λ_{ω} est la longueur d'onde du faisceau fondamental, $n_{2\omega}$ et n_{ω} sont les indices de réfraction du matériau de référence pour le faisceau fondamental et le deuxième harmonique généré. Dans le cas où l'absorption du

matériau n'est pas négligeable le coefficient d'absorption est pris en compte dans la formule suivante (équation 10) :

$$\chi^{(2)} = \chi_{Quartz}^{(2)} \left(\frac{2}{\pi}\right) \left(\frac{L_{Quartz}^{coh}}{d}\right) \sqrt{\frac{I^{2\omega}}{I_{Quartz}^{2\omega}}} \times \left(\frac{\frac{\alpha d}{2}}{1 - \exp\left(-\frac{\alpha d}{2}\right)}\right)$$

Équation 10

Les composés sont étudiés sous forme de films minces préparés par dépôt à la tournette (en anglais, *spin-coating*) (Figure 7). La méthode consiste à déposer quelques gouttes d'une solution de polymère PMMA et du composé à étudier sur un substrat de verre et à le faire tourner à des vitesses variables afin de créer un film mince homogène.

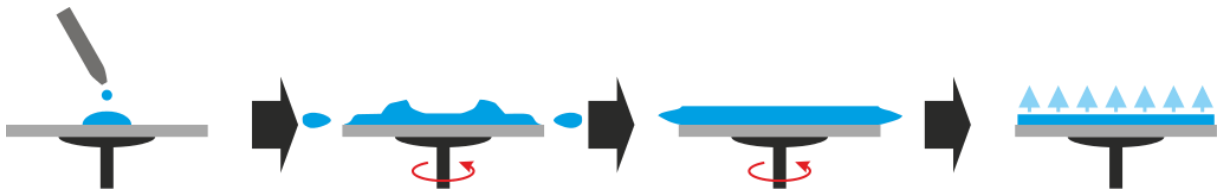


Figure 7 : Technique du *Spin-coating* (dépôt à la tournette).

Comme énoncé plus haut les phénomènes non linéaires du second ordre possèdent une condition sur la symétrie. Afin de briser cette symétrie la technique du Corona poling est utilisée, l'échantillon sous forme de film mince est chauffé jusqu'à la température de transition vitreuse (T_g) sous un champ électrique (E_{DC}) puis refroidi à température ambiante afin de bloquer la réorientation des molécules (Figure 8).³⁴⁻³⁶

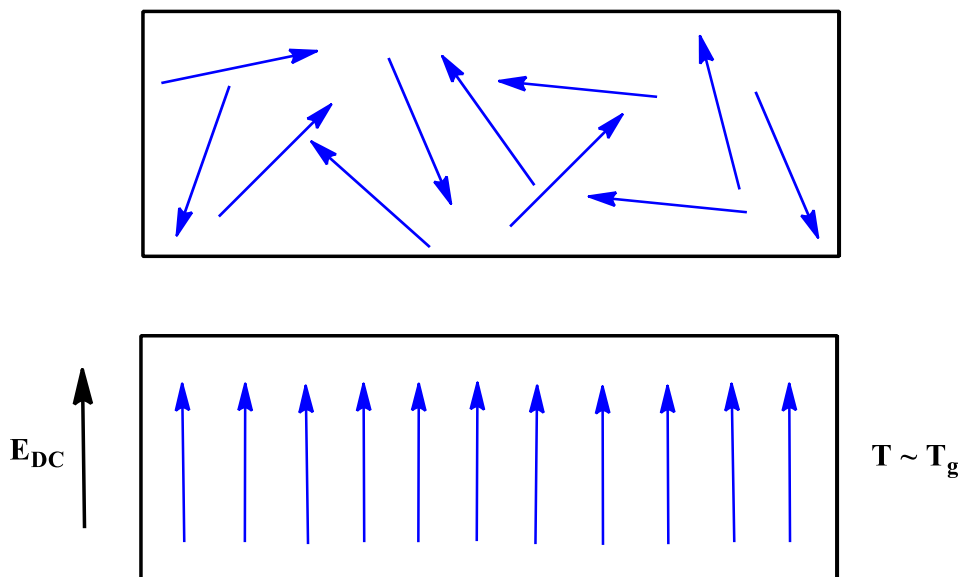


Figure 8 : Orientation des molécules par corona poling.

4.2. La Génération de Troisième Harmonique (THG)

La génération de la troisième harmonique (THG) représente le processus à quatre photons, également appelé triplement de fréquence ($\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$). Généralement, trois photons de fréquence ω (λ) sont convertit en un photon de fréquence 3ω ($\frac{\lambda}{3}$) en passant au travers un matériau non linéaire. Souvent une petite fraction du faisceau incident est convertie et il y a donc un besoin constant de rechercher des matériaux avec la conversion la plus élevée. Dans le cas des matériaux présentant des phénomènes optiques non linéaires du troisième ordre, il n'y a aucune restriction de symétrie contrairement au processus du deuxième ordre. La THG est une des techniques qui permet d'estimer la susceptibilité du troisième ordre des matériaux étudiés. Il y a de nombreuses méthodes pour la THG permettant des mesures en solution, sous forme de film mince ou encore de poudre microcristalline.¹ Les résultats que nous présenterons dans cette partie de la thèse ont été obtenu en utilisant la méthode des franges de Maker, où la valeur de $\chi^{(3)}$ est calculée sur la base d'une comparaison de la réponse de l'échantillon et d'un matériau de référence (silice). La configuration expérimentale est représentée par la figure 9 ci-dessous.^{37, 38}

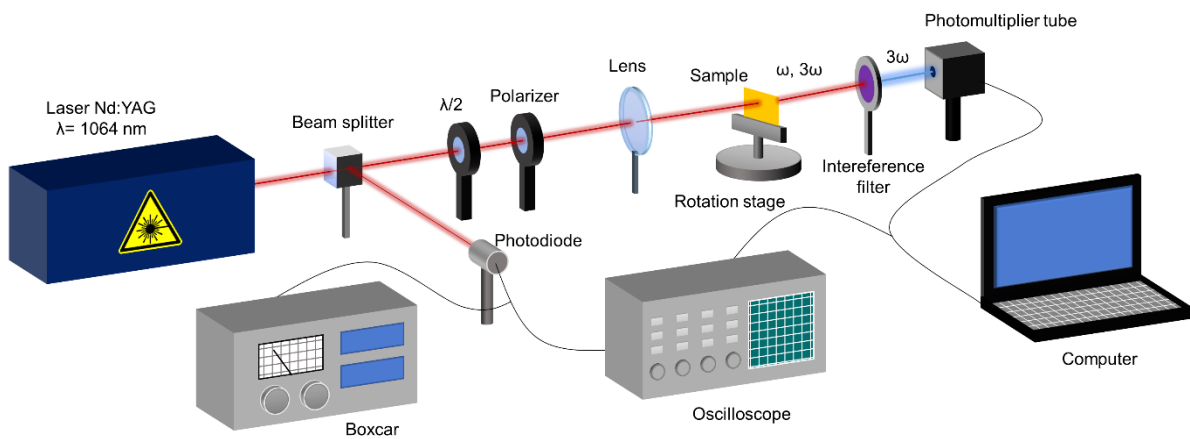


Figure 9 : Configuration expérimentale pour la mesure de THG.

Les expériences de la génération de la troisième harmonique ont été réalisées en utilisant la technique des franges de Maker rotatives en transmission pour la polarisation s et p du faisceau laser incident. La silice fondue a été utilisée comme matériaux de référence. En tant que faisceau fondamental, le faisceau de sortie d'un laser Nd : YAG / YVO4 à verrouillage de mode (EKSPLA) générant à $\lambda = 1064$ nm avec une durée d'impulsion de 30 ps et une fréquence de répétition de 10 Hz. L'énergie des impulsions d'entrée a été contrôlée par un compteur de puissance / énergie laser (LabMax TOP, COHERENT) à 80 μ J. De plus, le filtre d'interférence a été ajouté pour s'assurer que seul le signal THG est collecté. Dans l'expérience, le signal d'intensité est collecté en fonction de l'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau incident. Il existe plusieurs modèles comparatifs permettant de calculer la susceptibilité du troisième ordre, bien que dans ce travail seul le plus significatif est représenté par l'équation 11.

$$\chi^{(3)} = \chi_{silica}^{(3)} \left(\frac{2}{\pi}\right) \left(\frac{L_{coh}^{silica}}{d}\right) \left(\frac{\frac{\alpha d}{2}}{1 - e^{-\frac{\alpha d}{2}}}\right) \left(\frac{I^{3\omega}}{I_{silica}^{3\omega}}\right)^{1/2}$$

Équation 11

Où $\chi_{silica}^{(3)}$ est la susceptibilité du troisième ordre du matériau de référence ($\chi_{silica}^{(3)} = 2.10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$), L_{coh}^{silica} est la longueur de cohérence de la silice, d est l'épaisseur de l'échantillon $I^{3\omega}, I_{silica}^{3\omega}$ sont les intensités maximales du signal THG pour l'échantillon et le matériau de référence respectivement.³⁹ Le modèle de Kubodera-Kobayashi compare le maximum de troisième harmonique généré par le matériau au maximum du matériau de référence, mesuré exactement dans les mêmes conditions.³⁹ De plus, dans le cas où l'absorption du troisième harmonique n'est pas négligeable pour le matériau étudié, il prend en considération son coefficient d'absorption linéaire. Cela permet une comparaison plus fiable entre les matériaux.⁴⁰

4.3. La technique Z-scan

La technique Z-scan introduite pour la première fois en 1990 par Sheik Bahae *et al.* est devenue aujourd'hui l'une des techniques principales pour la mesure des propriétés non linéaires du troisième ordre, telle que l'indice de réfraction non linéaire (n_2) ainsi que le coefficient d'absorption non linéaire (β).⁴¹ Grâce à cette méthode, il est possible d'étudier les matériaux sous forme solide (couche mince) et également de faire des mesures en solution. Durant l'expérience, l'échantillon est constamment éclairé par de courtes impulsions laser de hautes intensités (générées par un laser pico- ou nanoseconde). Le faisceau laser est focalisé par la lentille et l'échantillon se déplace le long de la distance focale tandis que la lumière transmise est enregistrée par les photomultiplicateurs. La configuration expérimentale est présentée par la figure 10 ci-dessous.

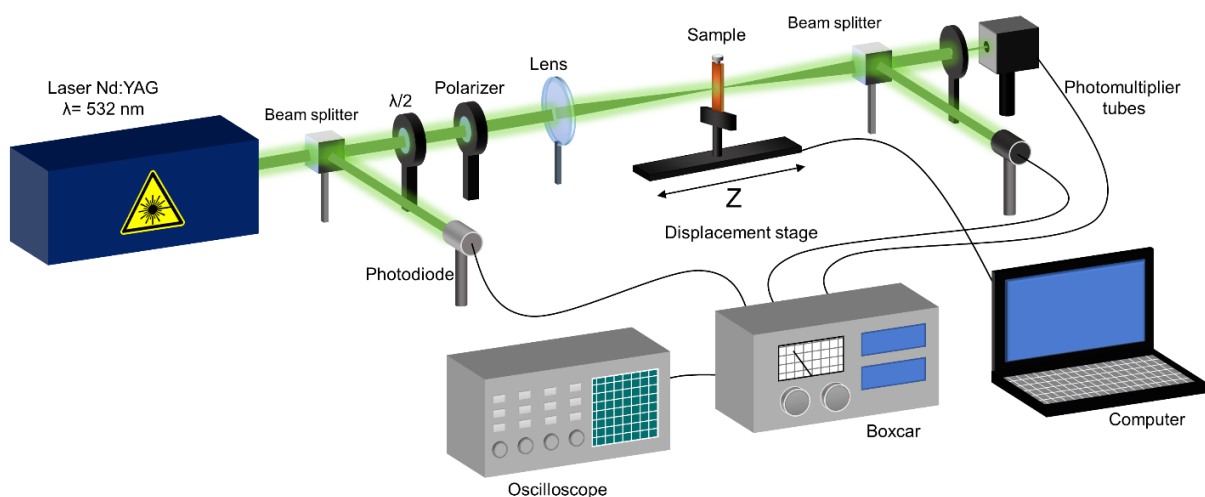


Figure 10 : Configuration expérimentale pour les mesures Z-scan.

Sachant que l'absorption non linéaire peut influencer l'enregistrement de l'indice de réfraction non linéaire, nous pouvons distinguer deux méthodes de mesure différentes – « open Z-scan » et closed Z-scan » pour la mesure du coefficient d'absorption non linéaire et de l'indice de réfraction non linéaire respectivement.⁴²

Closed-aperture Z-scan

Comme déjà mentionné, cette méthode permet de mesurer la partie réelle de l'indice de réfraction non linéaire (équation 12).

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2} E^2$$

Équation 12

Dans cette expérience, l'échantillon joue un rôle de lentille convergente (lorsque $n_2 > 0$) ou de lentille divergente (lorsque $n_2 < 0$), les deux comportements sont représentés sur la figure 11 ci-dessous.

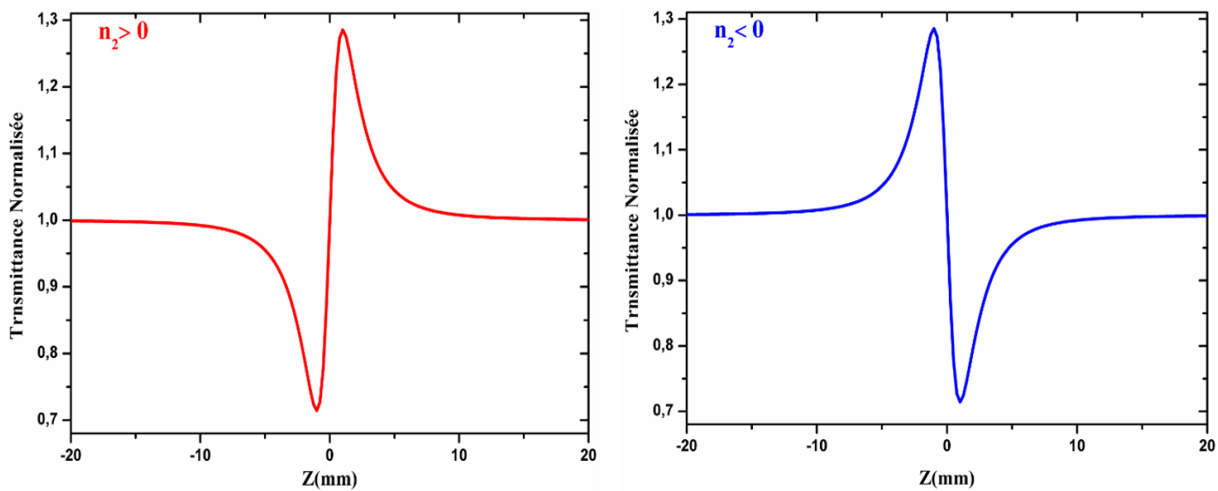


Figure 11 : Représentation Closed- aperture Z-scan pour $n_2 > 0$ (rouge) et $n_2 < 0$ (bleu).

La lentille concentre le faisceau laser jusqu'au point focal et ensuite le laser se défocalise naturellement. Grâce à l'ouverture en champ lointain, il est possible de détecter même les petites distorsions dans le faisceau incident. L'indice de réfraction non linéaire influence la capacité de focalisation du matériau étudié, de sorte que tout changement de focalisation sera détecté. La courbe des mesures d'ouverture fermée montre un maximum juste avant le point focal et un minimum juste après au cas où le matériau étudié se comporte comme une lentille divergente (séquence crête-vallée). En revanche, lorsque l'échantillon est auto-focalisant, la courbe correspondante présente un minimum suivi d'un maximum (séquence vallée-crête). Grâce à ce comportement le signe de l'indice de réfraction non linéaire peut également être estimé. L'indice de réfraction non linéaire joue un rôle significatif dans la valeur de la partie réelle de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre comme dans l'équation 13 :

$$Re(\chi^{(3)}) = \frac{4n_0^2 \epsilon_0 c}{3} n_2$$

Équation 13

Où, c est la célérité de la lumière en $m.s^{-1}$, n_0 est l'indice de réfraction linéaire et ϵ_0 la permittivité du vide.^{43, 44}

Open-aperture Z-scan

Pour cette méthode un faisceau laser à haute intensité appliqué au matériau qui absorbe cette lumière rend le coefficient d'absorption non linéaire selon l'équation 14 :

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I$$

Équation 14

Où α_0 et β sont respectivement les coefficients d'absorption linéaire et non linéaire du matériau. Durant l'expérience, toute la lumière transmise est collectée par le détecteur. On peut mettre en évidence deux types de courbes obtenues, l'absorption saturable inverse (RSA) où le minimum est autour du point focal et l'absorption saturable (SA) où l'on observe le maximum au point focal (Figure 12).

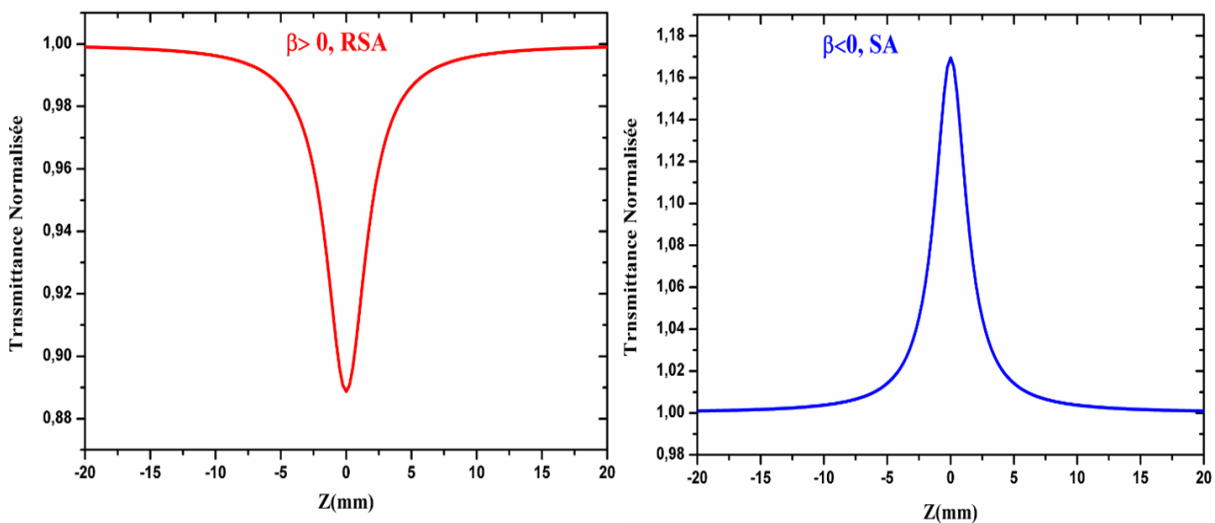


Figure 12 : Représentation de l'absorption saturable inverse (rouge) et de l'absorption saturable (bleu).

Cette origine de division forme la théorie sur les absorbeurs non linéaires. Ce sont des types de matériaux qui présentent des changements dans l'absorption en fonction de l'intensité de la lumière qui les traverse. L'absorbeur saturable représente un groupe où l'intensité croissante du faisceau incident peut augmenter sa transmittance. Les groupes SA les plus courants sont les colorants organiques, généralement utilisés pour le verrouillage de mode dans les systèmes laser. Au contraire, les absorbeurs saturables inverses sont des matériaux qui réduisent la transmittance tandis que l'intensité du faisceau incident augmente. Ces types de matériaux absorbent le

rayonnement de niveaux d'énergie plus élevés. La partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre est liée au coefficient d'absorption non linéaire dans l'équation 15 :

$$\text{Im}(\chi^{(3)}) = \frac{n_0^2 \varepsilon_0 c \lambda}{3\pi} \beta$$

Équation 15

Comme mentionné ci-dessus, les mesures de l'indice de réfraction non linéaire peuvent être influencées par l'absorption non linéaire. Lorsque β n'est pas négligeable, nous devons appliquer un Z-scan divisé, où le signal du closed-aperture Z-scan est divisé par le signal de l'open-aperture Z-scan. La forme du signal est alors toujours la même, bien que le changement crête-vallée (ou vallée-crête) ne soit pas de la même intensité.^{45, 46}

4.4. L'Effet Kerr Optique

L'effet Kerr optique est l'un des phénomènes optiques non linéaire du troisième ordre basé sur l'anisotropie photo-induite de l'indice de réfraction qui cause la biréfringence photo-induite du matériau initialement isotrope. L'indice de réfraction du système où l'anisotropie optique est induite peut-être décrit de la manière suivante (équation 16) :

$$n = n_0 + n_2 I$$

Équation 16

Où n est l'indice de réfraction du matériau éclairé par la lumière laser, n_0 est l'indice de réfraction de faible intensité et n_2 est l'indice de réfraction non linéaire. L'effet Kerr optique peut être induit par la lumière de haute intensité qui est absorbée par ce matériau. Cet effet est l'un des exemples pompe-sonde, où l'un des faisceaux est capable d'induire des changements dans le milieu (pompe), tandis que l'autre faisceau n'est pas complètement absorbé et sert à surveiller le comportement du matériau (sonde). Il existe deux indices de réfraction, comme dans les cristaux uni-axiaux – un indice de réfraction ordinaire (n_{\perp}) associé à une polarisation perpendiculaire à la direction du champ électrique appliqué et un indice de réfraction extra-ordinaire (n_{\parallel}) correspondant au plan parallèle de l'oscillation de l'onde par rapport au champ externe. L'anisotropie de l'indice de réfraction peut être exprimée par la relation suivante (équation 17)^{47, 48} :

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$$

Équation 17

La biréfringence optique dépend du temps, ainsi que de l'intensité du faisceau incident. Le rayonnement absorbé par le matériau oblige les molécules à se réorienter dans un ordre spécifique. Le moment de ce réarrangement est unique pour chaque matériau. On distingue deux temps significatifs - τ_{inc} qui est un temps de croissance de

la biréfringence et τ_{dec} qui représente le temps de relaxation des molécules. La configuration expérimentale de l'effet Kerr optique est illustrée par la figure 13 ci-dessous.

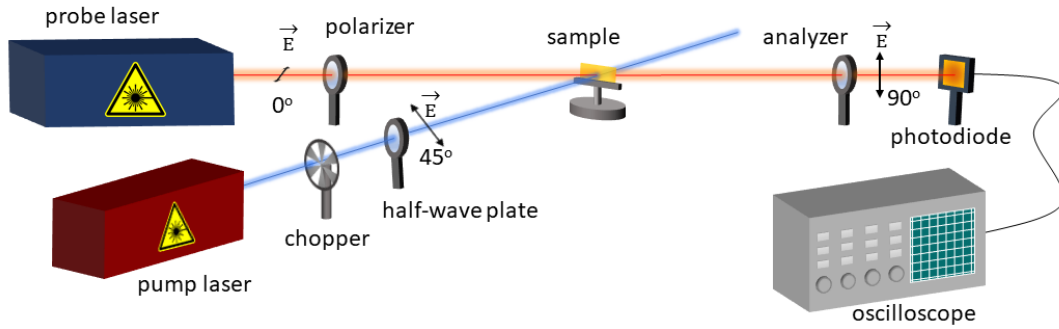


Figure 13 : Configuration expérimentale pour les mesures de l'effet Kerr optique.

Au cours de l'expérience, le laser He-Ne ($\lambda = 633 \text{ nm}$, cw) a été utilisé comme faisceau de sonde, tandis que le laser à diode DPSS ($\lambda = 405 \text{ nm}$, cw) a été utilisé comme sonde. L'échantillon a été positionné entre deux polariseurs croisés afin que tout changement de l'indice de réfraction puisse être enregistré par la photodiode. Pour s'assurer que seul le signal laser rouge est enregistré, le filtre d'interférence a été appliqué. Le changement de l'indice de réfraction peut être estimé à l'aide de l'équation 18 :

$$I_T = I_0 \sin^2(2\alpha) \sin^2\left(\frac{\pi d}{\lambda} \Delta n\right)$$

Équation 18

Où I_T est l'intensité enregistrée, I_0 est l'intensité du faisceau incident, α est l'angle entre la polarisation de la pompe et du faisceau de sonde, d est l'épaisseur de l'échantillon et λ est la longueur d'onde du faisceau sonde.

5. Accès à la Non Linéarité

5.1. Matériaux Non Linéaire

Durant ces dernières années le domaine de l'optique non linéaire a connu une avancée considérable grâce à l'ingénierie moléculaire, les matériaux qui ont été élaborés trouvent leur application dans différents domaines tels que⁴⁹ :

- Traitement de données⁵⁰
- Stockage de données⁵¹
- Télécommunications⁵²

Les chimistes et les physiciens se sont associés en vue d'élaborer, synthétiser et caractériser des matériaux actifs pour l'ONL de différentes natures :

- **Matériaux inorganiques**

Des matériaux comme le quartz ou le niobate de lithium (LiNbO_3) ont été étudiés à la suite de la découverte faite par Franken en 1961.^{1, 49, 53-56} Les matériaux inorganiques sont intéressants par leur plage de transparence, possèdent de bonnes propriétés mécaniques et un seuil de dommage optique élevé. Mais possèdent aussi des désavantages comme le compromis entre le temps de réponse et l'amplitude de la non linéarité optique.

- **Matériaux organiques**

L'emploi de matériaux organiques permet de contrer les problèmes que l'on retrouve avec les matériaux inorganiques, l'origine de leur non-linéarité est souvent de nature électronique ce qui donne lieu à des réponses ONL rapides. La flexibilité architecturale des composés permet de déterminer plus facilement une relation-structure propriétés. Les molécules organiques permettent d'améliorer les propriétés ONL mais en général elles ne possèdent pas une grande résistance thermique et photochimique.⁵⁷⁻⁶¹

- **Matériaux organiques**

Les composés organométalliques et de coordination possèdent un intérêt très récent pour l'ONL.⁶²⁻⁶⁵ Ils offrent une très grande variété de métaux qui possèdent des électrons d et des ligands polarisables. Ces systèmes possèdent des transferts de charge ligand-métal (LMCT) ou métal-ligand (MLCT) dans le visible que l'on associe généralement à une grande activité ONL. Les composés à base de métaux possèdent des états excités de faible énergie avec des moments dipolaires à l'état excité très différents de celui de l'état fondamental. La majorité de ces états excités impliquent un transfert de densité électronique entre le métal et un ou plusieurs ligands. De plus, il est possible de mélanger le type de ligands reliés au centre métallique jouant ainsi sur la position des orbitales métalliques d occupées et inoccupées qui interagissent avec les électrons n des ligands aromatiques permettant de moduler les réponses ONL et de trouver de meilleures stratégies pour les améliorer. L'inconvénient qui est prévisible est la présence pour la quasi-totalité des composés à base de métaux d de transitions MLCT et LMCT à basses énergies et donc dans le domaine du visible donnant lieu à un compromis entre la transparence et la non linéarité. Par exemple si un matériau est utilisé dans le cadre de SHG alors l'absorption de l'harmonique par le matériau limitera son efficacité.

Dans les divers matériaux NLO phores utilisés, en particulier les matériaux organiques et hybrides, deux stratégies sont principalement utilisées. L'utilisation de molécules dipolaires ou de molécules octupolaire.

5.2. Molécules Dipolaire

Les propriétés ONL d'un matériau moléculaire proviennent essentiellement des caractéristique ONL de chaque unité moléculaire. Les matériaux n -conjugués sont de bons candidats pour obtenir ces propriétés ONL. En effet, l'association d'un groupement électrodonneur (D) riche en électrons n et d'un fragment électro-accepteur (A) déficitaire en électrons par le biais d'un squelette n -conjugué (matériaux *push-pull*) montre souvent de fortes réponses ONL. Ces fortes réponses sont généralement dues à la présence d'un transfert de charge intramoléculaire (ICT) s'établissant entre le donneur et l'accepteur d'électrons (Figure 14 et 15).

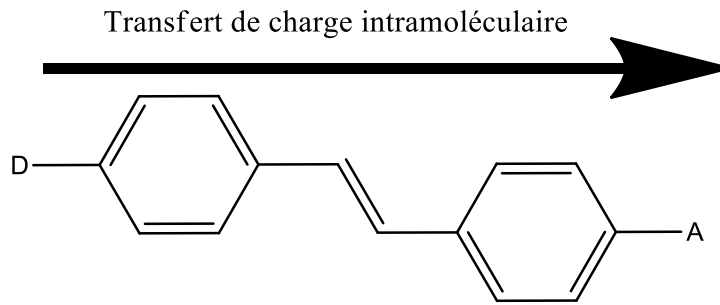


Figure 14 : Exemple de structure dipolaire *push-pull*.

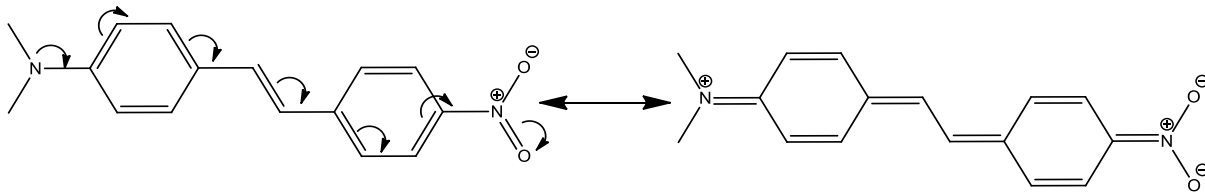


Figure 15 : Mise en évidence du ICT par effet mésomère sur un chromophore de type stilbène.

Sous l'effet d'une excitation laser un transfert de charge intramoléculaire (ICT) du groupement D vers le groupement A le long du système π -conjugué se produit. Ce transfert prend place car le champ électrique E d'un laser est à peu près 10^{11} V.m^{-1} . Cette valeur correspond environ à l'énergie des forces coulombiennes à l'origine de la cohésion électrons-noyau au sein d'un atome. Ces intensités permettent d'avoir des interactions entre le nuage électronique et la lumière incidente rendant possible l'observation des phénomènes ONL. Il a été démontré dans les années 70 par B. L. Davydov *et al.* que l'ICT provoqué par excitation lumineuse était l'origine de phénomène ONL d'ordre 2.⁶⁶ Il est possible d'améliorer la non-linéarité en augmentant la longueur de conjugaison entre le donneur et l'accepteur. En effet, grâce à cela on améliore la délocalisation ou bien en modifiant la force du donneur ou bien de l'accepteur augmentant ainsi le caractère dipolaire de la molécule. Le nombre et la position des groupements donneurs et accepteurs jouent également un rôle important. En chimie on trouve de nombreux groupement donneurs, accepteurs et de systèmes π -conjugués utiles à l'élaboration de molécules push-pull (Figure 16). Comme spécifié plus haut le transfert de charge intramoléculaire est meilleur lorsque le donneur est riche en électrons π . Dans la littérature divers exemples existent à base d'amines qui peuvent être substituées par des hydrogènes, des chaînes alkyles en ou encore des groupements riches en électrons augmentant alors le caractère donneur du groupe amino.⁶⁷⁻⁶⁹ Il existe également des exemples à base de tétrathiafulvalène (TTF) qui est un composé bien connu pour sa richesse en électrons.^{70, 71} De la même façon, le ICT sera favorisé en présence d'un accepteur pauvre en électrons, dans la littérature il est possible de trouver des exemples composés du groupe nitro, dicyanoéthynyl et également (poly)pyridyl.⁷²⁻⁷⁶ Le faible caractère accepteur des groupements (poly)pyridyls peut être modulé par la coordination à un centre métallique, ce qui en fait « des systèmes très intéressants à étudier.

| Groupes donneurs | Ponts π -conjugué | Groupes accepteurs |
|------------------|-----------------------|--------------------|
| | | |

 Figure 16 : Exemples de différents donneurs d'électrons, ponts π -conjugués, accepteurs d'électrons.

5.2.1. Molécules organiques dipolaires

Dans les années 80, des chromophores 1D tels que la p-nitroaniline (pNA) ou le diméthylaminonitrostilbene (DANS) ont été synthétisés. Ils ont été considérés comme de bons NLOphores, le DANS est à l'heure actuelle toujours utilisé comme référence pour des calculs de valeurs ONL (Figure 17).³⁴

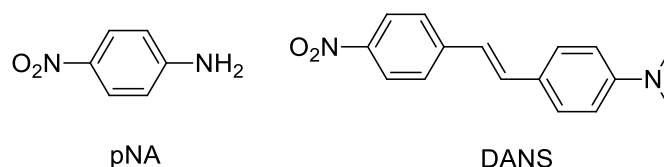


Figure 17 : Exemples typiques de chromophores pour l'ONL.

Le pNA est un chromophore associant sur un benzène un groupement amino (NH_2) donneur et un groupement nitro (NO_2) accepteur en position para permettant un ICT important, ce composé montre par conséquent une plus grande valeur d'hyperpolarisabilité d'ordre 1 que l'aniline et le nitrobenzène (Figure 18).⁷⁷ Le benzène, étant centro-symétrique, possède un $\beta = 0$.

| | | | | |
|----------------------------------|------|------|------|-----|
| | | | | |
| β (10^{-30}esu) | 34,5 | 1,10 | 2,20 | 0,0 |

Figure 18 : Valeurs d'hyperpolarisabilité d'ordre 1.

La position des substituants joue également un rôle dans l'efficacité d'un processus ONL. Ici le composé para possède un β plus élevé que l'ortho qui lui-même possède un β plus élevé que méta (Figure 19).⁷⁸ Cette différence entre les valeurs est directement liée à l'efficacité du transfert de charge (ICT).

| | | | |
|----------------------------------|------|---|------|
| | | | |
| β (10^{-30}esu) | 34,5 | 6 | 10,2 |

Figure 19 : Valeur d'hyperpolarisabilité d'ordre 1 des composés para, méta et ortho nitroaniline.

Pour augmenter l'hyperpolarisabilité, il est également possible de jouer sur la nature du pont π -conjugué, par exemple un polyène est plus efficace qu'un cycle benzénique car les électrons π aromatiques sont moins polarisables. Le cas de la para-diméthylaniline est un bon exemple pour illustrer cette évolution, la valeur β passe de $12 \cdot 10^{-30}$ esu à $73 \cdot 10^{-30}$ esu lorsque on passe para-diméthylaniline à un système diaryléthène (Figure 20). Le problème de l'ajout de doubles liaisons est que la stabilité des composés diminue avec l'augmentation de leur nombre. Il faut donc trouver un compromis en utilisant des hétérocycles tel que des thiophènes. Il est aussi montré qu'il existe une saturation des propriétés ONL avec une certaine longueur du pont π -conjugué pour un couple donneur-accepteur donné.⁷⁹⁻⁸¹ Il faut alors trouver le meilleur compromis dans l'association D- π -A afin d'obtenir les meilleurs propriétés ONL. Néanmoins lorsque les groupes donneurs ou accepteurs sont très forts, l'état fondamental tend à être un état de charges séparées. Ainsi, la polarisabilité se trouve diminuée et par conséquent les valeurs ONL baissent. La différence des moments dipolaires entre l'état fondamental et l'état de transfert de charge devient plus petite et il en est de même pour les valeurs ONL.

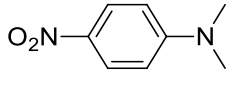
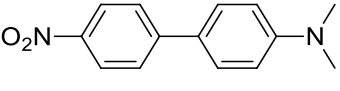
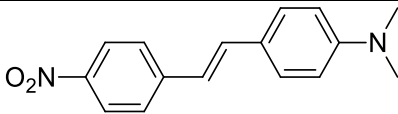
| | | | |
|---------------------------|---|---|---|
| |  |  |  |
| β (10^{-30} esu) | 12 | 24 | 73 |

Figure 20 : Evolution de l'hyperpolarisabilité par insertion de double liaison.

5.2.2. Complexes métalliques dipolaires

Les complexes de coordination possèdent un intérêt certain en ONL notamment grâce aux caractéristiques uniques attribuées au centre métallique. Contrairement aux molécules organiques les complexes offrent une plus grande variété de structures électroniques grâce à leurs sphères de coordinations, leurs degrés d'oxydations et leurs configurations électroniques.⁸²⁻⁸⁴ En général ils possèdent des transitions à transferts de charges métal-ligand (MLCT) à basse énergie, à transferts de charges ligand-métal (LMCT) ou encore à transfert de charges intraligand (ILCT). De plus, le centre métallique peut avoir différents rôles, il peut être un donneur, un accepteur ou encore un relais d'électrons aidant à la polarisation dans des systèmes D- π -A. Par exemple, des complexes de zinc(II) entourés de ligands pyridines portant un groupement donneur diméthylamine (NMe_2) ont été développés et étudiés par Ugo *et al.* Ils ont été étudiés par EFISH en solution.⁸⁵ Dans les systèmes étudiés, l'hyperpolarisabilité est dirigée par la transition ILCT, le centre métallique induit une attraction des électrons ce qui accentue le caractère accepteur des orbitales π^* de la pyridine. Ceci a pour conséquence un déplacement bathochrome de la transition ILCT qui s'accompagne d'une augmentation de l'hyperpolarisabilité (Figure 21). La complexation du ligand avec l'acétate de zinc(II) $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ fait augmenter la valeur de $\mu\beta_{1.9}$ d'un facteur 2,3 qui est dû à une augmentation du moment dipolaire. Lors de ces études les propriétés acceptrices du Zn(II) ont été modifiées en jouant sur le caractère accepteur des ligands auxiliaires (du plus faible au plus fort $\text{CH}_3\text{CO}_2 < \text{CF}_3\text{CO}_2 < \text{CF}_3\text{SO}_3$) ce qui induit un déplacement bathochrome de la transition ILCT. De plus, on peut noter que les valeurs de $\beta_{1.9}$ et μ augmentent avec le caractère accepteur des ligands auxiliaires.

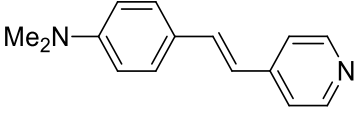
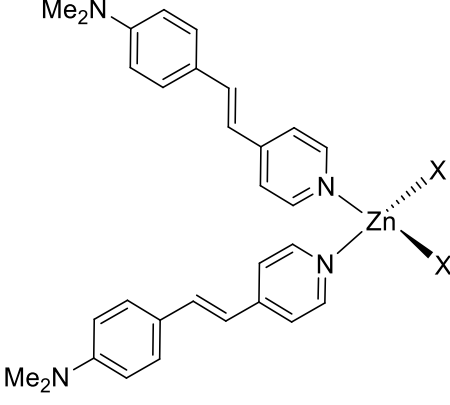
| Composés | X | λ_{\max} (nm) | $\beta_{1.9}$ (EFISH) (10^{-30} esu) | μ (10^{-18} esu) | $\mu\beta_{1.9}$ (EFISH) (10^{-30} esu) |
|---|---------------------------------|-----------------------|--|----------------------------|--|
|  | | 375 | 35 | 3,9 | 136 |
|  | CH ₃ CO ₂ | 376 | 39 | 8,0 | 316 |
| | CF ₃ CO ₂ | 420 | 49 | 10,5 | 512 |
| | CF ₃ SO ₃ | 490 | 163 | 16,7 | 2715 |

 Figure 21 : Etude EFISH de complexes Zn(II) stilbazole dans du CHCl₃.

5.3. Molécules Octupolaires

Le début des années 90 a vu naître une autre approche innovante afin d'optimiser les propriétés ONL, l'idée est d'organiser les transferts de charge dans l'espace afin d'obtenir une augmentation de leurs effets. Mais aussi en augmentant le nombre d'entité actives par molécules. Le concept de molécules octupolaires a donc émergé comme un nouveau champ de recherche. Le développement de cette ingénierie fait suite à la découverte de nouvelles symétries ONL actives par Zyss *et al.*⁸⁶ Ce genre de composé à transitions à transfert de charge multidirectionnel sont capables d'augmenter leur transparence et leur stabilité comparé aux molécules dipolaires classiques.⁸⁷ Les octupoles sont composés de dipôles disposés suivant une symétrie bien particulière. Bien qu'ils ne soient pas centrosymétriques, il en résulte un moment dipolaire total nul. La disposition octupolaire générale des charges positives et négatives forme un cube, les substituants donneurs et accepteurs se situant alternativement sur chacun des sommets. Une autre disposition octupolaire à trois dimensions forme un tétraèdre fait d'un accepteur central (ou donneur) connecté à quatre donneurs (ou accepteurs) périphériques. Des structures à deux dimensions dérivées du modèle cubique en projetant les donneurs et accepteurs sur un plan perpendiculaire à l'axe C₃ formant ainsi des symétries D₃ et D_{3h} (Figure 22).

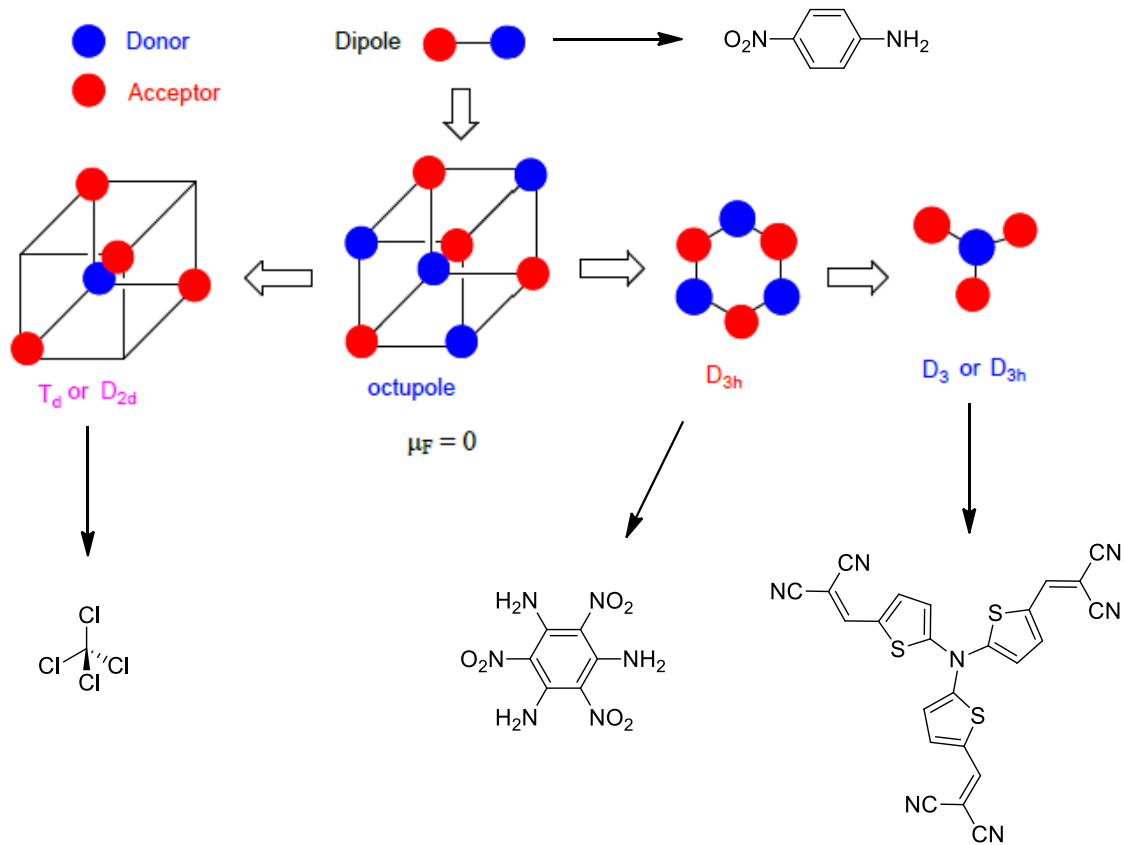


Figure 22 : Représentation schématique des symétries octupolaires et exemples d'octupoles.

5.3.1. Molécules organiques octupolaires

La première molécule octupolaire 2D organique à voir le jour en 1990 est le 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) qui a été pensée et préparée par Lenh, Zyss *et al.*⁸⁶ Ensuite de nombreuses molécules octupolaires 2D ont été intensivement étudiées, celles-ci étaient faites d'un cœur benzène, boroxine ou triazine qui sont hexsubstituées ou trisubstituées de façon symétrique (Figure 23).⁸⁸⁻⁹⁰

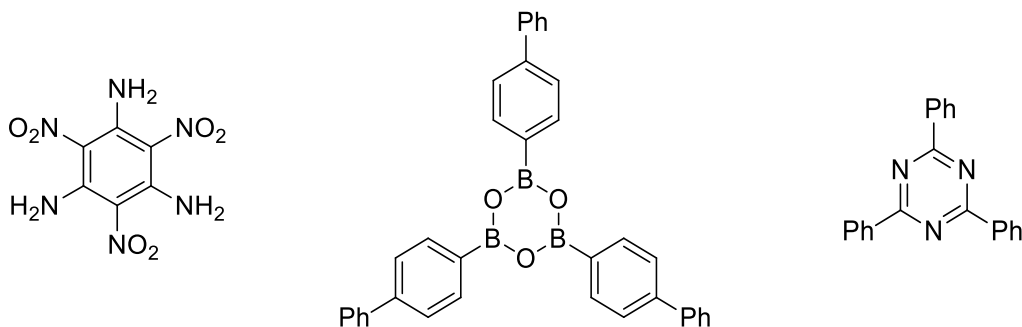


Figure 23 : Structure de composés octupolaire 2D : TATB, boroxine, triazine (de gauche à droite).

L'exemple le plus simple de matériaux octupolaire 2D est le 1,3,5-benzène trisubstitué.^{91, 92} Les composés octupolaire avec des groupes électro-donneurs ou accepteurs moyens comme 1b, 1c montre des valeurs de β relativement faibles (Figure 24).⁹³ Les valeurs de β augmentent avec un donneur ou un accepteur plus fort ($15a > 15b$, $15 > 15c$) mais aussi avec la longueur de conjugaison ($16a > 15a$, $16d > 15d$). L'augmentation conjointe

de la force de l'accepteur (ou donneur) et de la longueur de conjugaison va dans le sens de la prédiction théorique disant que la valeur de β augmente avec l'étendue du transfert de charge (ICT).⁹⁴

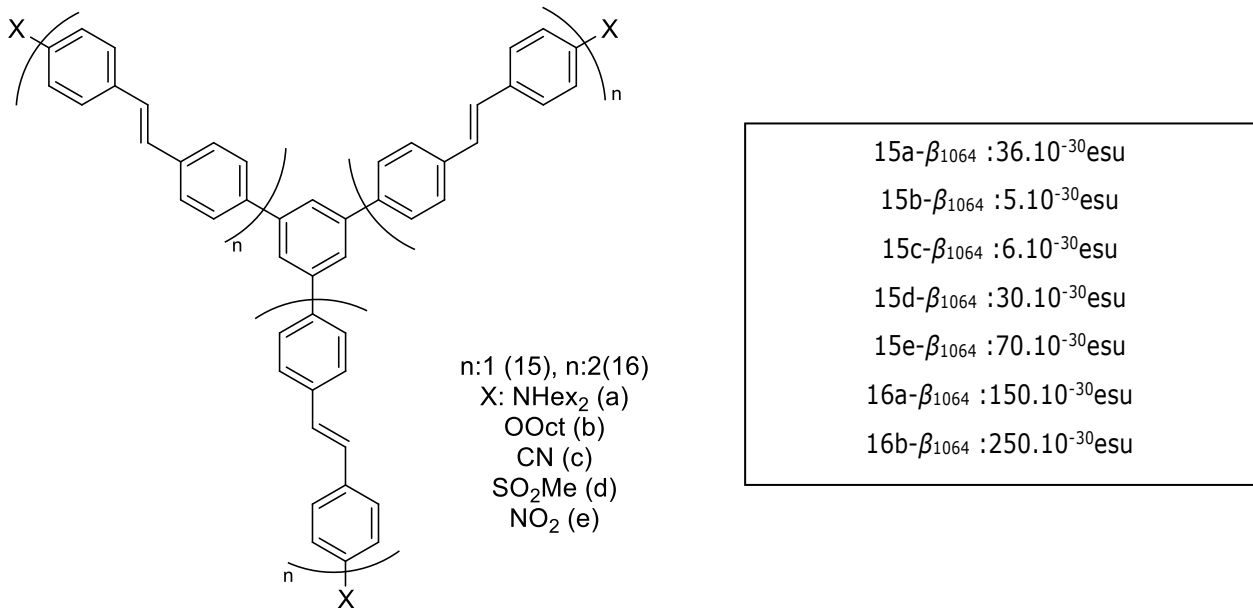


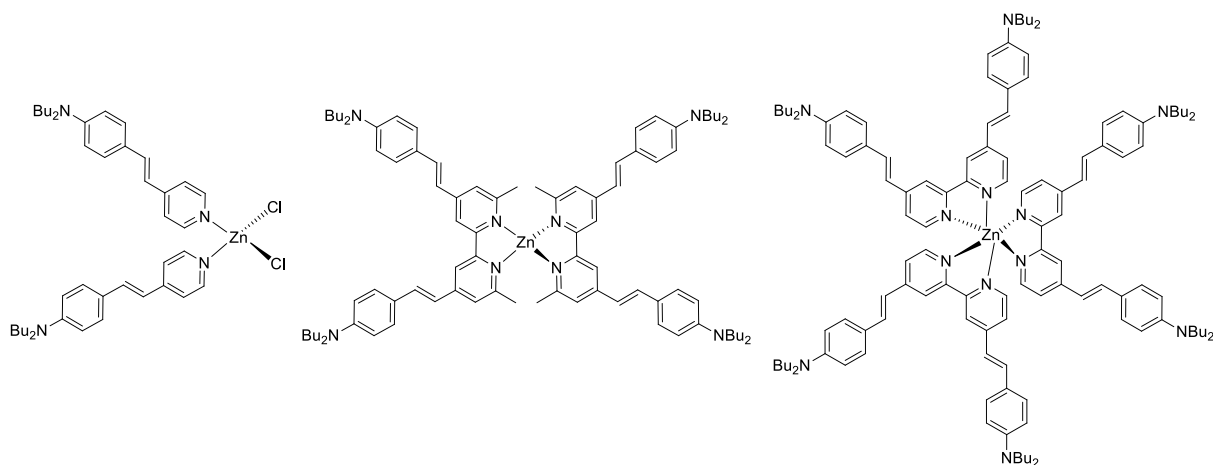
Figure 24 : Structure du 1,3,5-benzène trisubstitué.

L'équipe de Cho *et al.* est arrivée à des conclusions similaires après avoir étudié l'effet de la longueur de conjugaison et la force de l'accepteur des dérivés du 1,3,5-triméthoxybenzène.⁹⁵ Dans le même temps, elle a démontré que les valeurs de β augmentent lorsque dans la chaîne conjuguée les groupements phényles sont remplacés par des groupements thiényls. En effet, le groupement thiényl possède une plus faible énergie de résonance aromatique que le groupe phényle ce qui va favoriser l'ICT entre le groupe donneur et accepteur. De plus, il a été montré que le remplacement des doubles liaisons par des simples liaisons avait pour effet de diminuer les valeurs de β , ceci mettant en évidence la faible habileté de la triple liaison à communiquer la conjugaison.⁸⁸

5.3.2. Complexes métalliques octupolaires

Les complexes métalliques sont de très bons candidats pour l'obtention de structures à trois dimensions ce qui a conduit à de nombreuses études. Dans une étude conduite par Sénéchal *et al.* il a été montré que le passage d'un complexe dipolaire à un complexe octupolaire pseudo-tétraédrique puis à un complexe octupolaire octaédrique s'accompagne d'une amélioration de la transparence optique et de non-linéarité (Figure 25).⁹⁶ Ceci montre l'efficacité de la stratégie octupolaire dans l'amélioration des propriétés ONL. Cette approche a fait l'objet d'études autour de complexes de Zn(II) octupolaires D₃ et D_{2d} en utilisant divers ligands 2,2-bipyridine et ont été comparés à des complexes de Ru(II) et Hg(II), Cu(I) et Ag(I) respectivement D₃ et D_{2d}.^{97, 98}

Chapitre 1 : Introduction à l'Optique Non Linéaire



| | | |
|---|---|---|
| $\beta_{1.34}(\text{EFISH}) = 172.10^{-30}$ esu | $\beta_{1.34}(\text{HRS}) = 245.10^{-30}$ esu | $\beta_{1.34}(\text{HRS}) = 340.10^{-30}$ esu |
| $\beta_0 = 62.10^{-30}$ esu | $\beta_0 = 157.10^{-30}$ esu | $\beta_0 = 241.10^{-30}$ esu |

Figure 25 : Complexes dipolaire et octupolaire de Zn(II).

Les paragraphes précédents ont permis de mettre en avant les différentes stratégies afin d'élaborer des composés actifs en ONL. Une des stratégies les plus utilisée pour obtenir de bons résultats en ONL consiste à insérer des groupes donneurs et/ou accepteur d'électrons qui conduisent à des structures de type D- π -A connues pour présenter des transitions à transfert de charge (CT) efficaces. Alors, la relation entre la structure moléculaire et ses hyperpolarisabilités est importante pour accéder à la non linéarité avec de fortes valeurs. A la différence des composés purement organiques, les complexes de coordination possèdent une variété de nouvelles fonctionnalités, comme des propriétés structurales et électroniques uniques, des constantes diélectriques faibles et réponses non résonnantes améliorées.¹¹⁻¹³ Les états de transfert de charge MLCT/LMCT ou simplement la polarisation de la densité électronique du ligand provoquée par des effets donneurs/accepteurs d'électrons des centres métalliques peuvent rendre les réponses ONL plus élevées que celles d'un ligand libre.

Dans la continuité du travail utilisé les complexes de coordination, notre stratégie pour cette thèse est de préparer et d'étudier dans un premier temps des complexes terpyridiniques mono-nucléaires hétéro- e/out homoleptiques sur le modèle *push-pull* de type D- π -A et D- π -A- π -D en utilisant différents métaux tels le Zn(II), le Fe(II) ou le Ru(II) (Figure 26). Et dans un second temps, de préparer et étudier des structures métallo-supramoléculaires binucléaires de type métallo-hélicates à base de ligands imino-pyridine ou imino-bipyridine en utilisant le Zn(II) et le Fe(II) comme centres métalliques. A notre connaissance ce type de structure n'a jusqu'à aujourd'hui pas fait l'objet d'études ONL.

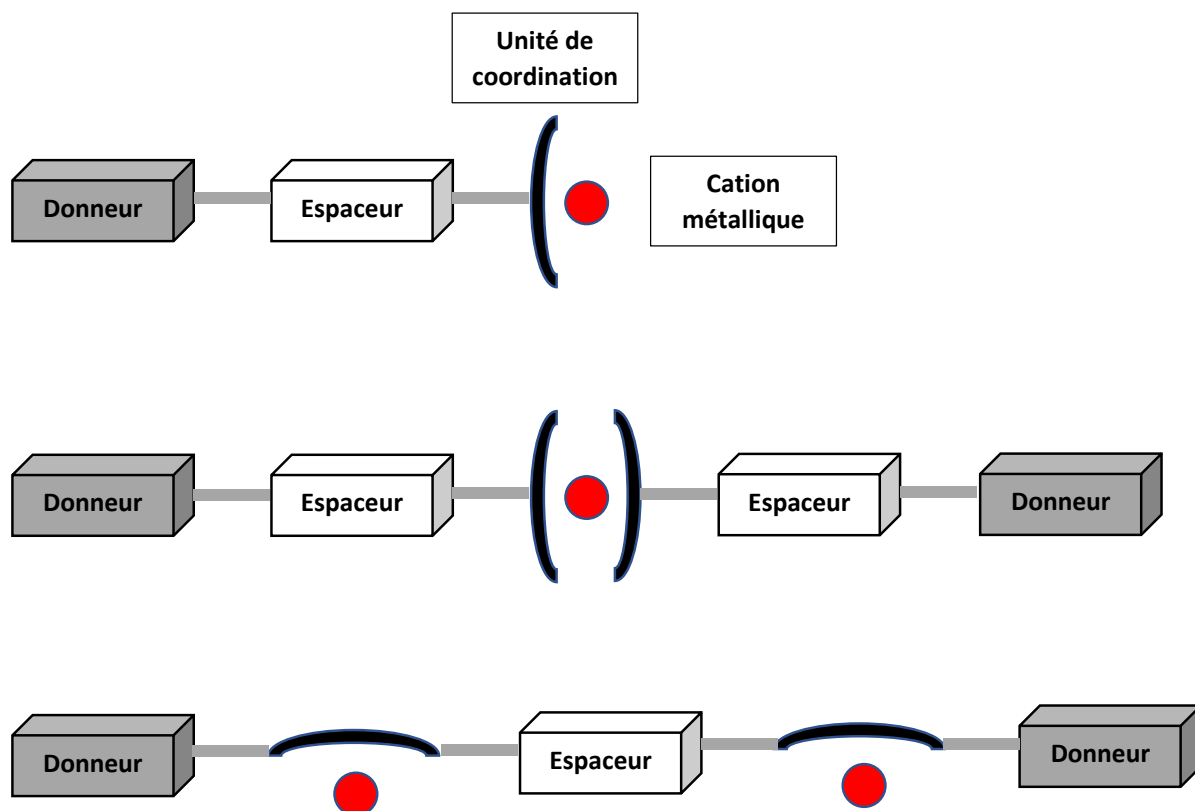


Figure 26 : Schéma structural des complexes visés.

Comme décrit précédemment, au cours des dernières années, les complexes organométalliques et de coordination ont attiré une attention grandissante en tant que ONL-phores. Il est donc possible de trouver dans la littérature de nombreux exemples à base de ligand *push-pull* fait de pyridines, de bipyridines ou de phénanthroline.^{85, 97, 99-105} En revanche, il y a beaucoup moins d'exemples d'études de complexes métalliques à base du fragment terpyridine dans la littérature. Ces derniers ont été principalement étudiés pour leurs propriétés photochimiques et/ou photophysiques.¹⁰⁶⁻¹¹⁰ Mais beaucoup moins étudiés d'un point de vue ONL.^{85, 111-113}

On peut citer les travaux de Maddalena Pizotti *et al.* qui ont montré l'effet bénéfique de la coordination d'un ligand 4'-(C₆H₄-*p*-NBu₂)-2,2' :6',2''-terpyridine (T₀) à du Zn(II), de Ru(III) et Ir(II), mettant en avant le rôle pertinent du cation métallique sur la valeur et le signe de l'hyperpolarizabilité quadratique du ligand T₀ (Figure 27 et tableau 1).⁸⁵

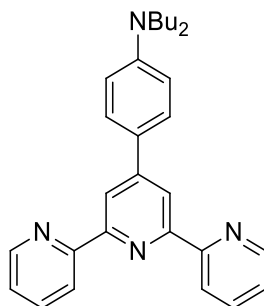
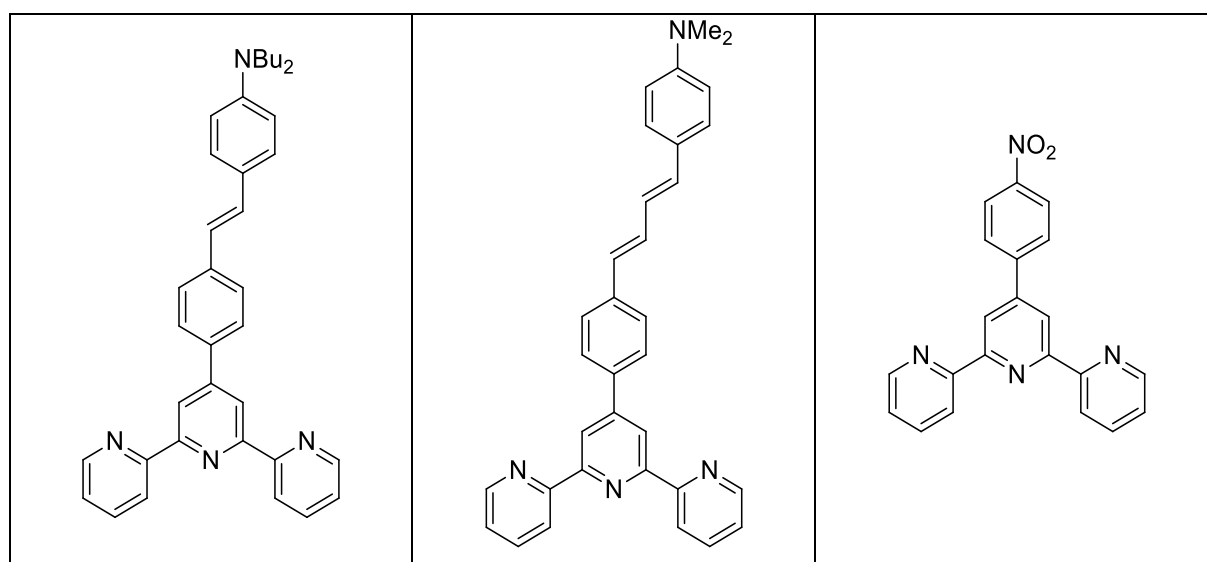


Figure 27 : Structure du ligand T₀.

| Molécule | λ_{\max} | $\beta_{1.34}$ (10^{-30} esu $^{-1}$) |
|--|------------------|---|
| T ₀ | 360 | 22 |
| ZnCl ₂ T ₀ | 425 | 67 |
| Zn(O ₂ CCF ₃) ₂ T ₀ | 427 | 88 |
| IrCl ₃ T ₀ | 465, 533 | -109 |
| Ru(O ₂ CCF ₃) ₂ T ₀ | 416, 508, 911 | -70 |

Tableau 1 : Données caractéristiques de T₀ et complexes associés.

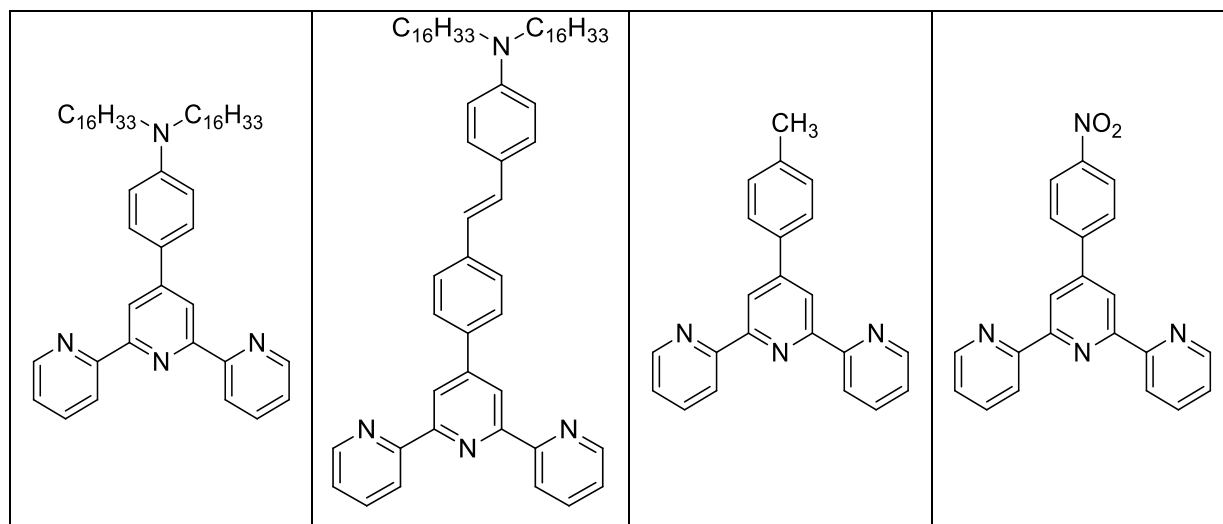
A la suite de cette étude ils ont développé d'autres ligands terpyridiniques avec un système π -conjugué plus étendu portant un donneur -NBu₂ (T₁) ou un donneur -NMe₂ (T₂) et un autre ligand portant un groupe accepteur -NO₂ (T₃) (Figure 28).⁸⁵ Ainsi ils ont pu confirmer les résultats préliminaires obtenus avec le ligand T₀ autour du rôle pertinent de la nature de l'ion métallique dans la modulation de la valeur absolue et du signe de la réponse ONL d'ordre deux des complexes à base de Zn(II), Ru(III) et Ir(III) par coordination à un ligand terdentate N-donneur de type terpyridine. Il a été démontré que la coordination des ligands terpyridines à des centres métalliques d tels que Ru(III) et Ir(III) produit des réponses ONL du second ordre fortement influencées par les transitions LMCT ou MLCT, de telle façon qu'elles peuvent même changer le signe de l'hyperpolarisabilité quadratique (Tableau 2). Un changement de signe a été montré pour les complexes métalliques à faible état d'oxydation seulement lorsque le ligand N-donneur porte un groupement attracteur d'électrons (-NO₂) en raison du rôle important de la transition MLCT. Cet effet est fortement amplifié dans le cas du complexe Ir(III) portant le ligand terpyridine T₃. Ils ont également montré l'importance jouée par la coordination et les ligands auxiliaires (les ligands peuvent moduler les propriétés acceptrices du centre métallique) agissant sur la contribution de diverses transitions à la réponse ONL du second ordre, en perturbant le niveau n^* du ligand *push-pull* N-donneur ou en contrôlant les énergies des processus MLCT ou LMCT.

Figure 28 : Structure des ligands T₁, T₂ et T₃ (de gauche à droite).

| Molécule | λ_{\max} | $\beta_{1.34}$ ($\times 10^{-30}$ esu) |
|---|------------------|---|
| T ₀ | 360 | 22 |
| T ₁ | 395 | 52 |
| T ₂ | 399 | 95 |
| T ₃ | 280 | -12 |
| ZnCl ₂ T ₀ | 425 | 67 |
| [Zn(O ₂ CCF ₃) ₂ T ₀] | 427 | 88 |
| [Zn(O ₂ CCF ₃) ₂ T ₁] | 454 | 181 |
| [Zn(O ₂ CCF ₃) ₂ T ₂] | 444 | 137 |
| [Ru(O ₂ CCF ₃) ₂ T ₀] | 416, 508, 911 | -70 |
| [RuCl ₃ T ₁] | 469, 866 | nd |
| [Ru(O ₂ CCF ₃) ₂ T ₃] | 496 | nd |
| [IrCl ₃ T ₀] | 465, 533 | -109 |
| [Ir(4-EtPhCO ₂) ₃ T ₀] | 463, 531 | -64 |
| [IrCl ₃ T ₁] | 476, 538 | -30 |
| [Ir(4-EtPhCO ₂) ₃ T ₃] | 413, 521 | -230 |

Tableau 2 : Données caractéristiques de T₀, T₁, T₂, T₃ et complexes associés.

Joseph Zyss *et al.* ont étudié en 2012 des complexes de Ru(II) à base de ligand terpyridines en jouant sur la nature du ligand (donneur, accepteur et système π -conjugué).¹¹⁴ Dans cette étude des systèmes *push-pull* dans lesquels le métal sert de relais entre les deux fragments N-donneur (ligands) portant un groupe donneur ou groupe un accepteur sont étudiés (Figure 29). Les hyperpolarisabilités quadratiques des ligands libres et des complexes homoleptique [T_{D1}RuT_{D1}]²⁺ et [T_{D2}RuT_{D2}]²⁺ terpyridinique portant un groupe donneur est assez importante et est dominée par la contribution octupolaire. Il apparaît que dans le complexe *push-pull* hétéroleptiques [T_{D2}RuT_A]²⁺ l'efficacité de l'espaceur Ru(II) sur la contribution octupolaire à l'hyperpolarisabilité quadratique est très élevée tandis que dans le cas du complexe [T_{D1}RuT_A]²⁺ son efficacité est plus modérée. Cela est principalement relié à la délocalisation du système π qui est plus importante dans le ligand T_{D2} que dans le ligand T_{D1} (Tableau 3). Dans le dernier cas, la contribution octupolaire est simplement la somme de la contribution des deux terpyridines.


 Figure 29 : Structures des ligands T_{D1} , T_{D2} , T_{D3} et T_A .

| Molécule | λ_{\max} | $\beta_{1.907}$ ($\times 10^{-30}$ esu) |
|-----------------------|------------------|--|
| T_{D1} | 362 | 69 |
| T_{D2} | 397 | 69 |
| T_{D3} | 280 | 44 |
| T_A | 280 | -10 |
| $[T_{D1}RuT_A]Y_2$ | 525 | 52 |
| $[T_{D1}RuT_{D1}]Y_2$ | 547 | nd |
| $[T_{D1}RuT_{D3}]Y_2$ | 529 | 68 |
| $[T_{D2}RuT_A]Y_2$ | 507 | 77 |
| $[T_{D2}RuT_{D2}]Y_2$ | 528 | nd |
| $[T_{D2}RuT_{D3}]Y_2$ | 500 | 53 |

 Tableau 3 : Données caractéristiques de T_{D1} , T_{D2} , T_{D3} , T_A et complexes de Ru(II) associés.

Dernièrement, l'effet positif de la complexation de ligands terpyridiniques à base de TTF à des centres métalliques a été démontré au laboratoire MOLTECH-Anjou.¹¹⁵ En effet, la coordination du ligand à un cation métallique Ru(II) ou Fe(II) a permis de faire passer l'absorption non linéaire d'un caractère saturable inverse (RSA) à un caractère d'absorption saturable (SA) et dans certains cas elle a permis une amélioration importante de la réponse ONL (Figure 30 et 31).^{116, 117}

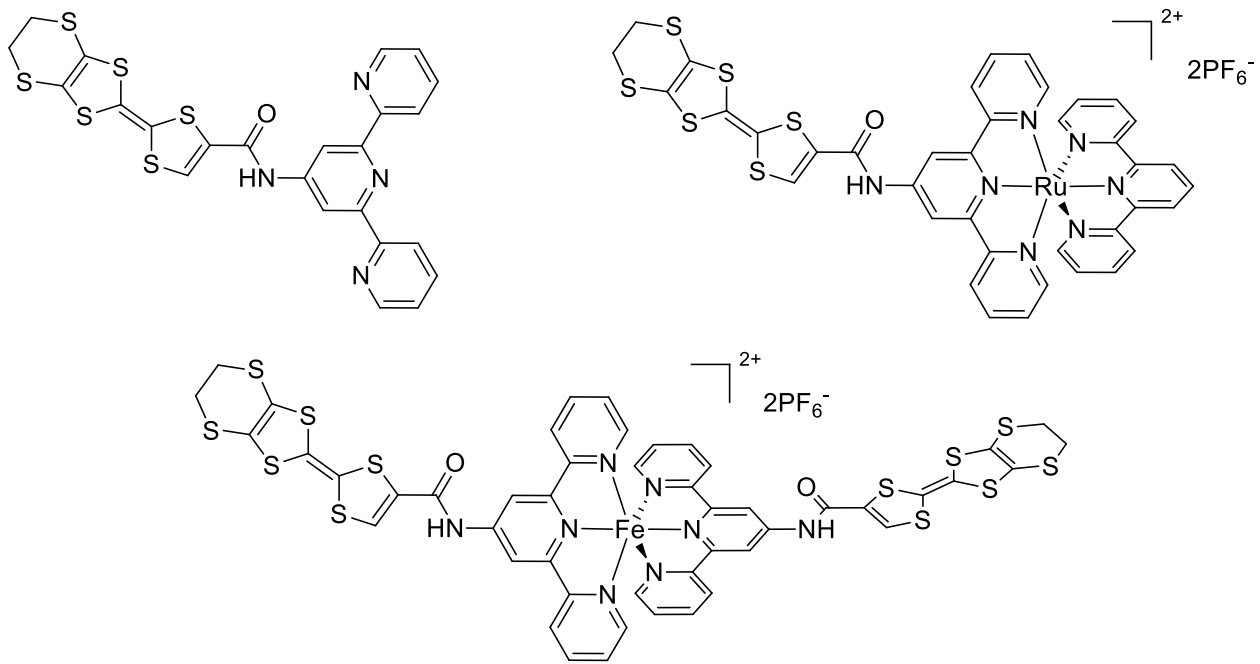


Figure 30 : Structures des composés étudiés.

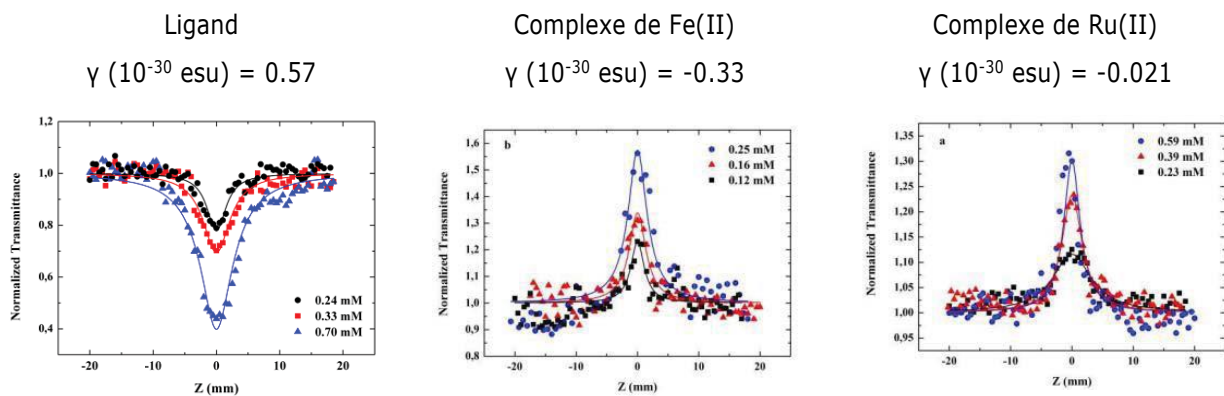


Figure 31 : : Courbes de transmission non linéaire normalisées pour le ligand et complexes de Fe(II) et Ru(II) associés.

La deuxième partie de cette thèse est consacrée à la préparation de ligands bis-bidentate de type iminopyridine et bis-tridentate de type iminobipyridine fonctionnalisés par une unité photo-active (BT) ou électro-active (TTF).

Les ligands bidentates de type iminopyridine s'obtiennent de façon assez simple par réaction de condensation entre une 2-pyridinecarboxaldéhyde et une amine primaire (Figure 32). L'obtention d'un ligand terdentate de type iminobipyridine s'obtient de la même façon.

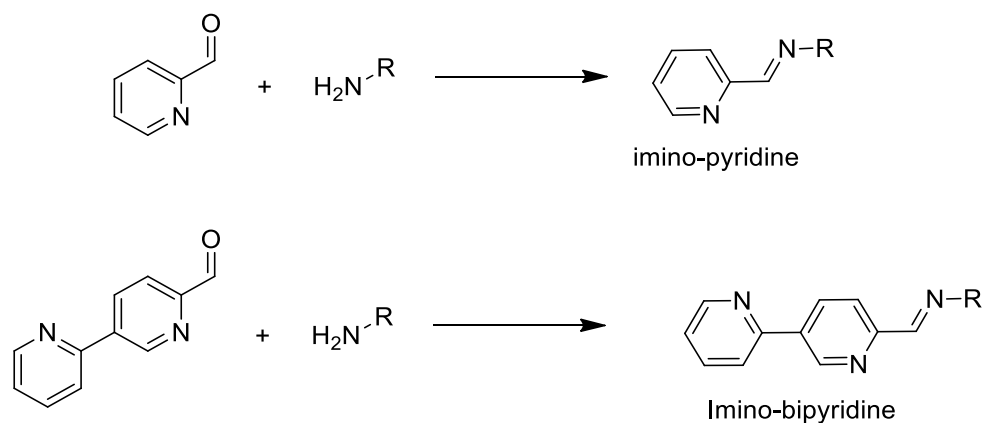


Figure 32 : Préparation de ligand imino-pyridine et imino-bipyridine.

Les complexes de coordination à base de ligands imino-pyridine sont très largement étudiés dans le domaine de la catalyse.¹¹⁸⁻¹²⁰ Il existe dans la littérature quelques exemples d'études ONL de ligands iminopyridines préparés au laboratoire MOLTECH Anjou. Le premier publié en 2016 dans lequel est montré l'impact de la coordination sur la réponse ONL en jouant sur la nature du cation métallique. Ainsi deux complexes de Zn(II) et Ag(I) ont été préparés et étudiés (Figure 33).⁴⁵

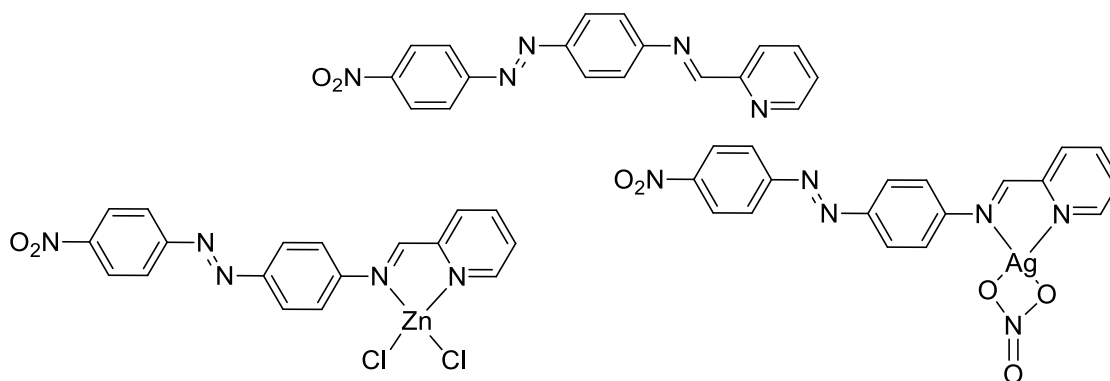


Figure 33 : Structure du ligand et des complexes de Zn(II) et Ag(I) étudiés.

Après investigation par mesures de SHG, THG et Z-scan il a été souligné que les susceptibilités non linéaires d'ordre deux et trois étaient plus élevées dans le cas du Zn(II) que dans le cas de Ag(I), cette différence étant attribuée à une différence dans la distribution électronique responsable de la réponse non linéaire (Tableau 4). De plus, les deux complexes présentent une réfraction ONL négative et un comportement RSA. Finalement, les complexes de Zn(II) et Ag(I) ont montrés une amélioration de la réponse ONL comparé au ligand libre.

Chapitre 1 : Introduction à l'Optique Non Linéaire

| Molécule | $\chi^{(2)}_{\text{eff}} \text{ pm/V}$ (SHG) | | $\chi^{(3)}_{\text{elec}} 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ (THG) | $\chi^{(3)}_{\text{elec}} 10^{-21} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ (Z-scan à 1,5M) |
|--------------------|---|------|---|---|
| | s-p | p-p | | |
| L | - | - | - | 0,90 |
| LZnCl ₂ | 0,44 | 1,00 | 9,93 | 8,23 |
| LAgNO ₃ | 0,32 | 0,96 | 7,92 | 5,36 |

Tableau 4 : Valeurs ONL caractéristiques.

Dans un autre travail publié en 2017, des études ont été menées sur deux ligands portant un groupement -NO₂ (attracteur) dans un cas et un groupement -NMe₂ (donneur) dans l'autre (Figure 34).⁴⁶ Ces deux ligands ont ensuite été complexés par du Re(I), ce qui a permis dans les deux cas d'obtenir une augmentation de la réponse ONL par rapport au ligand libre. Cette amélioration a été meilleure dans le cas du complexe portant le ligand donneur (diméthylamine) formant ainsi une structure type *push-pull* (D-π-A).

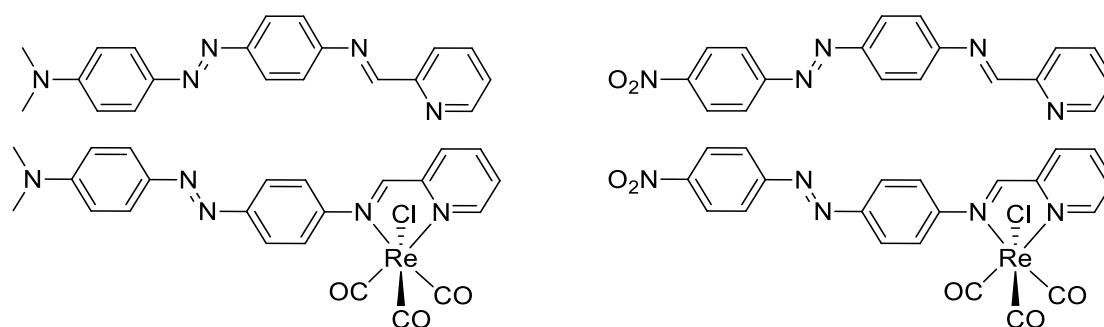
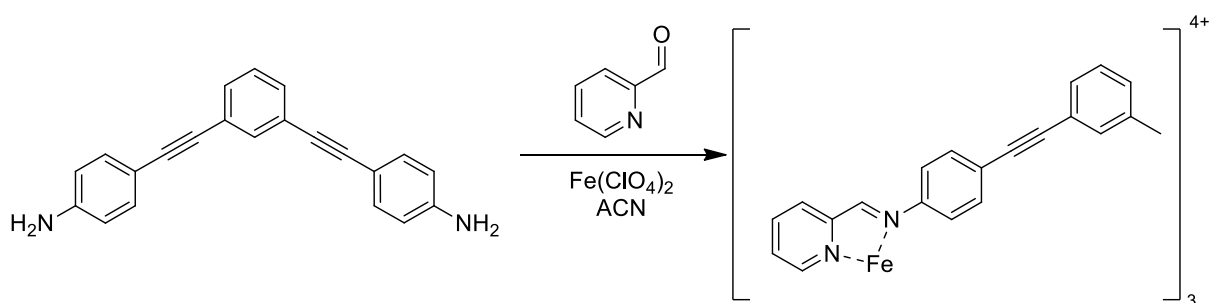


Figure 34 : Structures des composés étudiés.

Le fragment imino-pyridine est également très utilisé pour préparer des structure métallo-supramoléculaires tels que les métallo-hélicates (Figure 35).¹²¹⁻¹²³ Ces structure son obtenues par auto-assemblage de plusieurs ligands autour de centres métalliques.



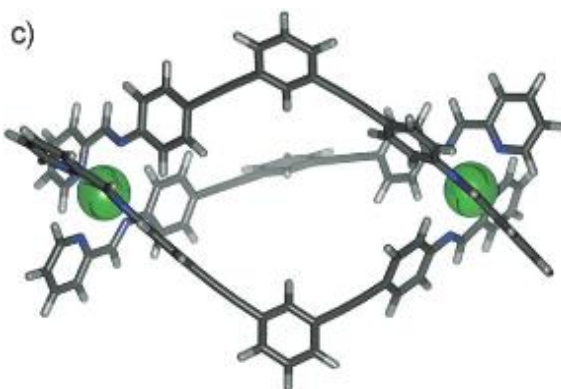


Figure 35 : Obtention d'une structure hélicoïdale par auto-assemblage de ligand bis-iminopyridine autour d'un cation métallique.

Les hélicates sont l'un des types d'architectures métallo-supramoléculaires discrètes les plus étudiés.¹²⁴⁻¹²⁹ Le choix du cation métallique et les caractéristiques structurales du ligand choisi permettra l'obtention d'hélicates cycliques, doubles, triples ou quadruples brins. Ces composés possèdent un fort intérêt dans les domaines de l'électronique, de l'optique, de la catalyse et de la reconnaissance moléculaire (Figure 36).¹³⁰⁻¹⁴³

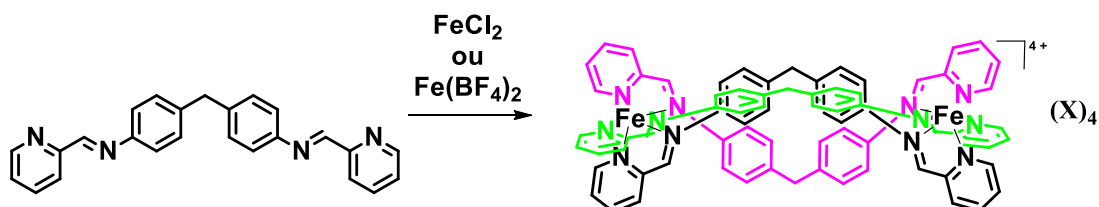


Figure 36 : Préparation d'hélicate triple brin de Fe(II) $[Fe_2L_3]X_2$ ($X = Cl$ ou BF_4).

De plus, ces composés possèdent un intérêt certain car ils n'ont jusqu'à présent jamais fait l'objet d'étude ONL. Les différents ligands présentés dans cette thèse sont fonctionnalisés par des unités photo- ou électro-actives qui joueront le rôle de donneur. Ainsi les composés photo-actifs choisis sont à base de phényl-thiophène (PT) ou de benzothiophène (BT) et les ligands électro-actifs choisis sont à base de l'unité tétrathiafulvalène (TTF). Comme indiqué précédemment, lors de cette thèse ont été développés des nouveaux composés à base de PT et BT. Ces dérivés ont été choisis notamment pour leurs propriétés de luminescence. Les prochains paragraphes sont donc consacrés à une introduction à la luminescence afin de mieux comprendre les différents phénomènes qui régissent l'émission de lumière.¹⁴⁴

Lorsque qu'une substance émet de la lumière il est question de luminescence. Cette lumière provient d'états électronique dits excités, on la divise en deux catégories : la fluorescence d'une part et la phosphorescence d'autre part, en fonction de la nature de l'état excité.

Dans le cas de l'état excité singulet, l'électron excité et l'électron de l'état fondamental sont appariés (par opposition de spin). Le retour à l'état fondamental est autorisé et a lieu rapidement provoquant l'émission d'un photon. Les temps de vie (τ_{flu0}) d'un composé fluorescent est le temps qui sépare son excitation et son retour à l'état fondamental, typiquement la fluorescence présente un temps de vie de l'ordre de la nanoseconde (Figure 37).

Lorsque l'émission se fait à partir d'un état excité dit triplet on parle de phosphorescence, dans ce cas l'électron excité et l'électron fondamental sont de même spin. Les transitions d'un état triplet vers l'état fondamental sont

interdites et l'émission est plus lente ce qui entraîne des temps de vie (τ_{phos}) plus long de l'ordre de la milliseconde voir même de la seconde. Par conséquent, dans le cas de la phosphorescence le composé peut continuer à luminescer après avoir été exposé à la lumière. Souvent, à température ambiante la phosphorescence est difficile à observer. En effet, l'émission en phosphorescence est souvent en compétition avec des processus de désexcitation non-radiative ou encore de piégeage. La fluorescence est un phénomène se produisant généralement dans les molécules organiques contrairement aux complexes métalliques qui présentent souvent un mélange d'états excités singulets et triplets comme les complexes polypyridyl de Ru(II).¹⁴⁵). Ces derniers présentent des temps de vie à mi-chemin allant d'une centaine de nanoseconde à plusieurs microsecondes.

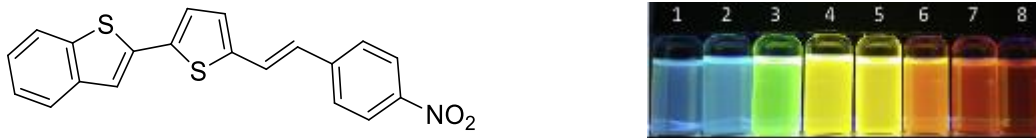


Figure 37 : Structure d'un fluorophore organique (à gauche), couleur d'émission du fluorophore en fonction de la polarité du solvant du moins polaire au plus polaire (à droite).

Le spectre d'émission caractérise les données que l'on associe à la luminescence d'un composé, il correspond à l'intensité de luminescence (fluorescence ou phosphorescence) communément en fonction de la longueur d'onde (en nm) et plus rarement en fonction du nombre d'onde (en cm^{-1}) (Figure 38).

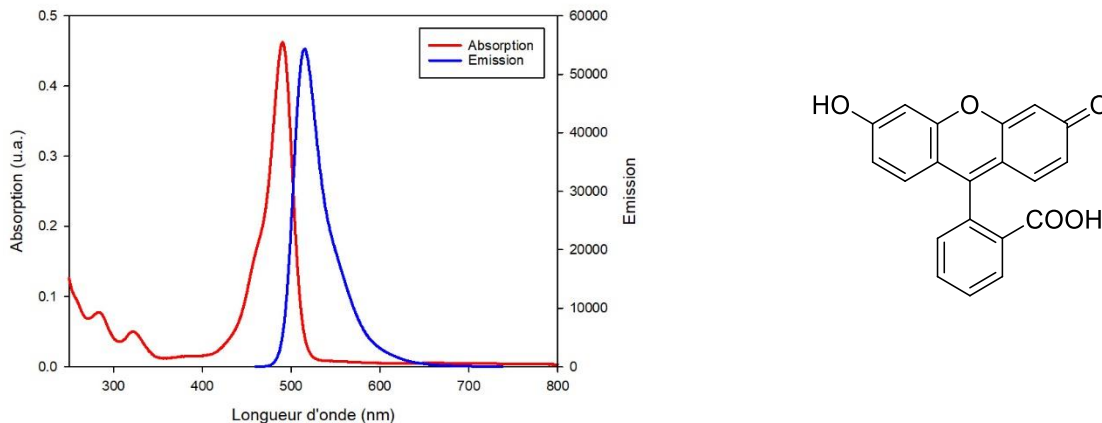


Figure 38 : Spectre d'absorption et d'émission de la fluorescéine dans H_2O 0,1M NaOH (à gauche), structure de la fluorescéine (à droite).

Le diagramme de Jablonski permet d'illustrer les différents processus qui se produisent lors de l'absorption de la lumière à son émission (Figure 39).¹⁴⁶ Les états singulets de l'état fondamental, du premier état excité et du second état excité sont respectivement nommés S_0 , S_1 et S_2 . Chacun des niveaux d'énergie électroniques se divise en plusieurs niveaux d'énergie vibrationnelle que l'on appelle 0, 1, 2... Lors de l'absorption d'un photon d'énergie adéquate, peuvent être observés différents processus. Généralement après absorption le composé se retrouve dans un état excité S_1 ou S_2 on assiste alors à ce que l'on appelle une conversion interne qui a lieu en

environ 10^{-12} s. L'émission se fait presque toujours depuis le niveau vibrationnel de l'état S_1 le plus bas en énergie vers le niveau vibrationnel de l'état fondamental S_0 le plus haut en énergie (loi de Kasha).

Une molécule se trouvant à l'état singulet S_1 peut subir une conversion de spin vers un état excité dit triplet T_1 , l'émission induite par le retour à l'état fondamental depuis l'état triple provoque ce que l'on appelle phosphorescence. Généralement cette émission est déplacée vers de plus grandes longueurs d'onde si on la compare avec la fluorescence. Le passage d'un état excité S_1 à l'état excité T_1 s'appelle le croisement inter système. Le retour de l'état excité T_1 vers S_0 étant une transition interdite les vitesses d'émission de l'état triplet sont beaucoup plus faibles que celles de la fluorescence.

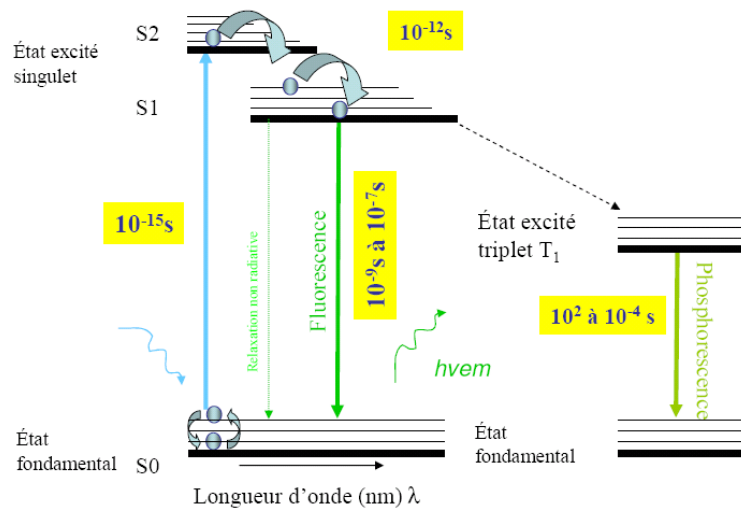


Figure 39 : Illustration du diagramme Jablonski montrant les niveaux énergétiques typiques d'une molécule organique, transitions entre les états singulets S_0 , S_1 , S_2 et triplet T_1 .

Dans le cas des complexes à base de métaux de transition il y a, lors de l'excitation, un transfert de charge qui a lieu entre le centre métallique et le ligand. Il y a donc déplacement de la densité électronique entre les orbitales moléculaires principalement centrées sur le métal et celles qui ont un caractère du ligand. Il est possible de classer ces transitions en trois familles : les transitions centrées sur le métal (MC), les transitions à transfert de charge (CT) et les transitions centrées sur le ligand (LC) (Figure 40).

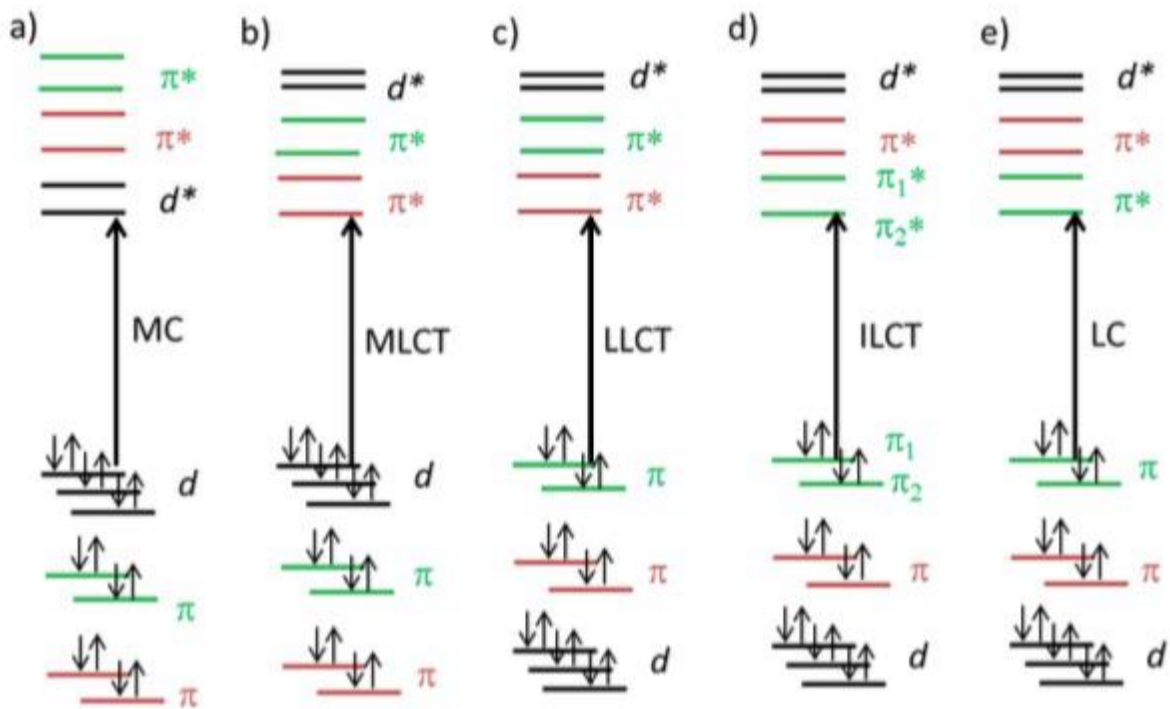



Figure 40 : Configuration des OM d'un complexe métallique (L1)M(L2) pour illustrer les transition a) MC, b) MLCT, c) LLCT, d) ILCT e) LC.¹⁴⁷

Les transitions de type centrées sur le métal (MC) :

Les orbitales impliquées dans ce type de transitions sont des orbitales qui se caractérisent par la forte contribution des orbitales d du métal. Dans la littérature, on retrouve ce genre de transition sous le nom de transition $d-d$, *ligand field* (LF) et plus communément *metal centered* (MC).¹⁴⁸ Les transitions MC sont plus susceptibles d'être observés avec les métaux dont la couche d est incomplète en électron (d^1-d^9). Souvent ces transitions sont non-radiatives et les états correspondants sont plutôt considérés comme étant réactifs. En effet, ces transitions possèdent généralement un certain caractère anti-liant comparé au lien métal-ligand. Celles-ci favorisent l'affaiblissement de ce lien pour générer des espèces réactives possédant un ou plusieurs sites vacants dans leur sphère de coordination. Il est important d'estimer l'énergie de ces états car lorsqu'ils sont proches en énergie d'un autre état radiatif, il devient possible de peupler cet état MC thermiquement et ainsi désactiver l'état excité via des transitions non-radiatives. Ce chemin de désactivation de l'état excité peut être quantifié en effectuant une étude de la dépendance de la luminescence en fonction de la température. On retrouve dans la littérature des études de ce genre pour des complexes de Ru(II) et Ir(III).¹⁴⁹⁻¹⁵¹

Les transitions de type transfert de charge métal-ligand (MLCT) :

L'origine de ces transitions provient d'une orbitale à caractère métallique vers une orbitale moléculaire située sur l'un ou l'autre des ligands du complexe. Elles sont très souvent observées avec les métaux de transition de configuration d^6 , d^8 et d^{10} , avec les métaux ayant un fort caractère réducteur et lorsque les ligands possèdent des orbitales basses en énergie avec un caractère σ^* ou n^* -accepteur comme les ligands polypyridines (bipyridine ou terpyridine). Les complexes octaédriques d^6 comme ceux du Ru(II) comportent plusieurs exemples de

Cheret Yohan Ligands polyimines multifonctionnels et leurs complexes pour l'optique (non)linéaire  40

complexes possédant des transitions $^3\text{MLCT}$.^{152, 153} Ces transitions sont souvent phosphorescentes, car leur couplage spin-orbite est élevé et les voies non-radiatives ne sont pas assez rapides pour entrer en compétition avec les transitions radiatives.

Les transitions de type transfert de charge intra-ligand (ILCT) :

Comme les transitions LLCT, les transitions ILCT n'impliquent pas de contribution importante provenant du centre métallique. Ces transitions sont divisées en différentes sous classes, la plus rencontrée est appelée le transfert de charge de la liaison σ vers le ligand (SBLCT « Sigma-Bond-to-Ligand Charge Transfer »). Celle-ci implique les électrons de la liaison σ métal-ligand vers le système n^* de ce même ligand. La seconde classe implique des ligands avec un grand système conjugué contenant une section riche et une section pauvre en électrons.

Les transitions de type centrés sur le ligand (LC) :

Dans de nombreux composés, la luminescence est produite via une transition ^1LC .^{154, 155} En général il est facile de l'identifier car les spectres d'émission du chromophore seul et complexé sont à quelques détails près identiques. Ceci est vrai surtout pour les complexes de métaux légers l'Argent(I) et dans le cas où le couplage électronique entre le métal et le ligand est faible voir nul. L'emploi de métaux plus lourds comme l'Iridium(II) permet d'atteindre une transition de type ^3LC . Souvent, les orbitales moléculaires permettant d'accéder à ce type de transitions sont séparées par un large écart énergétique car elles sont constituées des orbitales n et n^* d'un même ligand. Généralement dans les complexes métalliques, d'autres orbitales se retrouvent entre ces dernières, permettant d'accéder à des transitions d'énergies plus basses, ce qui les empêche d'émettre via des transitions LC. Les transitions ^3LC sont souvent identifiables par un faible déplacement rigidochromique, c'est-à-dire que leur longueur d'onde d'émission varie très peu en passant d'un échantillon en solution à une solution immobilisée sous la forme d'un verre à basse température.^{156, 157} De plus, la forme du spectre d'émission caractéristique de ce type de transition comporte plusieurs bandes d'intensités variables dues à différentes transitions vibrationnelles observables à basse température mais aussi à des températures plus élevées selon les cas. Ces bandes vibrationnelles sont dues à l'existence de différents états vibrationnels de l'état fondamental. Ces états peuvent être observés notamment car ces transitions sont localisées sur un seul ligand, elles sont plus sensibles au principe de Franck-Condon.¹⁵⁴ Cette transition est permise lorsqu'un certain couplage vibrationnel entre l'état excité et l'état fondamental existe, autrement dit ils doivent être géométriquement similaires et certaines énergies sont donc exclues.

A savoir que dans très peu de cas la transition électronique responsable de la phosphorescence est purement due à une seule de ces catégories. En plus, il est très compliqué expérimentalement d'établir la nature d'une transition avec certitude. Certaines d'entre elles possèdent des propriétés particulières comme les ^1LC ($n-n^*$) qui possèdent de très large coefficient d'extinction molaire. Une certaine corrélation peut être établie entre le maximum d'émission (λ_{em}) et l'écart énergétique (ΔE_{elec}) entre la première réduction ($E_{1/2 red}$) et l'oxydation ($E_{1/2 ox}$) pour une série homologue, lorsqu'un changement dans la nature de l'état excité survient. Celui-ci est normalement accompagné par l'un ou plusieurs de ces changements : soit le temps de vie τ de l'état excité, soit le rendement

Chapitre 1 : Introduction à l'Optique Non Linéaire

quantique ϕ ou encore les constantes radiative k_r et/ou non-radiative k_{nr} . Maintenant, les calculs de modélisation moléculaire DFT et TD-DFT permettent d'effectuer ces assignations, indiquant souvent des mélanges entre les différentes transitions.

6. Références bibliographiques

1. Franken, e. P.; Hill, A. E.; Peters, C.; Weinreich, G., Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters* **1961**, 7 (4), 118.
2. Armstrong, J.; Bloembergen, N.; Ducuing, J.; Pershan, P. S., Interactions between light waves in a nonlinear dielectric. *Physical review* **1962**, 127 (6), 1918.
3. Bachmann, F., Industrial applications of high power diode lasers in materials processing. *Applied surface science* **2003**, 208, 125-136.
4. Kalish, D.; Key, P. L.; Kurkjian, C. R.; Tariyal, B. K.; Wang, T. T.; Miller, S.; Chynoweth, A., Fiber characterization-mechanical. *Optical fiber telecommunications* **1979**, 401-434.
5. Cielo, P., Fiber optic hydrophone: improved strain configuration and environmental noise protection. *Applied Optics* **1979**, 18 (17), 2933-2937.
6. Luo, L.; Salunga, R., Guc ctner A, Joy KC, Galindo JE, Xiao H, RoL. about. i, Wan IS, Jackson MR, Erlander MG: Gene expression profiles of laser-captured adjacent neuronal subtypes. *Nat Med* **1999**, 5, 117-122.
7. Coe, B. J., Switchable nonlinear optical metallochromophores with pyridinium electron acceptor groups. *Accounts of Chemical Research* **2006**, 39 (6), 383-393.
8. Coe, B. J., Molecular materials possessing switchable quadratic nonlinear optical properties. *Chemistry-A European Journal* **1999**, 5 (9), 2464-2471.
9. Cotter, D.; Manning, R.; Blow, K.; Ellis, A.; Kelly, A.; Nasset, D.; Phillips, I.; Poustie, A.; Rogers, D., Nonlinear optics for high-speed digital information processing. *Science* **1999**, 286 (5444), 1523-1528.
10. Coufal, H. J.; Psaltis, D.; Sincerbox, G. T., *Holographic data storage*. Springer: 2000; Vol. 8.
11. Ma, N.-N.; Sun, S.-L.; Liu, C.-G.; Sun, X.-X.; Qiu, Y.-Q., Quantum Chemical Study of Redox-Switchable Second-Order Nonlinear Optical Responses of D- π -A System BNbpy and Metal Pt (II) Chelate Complex. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, 115 (46), 13564-13572.
12. Zhang, W.-H.; Ren, Z.-G.; Lang, J.-P., Rational construction of functional molybdenum (tungsten)-copper-sulfur coordination oligomers and polymers from preformed cluster precursors. *Chemical Society Reviews* **2016**, 45 (18), 4995-5019.
13. Liu, D.; Lang, F.-F.; Zhou, X.; Ren, Z.-G.; Young, D. J.; Lang, J.-P., A cationic coordination polymer and its orange II anion-exchanged products: Isolation, structural characterization, photocurrent responses, and dielectric properties. *Inorganic chemistry* **2017**, 56 (20), 12542-12550.
14. Nalwa, H. S.; Miyata, S., Nonlinear optics of organic molecules and polymers. **1996**.
15. Bosshard, C.; Bösch, M.; Liakatas, I.; Jäger, M.; Günter, P., Second-order nonlinear optical organic materials: recent developments. *Nonlinear Optical Effects and Materials* **2000**, 163-299.
16. Kuzyk, M. G.; Dirk, C. W., *Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials*. Marcel Dekker: 1998.
17. Kaiser, W.; Garrett, C., Two-photon excitation in Ca F 2: Eu 2+. *Physical review letters* **1961**, 7 (6), 229.
18. Terhune, R.; Maker, P.; Savage, C., Optical harmonic generation in calcite. *Physical Review Letters* **1962**, 8 (10), 404.
19. Valdmanis, J.; Mourou, G.; Gabel, C., Picosecond electro-optic sampling system. *Applied Physics Letters* **1982**, 41 (3), 211-212.
20. Baudalet, M., *Laser spectroscopy for sensing: Fundamentals, techniques and applications*. Elsevier: 2014.
21. Weinberger, P., John Kerr and his effects found in 1877 and 1878. *Philosophical Magazine Letters* **2008**, 88 (12), 897-907.
22. Göppert-Mayer, M., Über elementarakte mit zwei quantensprüngen. *Annalen der Physik* **1931**, 401 (3), 273-294.
23. Kawata, S.; Sun, H.-B.; Tanaka, T.; Takada, K., Finer features for functional microdevices. *Nature* **2001**, 412 (6848), 697-698.
24. Son, Y.; Lim, T.-W.; Yi, S.-W.; Kong, H.-J.; Park, S.-H.; Yang, D.-Y., Study on Process Parameters of a SU-8 Resin in Two-photon Streolithography for the Fabrication of Robust Three-dimensional Microstructures. *Journal of the Korean Society for Precision Engineering* **2008**, 25 (1), 130-137.
25. Wang, I.; Bouriau, M.; Baldeck, P. L.; Martineau, C.; Andraud, C., Three-dimensional microfabrication by two-photon-initiated polymerization with a low-cost microlaser. *Optics Letters* **2002**, 27 (15), 1348-1350.
26. Sooryakala, K.; Ramalingam, S.; Periandy, S.; Aarthi, R., NLO evaluation on opto-electronic application and chemical potential oscillation analysis of 2-Chloro-4-nitro-N-methylaniline crystal using crystallographic, spectroscopic and theoretical tools. *Journal of Molecular Structure* **2021**, 1231, 129961.
27. Denk, W.; Strickler, J. H.; Webb, W. W., Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science* **1990**, 248 (4951), 73-76.
28. Prasad, P. N., *Introduction to biophotonics*. John Wiley & Sons: 2003.

29. Singh, N.; Raval, M.; Ruocco, A.; Watts, M. R., Broadband 200-nm second-harmonic generation in silicon in the telecom band. *Light: Science & Applications* **2020**, *9* (1), 1-7.
30. Olivier, N.; Aptel, F.; Plamann, K.; Schanne-Klein, M.-C.; Beurepaire, E., Harmonic microscopy of isotropic and anisotropic microstructure of the human cornea. *Optics express* **2010**, *18* (5), 5028-5040.
31. Maker, P.; Terhune, R.; Nisenoff, M.; Savage, C., Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics. *Physical review letters* **1962**, *8* (1), 21.
32. Lee, G. J.; Cha, S. W.; Jeon, S.-J.; Jin, J. I.; Yoon, J. S., Second-order nonlinear optical properties of unpoled bent molecules in powder and in vacuum-deposited film. *Journal of the Korean Physical Society* **2001**, *39* (5), 912-915.
33. Boyd, R. W.; Shi, Z.; De Leon, I., The third-order nonlinear optical susceptibility of gold. *Optics Communications* **2014**, *326*, 74-79.
34. Burland, D. M.; Miller, R. D.; Walsh, C. A., Second-order nonlinearity in poled-polymer systems. *Chemical Reviews* **1994**, *94* (1), 31-75.
35. Nahata, A.; Shan, J.; Yardley, J. T.; Wu, C., Electro-optic determination of the nonlinear-optical properties of a covalently functionalized Disperse Red 1 copolymer. *JOSA B* **1993**, *10* (9), 1553-1564.
36. Mortazavi, M. A.; Knoesen, A.; Kowel, S. T.; Higgins, B. G.; Dienes, A., Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures. *JOSA B* **1989**, *6* (4), 733-741.
37. Herman, W. N.; Hayden, L. M., Maker fringes revisited: second-harmonic generation from birefringent or absorbing materials. *JOSA B* **1995**, *12* (3), 416-427.
38. Biaggio, I.; Fleischman, M. S., Noncollinear third-harmonic Maker fringes for the determination of third-order nonlinear optical susceptibilities. *Optics letters* **2013**, *38* (21), 4461-4464.
39. Kubodera, K.; Kobayashi, H., Determination of third-order nonlinear optical susceptibilities for organic materials by third-harmonic generation. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1990**, *182* (1), 103-113.
40. Sahraoui, B.; Luc, J.; Meghea, A.; Czaplicki, R.; Fillaut, J.-L.; Migalska-Zalas, A., Nonlinear optics and surface relief gratings in alkynyl-ruthenium complexes. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **2009**, *11* (2), 024005.
41. Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T.-H.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W., Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE journal of quantum electronics* **1990**, *26* (4), 760-769.
42. Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Van Stryland, E. W., High-sensitivity, single-beam n² measurements. *Optics letters* **1989**, *14* (17), 955-957.
43. Del Coso, R.; Solis, J., Relation between nonlinear refractive index and third-order susceptibility in absorbing media. *JOSA B* **2004**, *21* (3), 640-644.
44. Szeremeta, J.; Kolkowski, R.; Nyk, M.; Samoc, M., Wavelength dependence of the complex third-order nonlinear optical susceptibility of poly (3-hexylthiophene) studied by femtosecond Z-scan in solution and thin film. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (49), 26197-26203.
45. Kulyk, B.; Guichaoua, D.; Ayadi, A.; El-Ghayoury, A.; Sahraoui, B., Metal-induced efficient enhancement of nonlinear optical response in conjugated azo-based iminopyridine complexes. *Organic Electronics* **2016**, *36*, 1-6.
46. Kulyk, B.; Guichaoua, D.; Ayadi, A.; El-Ghayoury, A.; Sahraoui, B., Functionalized azo-based iminopyridine rhenium complexes for nonlinear optical performance. *Dyes and Pigments* **2017**, *145*, 256-262.
47. Sekkat, Z.; Wood, J.; Knoll, W., Reorientation mechanism of azobenzenes within the trans. fwdarw. cis photoisomerization. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (47), 17226-17234.
48. Oki, Y.; Sakamoto, N.; Sakai, K.; Takagi, K., Measurement system for optical Kerr effect induced by continuous wave laser. *Review of scientific instruments* **1998**, *69* (8), 2871-2874.
49. Garmire, E., Nonlinear optics in daily life. *Optics express* **2013**, *21* (25), 30532-30544.
50. Brzozowski, L.; Sargent, E. H., Azobenzenes for photonic network applications: Third-order nonlinear optical properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2001**, *12* (9), 483-489.
51. Liaros, N.; Couris, S.; Maggini, L.; De Leo, F.; Cattaruzza, F.; Aurisicchio, C.; Bonifazi, D., NLO response of photoswitchable azobenzene-based materials. *ChemPhysChem* **2013**, *14* (13), 2961-2972.
52. Ramaswami, R.; Sivarajan, K.; Sasaki, G., *Optical networks: a practical perspective*. Morgan Kaufmann: 2009.
53. Miller, R.; Kleinman, D.; Savage, A., Quantitative Studies of Optical Harmonic Generation in CdS, BaTiO₃, and K₂HPO₄ Type Crystals. *Physical Review Letters* **1963**, *11* (4), 146.
54. Boyd, G.; Miller, R. C.; Nassau, K.; Bond, W.; Savage, A., LiNbO₃: an efficient phase matchable nonlinear optical material. *Applied physics letters* **1964**, *5* (11), 234-236.
55. Miller, R. C.; Boyd, G.; Savage, A., Nonlinear optical interactions in LiNbO₃ without double refraction. *Applied Physics Letters* **1965**, *6* (4), 77-79.

56. Chen, C.-t.; Liu, G.-z., Recent advances in nonlinear optical and electro-optical materials. *Annual Review of Materials Science* **1986**, *16* (1), 203-243.
57. Lipscomb, G.; Garito, A.; Narang, R., An exceptionally large linear electro-optic effect in the organic solid MNA. *The Journal of Chemical Physics* **1981**, *75* (3), 1509-1516.
58. Baumert, J. C.; Twieg, R.; Bjorklund, G.; Logan, J.; Dirk, C., Crystal growth and characterization of 4-(N, N-dimethylamino)-3-acetamidonitrobenzene, a new organic material for nonlinear optics. *Applied physics letters* **1987**, *51* (19), 1484-1486.
59. Zyss, J., Nonlinear organic materials for integrated optics-A review. *Journal of molecular electronics* **1985**, *1*, 25-45.
60. Dehu, C.; Meyers, F.; Bredas, J.-L., Donor-acceptor diphenylacetylenes: Geometric structure, electronic structure, and second-order nonlinear optical properties. *Journal of the American chemical society* **1993**, *115* (14), 6198-6206.
61. Singh, B. P.; Prasad, P. N.; Karasz, F. E., Third-order non-linear optical properties of oriented films of poly (p-phenylene vinylene) investigated by femtosecond degenerate four wave mixing. *Polymer* **1988**, *29* (11), 1940-1942.
62. Long, N. J., Organometallic compounds for nonlinear optics—the search for en-light-enment! *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34* (1), 21-38.
63. Dragonetti, C.; Pizzotti, M.; Roberto, D.; Tessore, F.; Ugo, R., Coordination and organometallic complexes as second-order nonlinear optical molecular materials. In *Molecular Organometallic Materials for Optics*, Springer: 2010; pp 1-55.
64. Guerchais, V.; Boixel, J.; Le Bozec, H., Linear and nonlinear optical molecular switches based on photochromic metal complexes. In *Photon-Working Switches*, Springer: 2017; pp 363-384.
65. Di Bella, S.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Righetto, S.; Roberto, D., Zinc (II) as a Versatile Template for Efficient Dipolar and Octupolar Second-Order Nonlinear Optical Molecular Materials §. *Inorganics* **2018**, *6* (4), 133.
66. Davydov, B.; Derkacheva, L.; Dunina, V.; Zhabotinskii, M.; Zolin, V.; Koreneva, L.; Samokhina, M., Connection between charge transfer and laser second harmonic generation. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **1970**, *12*, 16.
67. Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J., Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects. *Chemical Reviews* **1994**, *94* (1), 195-242.
68. Nguyen, P.; Lesley, G.; Marder, T. B.; Ledoux, I.; Zyss, J., Second-Order Nonlinear Optical Properties of Push– Pull Bis (phenylethynyl) benzenes and Unsymmetric Platinum Bis (phenylacetylide) Complexes. *Chemistry of materials* **1997**, *9* (2), 406-408.
69. Würthner, F.; Effenberger, F.; Wortmann, R.; Krämer, P., Second-order polarizability of donor—acceptor substituted oligothiophenes: substituent variation and conjugation length dependence. *Chemical physics* **1993**, *173* (2), 305-314.
70. González, M.; Segura, J. L.; Seoane, C.; Martín, N.; Garín, J.; Orduna, J.; Alcalá, R.; Villacampa, B.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T., Tetrathiafulvalene derivatives as NLO-phores: Synthesis, electrochemistry, Raman spectroscopy, theoretical calculations, and NLO properties of novel TTF-derived donor-n-acceptor dyads. *The Journal of organic chemistry* **2001**, *66* (26), 8872-8882.
71. Ayadi, A.; Szukalski, A.; El-Ghayoury, A.; Haupa, K.; Zouari, N.; Myśliwiec, J.; Kajzar, F.; Kulyk, B.; Sahraoui, B., TTF based donor-pi-acceptor dyads synthesized for NLO applications. *Dyes and Pigments* **2017**, *138*, 255-266.
72. Ferreira, E.; Le Poul, P.; Cabon, N.; Caro, B.; Robin-Le Guen, F.; Pellegrin, Y.; Planchat, A.; Odobel, F., New D-n-A-conjugated organic sensitizers based on α -pyranylidene donors for dye-sensitized solar cells. *Tetrahedron Letters* **2017**, *58* (10), 995-999.
73. Qian, Y.; Xiao, G.; Wang, G.; Lin, B.; Cui, Y.; Sun, Y., Synthesis and Z-scan measurements of third-order optical nonlinearity in push-pull molecules with dihydroxyethyl amino donor and nitro acceptor. *Dyes and pigments* **2007**, *75* (1), 218-224.
74. Li, Y.; Ren, T.; Dong, W.-J., Tuning photophysical properties of triphenylamine and aromatic cyano conjugate-based wavelength-shifting compounds by manipulating intramolecular charge transfer strength. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2013**, *251*, 1-9.
75. Mohr, W.; Stahl, J.; Hampel, F.; Gladysz, J., Synthesis, structure, and reactivity of sp carbon chains with bis (phosphine) pentafluorophenylplatinum endgroups: butadiynediyl (C4) through hexadecaoctaynediyl (C16) bridges, and beyond. *Chemistry—A European Journal* **2003**, *9* (14), 3324-3340.
76. Gauthier, S.; Porter, A.; Achelle, S.; Roisnel, T.; Dorcet, V.; Barsella, A.; Le Poul, N.; Guevara Level, P.; Jacquemin, D.; Robin-Le Guen, F., Mono-and diplatinum polyynediyl complexes as potential push-pull chromophores: synthesis, characterization, TD-DFT modeling, and photophysical and NLO Properties. *Organometallics* **2018**, *37* (14), 2232-2244.

77. Oudar, J.-L.; Chemla, D., Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment. *The Journal of Chemical Physics* **1977**, *66* (6), 2664-2668.
78. Barzoukas, M.; Blanchard-Desce, M.; Josse, D.; Lehn, J.-M.; Zyss, J., Very large quadratic nonlinearities in solution of two push-pull polyene series: effect of the conjugation length and of the end groups. *Chemical physics* **1989**, *133* (2), 323-329.
79. Gorman, C. B.; Marder, S. R., An investigation of the interrelationships between linear and nonlinear polarizabilities and bond-length alternation in conjugated organic molecules. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1993**, *90* (23), 11297-11301.
80. Marder, S. R.; Perry, J. W.; Tiemann, B. G.; Gorman, C. B.; Gilmour, S.; Biddle, S. L.; Bourhill, G., Direct observation of reduced bond-length alternation in donor/acceptor polyenes. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (6), 2524-2526.
81. Bourhill, G.; Bredas, J.-L.; Cheng, L.-T.; Marder, S. R.; Meyers, F.; Perry, J. W.; Tiemann, B. G., Experimental demonstration of the dependence of the first hyperpolarizability of donor-acceptor-substituted polyenes on the ground-state polarization and bond length alternation. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116* (6), 2619-2620.
82. Nalwa, H. S., Organometallic materials for nonlinear optics. *Applied organometallic chemistry* **1991**, *5* (5), 349-377.
83. Whittall, I. R.; McDonagh, A. M.; HAMPHREY, M.; Samoc, M., Organometallic complexes in nonlinear optics I: second-order nonlinearities. *ChemInform* **1998**, *29* (30), no-no.
84. Maury, O.; Le Bozec, H., Molecular engineering of octupolar NLO molecules and materials based on bipyridyl metal complexes. *Accounts of chemical research* **2005**, *38* (9), 691-704.
85. Tessore, F.; Locatelli, D.; Righetto, S.; Roberto, D.; Ugo, R.; Mussini, P., An Investigation on the Role of the Nature of Sulfonate Ancillary Ligands on the Strength and Concentration Dependence of the Second-Order NLO Responses in CHCl₃ of Zn (II) Complexes with 4, 4'-trans-NC₅H₄CH₂CHC₆H₄NMe₂ and 4, 4'-trans, trans-NC₅H₄(CH₂)₂C₆H₄NMe₂. *Inorganic chemistry* **2005**, *44* (7), 2437-2442.
86. Ledoux, I.; Zyss, J.; Siegel, J.; Brienne, J.; Lehn, J.-M., Second-harmonic generation from non-dipolar non-centrosymmetric aromatic charge-transfer molecules. *Chemical physics letters* **1990**, *172* (6), 440-444.
87. Zyss, J., Molecular engineering implications of rotational invariance in quadratic nonlinear optics: From dipolar to octupolar molecules and materials. *The Journal of chemical physics* **1993**, *98* (9), 6583-6599.
88. Cho, B. R.; Lee, S. J.; Lee, S. H.; Son, K. H.; Kim, Y. H.; Doo, J.-Y.; Lee, G. J.; Kang, T. I.; Lee, Y. K.; Cho, M., Octupolar crystals for nonlinear optics: 1, 3, 5-trinitro-2, 4, 6-tris (styryl) benzene derivatives. *Chemistry of materials* **2001**, *13* (5), 1438-1440.
89. Cho, B. R.; Park, S. B.; Lee, S. J.; Son, K. H.; Lee, S. H.; Lee, M.-J.; Yoo, J.; Lee, Y. K.; Lee, G. J.; Kang, T. I., 1, 3, 5-tricyano-2, 4, 6-tris (vinyl) benzene derivatives with large second-order nonlinear optical properties. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (26), 6421-6422.
90. Ray, P. C.; Das, P. K., First-order hyperpolarizabilities of octupolar aromatic molecules: symmetrically substituted triazines. *Chemical physics letters* **1995**, *244* (1-2), 153-156.
91. Lambert, C.; Nöll, G.; Schmälzlin, E.; Meerholz, K.; Bräuchle, C., Synthesis,(Non) Linear Optical and Redox Properties of a Donor-Substituted Truxenone Derivative. *Chemistry-A European Journal* **1998**, *4* (11), 2129-2135.
92. Lambert, C.; Gaschler, W.; Schmälzlin, E.; Meerholz, K.; Bräuchle, C., Subchromophore interactions in tricyanovinyl-substituted triarylaminés—a combined experimental and computational study. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1999**, (3), 577-588.
93. Brunel, J.; Mongin, O.; Jutand, A.; Ledoux, I.; Zyss, J.; Blanchard-Desce, M., Propeller-shaped octupolar molecules derived from triphenylbenzene for nonlinear optics: Synthesis and optical studies. *Chemistry of materials* **2003**, *15* (21), 4139-4148.
94. Lee, Y.-K.; Jeon, S.-J.; Cho, M., Molecular polarizability and first hyperpolarizability of octupolar molecules: donor-substituted triphenylmethane dyes. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120* (42), 10921-10927.
95. Cho, B. R.; Chajara, K.; Oh, H. J.; Son, K. H.; Jeon, S.-J., Synthesis and nonlinear optical properties of 1, 3, 5-methoxy-2, 4, 6-tris (styryl) benzene derivatives. *Organic letters* **2002**, *4* (10), 1703-1706.
96. Sénéchal, K.; Maury, O.; Le Bozec, H.; Ledoux, I.; Zyss, J., Zinc (II) as a versatile template for the design of dipolar and octupolar NLO-phores. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (17), 4560-4561.
97. Maury, O.; Viau, L.; Senechal, K.; Corre, B.; Guégan, J. P.; Renouard, T.; Ledoux, I.; Zyss, J.; Le Bozec, H., Synthesis, Linear, and Quadratic-Nonlinear Optical Properties of Octupolar D₃ and D_{2d} Bipyridyl Metal Complexes. *Chemistry-A European Journal* **2004**, *10* (18), 4454-4466.

98. Akdas-Kilig, H.; Malval, J.-P.; Morlet-Savary, F.; Singh, A.; Toupet, L.; Ledoux-Rak, I.; Zyss, J.; Le Bozec, H., The synthesis of tetrahedral bipyridyl metallo-octupoles with large second- and third-order nonlinear optical properties. *Dyes and Pigments* **2012**, *92* (1), 681-688.
99. Cheng, L.; Tam, W.; Eaton, D., Quadratic hyperpolarizabilities of Group 6A metal carbonyl complexes. *Organometallics* **1990**, *9* (11), 2856-2857.
100. Bruce, D. W.; Thornton, A., Electronic Hyperpolarisabilities of Some Mesogenic Stilbazole Complexes of Rh (I) and Ir (I). *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1993**, *231* (1), 253-256.
101. Kanis, D. R.; Lacroix, P. G.; Ratner, M. A.; Marks, T. J., Electronic structure and quadratic hyperpolarizabilities in organotransition-metal chromophores having weakly coupled pi-networks. Unusual mechanisms for second-order response. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116* (22), 10089-10102.
102. Roberto, D.; Ugo, R.; Bruni, S.; Cariati, E.; Cariati, F.; Fantucci, P.; Invernizzi, I.; Quici, S.; Ledoux, I.; Zyss, J., Quadratic Hyperpolarizability Enhancement of p-ara-Substituted Pyridines upon Coordination to Organometallic Moieties: The Ambivalent Donor or Acceptor Role of the Metal. *Organometallics* **2000**, *19* (9), 1775-1788.
103. Coe, B. J.; Jones, L. A.; Harris, J. A.; Brunschwig, B. S.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Persoons, A.; Garín, J.; Orduna, J., Syntheses and spectroscopic and quadratic nonlinear optical properties of extended dipolar complexes with ruthenium (II) ammine electron donor and N-methylpyridinium acceptor groups. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (12), 3880-3891.
104. Le Bouder, T.; Maury, O.; Bondon, A.; Costuas, K.; Amouyal, E.; Ledoux, I.; Zyss, J.; Le Bozec, H., Synthesis, photophysical and nonlinear optical properties of macromolecular architectures featuring octupolar tris (bipyridine) ruthenium (II) moieties: evidence for a supramolecular self-ordering in a dendritic structure. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (40), 12284-12299.
105. Coe, B. J.; Harris, J. A.; Jones, L. A.; Brunschwig, B. S.; Song, K.; Clays, K.; Garín, J.; Orduna, J.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B., Syntheses and properties of two-dimensional charged nonlinear optical chromophores incorporating redox-switchable cis-tetraammineruthenium (II) centers. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (13), 4845-4859.
106. Collin, J. P.; Guillerez, S.; Sauvage, J. P.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L.; Balzani, V., Photoinduced processes in dyads and triads containing a ruthenium (II)-bis (terpyridine) photosensitizer covalently linked to electron donor and acceptor groups. *Inorganic Chemistry* **1991**, *30* (22), 4230-4238.
107. Sauvage, J. P.; Collin, J. P.; Chambron, J. C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L., Ruthenium (II) and osmium (II) bis (terpyridine) complexes in covalently-linked multicomponent systems: synthesis, electrochemical behavior, absorption spectra, and photochemical and photophysical properties. *Chemical Reviews* **1994**, *94* (4), 993-1019.
108. Lainé, P.; Amouyal, E., Photophysical properties of osmium (II) complexes with the novel 4'-p-phenylterpyridine-triarylpiperidinium ligand. *Chemical Communications* **1999**, (10), 935-936.
109. Collin, J.-P.; Dixon, I. M.; Sauvage, J.-P.; Williams, J. G.; Barigelletti, F.; Flamigni, L., Synthesis and photophysical properties of iridium (III) bisterpyridine and its homologues: a family of complexes with a long-lived excited state. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121* (21), 5009-5016.
110. NW, A.; Barker PR. Haider JM. Hannon MJ. Painting CL. Pikramenou Z. Plummer EA. Rissanen K. Saarenketo PJ Chem. Soc. *Dalton Trans* **2000**, 1447.
111. Roberto, D.; Tessore, F.; Ugo, R.; Bruni, S.; Manfredi, A.; Quici, S., Terpyridine Zn (II), Ru (III) and Ir (III) complexes as new asymmetric chromophores for nonlinear optics: first evidence for a shift from positive to negative value of the quadratic hyperpolarizability of a ligand carrying an electron donor substituent upon coordination to different metal centres. *Chemical communications* **2002**, (8), 846-847.
112. Uyeda, H. T.; Zhao, Y.; Wostyn, K.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Persoons, A.; Therien, M. J., Unusual Frequency Dispersion Effects of the Nonlinear Optical Response in Highly Conjugated (Polypyridyl) metal-(Porphinato) zinc (II) Chromophores. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (46), 13806-13813.
113. Konstantaki, M.; Koudoumas, E.; Couris, S.; Lainé, P.; Amouyal, E.; Leach, S., Substantial non-linear optical response of new polyads based on Ru and Os complexes of modified terpyridines. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105* (44), 10797-10804.
114. Colombo, A.; Locatelli, D.; Roberto, D.; Tessore, F.; Ugo, R.; Cavazzini, M.; Quici, S.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Ledoux-Rak, I., New [(D-terpyridine)-Ru-(D or A-terpyridine)][4-EtPhCO₂]₂ complexes (D= electron donor group; A= electron acceptor group) as active second-order non linear optical chromophores. *Dalton Transactions* **2012**, 41 (22), 6707-6714.
115. Iliopoulos, K.; El-Ghayoury, A.; El Ouazzani, H.; Pranaitis, M.; Belhadj, E.; Ripaud, E.; Mazari, M.; Sallé, M.; Gindre, D.; Sahaoui, B., Nonlinear absorption reversing between an electroactive ligand and its metal complexes. *Optics express* **2012**, *20* (23), 25311-25316.

116. Iliopoulos, K.; Guezguez, I.; Kerasidou, A. P.; El-Ghayoury, A.; Branzea, D.; Nita, G.; Avarvari, N.; Belmabrouk, H.; Couris, S.; Sahraoui, B., Effect of metal cation complexation on the nonlinear optical response of an electroactive bisiminopyridine ligand. *Dyes and Pigments* **2014**, *101*, 229-233.
117. Guezguez, I.; Ayadi, A.; Ordon, K.; Iliopoulos, K.; Branzea, D. G.; Migalska-Zalas, A.; Makowska-Janusik, M.; El-Ghayoury, A.; Sahraoui, B., Zinc induced a dramatic enhancement of the nonlinear optical properties of an azo-based iminopyridine ligand. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (14), 7545-7553.
118. Köppl, A.; Alt, H. G., Substituted 1-(2-pyridyl)-2-azaethene-(N, N)-nickel dibromide complexes as catalyst precursors for homogeneous and heterogeneous ethylene polymerization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *154* (1-2), 45-53.
119. Laine, T. V.; Piironen, U.; Lappalainen, K.; Klinga, M.; Aitola, E.; Leskelä, M., Pyridinylimine-based nickel (II) and palladium (II) complexes: preparation, structural characterization and use as alkene polymerization catalysts. *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, *606* (2), 112-124.
120. Chen, R.; Bacsá, J.; Mapolie, S. F., {N-alkyl-N-[pyridin-2-ylmethylene] amine} dichloro palladium (II) complexes: synthesis, crystal structures and evaluation of their catalytic activities for ethylene polymerization. *Polyhedron* **2003**, *22* (20), 2855-2861.
121. Ziessel, R., Schiff-based bipyridine ligands. Unusual coordination features and mesomorphic behaviour. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *216*, 195-223.
122. Young, M. C.; Johnson, A. M.; Gamboa, A. S.; Hooley, R. J., Achiral endohedral functionality provides stereochemical control in Fe (II)-based self-assemblies. *Chemical Communications* **2013**, *49* (16), 1627-1629.
123. Howson, S. E.; Bolhuis, A.; Brabec, V.; Clarkson, G. J.; Malina, J.; Rodger, A.; Scott, P., Optically pure, water-stable metallo-helical 'flexicate' assemblies with antibiotic activity. *Nature chemistry* **2012**, *4* (1), 31-36.
124. Miyake, H.; Tsukube, H., Coordination chemistry strategies for dynamic helicates: time-programmable chirality switching with labile and inert metal helicates. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (21), 6977-6991.
125. Howson, S. E.; Scott, P., Approaches to the synthesis of optically pure helicates. *Dalton Transactions* **2011**, *40* (40), 10268-10277.
126. Albrecht, M.; Fröhlich, R., Symmetry driven self-assembly of metallo-supramolecular architectures. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2007**, *80* (5), 797-808.
127. Pigué, C.; Borkovec, M.; Hamacek, J.; Zeckert, K., Strict self-assembly of polymetallic helicates: the concepts behind the semantics. *Coordination chemistry reviews* **2005**, *249* (5-6), 705-726.
128. Hannon, M. J.; Childs, L. J., Helices and helicates: beautiful supramolecular motifs with emerging applications. *Supramolecular Chemistry* **2004**, *16* (1), 7-22.
129. Albrecht, M., "Let's twist again" double-stranded, triple-stranded, and circular helicates. *Chemical reviews* **2001**, *101* (11), 3457-3498.
130. Archer, R. J.; Hawes, C. S.; Jameson, G. N.; McKee, V.; Moubaraki, B.; Chilton, N. F.; Murray, K. S.; Schmitt, W.; Kruger, P. E., Partial spin crossover behaviour in a dinuclear iron (II) triple helicate. *Dalton Transactions* **2011**, *40* (45), 12368-12373.
131. Pelleteret, D.; Clérac, R.; Mathonière, C.; Harte, E.; Schmitt, W.; Kruger, P. E., Asymmetric spin crossover behaviour and evidence of light-induced excited spin state trapping in a dinuclear iron (II) helicate. *Chemical communications* **2009**, (2), 221-223.
132. Telfer, S. G.; Bocquet, B.; Williams, A. F., Thermal spin crossover in binuclear iron (II) helicates: Negative cooperativity and a mixed spin state in solution. *Inorganic chemistry* **2001**, *40* (19), 4818-4820.
133. Lincheneau, C.; Peacock, R. D.; Gunnlaugsson, T., Europium Directed Synthesis of Enantiomerically Pure Dimetallic Luminescent "Squeezed" Triple-Stranded Helicates; Solution Studies. *Chemistry-An Asian Journal* **2010**, *5* (3), 500-504.
134. Stomeo, F.; Lincheneau, C.; Leonard, J. P.; O'Brien, J. E.; Peacock, R. D.; McCoy, C. P.; Gunnlaugsson, T., Metal-directed synthesis of enantiomerically pure dimetallic lanthanide luminescent triple-stranded helicates. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (28), 9636-9637.
135. Bünzli, J. C. G.; Chauvin, A. S.; Vandevyver, C. D.; Bo, S.; Comby, S., Lanthanide bimetallic helicates for in vitro imaging and sensing. *Annals of the New York Academy of Sciences* **2008**, *1130* (1), 97-105.
136. Vandevyver, C. D.; Chauvin, A.-S.; Comby, S.; Bünzli, J.-C. G., Luminescent lanthanide bimetallic triple-stranded helicates as potential cellular imaging probes. *Chemical communications* **2007**, (17), 1716-1718.
137. Sham, K.-C.; Yeung, H.-L.; Yiu, S.-M.; Lau, T.-C.; Kwong, H.-L., New binuclear double-stranded manganese helicates as catalysts for alkene epoxidation. *Dalton Transactions* **2010**, *39* (40), 9469-9471.
138. Ayme, J.-F. o.; Beves, J. E.; Leigh, D. A.; McBurney, R. T.; Rissanen, K.; Schultz, D., Pentameric circular iron (II) double helicates and a molecular pentafoil knot. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (22), 9488-9497.
139. Wenzel, M.; Knapp, Q. W.; Plieger, P. G., A bis-salicylaldoximato-copper (II) receptor for selective sulfate uptake. *Chemical Communications* **2011**, *47* (1), 499-501.

140. Stevens, J. R.; Plieger, P. G., Anion-driven conformation control and enhanced sulfate binding utilising aryl linked salicylaldehyde dicopper helicates. *Dalton Transactions* **2011**, 40 (45), 12235-12241.
141. Wenzel, M.; Bruere, S. R.; Knapp, Q. W.; Tasker, P. A.; Plieger, P. G., Zwitterionic dicopper helicates: anion encapsulation and binding studies. *Dalton Transactions* **2010**, 39 (11), 2936-2941.
142. Wenzel, M.; Jameson, G. B.; Ferguson, L. A.; Knapp, Q. W.; Forgan, R. S.; White, F. J.; Parsons, S.; Tasker, P. A.; Plieger, P. G., Anion-induced contraction of helical receptors. *Chemical communications* **2009**, (24), 3606-3608.
143. Goetz, S.; Kruger, P. E., A new twist in anion binding: metallo-helicate hosts for anionic guests. *Dalton Transactions* **2006**, (10), 1277-1284.
144. Lakowicz, J. R., *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer science & business media: 2013.
145. Popczyk, A.; Cheret, Y.; El-Ghayoury, A.; Sahraoui, B.; Mysliwiec, J., Solvatochromic fluorophores based on thiophene derivatives for highly-precise water, alcohols and dangerous ions detection. *Dyes and Pigments* **2020**, 177, 108300.
146. Jablonski, A., Efficiency of anti-Stokes fluorescence in dyes. *Nature* **1933**, 131 (3319), 839-840.
147. Ladouceur, S., Thèse présentée au Département de chimie en vue de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph. D.).
148. Deeth, R., Comparison of DFT, AOM, and Ligand Field Approaches. **2003**.
149. Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A. B.; Oxgaard, J.; Goddard III, W. A.; Thompson, M. E., Temperature dependence of blue phosphorescent cyclometalated Ir (III) complexes. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131 (28), 9813-9822.
150. Costa, R. D.; Monti, F.; Accorsi, G.; Barbieri, A.; Bolink, H. J.; Orti, E.; Armaroli, N., Photophysical properties of charged cyclometalated Ir (III) complexes: A joint theoretical and experimental study. *Inorganic chemistry* **2011**, 50 (15), 7229-7238.
151. Costa, R. D.; Orti, E.; Bolink, H. J.; Graber, S.; Housecroft, C. E.; Neuburger, M.; Schaffner, S.; Constable, E. C., Two are not always better than one: ligand optimisation for long-living light-emitting electrochemical cells. *Chemical communications* **2009**, (15), 2029-2031.
152. Yoshikawa, N.; Kimura, H.; Yamabe, S.; Kanehisa, N.; Inoue, T.; Takashima, H., Emission property and DFT calculation for the 3MLCT luminescence of Ru (bpy) ₂ (L) ₂₊ complex. *Journal of Molecular Structure* **2016**, 1117, 49-56.
153. Winkler, J. R.; Netzel, T. L.; Creutz, C.; Sutin, N., Direct observation of metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) excited states of pentaammineruthenium (II) complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109 (8), 2381-2392.
154. Turro, N. J., *Modern molecular photochemistry*. University science books: 1991.
155. Vogler, A.; Kunkely, H., Luminescent metal complexes: diversity of excited states. *Transition Metal and Rare Earth Compounds* **2001**, 143-182.
156. Flamigni, L.; Barbieri, A.; Sabatini, C.; Ventura, B.; Barigelletti, F., Photochemistry and photophysics of coordination compounds: iridium. *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II* **2007**, 143-203.
157. Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F., S. Campagna, P. Belser and A. von Zelewsky. *Coord. Chem. Rev* **1988**, 84 (85), 1.

Chapitre 2 :
Dérivés Terpyridiniques de Tétrathiafulvalène

Chapitre 2 : Dérivés Terpyridiniques de TétrathiaFulvalène

1. Introduction

Ce chapitre de thèse traite de la préparation et de l'étude d'une nouvelle série de ligands multifonctionnels qui associent une unité électro-active (tétrathiafulvalène, TTF) qui jouera le rôle de donneur d'électrons à une unité de coordination (2,2':6',2''-Terpyridine, Terpy) qui jouera, en plus, le rôle d'accepteur d'électrons (Figure 1). Ces ligands électroactifs sont préparés afin d'obtenir des complexes de coordination originaux possédant des propriétés optiques/électrochimiques intéressantes.

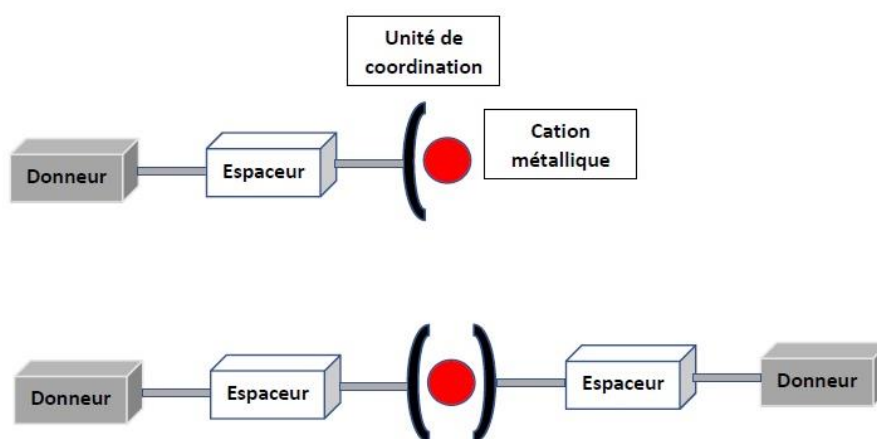


Figure 1 : Schéma structural des complexes visés.

L'unité électro-active que nous avons choisi d'étudier est le tétrathiafulvalène (TTF) en raison de ses propriétés red-ox bien connues.¹ En effet, celui-ci peut être oxydé en deux étapes mono électronique donnant accès dans un premier temps à un radical cation stable (TTF^{+•}) puis au di-cation (TTF²⁺) (Figure 2).²

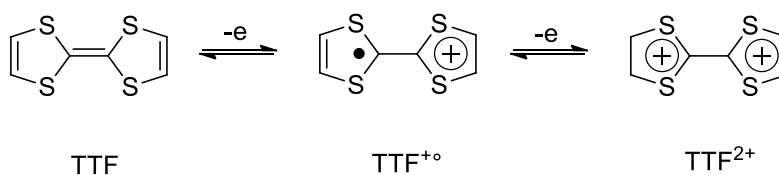


Figure 2 : Oxydations successives et réversibles du TTF en radical cation TTF^{+•} puis en di-cation TTF²⁺.

La réversibilité des processus red-ox du TTF que l'on observe en voltampérométrie cyclique montre la stabilité des espèces oxydées formées (Figure 3). De plus, il se trouve que le TTF possède un excellent pouvoir n-donneur permettant d'obtenir l'oxydation de celui-ci à des potentiels relativement bas, $E_1^\circ = 0,35V$ et $E_2^\circ = 0,70V$ vs ECS.

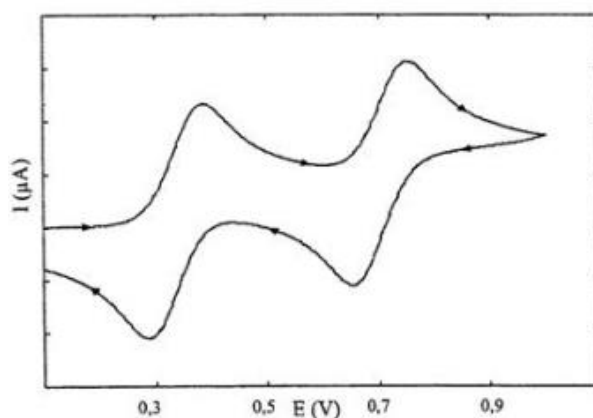


Figure 3 : Voltammogramme du TTF (1mM), ACN, Bu₄NPF₆ (0,1M) / ECS,Pt.

L'accessibilité des potentiels red-ox et le caractère conjugué de la molécule de TTF en font une entité très intéressante dans la recherche et l'élaboration de sels de radicaux cations conducteurs. L'exemple le plus connu et historique est l'association du donneur TTF et de l'accepteur tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) permettant d'obtenir un complexe à transfert de charge TTF-TCNQ qui, grâce aux empilements séparés de donneurs et d'accepteurs d'électrons, a donné naissance au premier sel organique conducteur unidimensionnel ayant un comportement métallique (Figure 4).^{3,4} Cette découverte a déclenché un intérêt grandissant pour le TTF ce qui a permis de produire les premiers sels radicaux cations supraconducteurs.⁵

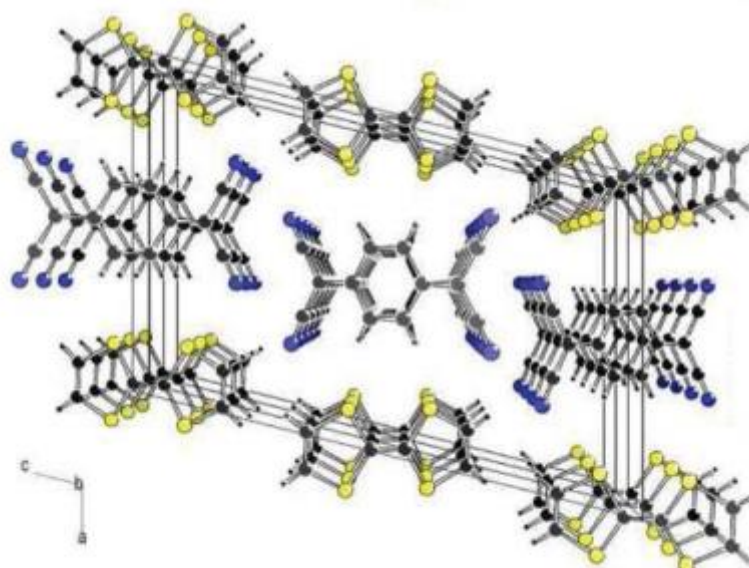


Figure 4 : Empilement des unités TTF et TCNQ au sein du complexe de transfert de charge.

Ensuite, des modifications chimiques autour du motif TTF ont été apportés afin de préparer de nouveaux donneurs-n utiles dans des domaines d'application divers et variés (Figure 5).⁶⁻¹³

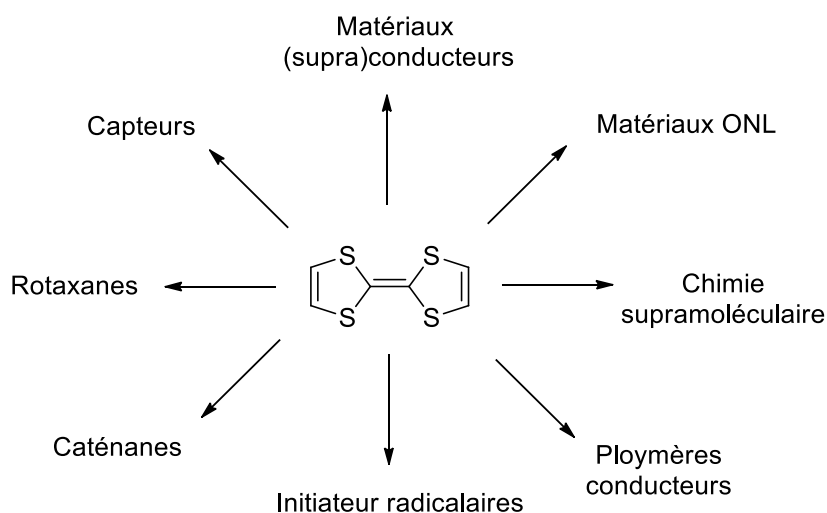


Figure 5 : Les différents domaines d'applications autour du TTF.

Concevoir des matériaux multifonctionnels reste au centre de l'attention en chimie comme en physique. La communauté scientifique cherche donc à développer des nouveaux composés qui combinent plusieurs propriétés physicochimiques tels que le magnétisme et la conductivité. Le TTF a déjà été combiné avec des unités de coordination à base d'hétéroatomes permettant d'obtenir des complexes de métaux de transition possédant des propriétés électroniques spécifiques.¹⁴ Dans la littérature il est possible de trouver de nombreux exemples dans lesquels le motif TTF est associé à la pyridine (ligand mono-dentate) ou encore à la 2,2'-bipyridine (ligand bi-dentate) pour la préparation de complexes de coordination électroactifs (Figure 6).^{15, 16}

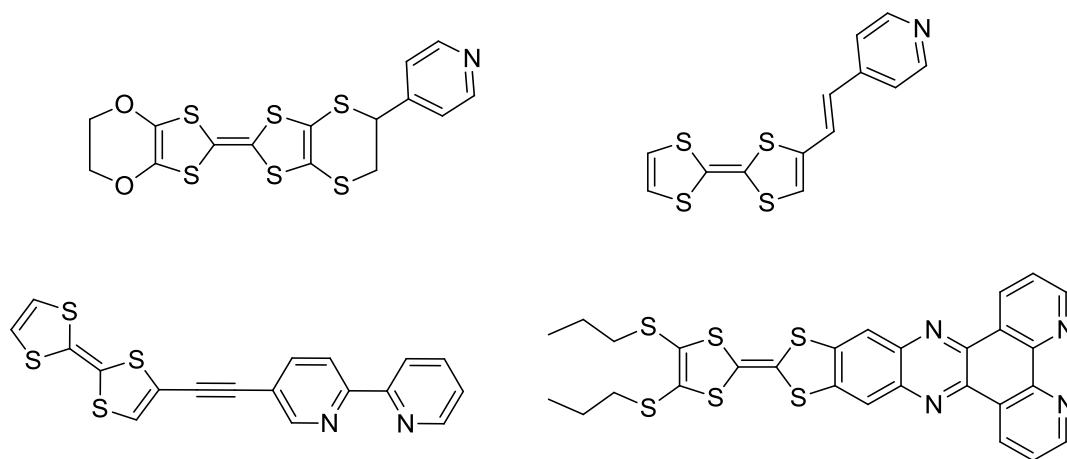


Figure 6 : Exemple de ligand pyridinique ou bipyridinique à base de TTF.

Les premiers complexes électroactifs paramagnétiques ont été préparés par l'équipe de Lahcen Ouahab et ses collaborateurs en 2001.¹⁷ Dans ces complexes, le fragment TTF a été associé la Terpyridine par un pont éthylène et les cations métalliques utilisés sont le cobalt Co(II), le cuivre Cu(II) et le manganèse Mn(II) (Figure 7).

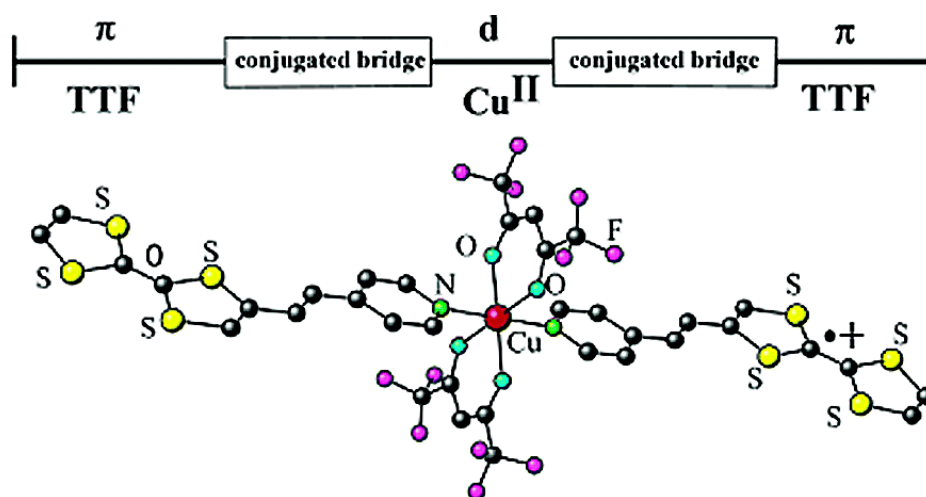


Figure 7 : Complexe TTF π -Pyridine de cuivre(II).

En 2006, la même équipe (référence 16 précédente) a préparé des complexes paramagnétiques homo et hétérométalliques à base de ligands pyridine-TTF et de cobalt(II) ou manganèse(II).¹⁶ Dans cette étude l'objectif a été d'élaborer des matériaux multifonctionnels combinant les propriétés magnétiques propres au centre métallique aux propriétés conductrices du TTF. Les premiers complexes paramagnétiques électroactifs, au sein desquels un couplage antiferromagnétique s'établit, ont ainsi été obtenus (Figure 8).

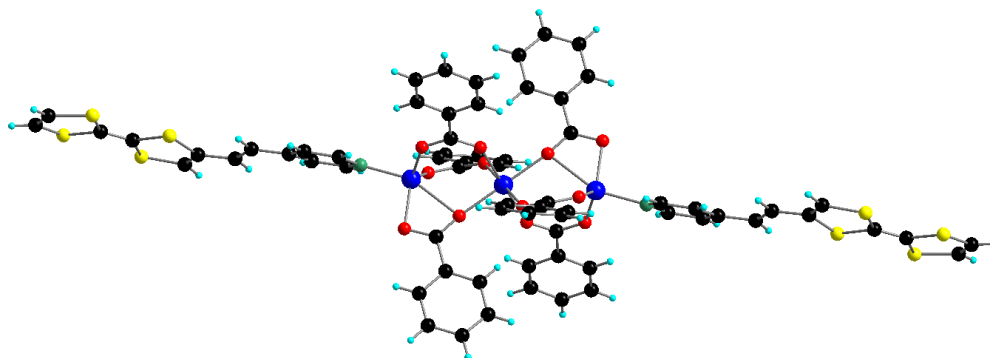


Figure 8 : Complexe TTF- π -pyridine de Co(II).

Toujours en 2006, cette même équipe a décrit la préparation d'un ligand associant le TTF à la bipyridine leur permettant d'obtenir le premier complexe de coordination de Fe(II) à base de ligand électroactif combinant conductivité électrique et propriétés de transition de spin (Figure 9).¹⁸

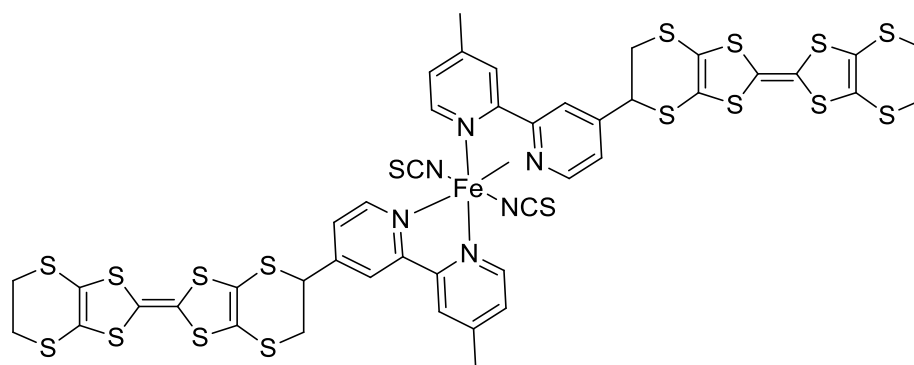


Figure 9 : Complexe BEDT-TTF-bipy Fe(II).

Dans la littérature, il est donc possible de trouver un grand nombre d'exemple de ligands mono- et bi-dentate à base de TTF en vue d'élaborer des complexes multifonctionnels mais il n'existe que très peu d'exemples de ligands terdentate comme la dipyrrolepyridine (dpp) ou encore la Terpyridine (Terpy) (Figure 10).

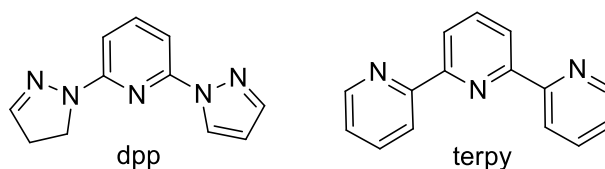


Figure 10 : Unités de chélation terdentate.

On peut citer le seul et unique exemple datant de 2010 associant le TTF à la dpp à travers un pont éthylénique, ce qui a permis d'obtenir des complexes de Fe(II) montrant une transition de spin stimulé par la température et un comportement red-ox réversible (Figure 11).¹⁹ L'étude des propriétés de conductivité électrique des cristaux du complexe dans lequel le TTF est oxydé a montré une synergie entre la conductivité et la transition de spin.

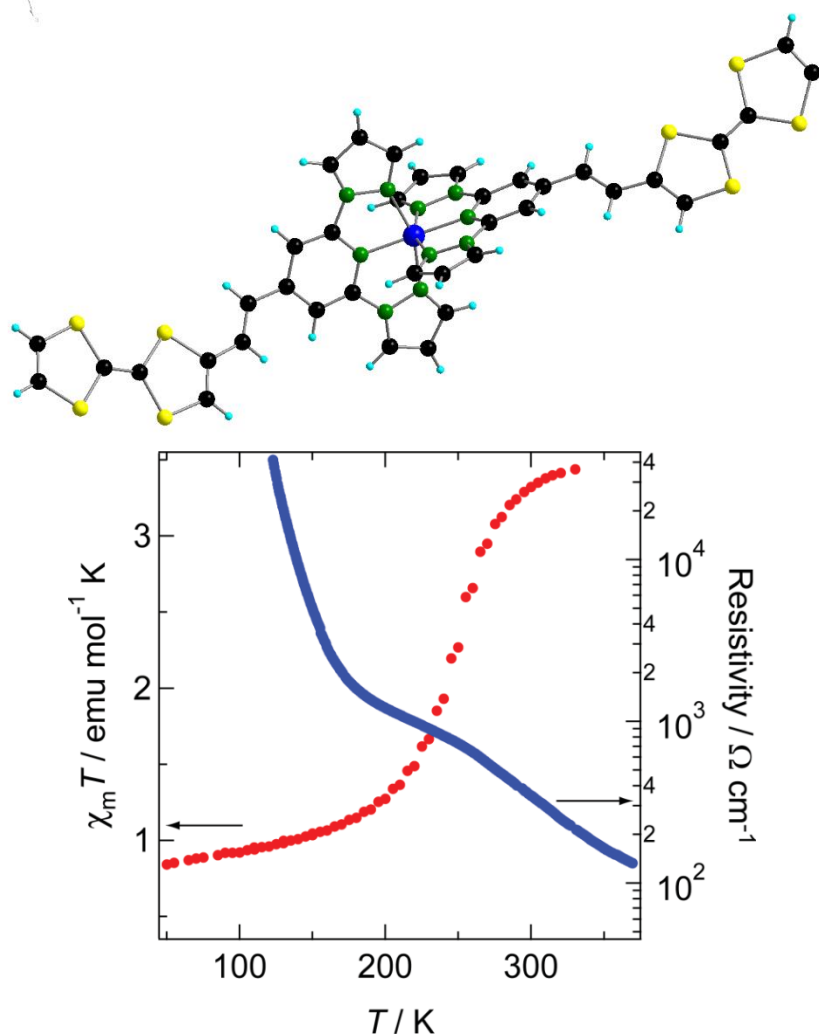


Figure 11 : Mesure de conductivité et de susceptibilité magnétique du complexe oxydé.

La 2,2':6,2''-Terpyridine et ses dérivés sont des ligands qui ont été très largement utilisés dans la chimie supramoléculaire et la chimie des matériaux.²⁰⁻²⁷ L'association du TTF à l'unité Terpyridine possède un fort intérêt en chimie de coordination de par la forte capacité de la Terpyridine à se coordonner à un grand nombre de métaux de transition et la forte habilité du TTF à donner des électrons. Cette association permet non seulement de moduler les propriétés électroniques des ligands et complexes métalliques mais également d'intégrer de nouvelles fonctionnalités. Les premiers ligands TTF-Terpy et leurs complexes de ont été décrits par El-Ghayoury, Sallé, Sahraoui et leurs collaborateurs (Optics express 2012). Dans ces composés où le TTF est associé à l'unité Terpy par un groupement amido, il a été montré la modulation des propriétés optiques nonlinéaires lors de la complexation des ligands. Le ligand TTF avec une connection covalente à l'unité Terpy a été ensuite synthétisé pour la première fois au sein du laboratoire Moltech-Anjou (Sallé, El-Ghayoury *et al.*) puis a été repris par le groupe de recherche du Dr. Jing-Lin Zuo afin de préparer divers complexes de Fe(II) possédant des propriétés magnétiques et de conductivité électrique intéressantes (Figure 12).^{28, 29}

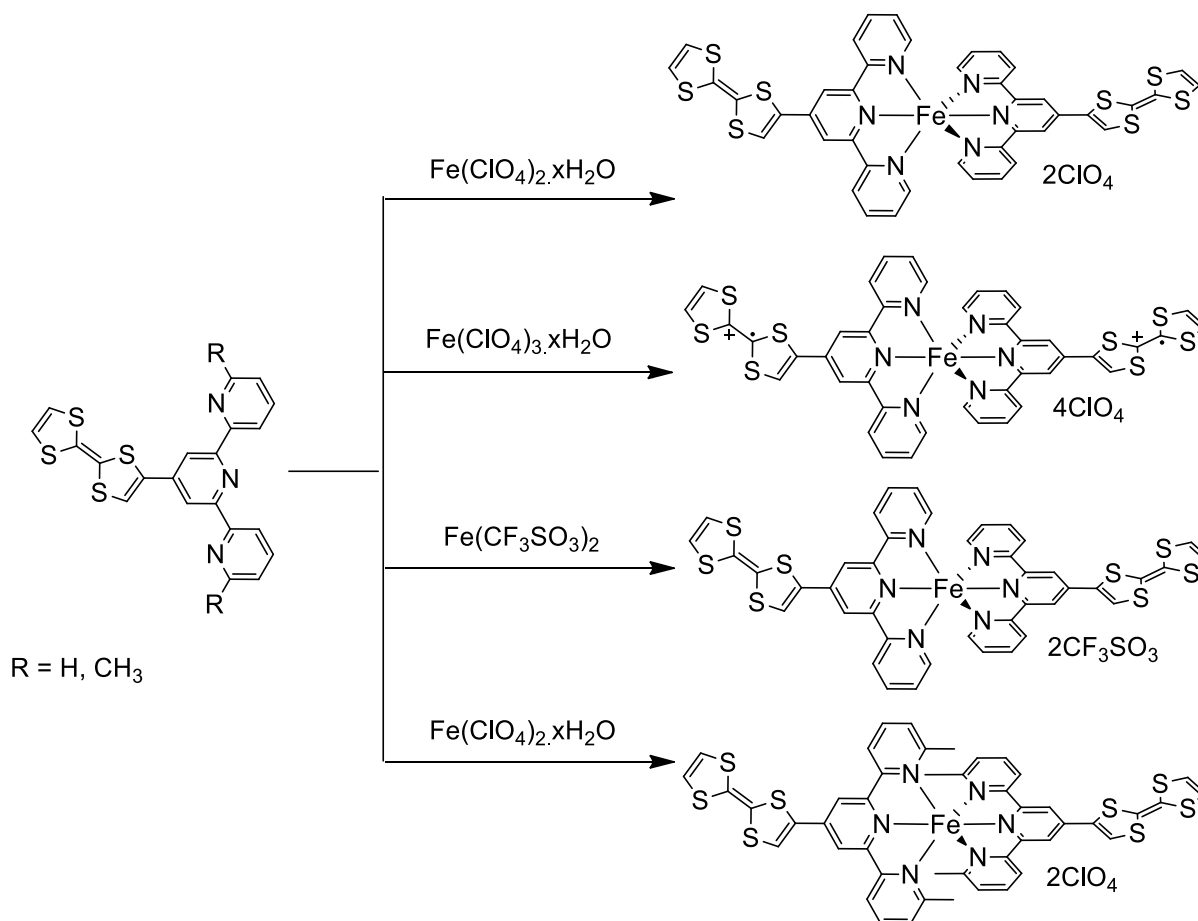


Figure 12 : Complexes de Fer(II) à base de ligands TTF-Terpy.

Dans la continuité du travail entrepris avec l'utilisation des ligands TTF-Terpy et la modulation de leurs propriétés optiques/électrochimiques par les cations métalliques, nous décrivons, dans un premier temps, la synthèse et l'étude de nouveaux ligands TTF-Terpy et de leurs complexes de coordination. Nous nous intéresserons ensuite à l'étude des propriétés optiques non linéaires de ses composés.

2. Synthèse de ligands terdentate à base de TTF

La stratégie adoptée afin d'obtenir les ligands à base de TTF est représentée par le schéma rétrosynthétique ci-dessous (Figure 13). Cette succession de réaction permettra la fonctionnalisation progressive du TTF commercial afin d'obtenir les différents ligands visés.

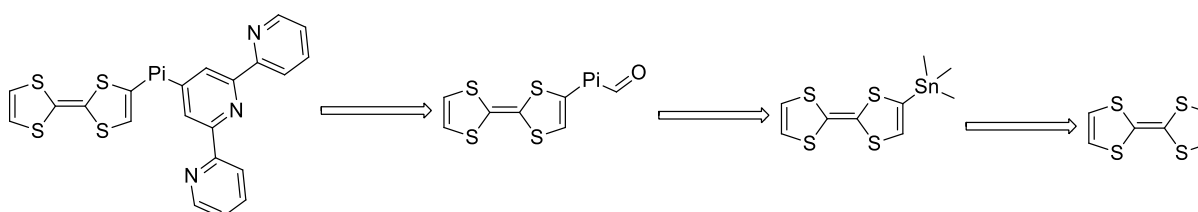


Figure 13 : Schéma rétrosynthétique de ligands TTF-Terpy.

Chapitre 2 : Dérivés Terpyridiniques de Tétrathiafulvalène

La Terpyridine a été découverte pour la première fois par Morgan et Burstall.³⁰ En chauffant dans un autoclave de la pyridine avec du chlorure de Fe(III) anhydre à 340 °C durant 36 h il a été obtenu la 2,6':6',2''-Terpyridine ainsi que d'autres produits tels que la bipyridine. Il a été ensuite observé qu'à la suite d'addition de chlorure de Fe(II) à une solution de 2,6':6',2''-Terpyridine une couleur violette apparaissait. Ceci était l'indication de la formation d'un complexe Terpyridinique de fer(II).

Les complexes de ruthénium(II) Terpyridine sont connus et étudiés depuis plusieurs années.³¹⁻³³ La principale caractéristique de ces complexes est la force de la liaison de coordination métal-ligand. Il est possible de former des complexes-bis Terpy avec de nombreux métaux de transition à bas degrés d'oxydation, formant ainsi une coordination pseudo-octaédrique avec le centre métallique. La forte rétrodonation métal-ligand d-n* et la présence d'un fort effet chélate permet d'expliquer la bonne stabilité de ce genre de complexes. Ces derniers sont communément de géométrie octaédrique distordue, en effet, les métaux de transition sont généralement hexacoordinés.

De nombreuses Terpyridines fonctionnalisées de différentes façons ont été synthétisées ces dernières années.^{34, 35} La réaction la plus connue et commune en termes d'assemblage de cycles pyridiniques est la condensation de Kröhnke qui se déroule en trois temps.³⁶ La synthèse débute par l'élaboration d'une chalcone par réaction de condensation de la 2-acétyl-pyridine avec un aldéhyde en milieu basique dans du méthanol (Figure 14). Le fait de travailler à 0 °C durant le début de cette étape évite les réactions secondaires qui peuvent avoir lieu avec les aldéhydes en milieu basique comme la réaction de Cannizzaro.³⁷

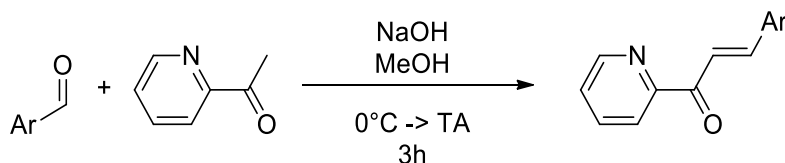


Figure 14 : Synthèse de la chalcone.

Dans un second temps un sel de pyridinium est synthétisé, ce sel est en fait une forme plus réactive de la 2-acétyl-pyridine (Figure 15). Le groupement pyridinium étant un groupement électro-attracteur, il augmente l'acidité du proton en α du carbonyle. Celui-ci peut alors être arraché dans des conditions moins dures. Ce groupement pyridinium est aussi un excellent groupe partant ce qui facilite l'aromatisation qui a lieu au cours de la réaction suivante. Pour terminer, la synthèse de ce sel est relativement simple et rapide. En effet, pour isoler ce produit il suffit de filtrer le milieu réactionnel à froid et de rincer le solide ainsi obtenu à l'aide d'éthanol froid.

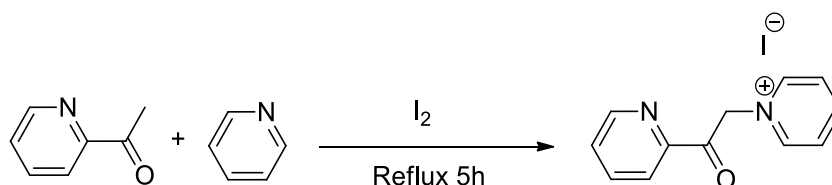


Figure 15 : Synthèse du sel de Kröhnke.

La dernière étape de cette méthode consiste en la réaction entre le sel de Kröhnke et une chalcone en présence d'une source d'ammoniac comme l'acétate d'ammonium à reflux dans de l'acide acétique (Figure 16).

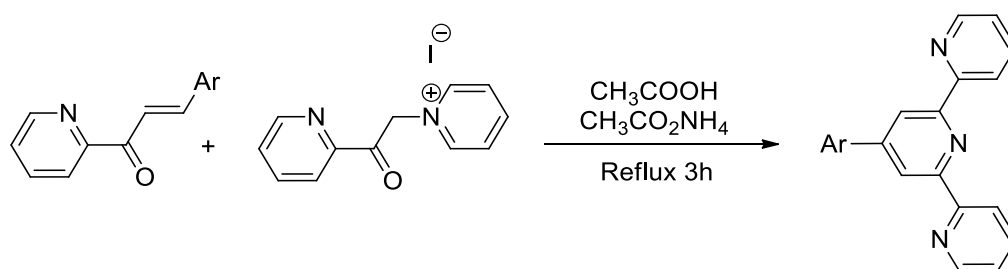


Figure 16 : Synthèse de la Terpyridine.

Il existe une version sans solvant développée par Cave et Raston.³⁸ La première étape consiste à broyer deux équivalents de 2-acétyl-pyridine en présence de 2,2 équivalents de NaOH et un équivalent de l'aldéhyde souhaité. Dans un premier temps la chalcone est obtenu par broyage sous forme d'une gomme. Le malaxage est poursuivi jusqu'à l'obtention d'une poudre qui correspond à la formation de la di-cétone. Cette poudre est alors introduite dans un ballon d'acide acétique et d'acétate d'ammonium puis porté à reflux afin de réaliser l'étape de cyclisation et aromatisation qui conduit à l'obtention de la Terpyridine (Figure 17).

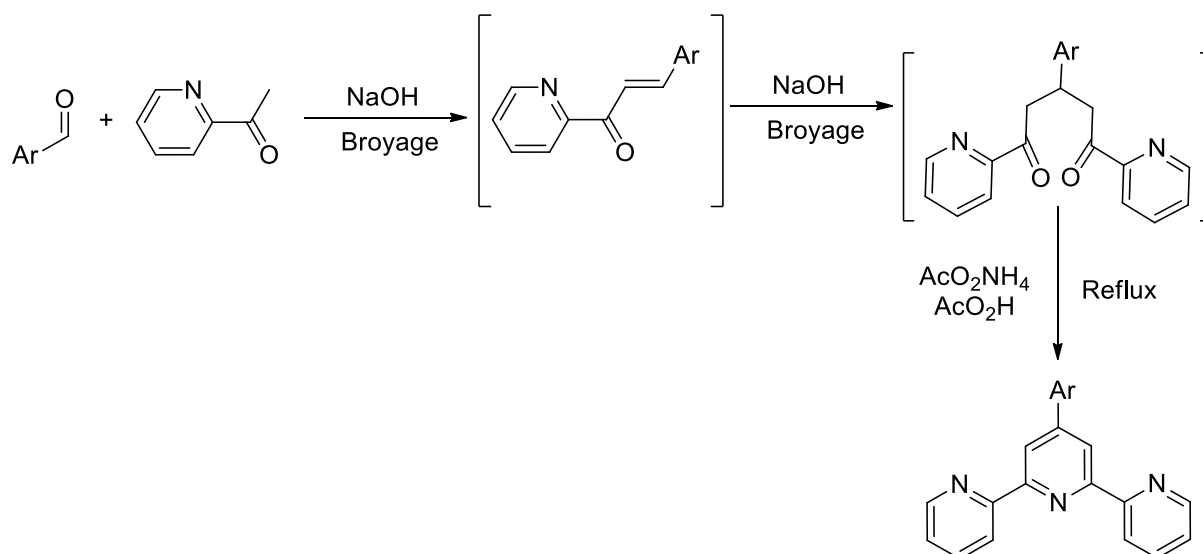


Figure 17 : Synthèse sans solvant de la Terpyridine.

Le couplage direct menant à des Terpyridines fonctionnalisées en position 4' ont été mené en suivant la méthodologie de Stille (Figure 18).³⁹ Ce couplage palladocatalysé nécessite une pyridine 2,6-dihalogénée et deux équivalents de la 2-(trialkylstannyl)pyridine. L'obtention de la Terpyridine fonctionnalisée se fait par catalyse au palladium(0) dans du toluène à reflux durant 24h. Cette méthode permet d'accéder à des Terpyridines fonctionnalisées sur différentes positions.^{40, 41} Il est également possible de réaliser ce type de réaction en utilisant comme pyridine centrale une unité 2,6-bis(trialkylstannyl)pyridine réagissant avec une 2-bromo-pyridine.⁴²

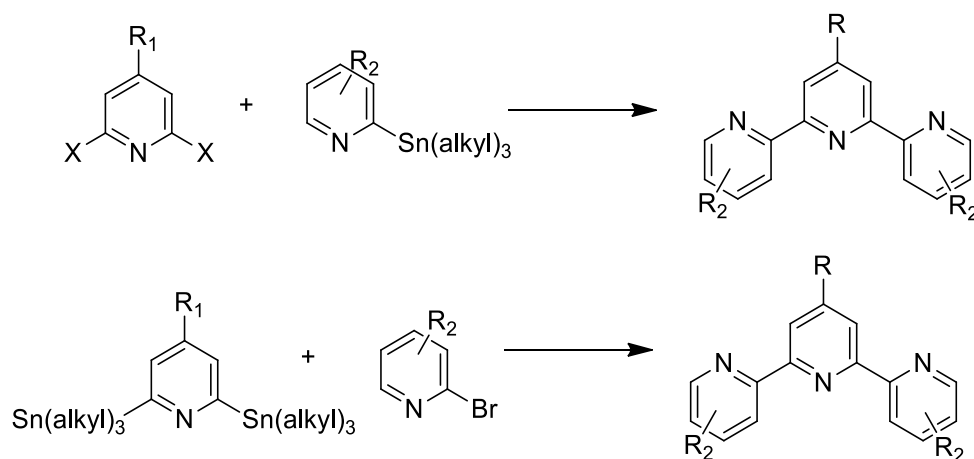


Figure 18 : Méthode d'obtention de Terpyridine par couplage direct.

Il est également possible d'accéder à des Terpyridines fonctionnalisées en position 4' en passant par des Terpyridines intermédiaires. Les principaux exemples sont l'utilisation de l'alcolate issu de la 4'-hydroxy-Terpyridine en tant que nucléophile et l'utilisation de 4'-halogéno-Terpyridine pour des réactions de substitution nucléophile aromatique permettant d'obtenir des Terpyridine fonctionnalisées possédant un pont éther (Figure 19). La 4'-carbaldehyde-Terpyridine peut également être un intermédiaire très intéressant qui peut être facilement obtenu par réaction de couplage de Stille. L'obtention de ligands Terpyridiniques 4'-fonctionnalisés peut donc se faire de manière relativement simple.

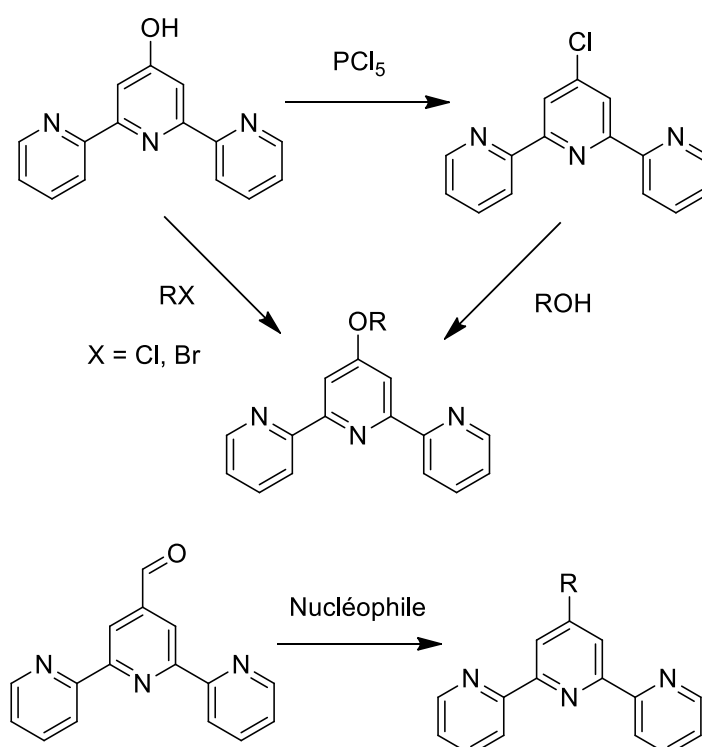


Figure 19 : Fonctionnalisation de la 4'-Terpyridine via des intermédiaires Terpyridiniques.

Les complexes métalliques Terpyridiniques sont connus et ont fait l'objet d'études approfondies après que la 2,6':6',2''-Terpyridine ait été isolée par Morgan et Burstall.³⁰ Plus récemment ces complexes ont été utilisés dans

des domaines tel que la chimie métallo-supramoléculaire où le métal joue le rôle d'organisateur ou est utilisé pour ces propriétés photo-physiques.^{43, 44} Les métaux de transition tels que le Fe(II), Ru(II) et le Zn(II) sont des candidats idéaux pour ces réalisations. Les complexes ainsi obtenus sont des complexes *bis*-Terpyridine pseudo-octaédrique avec des constantes de stabilité élevées.^{45, 46}

Usuellement les complexes *bis*-Terpyridine de Fe(II), Zn(II), Ni(II), Cu(II) sont obtenus par réaction entre le centre métallique et le ligand en respectant le ratio 1 : 2 (Figure 20). Ces complexes sont ensuite purifiés par échange de contre-ion suivi d'une recristallisation. Bien qu'il puisse y avoir formation de complexes hétéroleptiques (un ligand pour un métal), les complexes homoleptiques (deux ligands pour un métal) restent largement majoritaires.

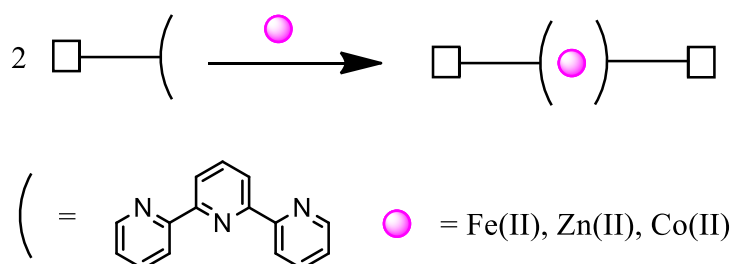


Figure 20 : Représentation schématique de préparation des complexes homoleptiques.

La préparation de complexes dissymétriques (hétéro-complexes) se fait selon une stratégie dirigée où les deux différents ligands sont introduits en deux étapes par l'intermédiaire d'un *mono*-complexe (Figure 21). Cette stratégie est utilisée principalement avec des métaux tels que le ruthénium.

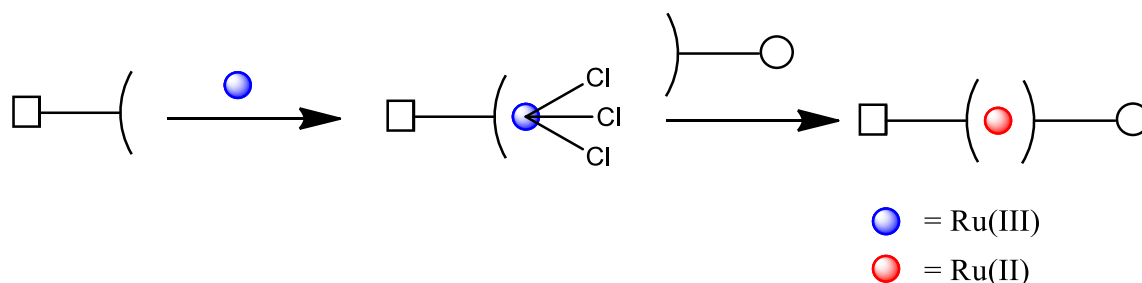


Figure 21 : Représentation schématique de préparation des complexes hétéroleptiques.

Lors de la première étape le chlorure de ruthénium(III) est ajouté à une solution éthanolique de ligand Terpyridinique, il en résulte la formation d'un mono-complexe qui, dans la plupart des cas, peut être facilement isolé par filtration car très peu soluble. Cet intermédiaire est ensuite mis en suspension dans une solution éthanolique du second ligand en présence d'une faible quantité de N-éthylmorpholine (réducteur) puis est porté à reflux.⁴⁷ Le solvant intervient également dans la réduction du Ru(III) en Ru(II) par oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde, il s'en suit la perte des chlorures et la coordination du second ligand.⁴⁸ Il est également possible de générer le mono-complexe en mélangeant dans du DMF ou encore de l'acétone le complexe de Ru(III) et du tétrafluoroborate d'argent en quantité équimolaire.⁴⁹ L'objectif étant ici de substituer les ions chlorure (précipitation AgCl) par des molécules de solvants qui sont faiblement remplacés autour du centre métallique. A

la différence du complexe [Ru(TerpyCl₃) Terpy] qui réagit sous la forme d'une suspension, le complexe de Ru(III) activé est ici soluble. L'espèce intermédiaire est séparée du précipité AgCl par simple filtration et est ensuite mise à réagir avec le second ligand Terpyridinique. Ces techniques permettent d'obtenir les complexes désirés avec des rendements compris entre 50 % et 90 %. Il est également possible d'obtenir les complexes dissymétriques en passant par un intermédiaire [RuTerpy(DMSO)₄Cl₂].⁵⁰

Il est à noter que la méthode d'obtention de complexes dissymétriques via RuCl₃ et N-éthylmorpholine est applicable en vue d'obtenir les complexes symétriques soit en deux étapes (introduction d'un ligand suivi d'un deuxième) soit en une étape où on mélange directement deux équivalents de ligand et un équivalent de cation métallique.

Afin de pouvoir synthétiser les dérivés Terpyridiniques à base de TTF il a été nécessaire de synthétiser les aldéhydes correspondants.

Le formyltétrathiafulvalène **1** a été préparé selon une méthode décrite dans la littérature qui consiste en la préparation du monolithio-TTF par une réaction entre le TTF et le lithium-diisopropylamine (LDA) à -78 °C.⁵¹ Ce sel de lithium réagit ensuite avec un agent de formylation à -78 °C, dans notre cas le N-méthyl-N-phénylformamide a été utilisé. Le composé **1** est alors obtenu avec un rendement de 90 % sous la forme d'une poudre rouge foncé (Figure 22).

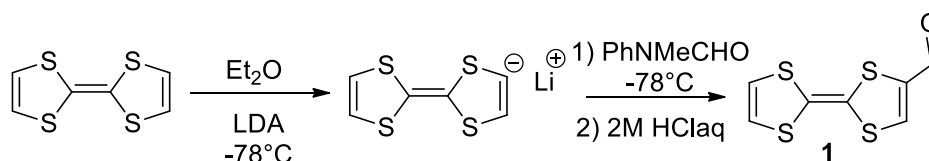
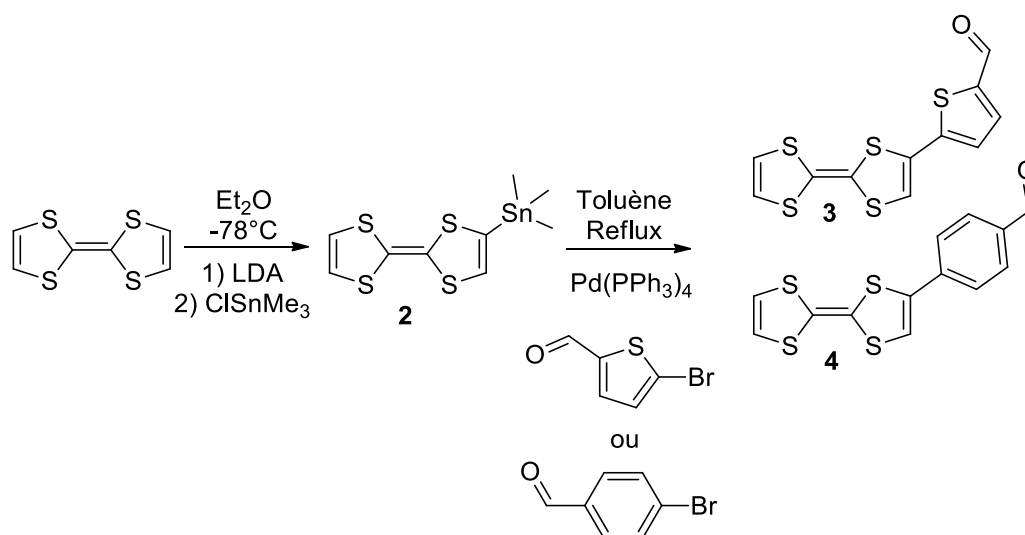


Figure 22 : Synthèse du Formyl-TTF **1**.

Pour introduire un système n-conjugué entre le TTF et l'aldéhyde, une autre stratégie de synthèse a été adoptée. Ainsi, les aldéhydes **3** et **4** ont été synthétisés par réaction de couplage palladocatalysée de Stille entre le triméthylstannyllTTF **2** et des aldéhydes aromatiques (Figure 23). La synthèse du composé **2** commence par l'obtention du sel de lithium TTF par action du LDA sur le TTF à -78 °C comme expliqué pour l'aldéhyde **1**. Ce dérivé lithié réagit ensuite avec le chlorure de triméthylétain à -78 °C, le produit désiré est obtenu avec un taux de conversion de 80%. Le composé **2** est alors employé dans une réaction de couplage de Stille avec les aldéhydes aromatiques qui nous intéressent en présence d'une quantité catalytique de tétrakistriphénylphosphine palladium(0). Les aldéhydes **3** et **4** sont obtenus avec des rendements de 72 % et 78 %, respectivement.


 Figure 23 : Synthèse des dérivés aldehyde **3** et **4**.

Les ligands **L1**, **L2** et **L3** sont préparés via une méthode « one pot » décrite dans la littérature à partir des dérivés formylés, de 2-acétylpyridine et d'ammoniaque en présence de $t\text{BuONa}$ (Figure 24).²⁹ Les ligands **L1**, **L2** et **L3** sont obtenus avec des rendements de 28 %, 20 % et 21 %. Cette méthode nous permet l'obtention des ligands Terpyridiniques avec des rendements satisfaisants puisqu'il s'agit de rendements correspondant à trois étapes successives.

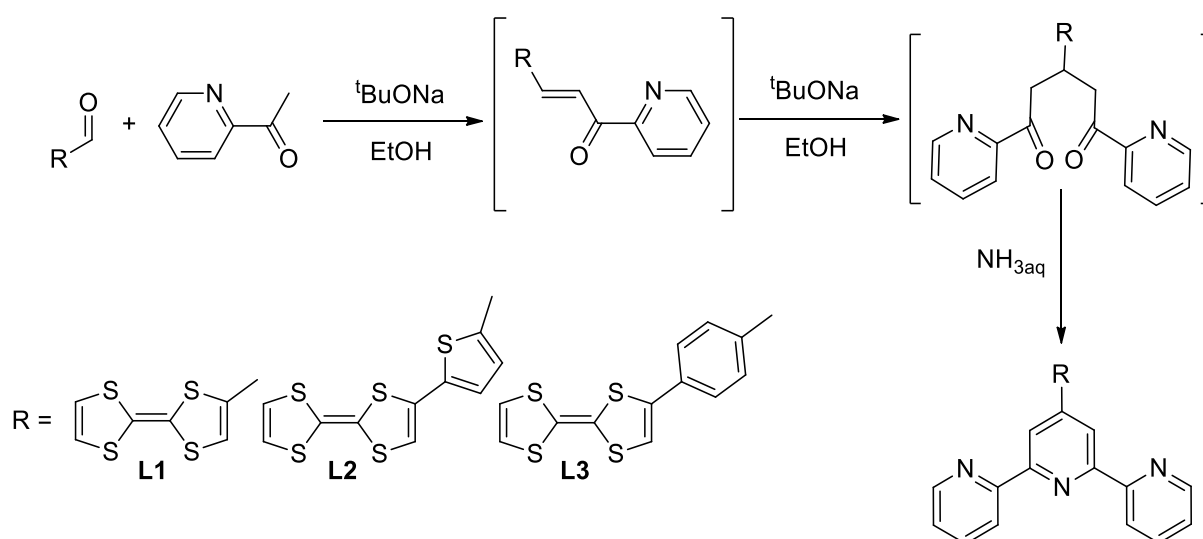


Figure 24 : Synthèse des ligands Terpyridiniques à base de TTF.

3. Propriétés optiques des ligands **L1**, **L2** et **L3**

Les propriétés optiques des trois différents ligands (**L1**, **L2** et **L3**) ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-Visible dans du DCM à des concentrations de $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. Les spectres d'absorption (Figure 25) montrent, dans la région allant de 250 nm à 380 nm, des bandes d'absorption intenses typiques des transitions $n-n^*$ et $n-n^*$ du fragment TTF, des aromatiques thiophène et phényle mais aussi du fragment Terpyridine. De plus,

on observe une bande d'absorption de plus faible intensité dans le visible. Cette bande est caractéristique du transfert de charge intramoléculaire (ICT) du fragment donneur d'électrons TTF vers l'unité Terpyridine qui joue le rôle d'accepteur d'électrons.⁵² Les longueurs d'onde de ces bandes d'absorption sont $\lambda = 450$ nm pour **L1**, $\lambda = 426$ nm pour **L2** et $\lambda = 420$ nm pour **L3**. On peut constater que cette bande d'absorption à transfert de charge subit un déplacement bathochrome progressif de **L3** à **L1**. Ceci indique que la délocalisation des charges du donneur TTF vers l'accepteur Terpyridine se fait plus facilement dans le ligand avec une liaison covalente directe (**L1**) ensuite dans le ligand possédant un espaceur thiényl (**L2**) et pour terminer dans le ligand possédant le lien phényle (**L3**).

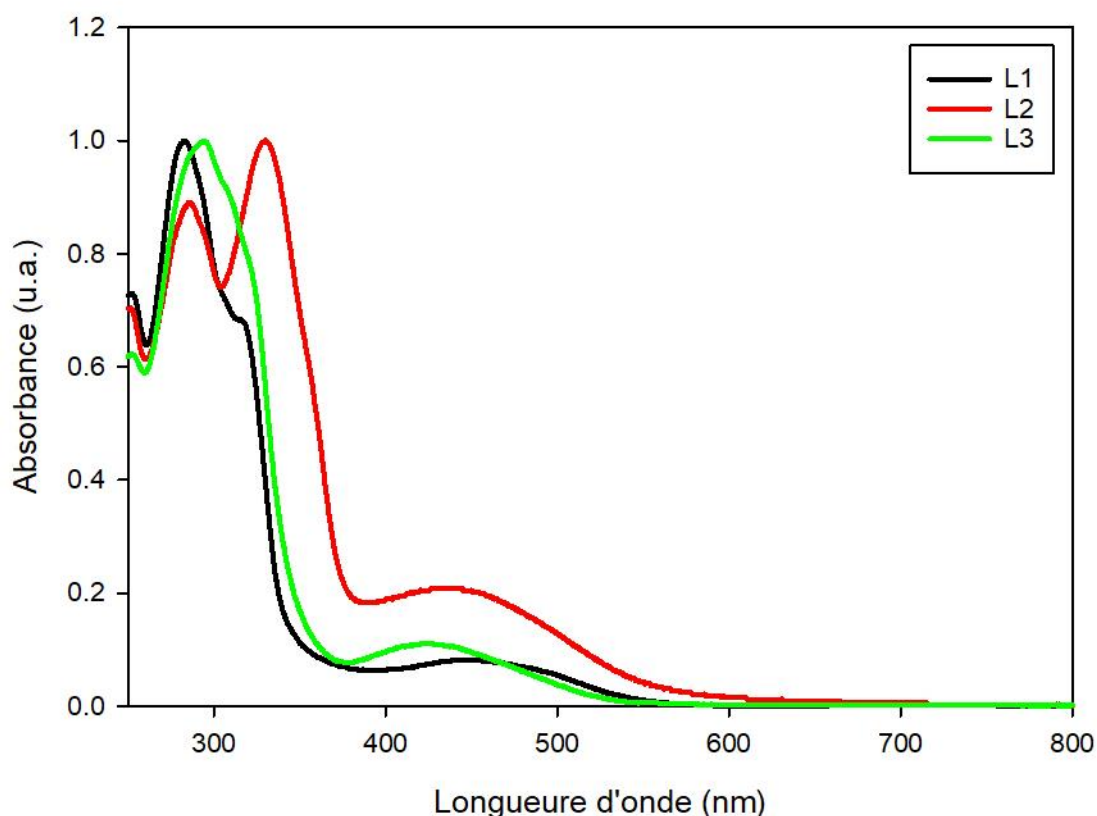


Figure 25 : Spectres d'absorption UV-Vis des ligands **L1**- **L3** dans le DCM à $C = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les valeurs des longueurs d'onde des bandes d'absorption caractéristiques ainsi que leurs coefficients d'extinctions molaires sont référencées dans le tableau ci-dessous (Tableau 1).

| Ligand | λ (nm) | ϵ ($\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) |
|-----------|--------------------|---|
| L1 | 283, 316, 450(ICT) | 35760, 28800, 3040 |
| L2 | 286, 330, 426(ICT) | 11280, 11760, 2400 |
| L3 | 284, 420(ICT) | 33840, 4000 |

Tableau 1 : Données absorption UV-Vis caractéristiques des ligands.

4. Propriétés électrochimiques des ligands L1, L2 et L3

Les comportements électrochimiques ont également été étudiés par voltampérométrie cyclique, ces mesures ont été faites en solution dans un mélange DCM/ ACN (1/1, v/v) à des concentrations $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure 26). Les voltammogrammes cycliques présentent deux vagues d'oxydations réversibles à un électron caractéristiques de l'oxydation en radical cation puis en di-cation du groupement TTF pour chacun des ligands. Pour **L1** les potentiels relevés sont $E_{1ox} = 0.03$ et $E_{2ox} = 0.46$ V (par rapport au couple Fc^+/Fc). En ce qui concerne le ligand **L2**, les valeurs mesurées sont $E_{1ox} = 0.00$ et $E_{2ox} = 0.43$ V (par rapport au couple Fc^+/Fc). Et pour **L3** les potentiels sont de $E_{1ox} = 0.01$ et $E_{2ox} = 0.43$ V (par rapport au couple Fc^+/Fc). Tous ces potentiels sont supérieurs à ceux du TTF non fonctionnalisé ($E_{1ox} = -0.03$ V et $E_{2ox} = 0.26$ V) ce qui est dû à la présence du groupement électroattracteur Terpyridine.²⁸ Les potentiels observés demeurent néanmoins faibles, traduisant le bon pouvoir n-donneur de ces trois ligands **L1-L3**. En comparant les trois ligands entre eux, on constate que la nature de l'espaceur entre l'unité électro-active et l'unité de chélation n'a que très peu d'influence sur les valeurs de potentiels pour **L2** et **L3**. En revanche, on peut constater que les valeurs du potentiel d'oxydation de première vague et deuxième vague pour **L1** sont d'environ 30 mV supérieurs à ceux pour **L2** et **L3**.

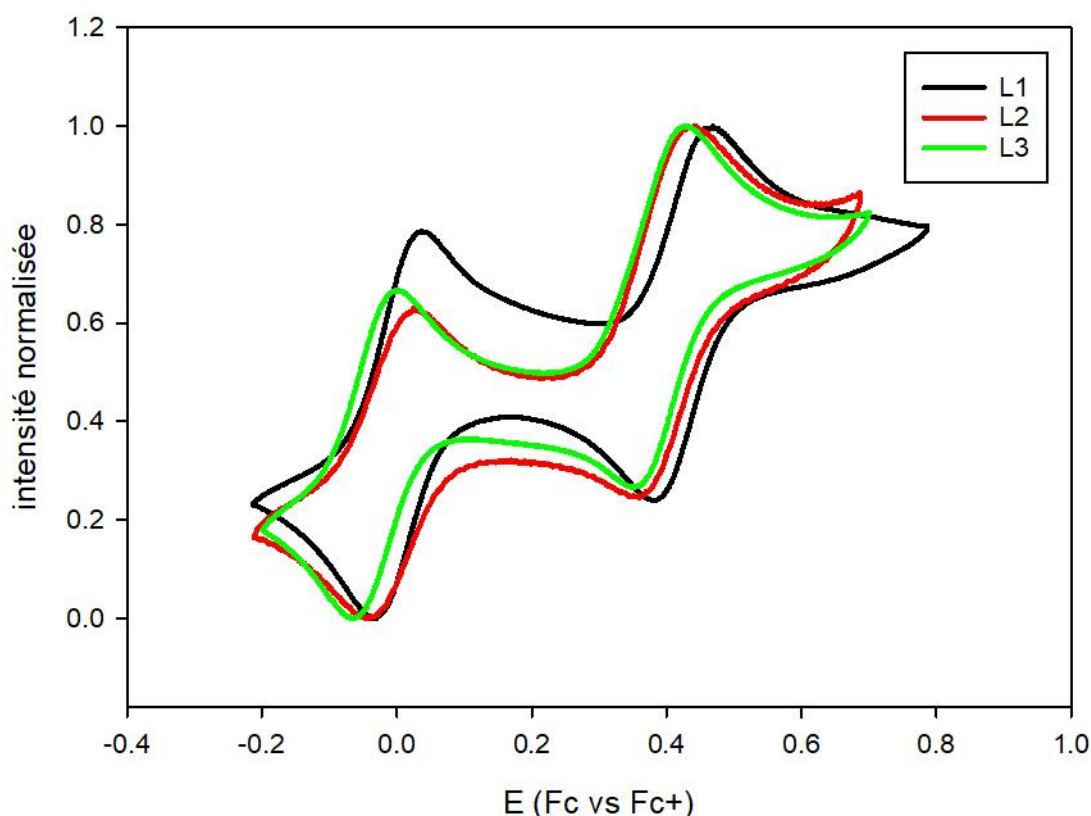


Figure 26 : Voltammogramme cyclique de **L1**, **L2** et **L3** (1Mm), DCM/ACN, Bu_4NPF_6 (0,1M) / Fc Pt, $v = 100 \text{ Mv.s}^{-1}$.

Le déplacement anodique du potentiel de la première d'oxydation est en accord avec le déplacement bathochrome de la bande de transfert de charge dans l'absorption UV-Visible. Ces études indiquent clairement une meilleure délocalisation électronique pour le ligand **L1**, suivi du ligand **L2** et enfin **L3**.

Les valeurs des potentiels d'oxydation sont référencées dans le tableau 2 ci-dessous.

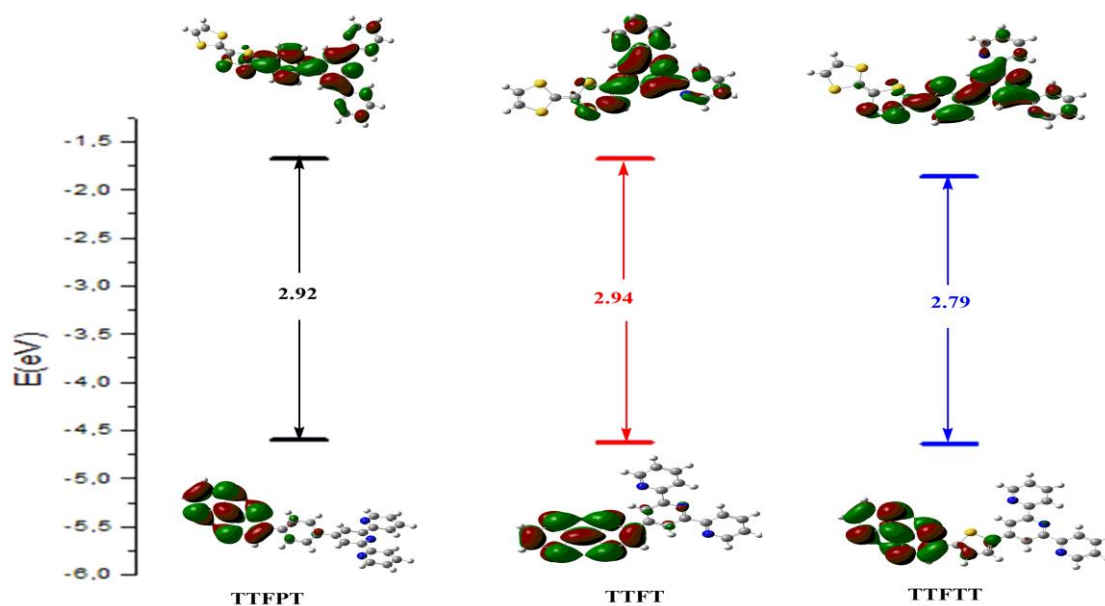
| Ligand | E^{o1} (V) | E^{o2} (V) |
|------------|--------------|--------------|
| TTF | -0.03 | -0.26 |
| L1 | 0.03 | 0.46 |
| L2 | 0.01 | 0.43 |
| L3 | 0.00 | 0.43 |

Tableau 2 : Valeurs des potentiels red/ox de **L1**, **L2** et **L3**.

5. Calculs théoriques des ligands L1, L2 et L3

Les études optiques et électrochimiques ont été complétées par des calculs théoriques sur les orbitales frontières de **L1-L3** (calculs réalisés dans le cadre d'une collaboration avec les Dr. Assia Midoune et Dr. Abdelatif Messaoudi de l'université de Batna en Algérie). Ces calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian16 sur la base de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP (fonctionnelle d'échange non local à trois paramètres de Becke avec la fonction de corrélation Lee-Yang-Parr) et l'ensemble de base de Pople 6-31G (d, p).⁵³⁻⁵⁶

Les orbitales moléculaires frontières résultantes pour les ligands **L1-L3** sont représentées dans la Figure 27. Dans chacun des trois cas, la densité électronique de l'orbitale HOMO est essentiellement localisée sur le fragment TTF avec des valeurs, $E_{HOMO} = -4,62$, $E_{HOMO} = -4,64$ et $E_{HOMO} = -4,60$ eV pour **L1** et **L2** et **L3**, respectivement. Ces valeurs (comparées à celle du TTF non fonctionnalisé $E_{HOMO} = -4,62$ eV (ref 27)) indiquent que l'excellent pouvoir π -donneur du fragment TTF est maintenu au sein des trois ligands **L1-L3**. L'orbitale LUMO de **L1** (avec un lien covalent entre le TTF et la Terpy) est quant à elle localisée pour une petite partie sur une moitié du TTF et sur l'unité Terpyridine. Concernant le ligand **L2** (avec un espaceur thiophène) on peut voir que la LUMO se localise majoritairement sur l'espaceur thiophène et la Terpy. Pour terminer la LUMO de **L3** (avec un espaceur phényle) est fortement localisée sur l'espaceur phényle et faiblement localisé sur la Terpy et le TTF. Pour les trois ligands, les transitions de basse énergie sont identifiées comme des transferts mono-électroniques de l'orbitale HOMO vers la LUMO avec des poids évalués à 94, 95 et 93 % respectivement pour **L1**, **L2** et **L3**. Ces résultats viennent corroborer les observations en absorption UV-Visible. On peut noter que l'écart HOMO-LUMO de ces ligands est relativement faible et similaire ce qui indique une polarisabilité élevée.


 Figure 27 : Orbitales frontières HOMO et LUMO des ligands **L1-L3**

Les données théoriques caractéristiques des ligands sont visibles dans le tableau 3 ci-dessous.

| Ligand | Transitions | λ_{calc} [nm] | λ_{Exp} [nm] | Energy (eV) | f | Involved levels |
|---------------|-------------|-----------------------|----------------------|-------------|--------|--|
| TTFT (L1) | S0→S1 | 484.6 | 450 | 2.5586 | 0.1614 | HOMO→LUMO (94%) |
| | S0→S6 | 338 | 316 | 3.6676 | 0.6789 | HOMO-1→LUMO (91%) |
| | S0→S24 | 268.9 | 283 | 4.6116 | 0.3509 | HOMO-7→LUMO (29%) HOMO→LUMO+9 (34%) |
| TTFTT (L2) | S0→S1 | 485.7 | 501 | 2.5527 | 0.0776 | HOMO→LUMO (95%) |
| | S0→S7 | 319 | | 3.8873 | 0.1572 | HOMO-1→LUMO (74%) |
| | S0→S10 | 298.8 | 308 | 4.1489 | 0.2825 | HOMO-2→LUMO (66%) HOMO-1→LUMO (21%) |
| | S0→S15 | 280.03 | 285 | 4.4275 | 0.2674 | HOMO-1→LUMO+1(83%) |
| | S0→S22 | 259.5 | | 4.7771 | 0.2228 | HOMO-5→LUMO+1(63%) |
| TTFPT (L3) | S0→S1 | 472.7 | 406 | 2.6228 | 0.1497 | HOMO→LUMO (93%) |
| | S0→S6 | 326.2 | | 3.8007 | 0.5081 | HOMO-1→LUMO (76%) |
| | S0→S17 | 282.2 | 284 | 4.3940 | 0.3618 | HOMO-2→LUMO+1 (79%) |

Tableau 3 : Énergies d'excitation calculées, longueurs d'onde d'absorption (λ_{calc}), forces d'oscillateur (f) et affectations de transition principales pour **L1-L3** dans ACN calculées au niveau TD-DFT / 6-31G (d, p).

6. Complexation des ligands L1, L2 et L3

Il existe une grande variété de métaux de transition mais nous avons choisi dans un premier temps d'élaborer des complexes de Zn(II), choix motivé par de nombreuses raisons.⁵⁷ La première étant une chimie de coordination très largement étudiée. La seconde étant une habilité bien connue à former une grande variété de complexes avec des ligands donneurs fait d'azote, d'oxygène, de soufre ou encore d'halogène.⁵⁸⁻⁶⁶ La troisième raison étant l'accès à différents nombres de coordination allant de deux à huit menant à différentes géométries avec une domination des architectures tétraédriques et octaédriques.^{67, 68} La quatrième étant l'importance considérable qu'a pris le Zn(II) dans la génération et l'autoassemblage d'une large gamme de structure 1,2 et 3D.⁶⁹ La cinquième raison étant le rôle biologique essentiel que joue le Zn(II) puisqu'il est un constituant clé de près de 200 métalloprotéines.⁷⁰⁻⁷² La dernière raison étant la non-activité du Zn(II) dans le domaine de l'oxydoréduction.⁷³

Dans un second temps nous avons décidé d'utiliser le Fe(II) qui permet la préparation de complexes hexacoordinés de géométrie octaédrique mais il est possible de trouver quelques exemples tétra-, penta- et même octa-coordiné. Le Fe(II) possède une configuration électronique d^6 et son état fondamental 5D_2 est divisé en champ cristallin octaédrique $^5T_{2g}$ et 5E_g . Ce qui permet d'accéder à des complexes haut-spin (moment magnétique d'environ $4.89 \mu_B$) ou bas-spin (moment magnétique nul) en fonction de la nature du ligand utilisé. Avec des ligands à champ fort comme les aromatiques N-donneurs on obtient généralement des complexes bas-spin. Pour ces complexes, le spectre d'absorption montre souvent une bande intense caractéristique d'une bande à transfert de charge MLCT. Souvent les complexes hexa-coordiné montrent une forte dépendance du moment magnétique à la température, c'est ce qui est appelé le phénomène de conversion de spin (Spin Cross Over, SCO).⁷⁴

Dans un troisième temps nous nous sommes tournés vers le Ru(II) qui est un métal d^6 connu pour former des complexes de coordination très stables avec des ligands polypyridiniques qui possèdent des orbitales σ donneuses localisées sur les azotes et des orbitales n donneuses et n^* acentriques qui sont délocalisées sur les cycles aromatiques.^{75, 76} Le complexe de coordination de Ru(II) polypyridine le plus célèbre et le plus étudié est le $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. En effet ce genre de complexe est utilisé pour de nombreuses applications comme l'élaboration de fils moléculaires, capteurs, conversion d'énergie solaire (Figure 28).⁷⁷⁻⁸¹ Il est également très utilisé pour développer des composés ONL actifs en suivant la stratégie octupolaire.^{82, 83}

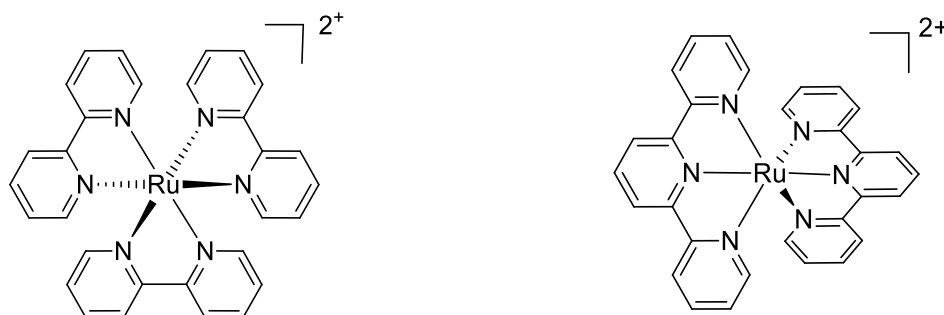


Figure 28 : Structures des complexes Ruthénium (II) tris-bipy (à gauche) et bis-Terpy (à droite).

6.1. Complexes de zinc(II)

Dans cette partie nous décrivons la synthèse de complexes homoleptiques et hétéroleptiques de Zn(II) à base de TTF-Terpy. Pour rappel, un complexe homoleptique est un complexe possédant des ligands identiques contrairement au complexe hétéroleptique qui est donc un complexe possédant différents ligands (Figure 29).

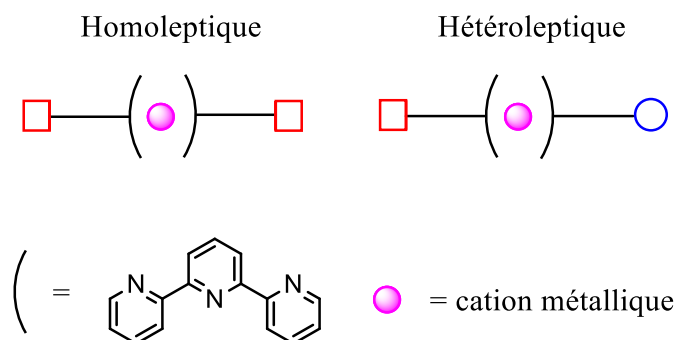


Figure 29 : Représentation schématique de complexes homoleptiques et hétéroleptiques.

Les complexes hétéroleptiques sont obtenus par réaction des ligands **L1**, **L2** et **L3** avec un sel de $Zn(O_2CCF_3)_2$ en respectant un rapport molaire 1/1 (Figure 30). Le ligand est dissous dans du dichlorométhane et à cette solution est ajoutée une solution éthanolique de $Zn(O_2CCF_3)_2$. Les différents complexes **C1**, **C2** et **C3** sont isolés avec des rendements de 73 %, 62 % et 84 % sous forme de poudre rouge foncé.

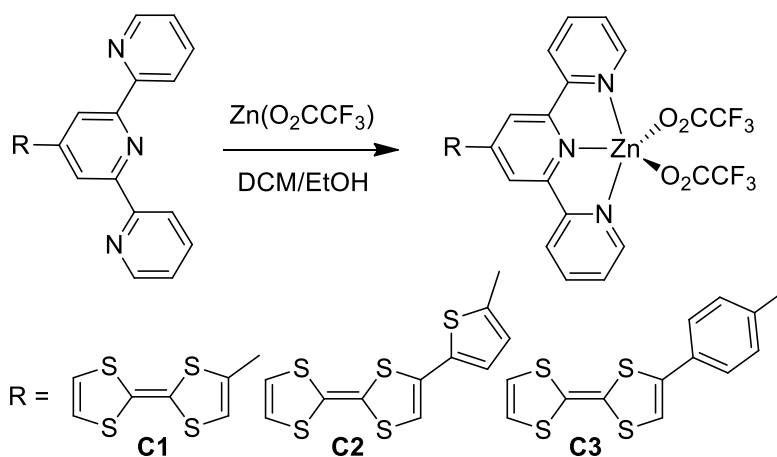


Figure 30 : Synthèse des complexes hétéroleptiques de Zn(II).

Les complexes homoleptiques sont quant à eux obtenus à partir du même sel de Zn(II) ($Zn(O_2CCF_3)_2$) mais cette fois en respectant le rapport molaire 2/1 (ligand/Zn(II)) (Figure 31). Le ligand est dissous dans du dichlorométhane et une solution éthanolique de $Zn(O_2CCF_3)_2$ est ajoutée. Le mélange est ensuite traité par un excès du sel d'hexafluorophosphate d'ammonium (NH_4PF_6) permettant l'obtention des différents complexes métalliques avec l'hexafluorophosphate comme contre ion. Les complexes **C4-C6** visés sont alors obtenus avec des rendements de 60 %, 31 % et 71 %.

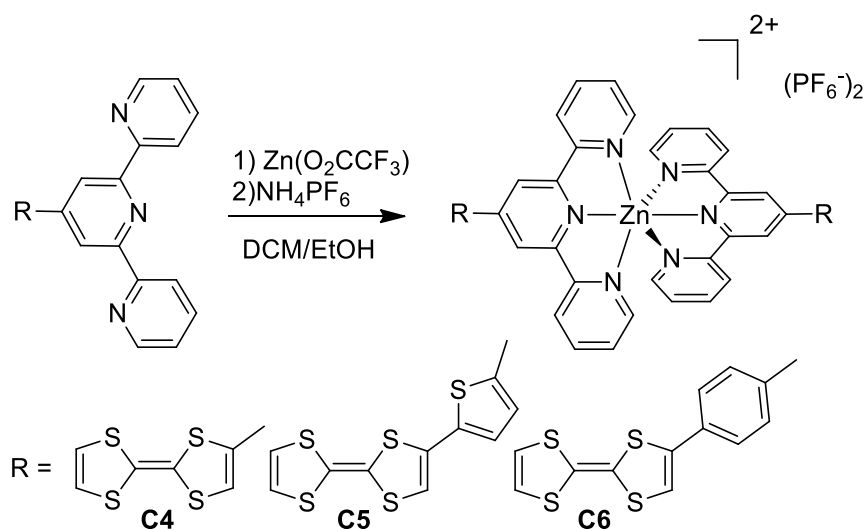


Figure 31 : Synthèse des complexes hétéroleptiques de Zn(II).

6.2. Complexes de fer(II)

Les complexes de Fe(II) sont obtenus à partir de la réaction entre les ligands **L1-L3** et le chlorure de fer(II) [FeCl₂], la méthode est similaire à l'élaboration des complexes de Zn(II) présentés précédemment. Le ligand est dissous dans du dichlorométhane et au milieu réactionnel est ajouté une solution méthanolique de chlorure de fer(II) en respectant le rapport molaire ligand/cation métallique 2/1 (Figure 32). Dans chacun des cas la solution devient violet-bleue, couleur caractéristique des complexes Terpyridiniques² bas spin de Fe(II). La solution obtenue est traitée par un excès de NH₄PF₆ permettant d'isoler les complexes, possédant les ions hexafluorophosphates comme contre ion, sous forme de poudre violette foncée avec des rendements de 62 % (**C7**), 65 % (**C8**) et 60 % (**C9**).

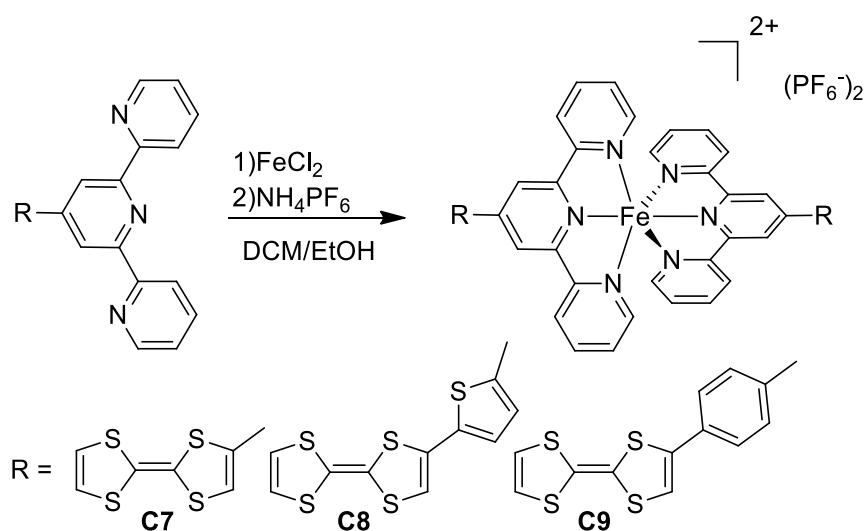


Figure 32 : Synthèse des complexes homoleptiques de Fe(II).

Le complexe **C8** sous une forme mono cristalline a pu être obtenu par évaporation lente d'acétonitrile et a ainsi pu être étudié par diffraction des rayons X. Le complexe **C8** cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace $P2_1/c$), et la maille contient quatre unités complexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{L2})_2]^{2+}$ et huit anions PF_6^- (Figure 33). Dans chacun des complexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{L2})_2]^{2+}$, le cation métallique central Fe(II) est coordonné à six atomes d'azote provenant des unités tridentates Terpyridine, qui sont reliée à la partie TTF par l'intermédiaire d'un cycle thiophène. Un octaèdre de coordination FeN_6 déformé est ainsi formé. Les longueurs de liaison Fe-N sont comprises entre 1,8749(66)-1,9803(90) Å et sont caractéristiques d'un complexe de Fe(II) à bas-spin. Les deux unités TTF du ligand **L2** contenant les atomes S1-S4 et S7-S10 forment respectivement un angle dièdre de $22,129(160)^\circ$ et de $11,994(135)^\circ$ avec le plan formé par l'unité Terpyridine. Le ligand n'est donc pas planaire. Il est à noter que l'angle entre les plans formés par les Terpyridines est de $87,322(167)^\circ$.

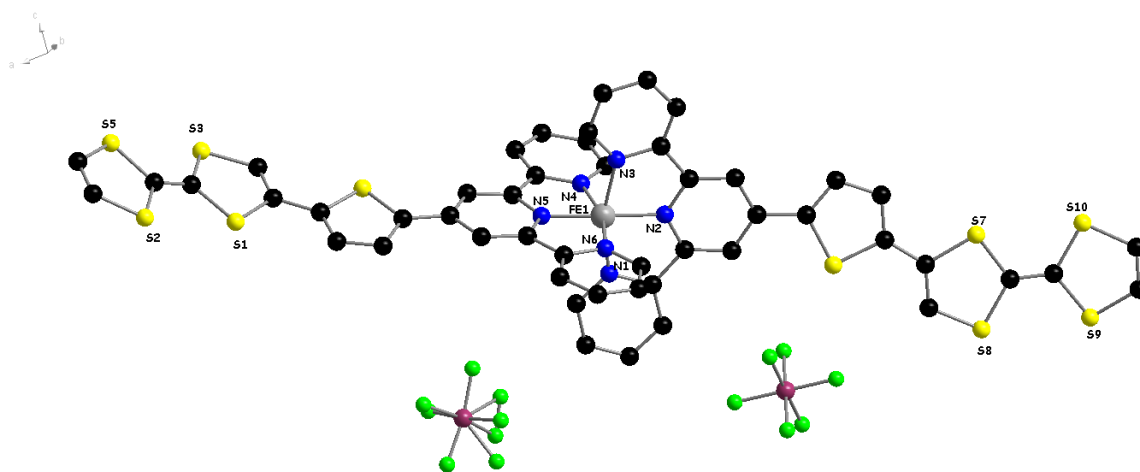


Figure 33 : Structure obtenu par diffraction des Rayons X du complexe **C8**.

6.3. Complexes de ruthénium(II)

La synthèse des complexes de Ru(II) s'est avérée beaucoup plus compliquée que celle vu précédemment pour le Zn(II) et le Fe(II). Dans un premier temps la synthèse du complexe hétéroleptique a été tentée en faisant réagir le précurseur $[\text{RuTerpyCl}_3]$ avec le ligand **L1** dans de l'éthanol à reflux en présence de la N-éthylmorpholine (méthode standard comme décrite précédemment dans la thèse) (Figure 34).

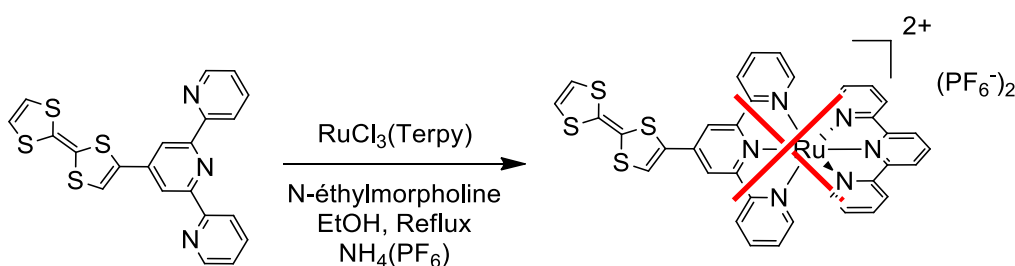


Figure 34 : Essai de synthèse de complexe hétéroleptique à base de TTF.

Malheureusement, cette voie de synthèse n'a donné aucun résultat quel que soit la nature du ligand à base de TTF utilisé. Afin d'essayer de comprendre pourquoi cette synthèse ne fonctionnait pas nous avons vérifié le potentiel red-ox du complexe [RuTerpyCl₃]. Il faut se rappeler que l'unité TTF est sensible à l'oxydation ($E_{ox} = 0,45 \text{ V vs AgCl}$ dans ACN). De plus, il existe dans la littérature un exemple de complexe radical cation de Fe(II) préparé, par un groupe de chercheurs Chinois en faisant réagir un ligand à base de TTF et un sel de Fe(ClO₄)₃ ($E_{ox} = -0,8 \text{ V vs AgCl}$ dans ACN) (Figure 35).^{29, 84} Le potentiel d'oxydation du couple Ru(II)/Ru(III) (pour le complexe [RuTerpyCl₃]) est $E_{ox} = -0,38 \text{ V vs AgCl}$ dans ACN.⁸⁵

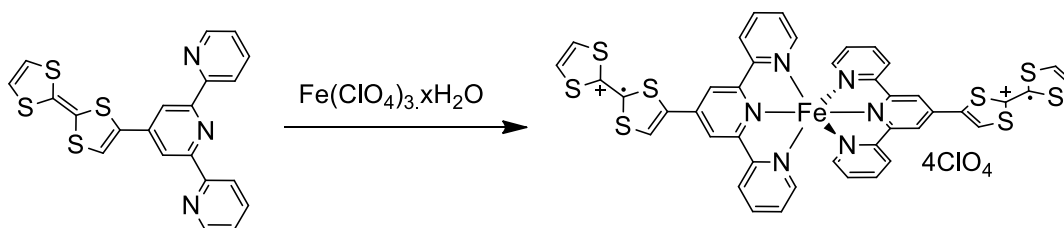


Figure 35 : Synthèse d'un complexe radical cation à base de TTF.

En s'appuyant sur la règle du gamma on peut dire que la réaction est spontanée donc l'oxydation du TTF par [RuTerpyCl₃] est possible et c'est pourquoi l'obtention des complexes désirés via cette méthode n'est pas adaptée (Figure 36).

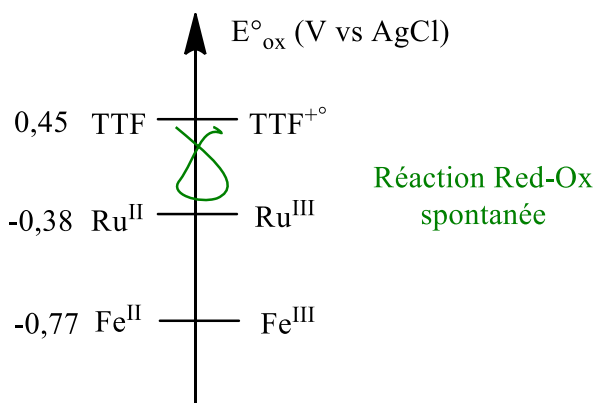


Figure 36 : Potentiels Red-Ox.

Pour résoudre ce problème, nous avons opté pour une synthèse en deux temps. Le précurseur [RuTerpyCl₃] est dissous dans le DMF en présence de tétrafluoroborate d'argent (AgBF₄) en quantité stœchiométrique puis porté à reflux. Le précipité AgCl obtenu est séparé de la solution par filtration sous argon puis le ligand **L1** est ajouté à la solution qui est de nouveau portée à reflux pour la nuit (Figure 37). Finalement, cette voie de synthèse ne nous a pas permis d'obtenir les complexes voulus.

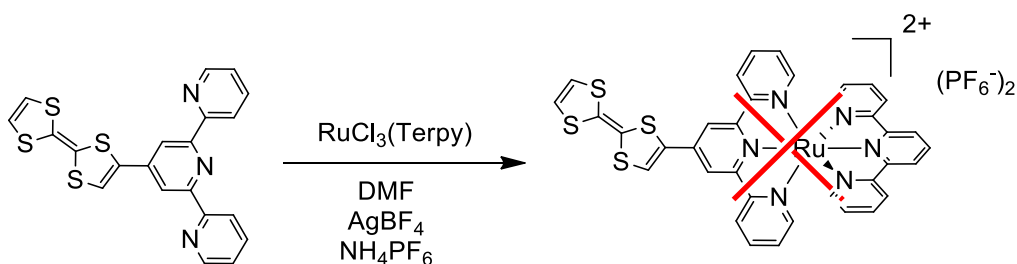


Figure 37 : Essai de synthèse en deux temps du complexe hétéroleptique de Ru(II) à base de TTF.

Dans le même temps la synthèse du complexe homoleptique a été tenté en utilisant la méthode décrite par Jing-Lin Zuo et al., c'est-à-dire par réaction d'un équivalent de $[RuCl_2(DMSO)_4]$ avec deux équivalents de ligand terpyridinique à base de TTF à reflux dans l'EtOH (Figure 38).⁸⁶ Malgré plusieurs essais, les complexes désirés n'ont jamais pu être obtenus.

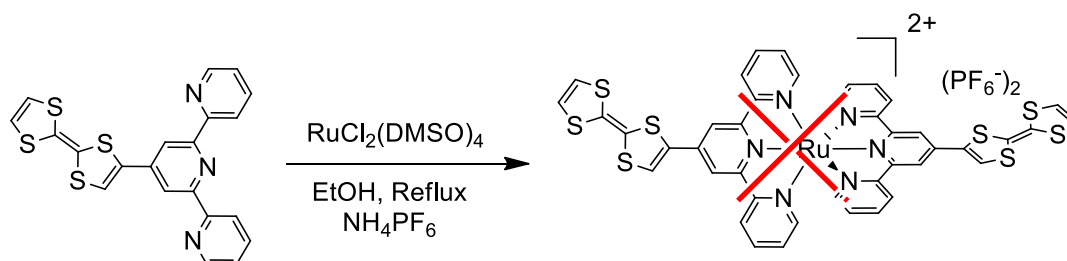


Figure 38 : Essai de synthèse en de complexe homoleptique à base de TTF.

Afin de contourner ces problèmes, nous avons choisi de procéder à une réaction de post-fonctionnalisation de complexes de ruthénium portant des ligands halogénés par couplage pallado-catalysés de Stille. Cette méthode a déjà été décrite dans la littérature avec par exemple un couplage de Sonogashira entre des complexes terpyridinique de Ru(II) et des porphyrines de zinc(II), ou encore un couplage de Stille sur des complexes trisbipyridiniques de Ru(II) présentant de bons rendements.^{87, 88} Mais à notre connaissance, les couplages de Stille sur des complexes terpyridiniques de Ru(II) n'ont jamais été décrits dans la littérature. L'idée est donc ici de réaliser un couplage de Stille entre le TTF-stannyl et des complexes de ruthénium mono- ou di- halogéné.

Pour ce faire, nous avons, dans un premier temps, préparé les ligands terpyridiniques halogénés. La 4'-bromo-2,2':6',2''-terpyridine (**Lint1**) étant commerciale, seules les synthèses des ligands terpyridine bromo-thiophène (**Lint2**) et bromo-benzène (**Lint3**) ont été nécessaires (Figure 39).

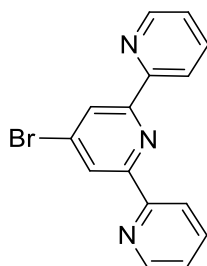


Figure 39 : 4'-bromo-2,2':6',2''-terpyridine **Lint1**.

La synthèse des ligands intermédiaires **Lint1-Lint3** se déroule de la même façon que les réactions qui permettent d'obtenir **L1-L3**, les dérivés bromo-aldéhyde réagissent avec la 2-acétylpyridine en présence de ^tBuOK et NH₄OH dans l'EtOH (Figure 40).

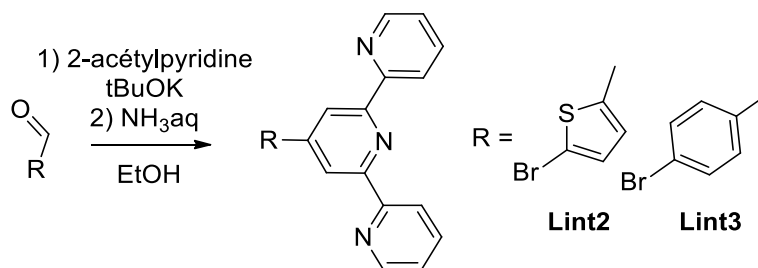


Figure 40 : Synthèse des ligands halogénés **Lint2-Lint3**.

Après purification sur colonne de silice les ligands **Lint2-Lint3** ont été obtenus sous forme de poudre blanche avec des rendements de 50 % et 55 %, respectivement.

La synthèse des complexes hétéroleptiques débute par l'élaboration du précurseur [RuTerpyCl₃] qui est préparé par la réaction entre RuCl₃.xH₂O et la terpyridine avec un rapport molaire ligand/métal : 1/1, dans l'EtOH à reflux (Figure 41). Ce complexe s'obtient sous la forme d'un précipité marron après retour à température ambiante du milieu réactionnel avec un rendement de 90 %.

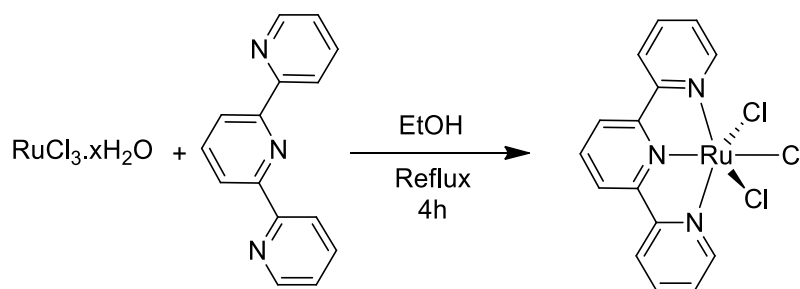


Figure 41 : Synthèse du précurseur [RuTerpyCl₃].

Une fois ce précurseur obtenu, il est mis à réagir avec un équivalent de ligand bromé dans l'EtOH à reflux en présence de quelques gouttes de N-éthylmorpholine (Figure 42). Lors de la purification sur colonne de silice on utilise un éluant contenant du NH₄PF₆ qui permet de réaliser une réaction de métathèse et d'isoler les complexes désirés sous leur forme hexafluorophosphate. Ainsi, les complexes bromés (**A**, **B** et **C**) sont obtenus sous la forme de poudre rouge avec des rendements de 80 %, 73 % et 76 %, respectivement.

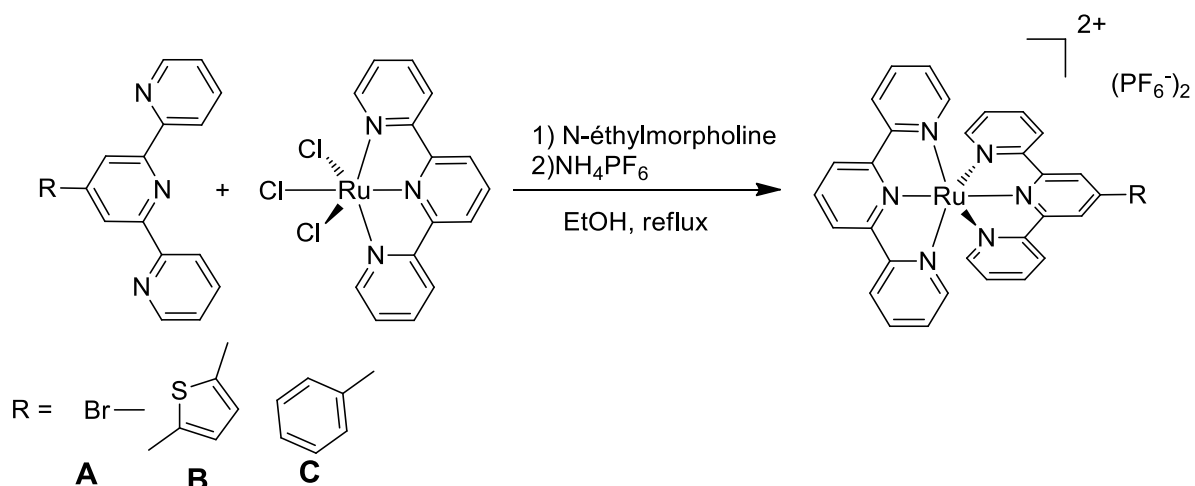


Figure 42 : Synthèse des précurseurs pour les complexes hétéroleptiques ruthénium(II) à base de TTF.

Les complexes homoleptiques sont obtenus par réaction de deux équivalents de ligands bromés avec un équivalent de complexes $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ dans l'EtOH à reflux (Figure 43). De la même manière que précédemment, les complexes intermédiaires (**D**, **E** et **F**) sont isolés sous la forme de sel hexafluorophosphate.

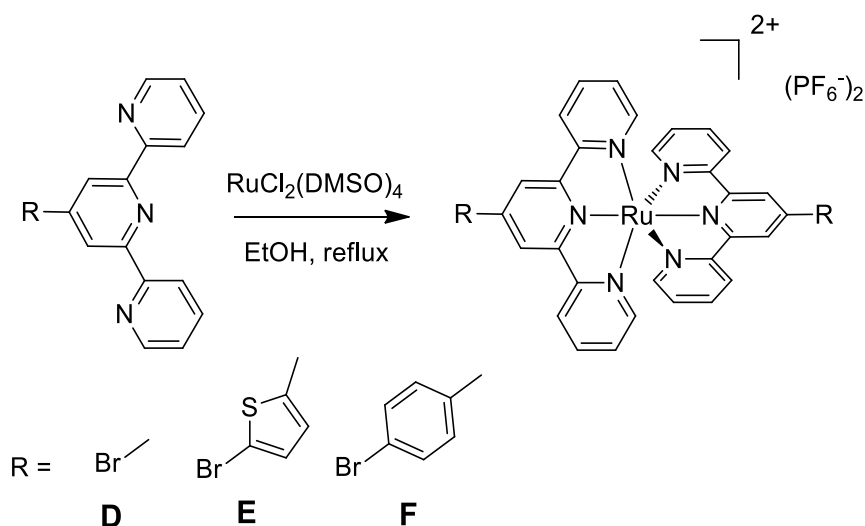


Figure 43 : Synthèse des précurseurs pour les complexes homoleptiques ruthénium(II) à base de TTF.

Une fois tous les précurseurs obtenus, il a été possible de réaliser les réactions de couplage de Stille sur les complexes de ruthénium(II) portant des ligands halogénés (**A-F**). Dans un premier temps, nous avons testé cette réaction en utilisant le catalyseur communément utilisé pour les réactions de couplages palladocatalysées, à savoir le tétrakistriphénylphosphine de palladium(0) $[(\text{PdPPh}_3)_4]$. Malheureusement, le couplage n'avait pas fonctionné. Nous nous sommes alors tournés vers un autre catalyseur à savoir le Tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium(0) $[\text{Pd}_2\text{dba}_3]$. Ainsi en faisant réagir le complexe de Ru(II) halogéné avec le TTF-stannyl en présence d'une quantité catalytique de $[\text{Pd}_2\text{dba}_3]$ et de triphénylphosphine PPh_3 (Figure 44), les complexes hétéroleptiques et homoleptiques désirés ont tous pu être obtenus avec de bons rendements.

Chapitre 2 : Dérivés Terpyridiniques de Tétrathiafulvalène

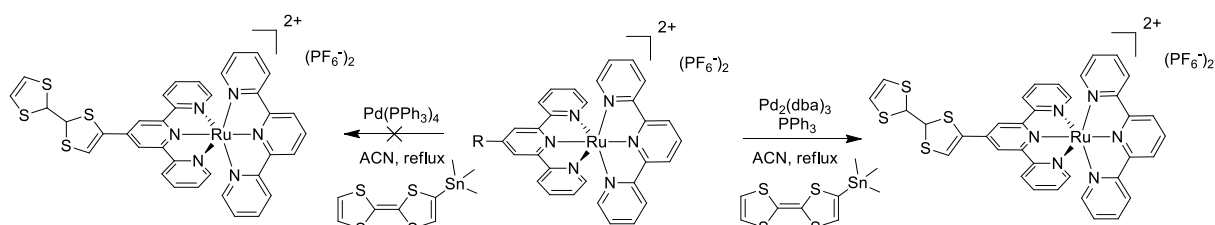


Figure 44 : Synthèse des complexes de ruthénium(II) à base de TTF par couplage de Stille.

Ainsi les complexes **C10-C15** ont été isolés par chromatographie sur gel de silice avec des rendements de 82 %, 76 %, 37 %, 27 %, 77 % et 69 %, respectivement. Les structures chimiques des différents complexes sont visibles dans le tableau ci-dessous (Tableau 4).

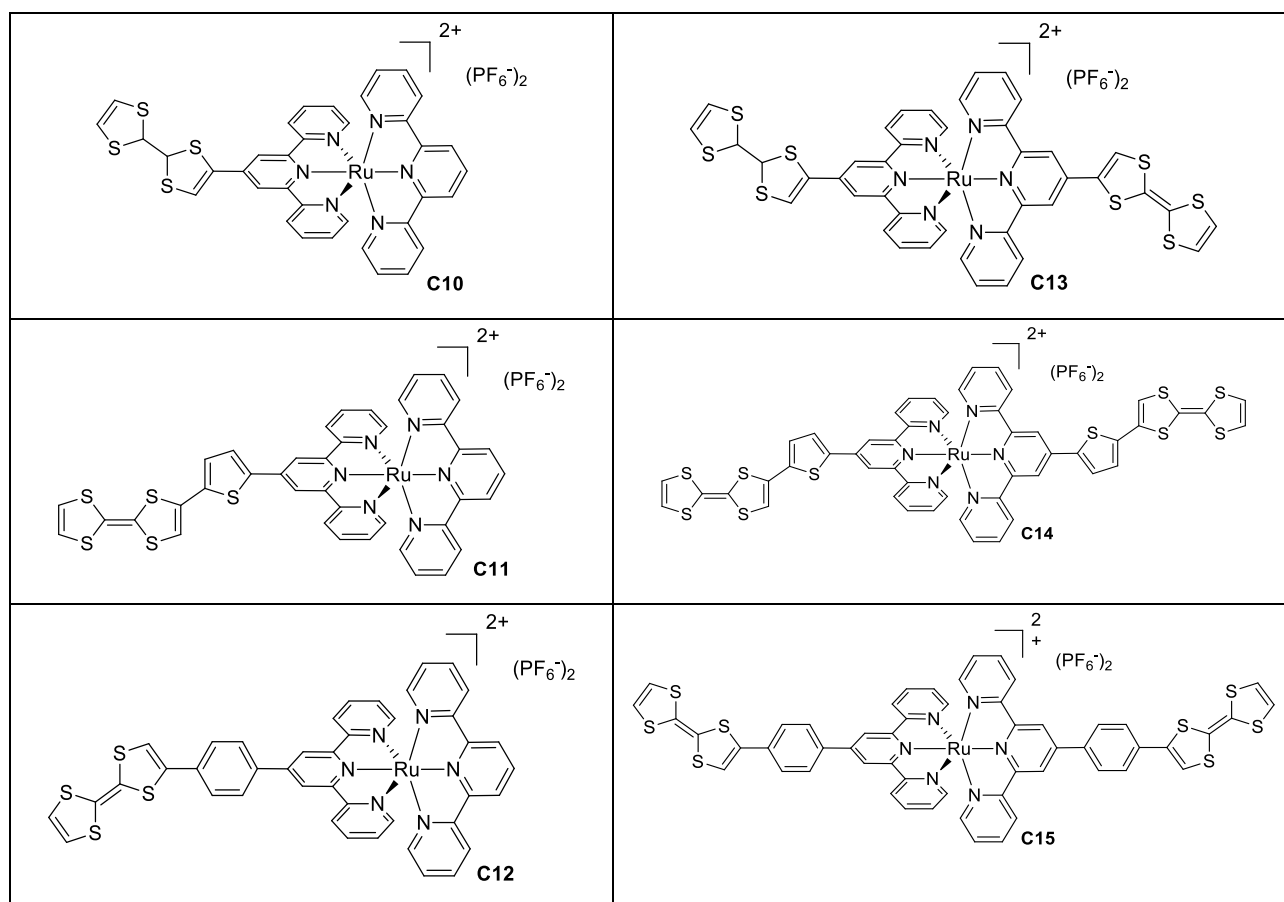


Tableau 4 : Structures des complexes de Ru(II) à base de TTF.

7. Propriétés optiques des complexes C1-C6

Les propriétés optiques des différents complexes de Zn(II) (**C1-C6**) à base des ligands TTF-Terpy ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-Visible. Ces études ont été réalisées dans un mélange DCM/ACN 1/1 (v/v) à l'exception du complexe **C1** qui, à cause de sa faible solubilité, a été étudié dans du MeOH à des concentrations $C = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les spectres d'absorption obtenus (Figure 45) possèdent sensiblement la même allure. En effet, pour chacun des complexes, le spectre d'absorption UV-Visible présente deux bandes

d'absorption intenses dans l'UV associés aux transitions $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ du fragment TTF, des aromatiques thiophène ou phényle ainsi que du fragment terpyridine comme pour les ligands libres.

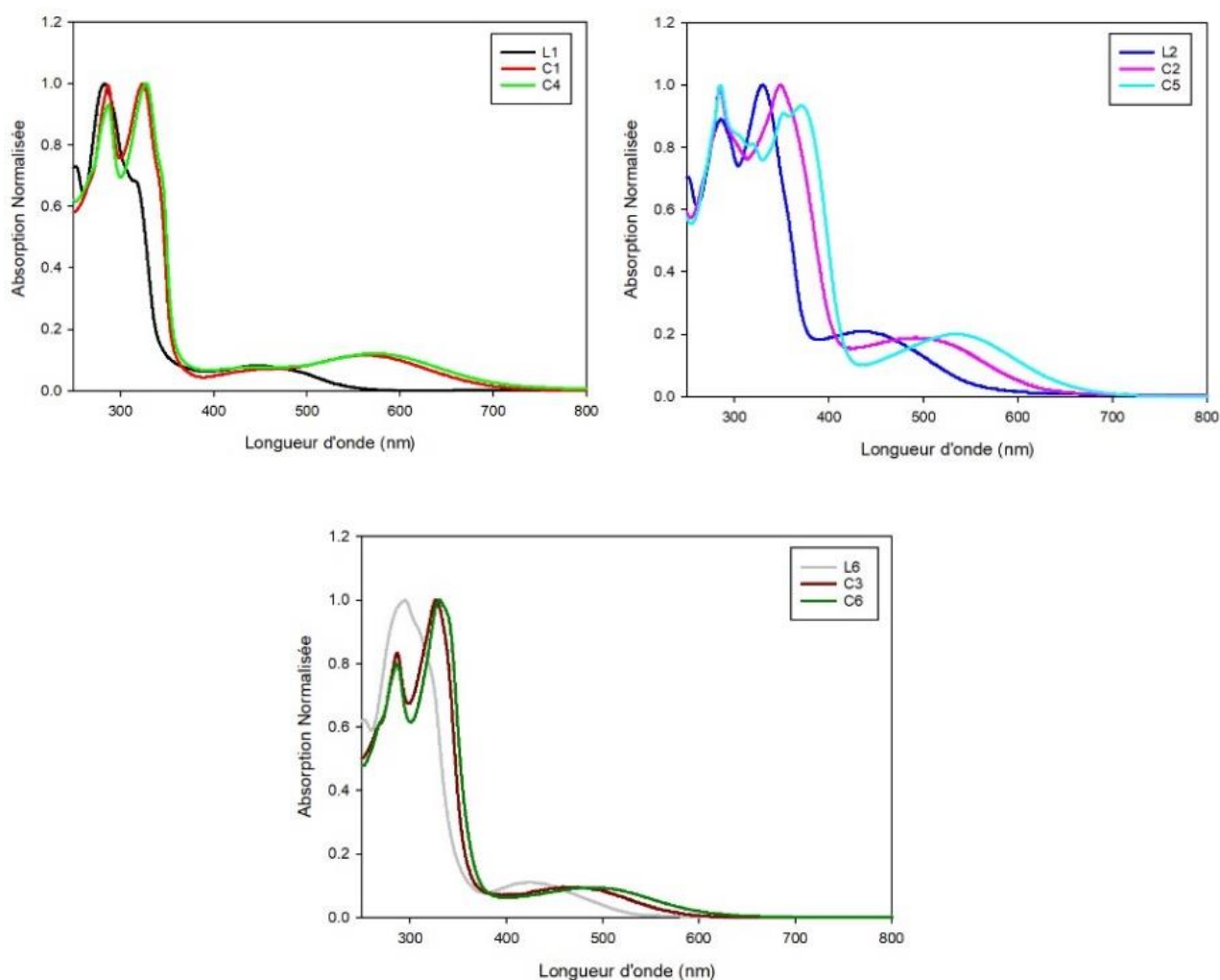


Figure 45 : Spectres absorption UV-visible **C1** dans MeOH à $C = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ **C2-C6** dans ACN/DCM (1/1) à $C = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans chacun des complexes, il est possible de voir qu'à la suite de la coordination du ligand le spectre est plus structuré. Dans le cas du ligand **L1**, deux nouvelles bandes apparaissent sur le spectre des complexes **C1** et **C4**, une autour de 325 nm et une autre qui s'étale de 500 à 700 nm. Les complexes **C2** et **C5** présentent également des nouvelles bandes si l'on compare leurs spectres à celui du **L2** seul. En effet, une nouvelle bande vers 350 nm et une bande s'étalant de 430 à 700 nm apparaissent. Enfin, les spectres d'absorption UV-visible des complexes **C3** et **C6** présentent également deux nouvelles bandes d'absorption par rapport au spectre du ligand **L3** seul, une bande à 325 nm et une seconde s'étalant de 400 à 600 nm. Les nouvelles bandes dans le proche UV sont liées à l'isomérisation des pyridines dans la terpyridine qui, pour le ligand libre sont en *trans* les unes par rapport aux autres alors que la présence du métal force ces pyridines à être en *cis* les unes par rapport aux autres. D'après la littérature les bandes d'absorption dans le visible correspondent à des bandes à transfert de charge

intramoléculaire (ICT) et à transfert de charge intra-ligand (LLCT) quand le cation Zn(II) est coordonné à une unité terpyridine.⁸⁹

Dans chacun des cas, la coordination au centre métallique provoque un déplacement bathochrome de la bande de transfert de charge intra-moléculaire. Ce déplacement bathochrome est dû à la présence du cation métallique qui augmente le caractère accepteur d'électrons de l'unité terpyridine par son caractère acide de Lewis.

Le tableau 5 ci-dessous référence les longueurs d'onde d'absorption et les coefficients d'extinction molaires associés.

| Complexe | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| λ (nm) | 286 | 285 | 286 | 286 | 285 | 286 |
| | 324 | 349 | 326 | 327 | 319 | 330 |
| | 562 | 503 | 470 | 575 | 372 | 495 |
| ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) | 43280 | 17360 | 26480 | 70480 | 57120 | 69120 |
| | 43600 | 17440 | 31760 | 76560 | 46400 | 86560 |
| | 5040 | 3440 | 3120 | 9200 | 51920 | 8080 |
| | | | | | 53280 | |
| | | | | 11520 | | |

Tableau 5 : Données absorption UV-Vis caractéristiques des complexes de Zn (II) **C1-C6**.

8. Calculs théoriques pour les complexes C1-C6

Les études optiques ont été complétées par des calculs théoriques sur les orbitales frontières de **C1-C6** (calculs réalisés dans le cadre d'une collaboration avec les Dr. Assia Midoune et Dr. Abdelatif Messaoudi de l'université de Batna en Algérie). Ces calculs théoriques ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian16 sur la base de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP (fonctionnelle d'échange non local à trois paramètres de Becke avec la fonction de corrélation LEE-Yang-Parr) et l'ensemble de base de Pople 6-31G (d, p). Les orbitales frontières des ligands **L1-L3** (pour rappel) et des complexes **C1-C6** sont représentées dans la figure 46. Dans chacun des cas, que ce soit pour les ligands libres ou pour les complexes, la densité électronique de l'orbitale HOMO est localisée sur le fragment TTF ce qui signifie que l'excellent pouvoir π -donneur du fragment TTF dans les ligands libres et dans les complexes est maintenu. Les orbitales HOMO des complexes **C1** et **C4** ont respectivement les valeurs d'énergie $E_{\text{HOMO}} = -5,29$ eV et $E_{\text{HOMO}} = -8,27$ eV, respectivement. Les orbitales HOMO des complexes **C2** et **C5** ont des énergies $E_{\text{HOMO}} = -4,99$ eV et $E_{\text{HOMO}} = -7,38$ eV, respectivement. Pour finir les orbitales HOMO des complexes **C3** et **C6** présentent des énergies $E_{\text{HOMO}} = -5,11$ eV et $E_{\text{HOMO}} = -7,58$ eV, respectivement. Dans le cas des complexes hétéroleptiques **C1-C3**, l'orbitale non occupée (LUMO) est concentrée majoritairement sur le motif terpyridine et l'espaceur (thiophène, phényle) lorsqu'il y en a un avec des énergies de $E_{\text{LUMO}} = -6,96$ eV, $E_{\text{LUMO}} = -6,67$ eV et $E_{\text{LUMO}} = -6,68$ eV, respectivement. Dans le cas des complexes hétéroleptiques **C4-C6** l'orbitale LUMO se concentre sur le motif terpyridine et l'espaceur avec des énergies de $E_{\text{LUMO}} = -6,96$ eV, $E_{\text{LUMO}} = -6,67$ eV et $E_{\text{LUMO}} = -6,68$ eV, respectivement. Pour tous les complexes, les transitions

Chapitre 2 : Dérivés Terpyridiniques de Tétrathiafulvalène

à basse énergie sont identifiées comme étant des transferts mono-électroniques de l'orbitale HOMO vers la LUMO. Les gaps énergétiques HOMO-LUMO des complexes sont plus faibles que ceux observés pour les ligands, ce qui indique que les complexes ont une polarisabilité plus élevée que les ligands.

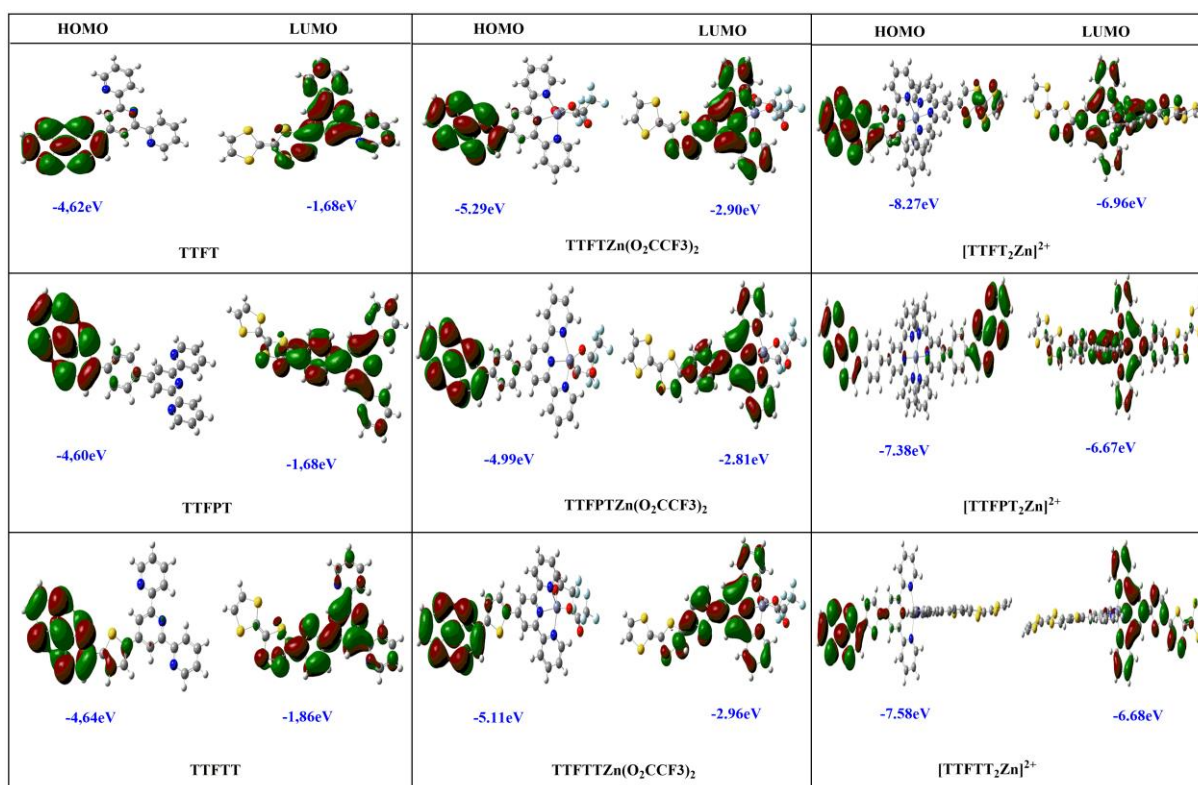


Figure 46 : Orbitales frontières HOMO et LUMO des ligands **L1-L3** et des complexes **C1-C6**.

Les données théoriques caractéristiques des ligands et des complexes sont visibles dans le tableau 6 ci-dessous.

| | λ_{calc} [nm] | Energy (eV) | f | Involved levels |
|---|-----------------------|-------------|--------|--|
| TTFT (L1) | 486 | 2.5527 | 0.0776 | HOMO→LUMO (95%) |
| | 319 | 3.8873 | 0.1572 | HOMO-1→LUMO (74%) |
| | 299 | 4.1489 | 0.2825 | HOMO-2→LUMO (66%) HOMO-1→LUMO (21%) |
| | 280 | 4.4275 | 0.2674 | HOMO-1→LUMO+1 (83%) |
| | 259 | 4.7771 | 0.2228 | HOMO-5→LUMO+1 (63%) |
| TTFTZn(O ₂ CCF ₃) ₂ (C1) | 618 | 2.0074 | 0.1090 | HOMO→LUMO (99%) |
| | 338 | 3.6702 | 0.2212 | HOMO-1→LUMO (95%) |
| | 326 | 3.8041 | 0.1602 | HOMO-2→LUMO (68%) |
| | 282 | 4.3955 | 0.7634 | HOMO-2→LUMO+1 (64%) |
| | 256 | 0.2670 | 4.8439 | HOMO-5→LUMO+1 (87%) |
| [TTFT ₂ Zn] ²⁺ (C2) | 716 | 1.7319 | 0.3003 | HOMO-1→LUMO+1 (48%) HOMO→LUMO (48%) |
| | 358 | 3.4618 | 0.5721 | HOMO-3→LUMO+1 (47%) HOMO-2→LUMO (47%) |
| | 287 | 4.3253 | 0.4144 | HOMO-5→LUMO+2 (73%) |
| | 284 | 4.3629 | 1.4495 | HOMO-4→LUMO+3 (29%) |

| | | | | |
|---|-----|--------|--------|--|
| TTFPT (L2) | 485 | 2.5586 | 0.1614 | HOMO→LUMO (94%) |
| | 338 | 3.6676 | 0.6789 | HOMO-1→LUMO (91%) |
| | 269 | 4.6116 | 0.3509 | HOMO-7→LUMO (29%) HOMO→LUMO+9 (34%) |
| TTFPTZn(O ₂ CCF ₃) ₂ (C3) | 633 | 1.9577 | 0.1556 | HOMO→LUMO (98%) |
| | 390 | 3.1778 | 0.7044 | HOMO-1→LUMO (97%) |
| | 307 | 4.0427 | 0.2671 | HOMO-3→LUMO (28%) |
| [TTFPT ₂ Zn] ²⁺ (C4) | 761 | 1.6303 | 0.4581 | HOMO-1→LUMO+1 (46%) HOMO→LUMO (53%) |
| | 425 | 2.9150 | 1.6967 | HOMO-3→LUMO (49%) HOMO-2→LUMO+1(49%) |
| | 328 | 3.7754 | 0.5532 | HOMO-5→LUMO (30%) HOMO-4→LUMO+1 (29%) |
| | 316 | 3.9182 | 0.4551 | HOMO-3→LUMO+4 (30%) HOMO-2→LUMO+6 (28%) |
| TTFPT (L3) | 473 | 2.6228 | 0.1497 | HOMO→LUMO (93%) |
| | 326 | 3.8007 | 0.5081 | HOMO-1→LUMO (76%) |
| | 282 | 4.3940 | 0.3618 | HOMO-2→LUMO+1(79%) |
| TTFPTZn(O ₂ CCF ₃) ₂ (C5) | 633 | 1.9577 | 0.1556 | HOMO→LUMO (99%) |
| | 390 | 3.1778 | 0.7044 | HOMO-1→LUMO (97%) |
| | 307 | 4.0427 | 0.2671 | HOMO-3→LUMO (27%) |
| [TTFPT ₂ Zn] ²⁺ (C6) | 725 | 1.7110 | 3280 | HOMO→LUMO (42%) HOMO-1→LUMO+1 (40%) |
| | 391 | 3.1711 | 1.1785 | HOMO-3→LUMO+1 (47%) HOMO-2→LUMO (50%) |
| | 311 | 3.9915 | 0.5724 | HOMO-6→LUMO (33%) |
| | 293 | 4.2281 | 1.2555 | HOMO-3→LUMO+4 (31%) |

Tableau 6 : Energies d'excitation calculées, longueurs d'onde d'absorption (λ_{calc}), forces d'oscillateur (f) et affectations de transition principales pour **C1**, **C3-C6**- dans ACN, **C2** dans MeOH calculées au niveau TD-DFT / 6-31G (d, p).

9. Propriétés optiques et électrochimiques des complexes C7-C9

9.1. Propriétés optiques

Les études des propriétés spectroscopiques d'absorption UV-Visible des différents complexes de Fe(II) à base de TTF-Terpy **C1-C6** ont été réalisées dans de l'acétonitrile à des concentrations $C = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Figure 47). Comme pour les complexes de Zn(II) il y a la présence de deux bandes d'absorption intenses dans la région UV de 250 à 400 nm qui sont caractéristiques des transitions $n \rightarrow n^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ du fragment TTF, des espaceurs aromatiques thiophène ou phényle ainsi que du fragment terpyridine.

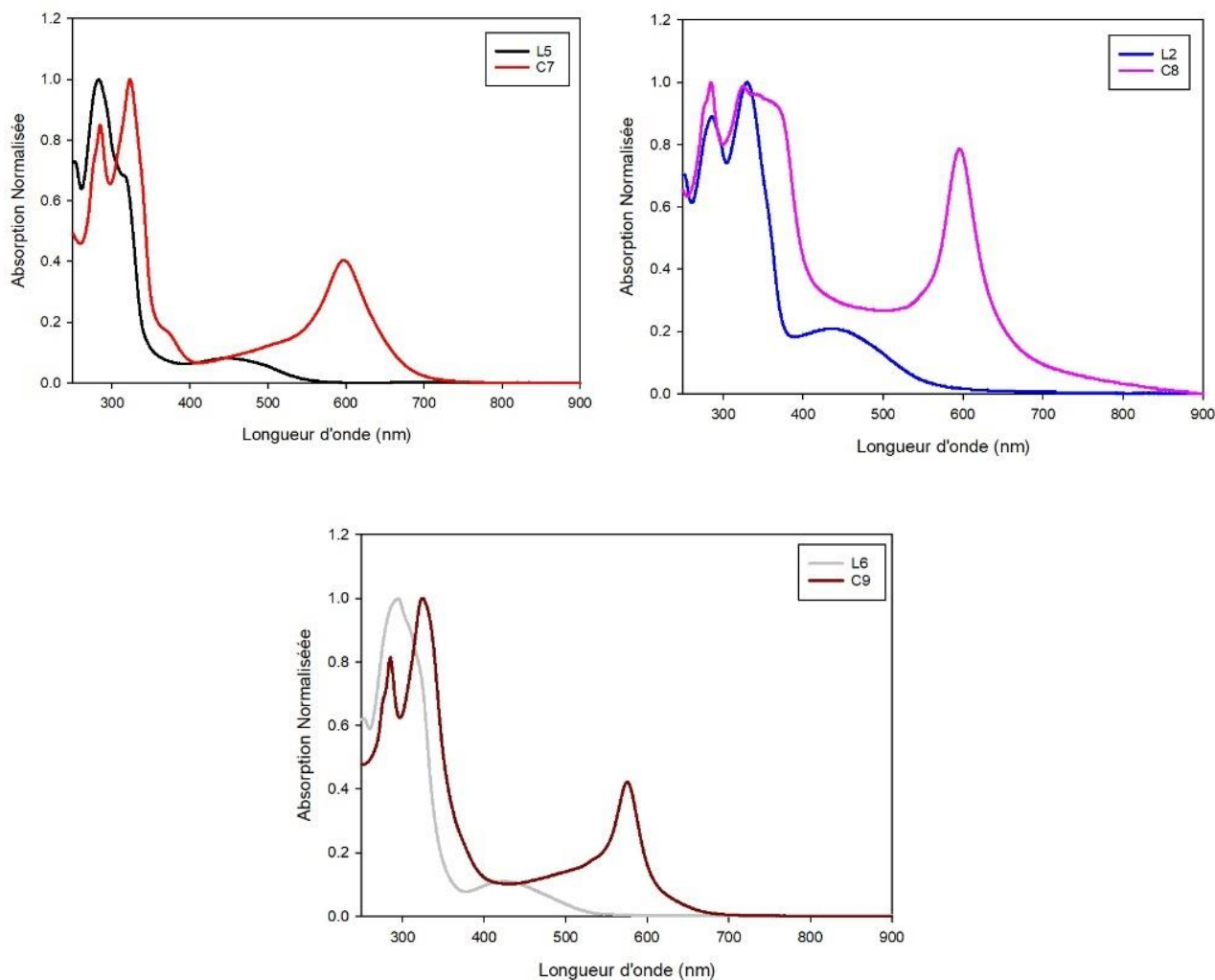


Figure 47 : Spectres absorption UV-visible **C7-C9** dans ACN/DCM (1/1) à $C = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le spectre d'absorption UV-visible des complexes **C7-C9** montre la présence de deux nouvelles bandes d'absorption par rapport au spectre d'absorption du ligand **L1**. Ces bandes sont situées à $\lambda = 322$ et $\lambda = 597$ nm pour **C7**, à $\lambda = 368$ et $\lambda = 596$ nm pour **C8** et à $\lambda = 325$ et $\lambda = 575$ nm pour **C9**. Typiquement, la nouvelle bande qui apparaît dans l'UV est liée à l'isomérisation de la terpyridine au sein de laquelle, les cycles pyridiniques adoptent une configuration *cis* à la suite de la complexation. La bande d'absorption relativement intense située aux alentours de $\lambda = 600$ nm est une bande caractéristique de transfert de charge métal-ligand (MLCT) que l'on retrouve pour ce type de complexe de Fe(II) bas spin. Ces observations sont conformes aux résultats décrits par le Dr. Zuo et al. pour des complexes de Fe(II) similaires. Ils décrivent en effet la présence d'une bande d'absorption MLCT autour de 600 nm pour les complexes Fe(II) à bas spin.²⁹

Le tableau 7 ci-dessous référence les différentes longueurs d'ondes et coefficient d'extinction molaire caractéristiques des complexes **C7-C9**.

| Composé | λ (nm) | ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) |
|-----------|----------------|---|
| C7 | 284 | 53200 |
| | 322 | 62880 |
| | 597 | 23440 |
| C8 | 284 | 27200 |
| | 323 | 26720 |
| | 596 | 21360 |
| C9 | 285 | 60400 |
| | 325 | 74160 |
| | 575 | 31280 |

Tableau 7 : Données absorption UV-Vis caractéristiques des complexes de Fe (II) **C7-C9**.

9.2. Propriétés électrochimiques

Les différents complexes de Fe(II) à base de TTF-Terpy **C7-C9** ont été étudiés par voltampérométrie cyclique. Ces études ont été réalisées dans un mélange DCM/ACN 1/1 (v/v) à des concentrations $C = 1.10^{-3}$ mol.L⁻¹ en utilisant l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (NBu₄PF₆) comme électrolyte support ($C = 0,1$ mol.L⁻¹). Comme le montre la Figure 48, chacun des complexes montre trois vagues d'oxydation réversibles. Les deux premières vagues réversibles situées à $E_{1ox} = 0,06$ V et $E_{2ox} = 0,41$ V pour **C7**, $E_{1ox} = 0,06$ V et $E_{2ox} = 0,41$ V pour **C8** puis à $E_{1ox} = 0,02$ V et $E_{2ox} = 0,39$ V pour **C9** sont associées aux oxydations successives du TTF neutre (TTF⁰) en radical cation (TTF⁺) puis en dication (TTF²⁺). En comparant ces potentiels d'oxydations avec ceux des ligands libres, on constate un déplacement anodique lors de la complexation qui est dû à l'augmentation du pouvoir accepteur de l'unité terpyridine. La troisième vague quant à elle correspond à l'oxydation réversible du cation métallique Fe(II) en Fe(III). Nous avons donc ici deux premières vagues qui correspondent à une oxydation à deux électrons de l'entité TTF et une troisième vague d'oxydation à un électron du centre métallique Fe(II). Il semblerait que la proximité directe de l'unité TTF et le centre métallique ait une influence sur la valeur du potentiel d'oxydation de celui-ci. En effet, pour le complexe **C7** ce potentiel est de $E_{ox} = 0,91$ V tandis que pour **C8** et **C9** il est de $E_{ox} = 0,76$ V. Dans chacun des cas le potentiel d'oxydation subit un déplacement anodique de 30 mV dans le cas du ligand **L1**, de 50 mV pour **L2** et de 20 mV pour **L3**. Ces déplacements sont probablement dû à la présence de la charge +2 du dication TTF, qui influe sur le potentiel d'oxydation du Fe(II).

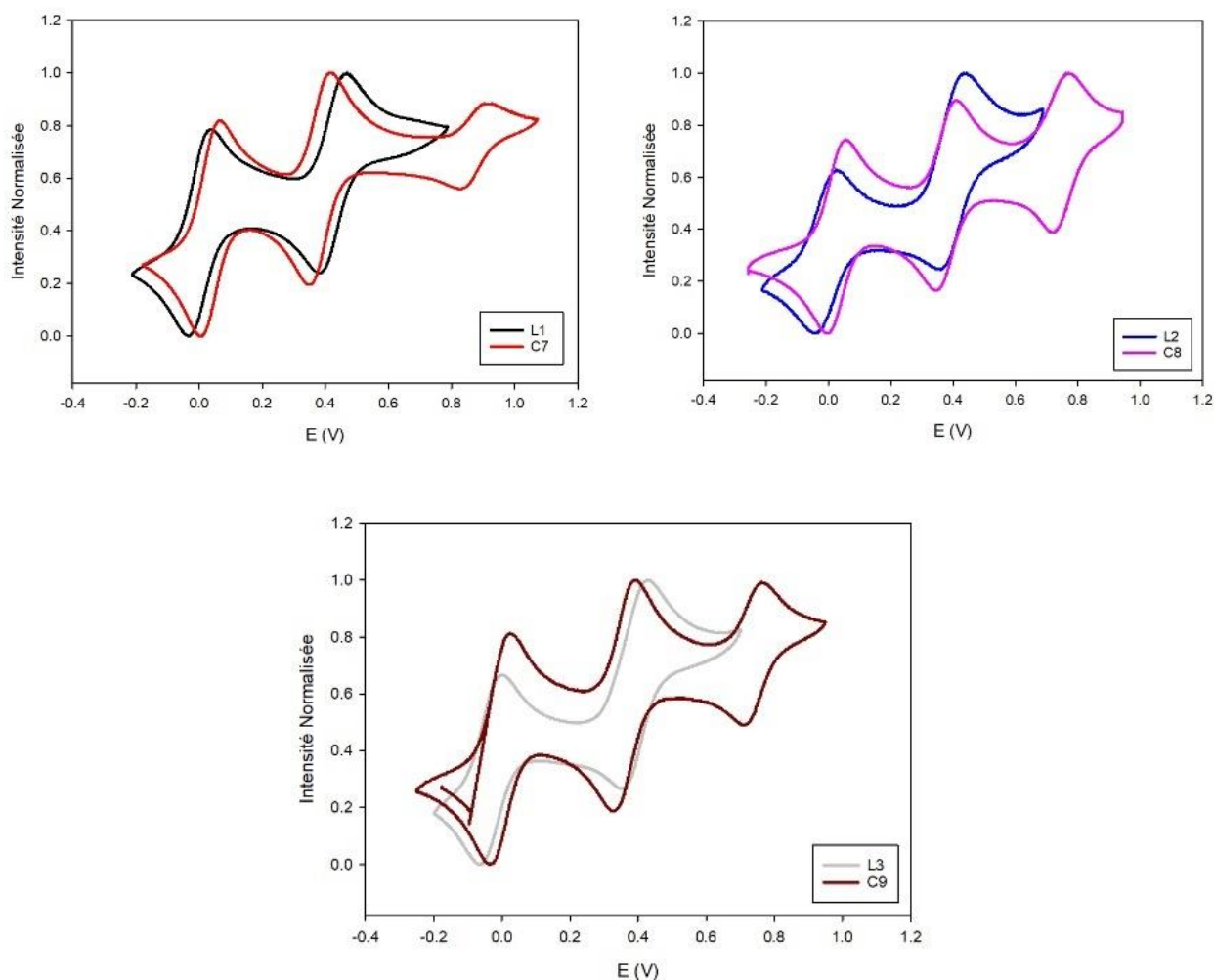


Figure 48 : Voltammogrammes cycliques des complexes **C7-C9** (1mM), DCM/ACN, Bu₄NPF₆ (0,1M) / Fc Pt, $v = 100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Le tableau 8 ci-dessous référence les différentes valeurs de potentiel d'oxydation des ligands **L1-L3** et des complexes **C7-C9**.

| | E°1 (V) | E°2 (V) | E°3 (V) |
|-----------|---------|---------|----------|
| L1 | 0.03 | 0.46 | x |
| C7 | 0.06 | 0.41 | 0.91 |
| L2 | 0.01 | 0.43 | x |
| C8 | 0.06 | 0.41 | 0.76 |
| L3 | 0.00 | 0.43 | x |
| C9 | 0.02 | 0.39 | 0.76 |

Tableau 8 : Valeurs des différents potentiels d'oxydation des complexes **C7-C9**.

10. Propriétés optiques et électrochimiques des complexes C10-C15

10.1. Propriétés optiques

Comme pour les complexes de Zn(II) et de Fe(II), les propriétés spectroscopiques des complexes de ruthénium(II) (Figure 49), ont été étudiées par absorption UV-Visible dans un mélange de DCM/ACN (1/1, v/v). Les bandes d'absorption intenses situées dans la région UV (entre 250 et 400 nm) sont caractéristiques des transitions $\pi\text{-}\pi^*$ et $n\text{-}\pi^*$ du fragment TTF, des aromatiques thiophène ou phényle ainsi que du fragment terpyridine. Ces bandes subissent des déplacements bathochromes par rapport au ligand libre parce que les énergies des orbitales LUMO sont abaissées après la coordination par le Ru(II).⁹⁰

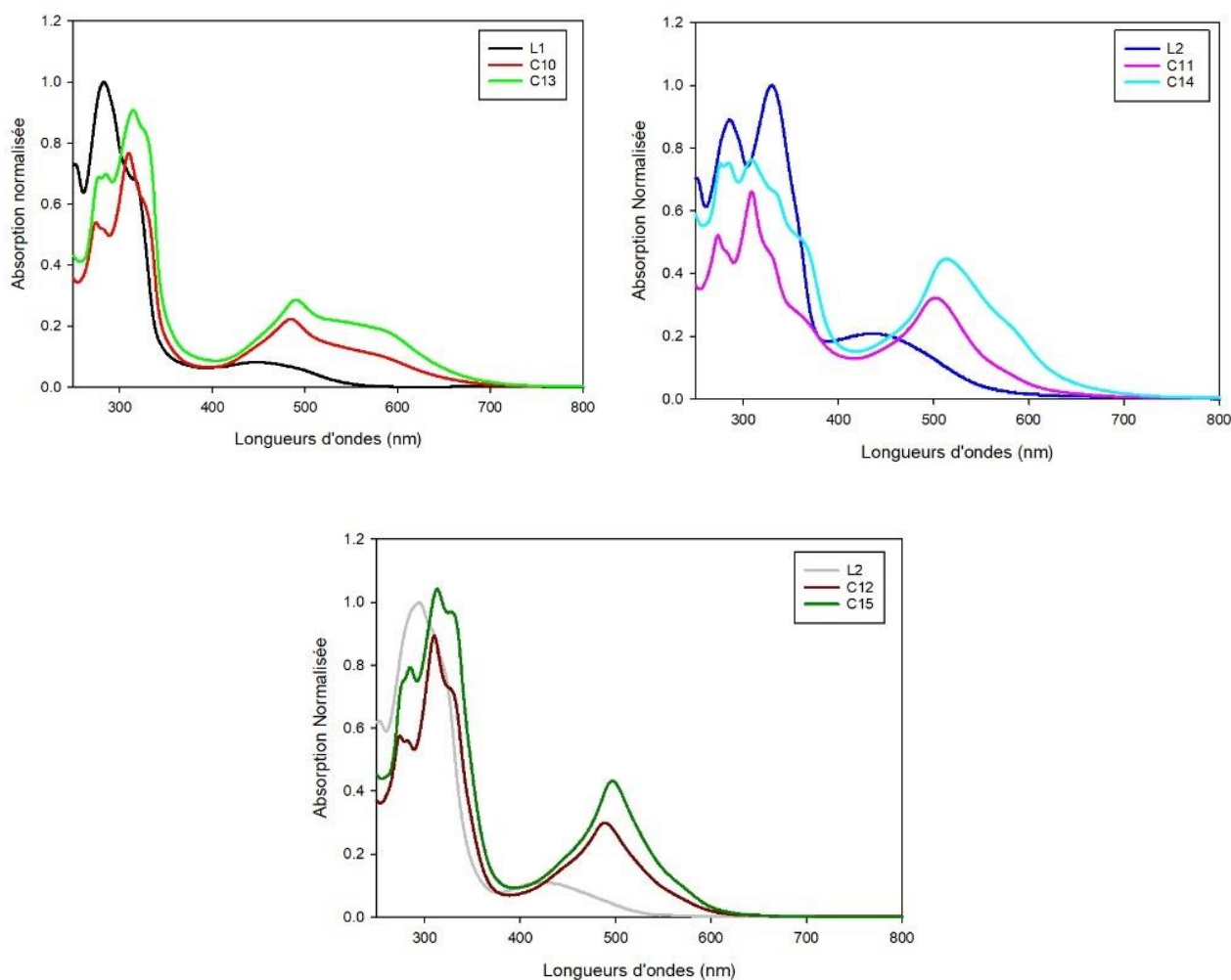


Figure 49 : Spectres absorption UV-visible **C10-15** dans ACN/DCM (1/1) à $C = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les complexes **C10-C15** présentent une bande large à plus basse énergie qui peut être attribuée à un mélange de transfert de charge MLCT ($dn(\text{Ru})$ vers $n^*(\text{L})$) et de transition à transfert de charge ligand-ligand LLCT.⁹¹

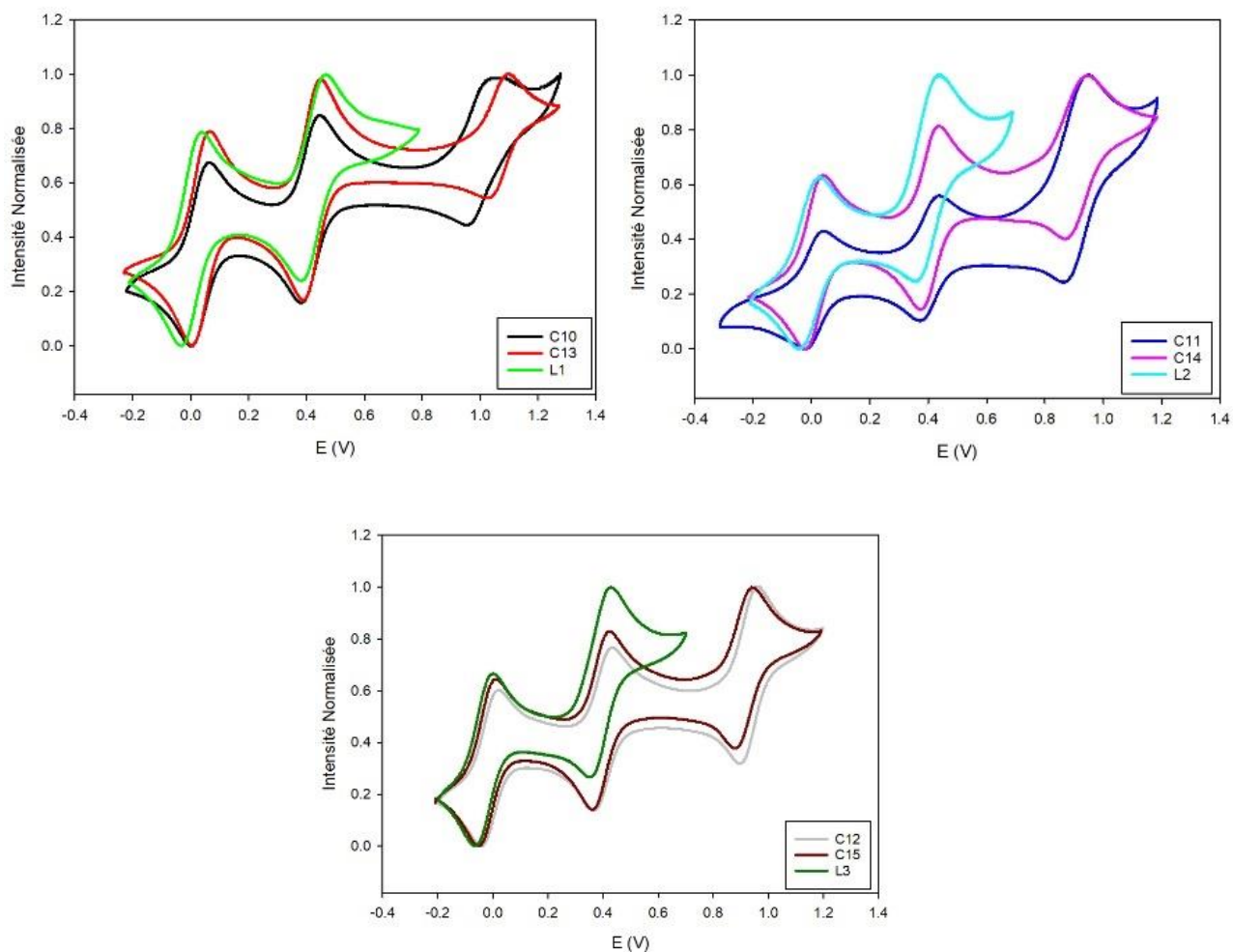
Le tableau 9 ci-dessous référence les différentes longueurs d'ondes et coefficient d'extinction molaire caractéristiques des complexes **C10-C15**.

| Complexe | L1 | L2 | L3 | C10 | C11 | C12 | C13 | C14 | C15 |
|---|-----------|-----------|---------------|------------|----------------------------------|------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| λ (nm) | 283 | 286 | 284 420 | 274 | 273 308 501 | 273 | 277 285 315 490 | 276 285 309 513 | 284 313 329 496 |
| | 316 | 330 | | 283 | | 281 | | | |
| | 450 | 426 | | 310 | | 310 | | | |
| | | | | 484 | | 330 | | | |
| | | | | | | 489 | | | |
| ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) | 35760 | 11280 | 33840 4000 | 43120 | 45840 44720 71440 71440 | 45840 | 55040 55760 72480 22880 | 59920 60160 61040 35680 | 63280 83280 77440 34560 |
| | 28800 | 11760 | | 41280 | | 44720 | | | |
| | 3040 | 2400 | | 61360 | | 56880 | | | |
| | | | | 17840 | | 23920 | | | |
| | | | | | | | | | |

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des données d'absorption UV-Visible de complexes de Ru (II) **C10-C15**.

10.2. Propriétés électrochimiques

Les divers complexes de Ru(II) à base de TTF-Terpy **C10-C15** ont été étudiés par voltampérométrie cyclique (Figure 50). Ces études ont été effectuées dans un mélange DCM/ACN 1/1 (v/v) à des concentrations $C = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en utilisant l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (NBu_4PF_6) comme électrolyte support ($C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Comme le montre la Figure 50, chacun des complexes montre trois vagues d'oxydation réversibles. Les deux premières vagues réversibles situées à $E_{1ox} = 0.06 \text{ V}$ et $E_{2ox} = 0.44 \text{ V}$ pour **C10**, $E_{1ox} = 0.03 \text{ V}$ et $E_{2ox} = 0.42 \text{ V}$ pour **C11** puis à $E_{1ox} = 0.01 \text{ V}$ et $E_{2ox} = 0.42 \text{ V}$ pour **C12** sont associées aux oxydations successives du TTF neutre (TTF^0) en radical cation ($\text{TTF}^{+\cdot}$) puis en dication (TTF^{2+}). Ces valeurs sont sensiblement supérieures aux valeurs du potentiel d'oxydation des ligands libres mais elles indiquent que le pouvoir π -donneur de l'unité TTF est maintenu. La troisième vague d'oxydation, quant à elle correspond à l'oxydation réversible du cation métallique Ru(II) en Ru(III). Comme pour les complexes fer(II), nous avons les deux premières vagues qui correspondent à une oxydation à deux électrons de l'entité TTF et la troisième vague d'oxydation correspondant une oxydation à un électron du centre métallique Ru(II). Comme pour les complexes de Fe(II), le potentiel de première vague d'oxydation subit un déplacement anodique indiquant un pouvoir π -accepteur plus fort de l'unité terpyridine suite à la complexation. Un déplacement de 30mV de **L1** à **C10** et **C13**, de 20 mV de **L2** à **C11** et **C14** et de 10mV de **L3** à **C12** et **C15**. Il est intéressant de noter que quel que soit la nature du complexe (hétéro ou homoleptique) le déplacement anodique est le même au sein d'une même famille de ligand.


 Figure 50 : Voltammogramme cyclique de **C10-C15** (1mM), DCM/ACN, Bu₄NPF₆ (0,1M) / Fc Pt, $v = 100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Le tableau ci-dessous référence les différentes valeurs de potentiel d'oxydation des ligands L1-L3 et des complexes **C10-C15** (Tableau 10).

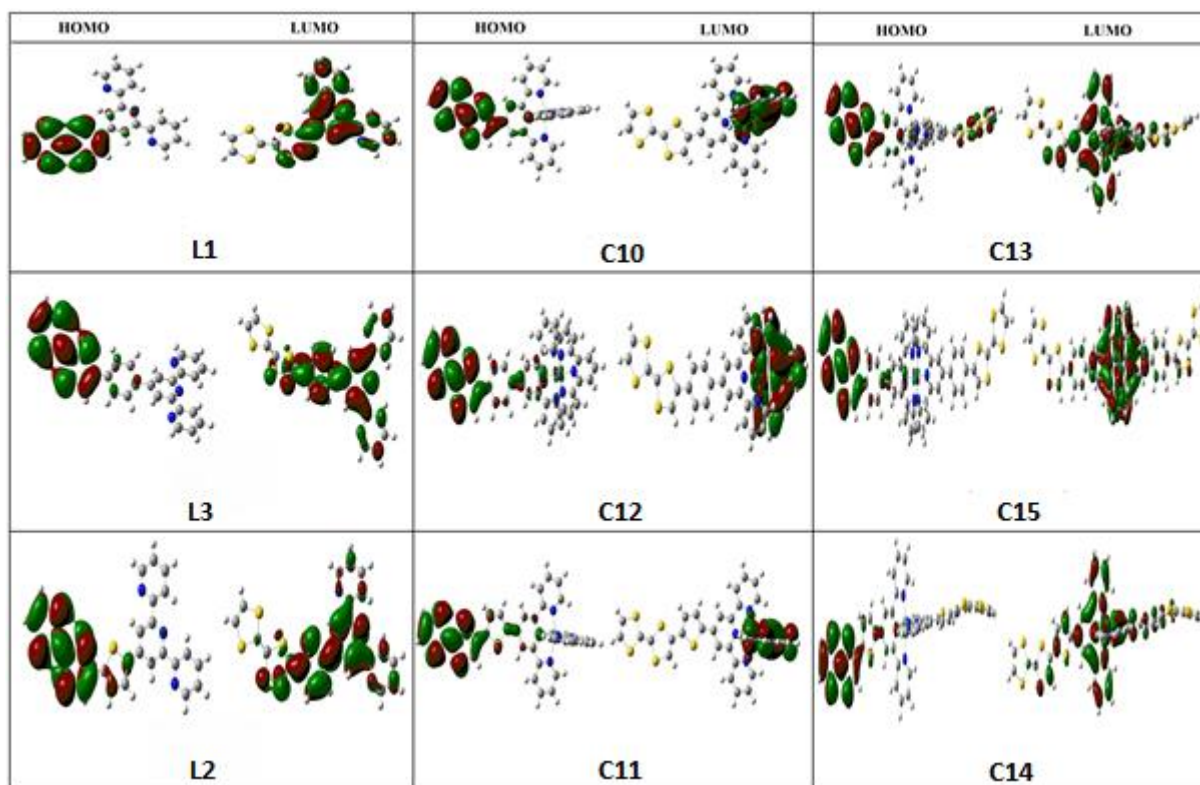
| Complexe | E°1 (V) | E°2 (V) | E°3 (V) |
|------------|---------|---------|----------|
| L1 | 0.03 | 0.46 | x |
| C10 | 0.06 | 0.44 | 1.04 |
| C13 | 0.06 | 0.45 | 1.09 |
| L2 | 0.01 | 0.43 | x |
| C11 | 0.03 | 0.42 | 0.94 |
| C14 | 0.03 | 0.43 | 0.94 |
| L3 | 0.00 | 0.43 | x |
| C12 | 0.01 | 0.42 | 0.95 |
| C15 | 0.01 | 0.42 | 0.94 |

 Tableau 10 : Valeurs des différents potentiels d'oxydation des complexes **C10-C15**.

11. Calculs théoriques pour les complexes C10-C15

Les études optiques et électrochimiques ont été complétées par des calculs théoriques sur les orbitales frontières de **C10-C15** (calculs réalisés dans le cadre d'une collaboration avec les Dr. Assia Midoune et Dr. Abdelatif Messaoudi de l'université de Batna en Algérie). Ainsi, ces calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian16 sur la base de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP (fonctionnelle d'échange non local à trois paramètres de Becke avec la fonction de corrélation LEE-Yang-Parr) et l'ensemble de base de LANL2DZ (pour l'atome de ruthénium) et base de Pople 6-31G (d, p) pour les autres atomes.⁹²

La figure 51 montre les orbitales frontières des ligands **L1-L3** et des complexes de Ru(II) **C10-C15**. La densité électronique des orbitales HOMO des complexes **C10-C15** à la différence des orbitales HOMO des ligands libres sont localisées sur le TTF avec une faible quantité de la densité électronique localisée sur le système π de l'espaceur, le cycle pyridine central et sur le Ru(II). Ceci est en accord avec le déplacement anodique des potentiels d'oxydations des TTF des ligands coordonnés à cause du caractère de Lewis du cation métallique. Les orbitales LUMO des complexes **C10-C12** sont localisées sur le fragment complexe $[\text{Ru}(\text{Terpy})_2]$. Les gaps énergétiques HOMO-LUMO de ces mêmes complexes sont très faibles avec des valeurs de 1.12, 0.66 et 0.46 eV (Tableau 11), ce qui en fait des complexes à grande polarisabilité. Les orbitales LUMO des complexes **C13-C15** sont principalement localisées sur le motif complexe $[\text{Ru}(\text{Terpy})_2]$ et une faible quantité de cette densité est répartie entre le système π -conjugué et une partie du motif TTF. Pour **C14** et **C15** lorsque l'on passe de la HOMO vers la LUMO on observe qu'une partie de la densité électronique a été transférée sur le deuxième ligand. Pour les complexes **C13-C14** on peut voir que la densité électronique est répartie de façon homogène sur la structure du complexe. Contrairement au complexe **C15** pour lequel la densité électronique se concentre le fragment $[\text{Ru}(\text{Terpy})_2]$. Les complexes homoleptiques **C13-C15** ont donc une moins grande polarisabilité que les complexes hétéroleptiques **C10-C12**.


 Figure 51 : Orbitales frontières HOMO et LUMO des ligands **L1-L3** et complexes **C10-C15**.

Les énergies des orbitales frontières HOMO, LUMO ainsi que le gap énergétique HOMO-LUMO des ligands **L1-L3** et des complexes **C10-C15** sont répertoriés dans le tableau 11 ci-dessous.

| | E_{HOMO} | E_{LUMO} | $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ |
|------------|-------------------|-------------------|------------------------|
| L1 | -4,62 | -1,68 | 2.94 |
| C10 | -8,40 | -7,27 | 1.12 |
| C13 | -8,23 | -6,99 | 1.25 |
| L2 | -4,64 | -1,86 | 2.78 |
| C11 | -7,76 | -7,10 | 0.66 |
| C14 | -7,54 | -6,71 | 0.83 |
| L3 | -4,60 | -1,68 | 2.92 |
| C12 | -7,58 | -7,12 | 0.46 |
| C15 | -7,35 | -6,72 | 0.63 |

Tableau 11 : Energies des orbitales frontières HOMO-LUMO et gap énergétique (eV).

12. Propriétés non linéaires des complexes C10-C15

L'étude des propriétés optiques linéaires (d'absorption) et électrochimiques des ligands **L1-L3** et de leurs complexes métalliques a montré qu'elles sont modulées à la fois par la nature de l'espaceur reliant le motif TTF au fragment terpyridine ainsi que par la nature du cation métallique utilisé lors de la complexation. Ces résultats nous ont incités à étudier et à évaluer le potentiel de ces composés en tant que matériaux actifs en optique non linéaire. Nous nous sommes ainsi intéressés dans un premier temps à la génération de la seconde harmonique et ensuite à la génération de la troisième harmonique.

12.1. Mesures THG du ligand L1 et de ses complexes métalliques

Les susceptibilités non linéaires du troisième ordre ont été mesurées pour **L1**, **C4**, **C7**, **C10** et **C13** par la technique des franges de Maker.⁹³ Sachant que les études en polarisation S ou P donnent sensiblement les mêmes résultats, seules les courbes en polarisation S sont présentées figure 52. Le complexe hétéroleptiques de Zn(II) **C1**, très faiblement soluble, n'a pas pu être étudié.

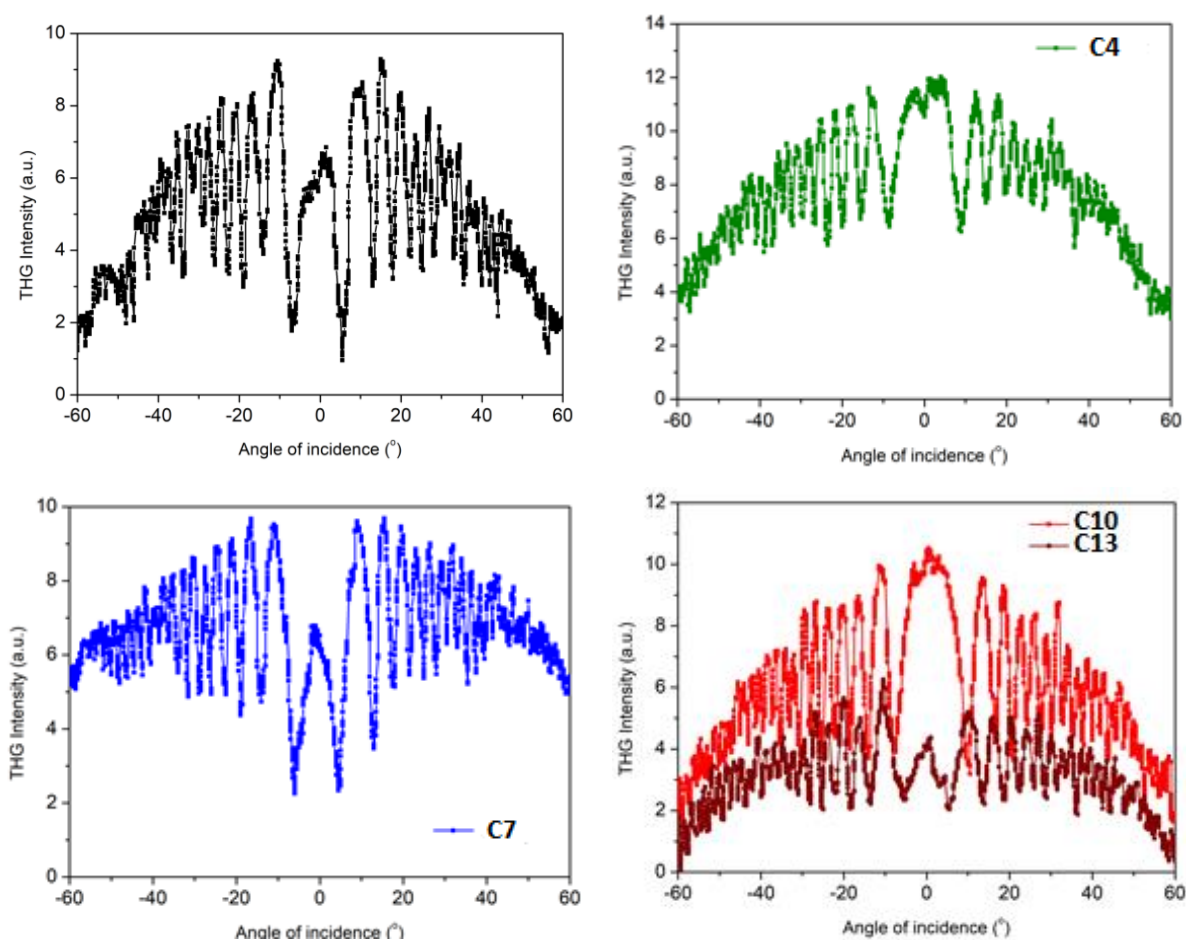


Figure 52 : Courbes caractéristiques de THG pour **L1** (en haut à gauche) **C4** (en haut à droite), **C7** (en bas à gauche) et **C10** et **C13** (en bas à droite).

Dans un premier temps, il faut noter que tous les composés possèdent une susceptibilité du troisième ordre plus élevée que la silice prise comme référence ($\chi_{silica}^{(3)} = 2.10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$). On observe que la coordination du ligand **L1** à un centre métallique engendre une augmentation de la susceptibilité nonlinéaire d'ordre trois qui est de $12,94.10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ pour le ligand libre. Les valeurs obtenues pour les complexes **C4**, **C7**, **C10** et **C13** sont respectivement de $28,98.10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$, $30,99.10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$, $29,27.10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ et $22,57.10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$. La susceptibilité nonlinéaire est donc au minimum 1.7 fois supérieure après coordination au cation métallique. La valeur la plus élevée étant de $30,99.10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ pour le complexe **C7** contenant un cation Fe(II). Ces résultats montrent clairement l'effet positif de la complexation par les métaux de transition sur la génération de la troisième harmonique du ligand étudié.

Les valeurs de paramètre d'optique nonlinéaire pour L1 et les complexes associés sont résumées dans le tableau 12 ci-dessous.

| Composé | Polarisation S $\chi^{(3)} (10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2)$ | Polarisation P $\chi^{(3)} (10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2)$ |
|------------|--|--|
| L1 | 12,94 | 12,92 |
| C4 | 28,98 | 27,49 |
| C7 | 30,99 | 30,91 |
| C10 | 29,27 | 29,93 |
| C13 | 22,57 | 25,76 |

Tableau 12 : Paramètres optiques non linéaires déterminés à partir des mesures de THG sur film mince.

12.2. Mesures THG du ligand L2 et de ses complexes métalliques

Le ligand **L2** ainsi que les complexes associés ont été étudiés en THG par la technique des franges de Maker sur film mince. Comme dans le cas du ligand **L1**, les études en polarisation S et P donnent des résultats similaires, il a donc été décidé de ne présenter que les courbes en polarisation S sur la figure 53. L'objectif est ici d'obtenir les valeurs de susceptibilité non linéaire d'ordre trois.

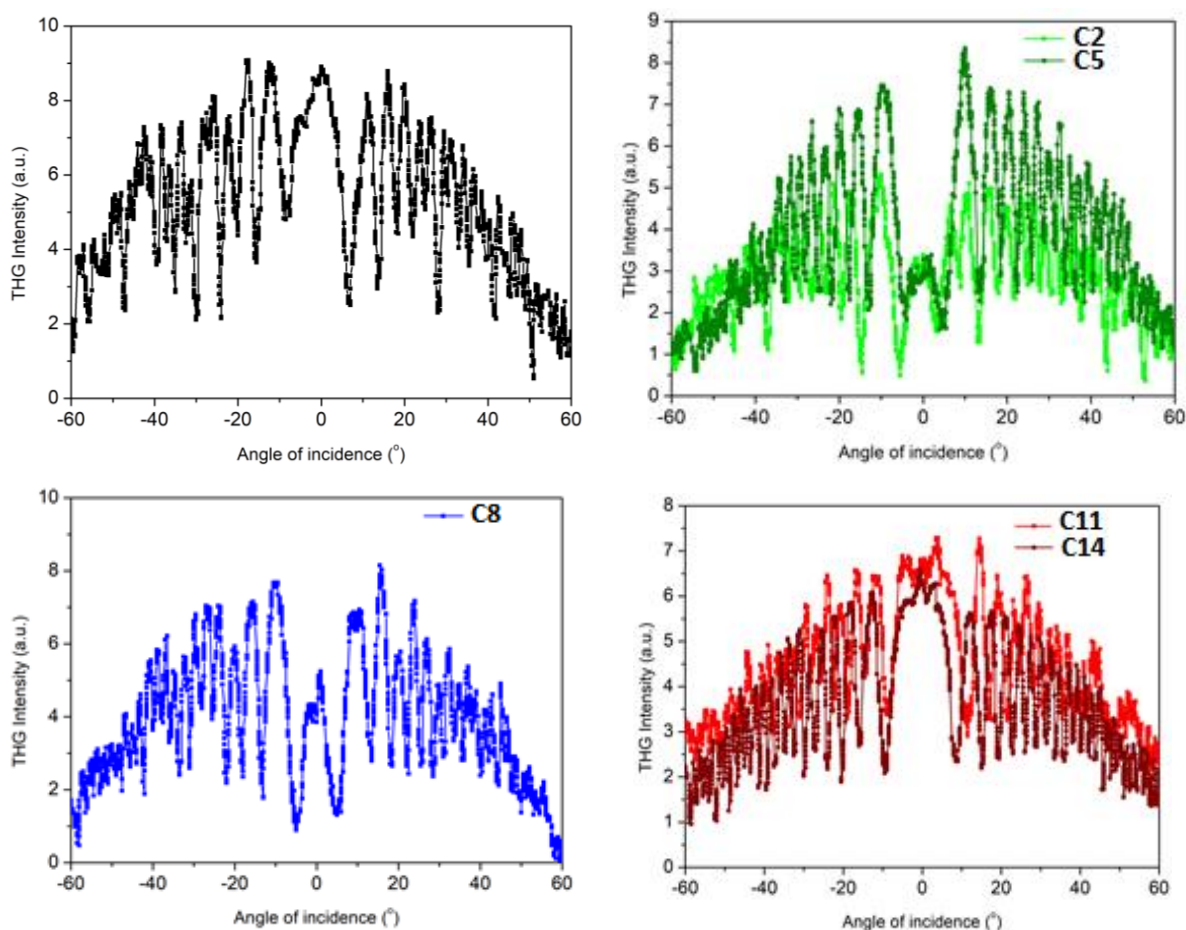


Figure 53 : Courbes caractéristiques de THG pour **L2** (en haut à gauche) **C2** et **C5**(en haut à droite), **C8** (en bas à gauche) et **C11** et **C14** (en bas à droite)

La susceptibilité non linéaire du ligand **L2** qui est de $12,74 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ est très proche de la valeur obtenue pour **L1** qui est de $12,94 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$. Comme dans le cas du ligand **L1**, la coordination à un centre métallique affecte la réponse non linéaire et une augmentation de la susceptibilité non linéaire est observable. Les complexes de Zn(II) présentent des susceptibilités non linéaires de $13,64 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ pour le complexe hétéroleptique **C2** et de $85,15 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ pour le complexe homoleptique **C5**. Pour le complexe homoleptique de Fe(II) **C8**, cette susceptibilité du troisième ordre est de $82,32 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$. Enfin pour le Ru(II), les susceptibilités de troisième ordre sont de $33,90 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ pour le complexe hétéroleptique (**C11**) et de $30,44 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ pour le complexe homoleptique (**C14**). Par comparaison des valeurs obtenues pour le ligand et pour les complexes, on constate une nette augmentation de la réponse non linéaire à la suite de la complexation du ligand. En comparant les complexes métalliques entre eux, on remarque globalement que les complexes de Zn(II) et de Fe(II) présentent une réponse plus importante que les complexes de Ru(II). Les valeurs des paramètres optiques non linéaires sont résumées dans le tableau 13 ci-dessous.

| Composé | Polarisation S $\chi^{(3)} (10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2)$ | Polarisation P $\chi^{(3)} (10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2)$ |
|------------|--|--|
| L2 | 12,74 | 12,47 |
| C2 | 13,64 | 13,95 |
| C5 | 85,15 | 86,88 |
| C8 | 82,32 | 83,15 |
| C11 | 33,90 | 34,34 |
| C14 | 30,44 | 31,04 |

Tableau 13 : Paramètres optiques non linéaires déterminés à partir des mesures de THG sur film mince.

12.3. Mesures THG du ligand L3 et de ses complexes métalliques

Tout comme les ligands **L1** et **L2**, le ligand **L3** a fait l'objet d'étude en génération de troisième harmonique en utilisant la technique des franges de Maker. Les figures présentées dans la figure 54 représentent les courbes obtenues lors de la mesure en polarisation S sachant que les valeurs obtenues en polarisation P sont sensiblement les mêmes.

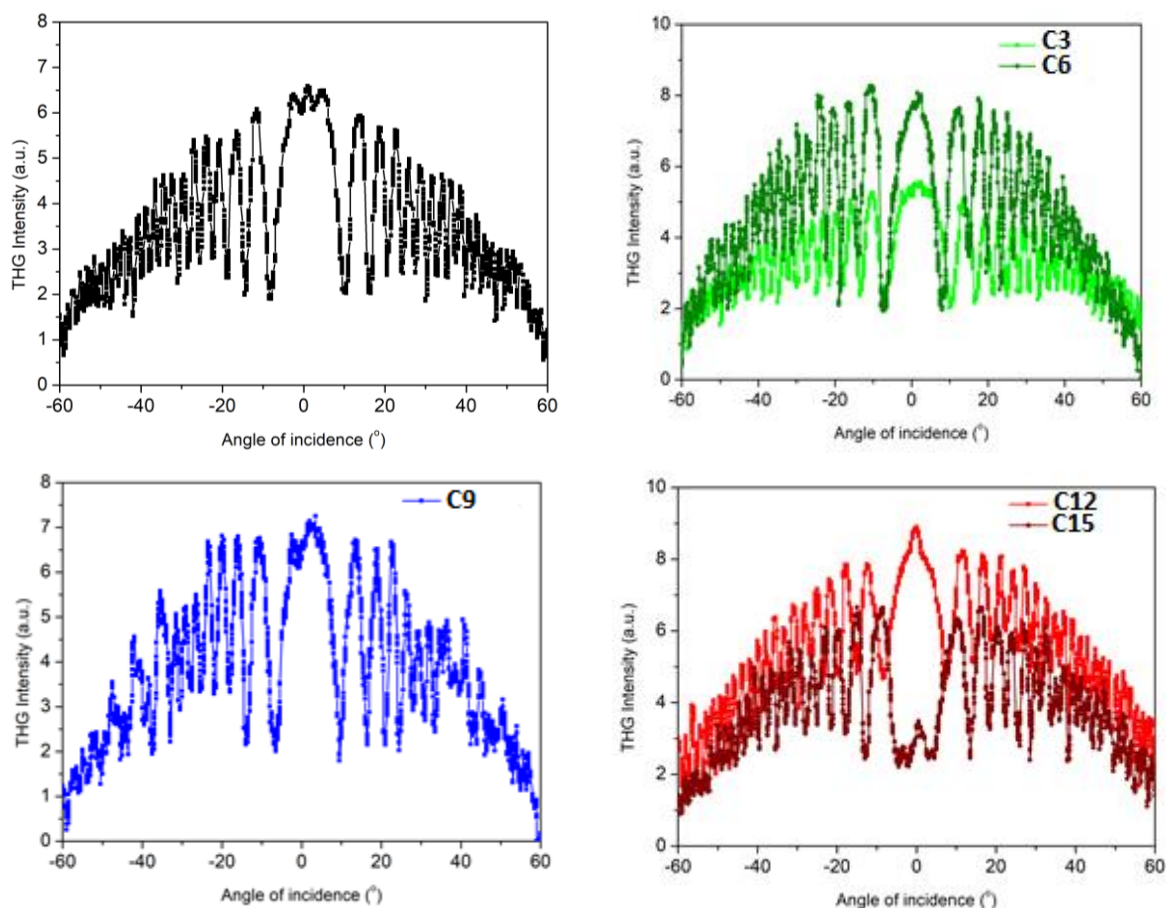


Figure 54 : Courbes caractéristiques de THG pour **L3** (en haut à gauche) **C3** et **C6** (en haut à droite), **C9** (en bas à gauche) et **C12** et **C15** (en bas à droite)

La susceptibilité non linéaire du troisième ordre mesurée pour **L3** ($10,64 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$) est légèrement inférieure aux valeurs obtenues pour **L1** et **L2**. Ces résultats sont en accord avec les observations faites en optique linéaire et en calcul des orbitales frontières HOMO-LUMO qui indiquent un excellent transfert de charge dans le cas des ligands **L1** et **L2** comparé à celui dans le ligand **L3**. Comme il a pu être discuté dans les cas précédents, la complexation permet une augmentation de la susceptibilité optique non linéaire. Si le complexe hétéroleptique de Zn(II) **C3** présente une modeste augmentation de la réponse non linéaire ($13,62 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$), le complexe homoleptique **C6** présente lui une augmentation environ huit fois plus importante que celle du ligand libre. Pour le complexe de Fe(II) **C9**, la susceptibilité non linéaire du troisième ordre est d'environ cinq fois plus importante que celle du ligand libre. Une réponse similaire est observée pour les complexes de Ru(II) **C12** et **C15**.

| Composé | Polarisation S $\chi^{(3)} (10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2)$ | Polarisation P $\chi^{(3)} (10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2)$ |
|------------|--|--|
| L3 | 10,64 | 10,38 |
| C3 | 13,62 | 14,07 |
| C6 | 81,74 | 82,65 |
| C9 | 47,81 | 46,85 |
| C12 | 54,48 | 55,40 |
| C15 | 49,14 | 49,69 |

Tableau 14 : Paramètres optiques non linéaires déterminés à partir des mesures de THG sur film mince.

En conclusion, les ligands **L1** et **L2** présentent une réponse non linéaire plus importante que le ligand **L3**, en accord avec le bon transfert de charge observé dans **L1** et **L2** comparé à **L3**. La coordination à un centre métallique a, dans chaque cas, eu pour conséquence une nette augmentation de la réponse non linéaire quel que soit la nature du cation métallique utilisé. Les susceptibilités non linéaires d'ordre trois les plus fortes ont été obtenues avec les complexes homoleptiques de Zn(II) **C5** et **C6**. Bien que ces données ne nous permettent pas de mettre en évidence une tendance nette, il semblerait que dans le cadre de notre étude, le Zn(II) serait le meilleur candidat pour la génération de troisième harmonique sur film mince.

12.4. Mesures Z-scan du ligand **L1** et de ses complexes métalliques

La détermination de l'absorption non linéaire du ligand **L1** a été réalisée par la méthode ouverte « open aperture » Z-scan en utilisant la sortie à fréquence doublée (532 nm) d'une diode de 30 ps pompée en mode passif – laser Nd : YVO₄ verrouillé avec un taux de répétition de 10Hz. Pour les besoins des mesures, des solutions de différentes concentrations de **L1** ont été préparées. Le ligand **L1** a été dissous dans du chloroforme alors que les différents complexes métalliques ont été dissous dans de l'acétonitrile. La gamme de concentrations utilisée pour les molécules étudiées a été choisie pour permettre des signaux ONL élevés, sans formation d'agrégats moléculaires dans les solutions. Les échantillons ont été introduits dans des cellules de 1 mm d'épaisseur pour être étudiés par la technique open aperture Z-scan. Dans tous les cas, pour les énergies laser utilisées, la contribution des solvants s'est avérée négligeable, de sorte que la réponse totale peut être attribuée aux composés étudiés. Comme indiqué précédemment, la transmittance des échantillons a été mesurée en les déplaçant le long de l'axe de transmission du faisceau laser et les courbes normalisée (open aperture Z-scan) ont été obtenues. La figure 55 montre les courbes caractéristiques pour le ligand **L1**, qui correspondent à des concentrations variables dans le chloroforme et dans des conditions expérimentales similaires.

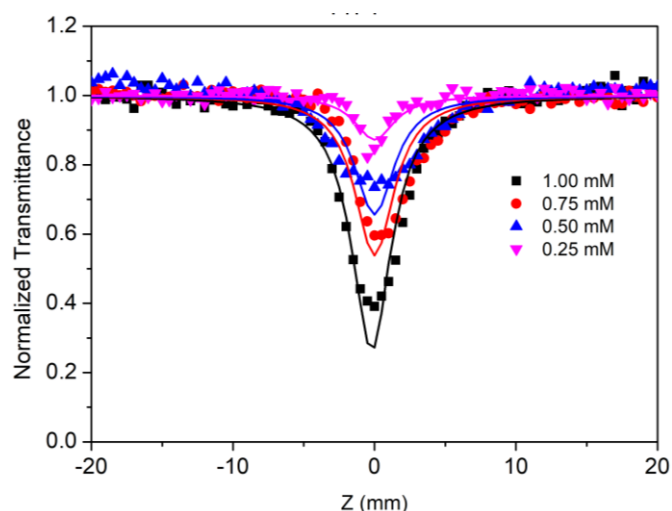


Figure 55 : Spectres de transmissions normalisées pour le ligand **L1** à différentes concentrations (1,00 mM - 0,25 mM) dans le chloroforme.

On peut constater ici qu'autour du plan focal de la lentille ($z = 0$), où l'intensité du laser est maximale, il existe un minimum de transmittance pour chacune des concentrations étudiées, ce qui indique un comportement de type absorption saturable inverse (ASR, $\beta > 0$). Ceci montre que le ligand joue le rôle d'un limiteur optique. Comme attendu pour la non linéarité d'ordre trois, on constate que le minimum augmente avec une augmentation de la concentration du ligand **L1** étudié.

Si le complexe homoleptique de Zn(II) présente comme le ligand **L1**, un comportement ASR, les complexes de fer(II) **C7** et de ruthénium(II) **C10** (hétéroleptique) et **C13** (homoleptique) présentent une absorption non linéaire saturable (AS) puisque la transmittance normalisée présente un maximum autour du plan focal (Figure 56).

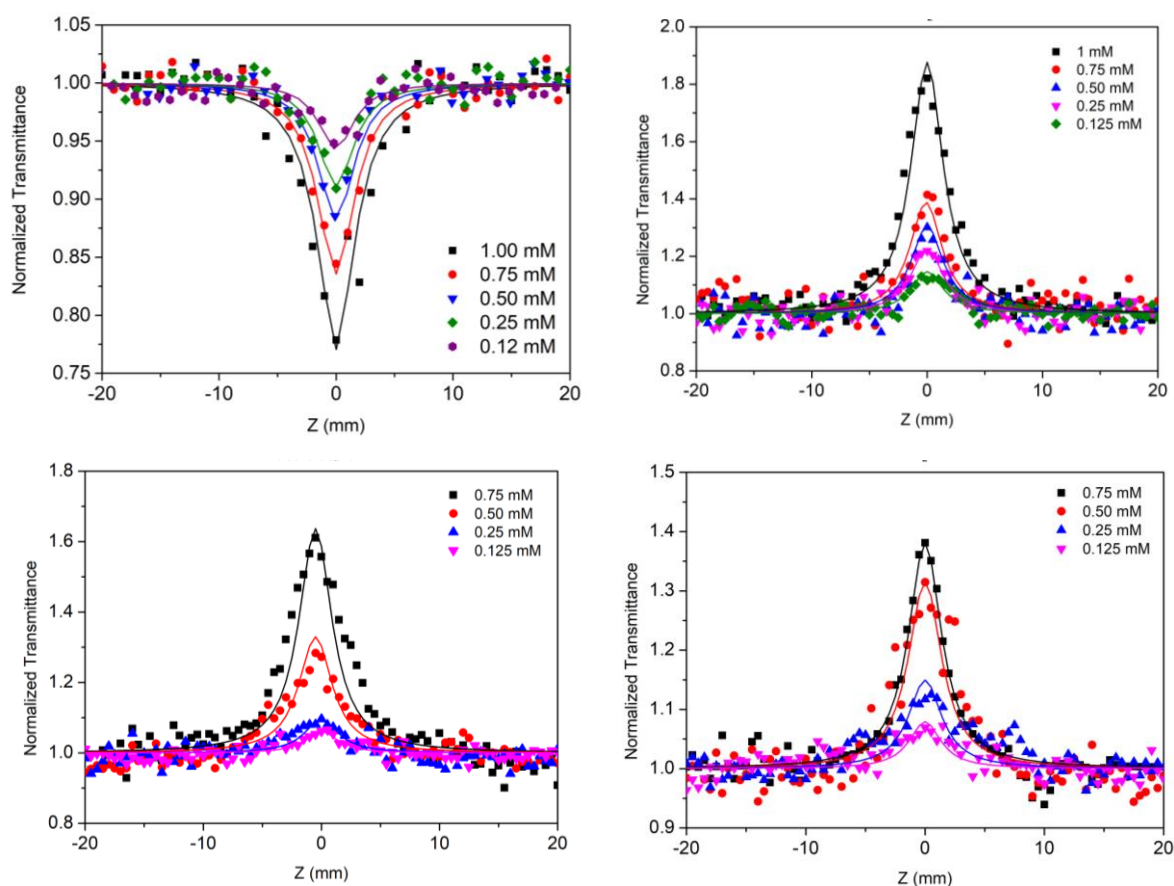


Figure 56 : Spectres de transmissions normalisées pour les complexes **C4** (en haut à gauche), **C7** (en haut à droite) **C10** (en bas à gauche) et **C13** (en bas à droite) à différentes concentrations (1,00 mM - 01,25 mM) dans l'acétonitrile.

Afin de vérifier qu'aucune saturation de la non-linéarité n'a lieu, plusieurs spectres de transmission (obtenus par l'open aperture Z-scan) sous plusieurs intensités d'excitation laser différentes (0.25 – 1.50 uJ) ont été mesurés. Les paramètres optiques non linéaires des différents composés sont tabulés dans le tableau 15 ci-dessous pour des concentrations identiques pour le ligand et les complexes (le coefficient d'absorption non linéaire (β) ainsi que la partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois ($Im(\chi^{(3)})$).

| Composé | β (10^{-12} m/W) | $Im\chi^{(3)}$ (10^{-21} m ² /V ²) |
|----------------------|---------------------------|--|
| L1 (0,75 mM) | 35,61 | 10,83 |
| C4 (0,75 mM) | 12,48 | 3,79 |
| C7 (0,75 mM) | -23,05 | -6,98 |
| C10 (0,75 mM) | -35,5 | -10,81 |
| C13 (0,75 mM) | -29,41 | -8,93 |

Tableau 15 : Paramètres optiques non linéaires déterminés à partir des mesures Z-Scan (30 ps, 532 nm).

Les mesures Z-scan montrent que la coordination à un centre métallique influence sensiblement la réponse ONL. On remarque que la modulation de la réponse non linéaire dans le cas du ligand **L1** dépend du type de métal

utilisé. Ainsi, dans le cas du complexe **C4** où le Zn(II) de configuration électronique d^{10} (couche d complète) montre une réponse de type absorption saturable (AS). Dans le cas des complexes **C7**, **C10** et **C13** à base de Fe(II) ou de Ru(II) qui sont des métaux de configuration électronique d^6 (couche d incomplète) et présentant une bande de transfert de charge de type MLCT, on observe un comportement d'absorption saturable inverse (ASR). Ce changement de comportement d'absorption non linéaire entre AS et ASR avec le Fe(II) et Ru(II) a été précédemment observé pour un ligand similaire TTF-amide-Terpy.⁹⁴ Cette différence de comportement peut être attribuée à la grande différence dans la structure électronique visible dans les spectres d'absorption UV-Visible et dans les calculs théoriques. Il est ainsi possible que le comportement AS des complexes à base de Fe(II) et de Ru(II) vienne du fait que le temps de vie de l'état excité $^3\text{MLCT}$ soit beaucoup plus long que la durée du pulse laser.

12.5. Mesures Z-scan du ligand L2 et de ses complexes métalliques

Les mesures Z-scan pour cette famille de complexes à base de **L2** ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour l'étude des complexes à base de **L1** (Figure 57). Le ligand **L2** a été dissous dans du chloroforme alors que les différents complexes métalliques ont été dissous dans de l'acétonitrile.

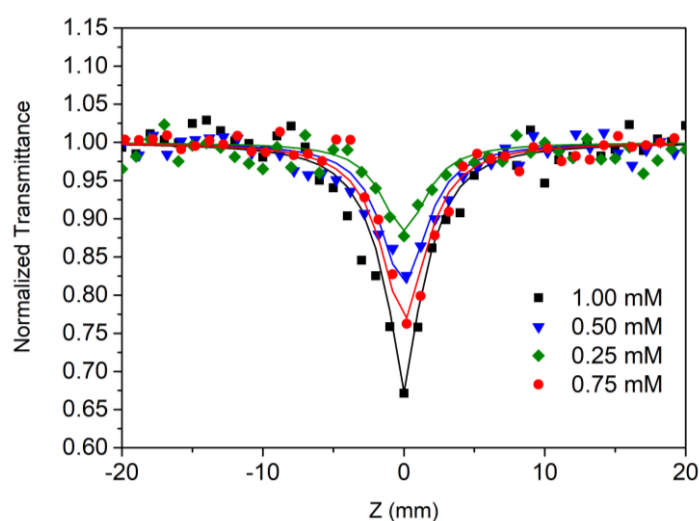


Figure 57 : Spectres de transmissions normalisées obtenues pour le ligand **L2** à différentes concentrations (1,00 mM - 0,25 mM) dans le chloroforme.

Comme le ligand **L1**, **L2** présente un comportement d'absorption saturable inverse ($\beta > 0$). Concernant les complexes métalliques Zn(II) **C5**, Fe(II) **C8** et Ru(II) **C11** et **C14**, on constate que la transmittance normalisée présente un maximum autour du plan focal, comme on peut le voir sur la figure 57, ce qui indique un comportement d'absorption saturable (AS, $\beta < 0$).

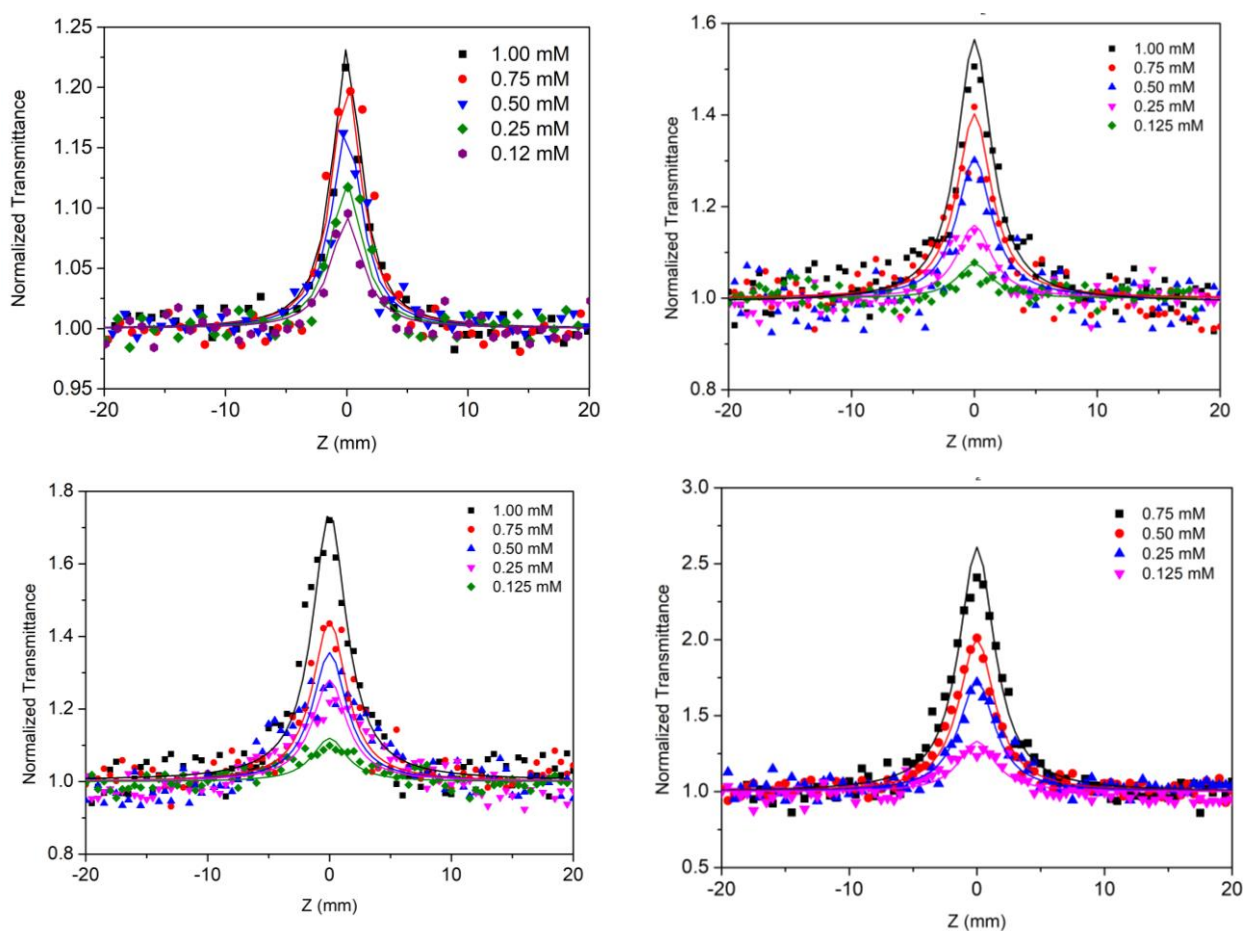


Figure 58 : Spectres de transmissions normalisées obtenues pour les complexes **C5** (en haut à gauche), **C8** (en haut à droite), **C11** (en bas à gauche) et **C14** (en bas à droite) à différentes concentrations (1,00 mM - 0,25 mM) dans l'acétonitrile.

Les paramètres optiques non linéaires des différents composés sont tabulés dans le tableau 16 ci-dessous pour des concentrations identiques pour le ligand et les complexes.

| Composé | β (10^{-12} m/W) | $\text{Im}\chi^{(3)}$ (10^{-21} m ² /V ²) |
|---------------------|---------------------------|---|
| L2 (0,75mM) | 12,58 | 3,83 |
| C5 (0,75 mM) | -9,45 | -2,87 |
| C8 (0,75mM) | -19,80 | -6,02 |
| C11 (0,75mM) | -44,15 | -13,43 |
| C14 (0,75mM) | -62,11 | -18,90 |

Tableau 16 : Paramètres optiques non linéaires déterminés à partir des mesures Z-Scan (30 ps, 532 nm).

Ici la complexation du ligand **L2** à un métal de transition que ce soit du Ru(II), Fe(II) (de structure d^6) ou du Zn(II) (de structure d^{10}) va inverser la réponse ONL en passant d'un comportement RSA pour le ligand libre à un

comportement SA pour les complexes. Les composés à base de **L1** et **L2** montrent donc la même tendance à inverser la réponse ONL par complexation à l'exception du complexe de Zn(II) à base du ligand **L1**.

12.6. Mesures Z-scan du ligand **L3** et de ses complexes métalliques

Les mesures Z-scan pour cette famille de composés à base de **L3** ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour l'étude des composés à base de **L1** et **L2** (Figure 59). Le ligand **L3** a été dissous dans du chloroforme alors que les différents complexes métalliques ont été dissous dans de l'acétonitrile.

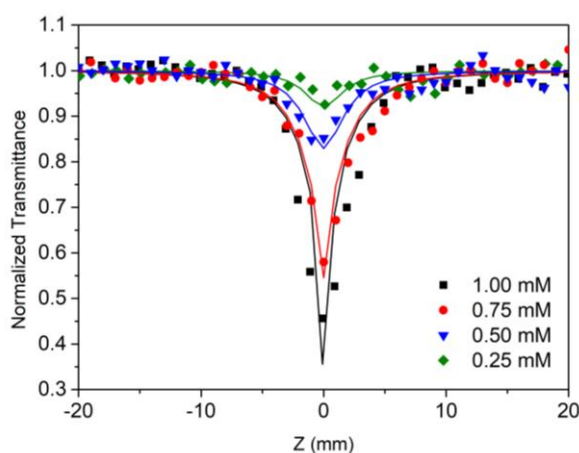


Figure 59 : Spectres de transmissions normalisées obtenues pour le ligand **L3** à différentes concentrations (1,00 mM - 0,25 mM) dans le chloroforme.

Comme les ligands **L1** et **L2**, le ligand **L3** présente également un comportement d'absorption saturable inverse (ASR, $\beta > 0$). Ce comportement ASR, caractérisé par une transmittance normalisée avec un minimum autour du plan focal, on le retrouve également dans les complexes de Zn(II) **C6** ainsi que dans les complexes de Ru(II), hétéroleptique **C12** et homoleptique **C15** alors que pour le complexe de Fe(II), on observe un comportement d'absorption saturable (AS, $\beta < 0$) caractérisé par un maximum autour du plan focal.

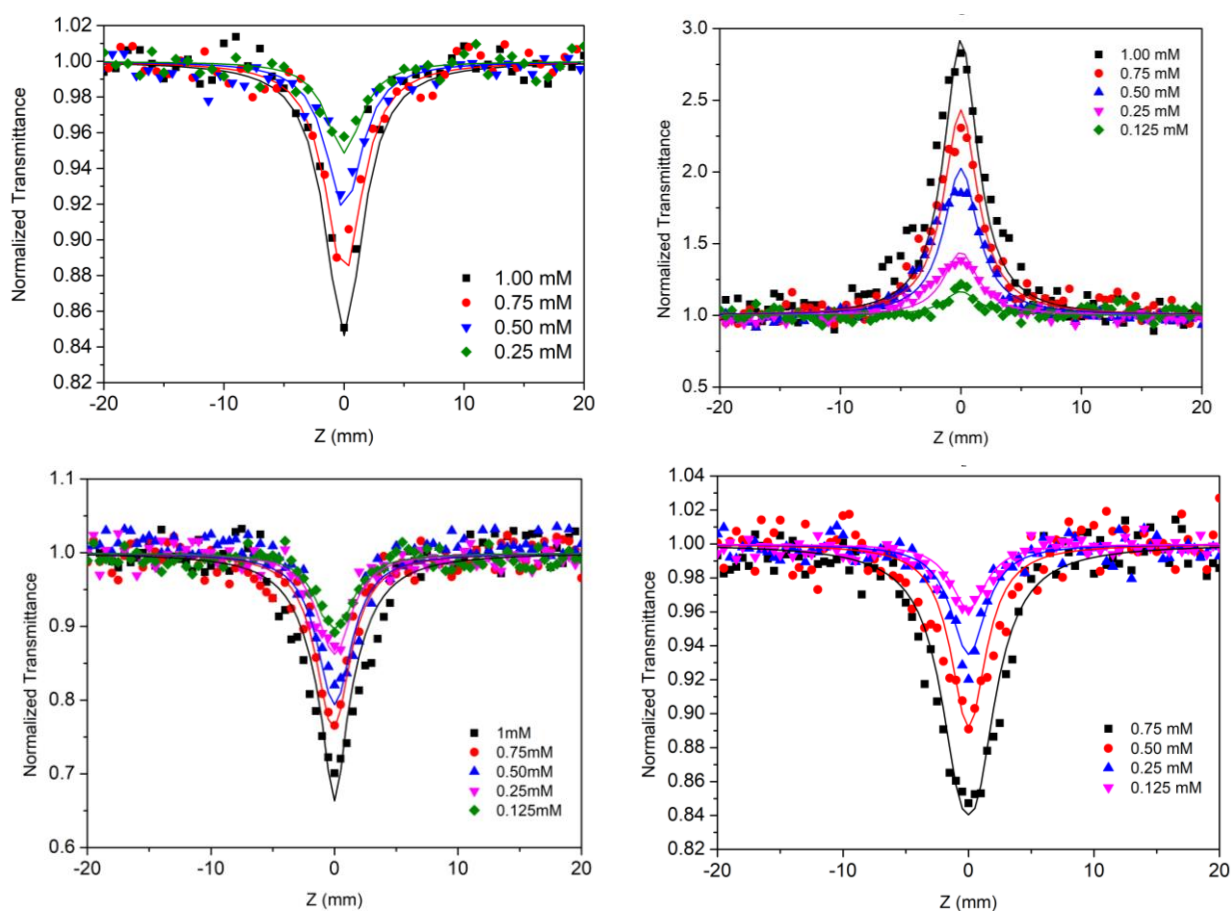


Figure 60 : Spectres de transmissions normalisées obtenues pour les complexes **C6** (en haut à gauche), **C9** (en haut à droite), **C12** (en bas à gauche) et **C15** (en bas à droite) à différentes concentrations (1,00 mM - 0,25 mM) dans l'acétonitrile.

Les paramètres optiques non linéaires des différents composés sont tabulés dans le tableau 17 ci-dessous pour des concentrations identiques pour le ligand et les complexes.

| Composé | β (10^{-12} m/W) | $\text{Im}\chi^{(3)}$ (10^{-21} m ² /V ²) |
|---------------------|---------------------------|---|
| L3 (0,75mM) | 17,45 | 6,08 |
| C6 (0,75 mM) | 5,61 | 1,71 |
| C9 (0,75mM) | -52,27 | -15,90 |
| C12 (0,75mM) | 18,38 | 5,59 |
| C15 (0,75mM) | 10,87 | 3,31 |

Tableau 17 : Paramètres optiques non linéaires déterminés à partir des mesures Z-Scan (30 ps, 532 nm).

Le cas du ligand **L3** semble ne pas suivre la même logique que les deux ligands **L1** et **L2**. La complexation par le Ru(II) ou par Zn(II) module la réponse ONL sans pour autant inverser le caractère de la réponse. Alors que la complexation par le Fe(II) change le caractère de la réponse ONL qui passe d'un comportement ASR à un comportement AS.

En conclusion, les ligands étudiés peuvent être classés comme système donneur-accepteur ou « *push-pull* » et possèdent des propriétés ONL intéressantes. L'introduction d'un centre métallique induit une modification de la répartition électronique sur le système et permet donc de moduler la réponse ONL. La complexation change l'organisation des niveaux électroniques, la répartition du nuage électronique et le caractère du transfert de charge (ICT, MLCT, LLCT...). Usuellement, la complexation par un centre métallique de transition a tendance à permettre l'accès à des états excités à transfert de charge (CT) plus bas en énergie ce qui aura pour conséquence d'amplifier la réponse ONL.

13. Conclusion

Dans cette partie, la synthèse de ligands électro-actif à base de TTF et des complexes associés de Zn(II), de Fe(II) et de Ru(II) a été présentée. Si la préparation des complexes de Zn(II) et Fe(II) a été réalisée en suivant avec succès une méthode classique de synthèse, une nouvelle méthode de synthèse impliquant un couplage de Stille a été mise en œuvre, pour la première fois, pour les complexes de Ru(II) à base du ligand Terpy. Cette méthode basée sur l'utilisation de complexes « halogénés » de Ru(II) ouvre la voie à la synthèse de complexes non accessibles par une méthode classique.

Les propriétés d'absorption UV-Visible et le comportement électrochimique par mesure de voltampérométrie cyclique ont été réalisées. De plus, ces données expérimentales accumulées ont pu être complétées par des données issues de la modélisation théorique des différents systèmes.

Par la suite, les propriétés optiques non linéaires des différents systèmes préparés ont été évaluées à l'état solide dans le cas de la génération de troisième harmonique sur film mince par analyse des franges de Maker. Et dans certains cas, l'étude ONL a été complétée par une étude en solution grâce à la méthode du Z-scan.

Ainsi l'influence de la modification du système π -conjugué des ligands et complexation par un centre métallique ont pu être étudiées. Les résultats montrent que la complexation du ligand induit un fort changement de la réponse ONL en fonction du type de métal employé. Ceci est directement lié à la modification des niveaux d'énergie, à la distribution du nuage électronique le long du système, à la nature du transfert de charge impliqué dans la réponse ONL et aussi au temps de vie des états excités.

Ces résultats montrent clairement que les propriétés électroniques, optiques linéaires et non linéaires peuvent être modulées en modifiant le système π -conjugué entre le donneur et l'accepteur. L'utilisation de l'unité chélatante terpyridine comme accepteur d'électrons permet en plus la modulation des propriétés optiques et électrochimiques par coordination de cations métalliques. Ces résultats mettent en évidence la possibilité d'utilisation de ce type de matériaux dans le domaine de l'optique et de la photonique.

14. Références bibliographiques

1. Wudl, F.; Smith, G.; Hufnagel, E., Bis-1, 3-dithiolium chloride: an unusually stable organic radical cation. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1970**, (21), 1453-1454.
2. Wudl, F.; Wobschall, D.; Hufnagel, E. J., Electrical conductivity by the bis (1, 3-dithiole)-bis (1, 3-dithiolium) system. *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94* (2), 670-672.
3. Ferraris, J.; Cowan, D.; Walatka, V. t.; Perlstein, J., Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex. *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95* (3), 948-949.
4. Kirtley, J. R.; Mannhart, J., When TTF met TCNQ. *Nature materials* **2008**, *7* (7), 520-521.
5. Shibaeva, R. P.; Yagubskii, E. B., Molecular conductors and superconductors based on trihalides of BEDT-TTF and some of its analogues. *Chemical reviews* **2004**, *104* (11), 5347-5378.
6. Jeppesen, J. O.; Nielsen, M. B.; Becher, J., Tetrathiafulvalene cyclophanes and cage molecules. *Chemical reviews* **2004**, *104* (11), 5115-5132.
7. Jeppesen, J. O.; Becher, J., Pyrrolo-tetrathiafulvalenes and their applications in molecular and supramolecular chemistry. *European Journal of Organic Chemistry* **2003**, *2003* (17), 3245-3266.
8. Bryce, M. R., Tetrathiafulvalenes as π -electron donors for intramolecular charge-transfer materials. *Advanced Materials* **1999**, *11* (1), 11-23.
9. Becher, J.; Lau, J.; Mork, P., Electronic Materials: the oligomer approach, K. Müllen, G. Wegner. **1998**.
10. Nielsen, M. B.; Lomholt, C.; Becher, J., Tetrathiafulvalenes as building blocks in supramolecular chemistry II. *Chemical Society Reviews* **2000**, *29* (3), 153-164.
11. Segura, J. L.; Martín, N., New concepts in tetrathiafulvalene chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40* (8), 1372-1409.
12. Fourmigué, M.; Batail, P., Activation of hydrogen-and halogen-bonding interactions in tetrathiafulvalene-based crystalline molecular conductors. *Chemical reviews* **2004**, *104* (11), 5379-5418.
13. Bryce, M. R., Functionalised tetrathiafulvalenes: New applications as versatile π -electron systems in materials chemistry. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10* (3), 589-598.
14. Lorcy, D.; Bellec, N.; Fourmigué, M.; Avarvari, N., Tetrathiafulvalene-based group XV ligands: Synthesis, coordination chemistry and radical cation salts. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253* (9-10), 1398-1438.
15. Wang, Q.; Day, P.; Griffiths, J.-P.; Nie, H.; Wallis, J. D., Synthetic strategies for preparing BEDT-TTF derivatives functionalised with metal ion binding groups. *New Journal of Chemistry* **2006**, *30* (12), 1790-1800.
16. Gavrilenko, K. S.; Le Gal, Y.; Cador, O.; Golhen, S.; Ouahab, L., First trinuclear paramagnetic transition metal complexes with redox active ligands derived from TTF: Co 2 M (PhCOO) 6 (TTF-CH [double bond, length as m-dash] CH-py) 2 · 2CH 3 CN, M= Co II, Mn II. *Chemical communications* **2007**, (3), 280-282.
17. Iwahori, F.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Carlier, R.; Sutter, J.-P., CuII coordination complex involving TTF-py as ligand. *Inorganic chemistry* **2001**, *40* (26), 6541-6542.
18. Hervé, K.; Liu, S. X.; Cador, O.; Golhen, S.; Le Gal, Y.; Bousseksou, A.; Stoeckli-Evans, H.; Decurtins, S.; Ouahab, L., Synthesis of a BEDT-TTF Bipyridine Organic Donor and the First FeII Coordination Complex with a Redox-Active Ligand. Wiley Online Library: 2006.
19. Nihei, M.; Takahashi, N.; Nishikawa, H.; Oshio, H., Spin-crossover behavior and electrical conduction property in iron (II) complexes with tetrathiafulvalene moieties. *Dalton Transactions* **2011**, *40* (10), 2154-2156.
20. Swiegers, G. F.; Malefetse, T. J., New self-assembled structural motifs in coordination chemistry. *Chemical reviews* **2000**, *100* (9), 3483-3538.
21. Constable, E., The coordination chemistry of 2, 2': 6', 2''-terpyridine and higher oligopyridines. *Advances in Inorganic Chemistry* **1986**, *30*, 69-121.
22. Beves, J. E.; Dunphy, E. L.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Kepert, C. J.; Neuburger, M.; Price, D. J.; Schaffner, S., Vectorial property dependence in bis {4'-(n -pyridyl)-2, 2': 6', 2''-terpyridine} iron (ii) and ruthenium (ii) complexes with $n= 2, 3$ and 4. *Dalton Transactions* **2008**, (3), 386-396.
23. FUJIHARA, T.; OKAMURA, R.; WADA, T.; TANAKA, K., VII-D Reductive Activation of Carbon Dioxide and Oxidative Activation of Water Aiming at Reversible Conversion between CO₂ and Organic Molecules. *Dalton Trans* **2003**, 3221, 3226.
24. Fujihara, T.; Wada, T.; Tanaka, K., Acid-base equilibria of various oxidation states of aqua-ruthenium complexes with 1, 10-phenanthroline-5, 6-dione in aqueous media. *Dalton Transactions* **2004**, (4), 645-652.
25. Dixon, I. M.; Lebon, E.; Loustau, G.; Sutra, P.; Vendier, L.; Igau, A.; Juris, A., Broad HOMO-LUMO gap tuning through the coordination of a single phosphine, aminophosphine or phosphite onto a Ru (tpy)(bpy) 2+ core. *Dalton Transactions* **2008**, (41), 5627-5635.

26. Zong, R.; Naud, F.; Segal, C.; Burke, J.; Wu, F.; Thummel, R., Design and study of bi [1, 8] naphthyridine ligands as potential photooxidation mediators in Ru (II) polypyridyl aquo complexes. *Inorganic chemistry* **2004**, *43* (20), 6195-6202.
27. Kon, H.; Tsuge, K.; Imamura, T.; Sasaki, Y.; Ishizaka, S.; Kitamura, N., Structural, Redox, and Photophysical Studies of the Tetra (pyridyl) porphyrin Complex Containing Four (2, 2'-Bipyridine)(2, 2': 6', 2''-terpyridine) ruthenium (II) Groups. *Inorganic chemistry* **2006**, *45* (17), 6875-6883.
28. Belhadj, E.; El-Ghayoury, A.; Mazari, M.; Sallé, M., The parent tetrathiafulvalene-terpyridine dyad: synthesis and metal binding properties. *Tetrahedron Letters* **2013**, *54* (24), 3051-3054.
29. Hu, L.; Liu, W.; Li, C. H.; Zhou, X. H.; Zuo, J. L., Iron (II) Complexes Based on n-Conjugated Terpyridine Ligands with Tetrathiafulvalene or Its Radical Analogue. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013* (35), 6037-6048.
30. Morgan, G. T.; Burstall, F. H., 3. Dehydrogenation of pyridine by anhydrous ferric chloride. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1932**, 20-30.
31. Mondal, B.; Chakraborty, S.; Munshi, P.; Walawalkar, M. G.; KumarLahiri, G., Ruthenium-(II)/-(III) terpyridine complexes incorporating imine functionalities. Synthesis, structure, spectroscopic and electrochemical properties. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, (14), 2327-2335.
32. Brown, D. G.; Sanguantrakun, N.; Schulze, B.; Schubert, U. S.; Berlinguette, C. P., Bis (tridentate) ruthenium-terpyridine complexes featuring microsecond excited-state lifetimes. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (30), 12354-12357.
33. Nišavić, M.; Stoiljković, M.; Crnolatac, I.; Milošević, M.; Rilak, A.; Masnikosa, R., Highly water-soluble ruthenium (II) terpyridine coordination compounds form stable adducts with blood-borne metal transporting proteins. *Arabian Journal of Chemistry* **2018**, *11* (3), 291-304.
34. Heller, M.; Schubert, U. S., Syntheses of Functionalized 2, 2': 6', 2''-Terpyridines. *European Journal of Organic Chemistry* **2003**, *2003* (6), 947-961.
35. Fallahpour, R.-A., Synthesis of 4'-Substituted-2, 2': 6', 2''-Terpyridines. *Synthesis* **2003**, *2003* (02), 0155-0184.
36. Kroehnke, F., The specific synthesis of pyridines and oligopyridines. *Synthesis* **1976**, *1976* (01), 1-24.
37. Cannizzaro, S., Ueber den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1853**, *88* (1), 129-130.
38. Cave, G. W.; Raston, C. L., Efficient synthesis of pyridines via a sequential solventless aldol condensation and Michael addition. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **2001**, (24), 3258-3264.
39. Stille, J., Palladium catalyzed coupling of organotin reagents with organic electrophiles. *Pure Appl. Chem* **1985**, *57* (12), 1771-1780.
40. Cárdenas, D. J.; Sauvage, J.-P., Improved synthesis of 2, 6-oligopyridines by Stille cross-coupling reaction. *Synlett* **1996**, *1996* (09), 916-918.
41. Ulrich, G.; Bedel, S.; Picard, C.; Tisnès, P., Synthesis of bisfunctionalized-oligopyridines bearing an ester group. *Tetrahedron Letters* **2001**, *42* (35), 6113-6115.
42. Schubert, U. S.; Eschbaumer, C., New synthetic strategy toward pyridine-based ligands for supramolecular chemistry utilizing 2, 6-bis (trimethyltin) pyridine as the central building block. *Organic Letters* **1999**, *1* (7), 1027-1029.
43. Xie, T.-Z.; Yao, Y.; Sun, X.; Endres, K. J.; Zhu, S.; Wu, X.; Li, H.; Ludlow III, J. M.; Liu, T.; Gao, M., Supramolecular arrays by the self-assembly of terpyridine-based monomers with transition metal ions. *Dalton Transactions* **2018**, *47* (22), 7528-7533.
44. Wei, C.; He, Y.; Shi, X.; Song, Z., Terpyridine-metal complexes: Applications in catalysis and supramolecular chemistry. *Coordination chemistry reviews* **2019**, *385*, 1-19.
45. Hogg, R.; Wilkins, R., 57. Exchange studies of certain chelate compounds of the transitional metals. Part VIII. 2, 2', 2''-terpyridine complexes. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1962**, 341-350.
46. Holyer, R.; Hubbard, C.; Kettle, S.; Wilkins, R., The kinetics of replacement reactions of complexes of the transition metals with 1, 10-phenanthroline and 2, 2'-bipyridine. *Inorganic chemistry* **1965**, *4* (7), 929-935.
47. Maestri, M.; Armaroli, N.; Balzani, V.; Constable, E. C.; Thompson, A. M. C., Complexes of the Ruthenium (II)-2, 2': 6', 2''-terpyridine Family. Effect of Electron-Accepting and-Donating Substituents on the Photophysical and Electrochemical Properties. *Inorganic Chemistry* **1995**, *34* (10), 2759-2767.
48. Broomhead, J. A.; Young, C. G.; Hood, P., Tris (2, 2''-Bipyridine) Ruthenium (II) Dichloride Hexahydrate. *Inorganic Syntheses: Reagents for transition metal complex and organometallic syntheses* **1990**, *28*, 338-340.
49. Beley, M.; Collin, J. P.; Louis, R.; Metz, B.; Sauvage, J. P., 3, 3', 5, 5'-Tetrapyridylbiphenyl, a bis-cyclometalating bridging ligand with a high coupling ability in ruthenium (III), ruthenium (II) mixed valence systems. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113* (22), 8521-8522.

50. Grosshenny, V.; Ziessel, R., Novel ditopic terpyridine and phenylterpyridine ligands bridged by one or two ethynyl bonds: syntheses of rigid rod-like multinuclear complexes. *Journal of organometallic chemistry* **1993**, 453 (2), C19-C22.
51. Nozdryn, T.; Clemenceau, D.; Cousseau, J.; Morisson, V.; Gorgues, A.; Orduna, J.; Uriel, S.; Garín, J., Selective reduction of the ester group in the 1, 3-dithiol-2-(thio) one and tetrathiafulvalene series. Access to the related phosphonium salts and their Wittig reactions. *Synthetic metals* **1993**, 56 (1), 1768-1771.
52. Andreu, R.; Malfant, I.; Lacroix, P. G.; Cassoux, P., New Tetrathiafulvalene-n-Spacer-Acceptor Derivatives: Synthesis, Crystal Structure, Optical and Electrochemical Properties. *European Journal of Organic Chemistry* **2000**, 2000 (5), 737-741.
53. 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.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J., Gaussian 16 Rev. C.01. **2016**.
54. Frisch, M.; Trucks, G.; Schlegel, H.; Scuseria, G.; Robb, M.; Cheeseman, J.; Montgomery, J.; Vreven, T.; Kudin, K.; Burant, J., GAUSSIAN 03, Revision B. 03, Gaussian Inc, Pittsburgh, PA. *Google Scholar* **2003**.
55. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B* **1988**, 37 (2), 785.
56. Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A., Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of Gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals. *The Journal of Chemical Physics* **1969**, 51 (6), 2657-2664.
57. Burgess, J.; Twigg, M. V., Iron: inorganic & coordination chemistry. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* **2006**.
58. Bose, D.; Rahaman, S. H.; Mostafa, G.; Walsh, R. D. B.; Zaworotko, M. J.; Ghosh, B. K., Synthesis, structure and properties of [Zn (dpa)(N3) 2] and [Zn (dpa)(N3)(NO3)] 2 (dpa= 2, 2'-dipyridylamine): composition tailored architectures. *Polyhedron* **2004**, 23 (4), 545-552.
59. Wei, D. Y.; Zheng, Y. Q.; Lin, J. L., Self-assembly of Zinc Ions with Suberic Acid and Phenanthroline—Crystal Structures of five New Zinc Phenanthroline Suberato Complexes. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2002**, 628 (9-10), 2005-2012.
60. La Monica, G.; Attilio Ardizzoia, G., The role of the pyrazolate ligand in building polynuclear transition metal systems. *Progress in Inorganic Chemistry* **1997**, 46, 151-238.
61. Bellitto, C.; Gastaldi, L.; Tomlinson, A. A., Crystal structure of tetraphenyliarsonium tetranitratocobaltate (2-), and optical spectrum of tetranitratocobaltate (2-). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1976**, (11), 989-992.
62. Gowda, N.; Naikar, S.; Reddy, G., Perchlorate ion complexes. *Advances in Inorganic Chemistry* **1984**, 28, 255-299.
63. Finney, A.; Hitchman, M.; Raston, C.; Rowbottom, G.; White, A., Structural and spectroscopic studies of transition metal nitrite complexes. II. Crystal structures of cis-Bis (ethane-1, 2-diamine)(nitrito-O, O') zinc (II) nitrite and trans-Bis [N, N-dimethyl (ethane-1, 2-diamine)] dinitritozinc (II). *Australian Journal of Chemistry* **1981**, 34 (10), 2061-2067.
64. Beswick, C. L.; Schulman, J. M.; Stiefel, E. I., Structures and structural trends in homoleptic dithiolene complexes. *Progress in Inorganic Chemistry* **2004**, 52, 55-110.
65. Dance, I. G.; Choy, A.; Scudder, M. L., Syntheses, properties, and molecular and crystal structures of (Me4N) 4 [E4M10 (SPh) 16] (E= sulfur or selenium; M= zinc or cadmium): molecular supertetrahedral fragments of the cubic metal chalcogenide lattice. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, 106 (21), 6285-6295.
66. McGinnety, J. A., Crystal structure, crystal forces, and charge distribution in salts of the tetrachlorozincate anion. *Inorganic Chemistry* **1974**, 13 (5), 1057-1061.
67. Wells, A. F., Structural inorganic chemistry. **2012**.
68. Ivanović-Burmazović, I.; JELKOVIĆ, K., Transition metal complexes with bis (hydrazone) ligands of 2, 6-diacetylpyridine. Hepta-coordination of 3d metals. *Advances In Inorganic Chemistry* **2004**, 55, 315-360.
69. Gerbeleu, N.; Arion, V.; Burgess, J., Template Synthesis of Macrocyclic Compounds, Wiley-VCH, Weinheim-New York-Chichester. **1999**.
70. Cowan, J. A., Inorganic biochemistry: an introduction. **1997**.
71. Kaim, W.; Schwederski, B.; Klein, A., *Bioinorganic Chemistry--Inorganic Elements in the Chemistry of Life: An Introduction and Guide*. John Wiley & Sons: 2013.

72. Prasad, A. S., Zinc and Immunity. In *Biochemistry of Zinc*, Springer: 1993; pp 165-192.
73. Bang, S.; Lee, Y.-M.; Hong, S.; Cho, K.-B.; Nishida, Y.; Seo, M. S.; Sarangi, R.; Fukuzumi, S.; Nam, W., Redox-inactive metal ions modulate the reactivity and oxygen release of mononuclear non-haem iron (III)-peroxo complexes. *Nature chemistry* **2014**, *6* (10), 934-940.
74. König, E., Structural changes accompanying continuous and discontinuous spin-state transitions. *Progress in inorganic chemistry* **1987**, *35*, 527-622.
75. Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Kepert, C. M., Synthetic routes to homoleptic and heteroleptic ruthenium (II) complexes incorporating bidentate imine ligands. *Coordination chemistry reviews* **2004**, *248* (13-14), 1329-1341.
76. Rajkumar, E.; Rajagopal, S.; Ramamurthy, P.; Vairamani, M., Photophysics of ruthenium (II) complexes carrying amino acids in the ligand 2, 2'-bipyridine and intramolecular electron transfer from methionine to photogenerated Ru (III). *Inorganica Chimica Acta* **2009**, *362* (5), 1629-1636.
77. Barigelletti, F.; Flamigni, L., Photoactive molecular wires based on metal complexes. *Chemical Society Reviews* **2000**, *29* (1), 1-12.
78. Robertson, N.; McGowan, C. A., A comparison of potential molecular wires as components for molecular electronics. *Chemical society reviews* **2003**, *32* (2), 96-103.
79. De Silva, A. P.; Gunaratne, H. N.; Gunnlaugsson, T.; Huxley, A. J.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E., Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches. *Chemical reviews* **1997**, *97* (5), 1515-1566.
80. Medlycott, E. A.; Hanan, G. S., Synthesis and properties of mono- and oligo-nuclear Ru (II) complexes of tridentate ligands: The quest for long-lived excited states at room temperature. *Coordination chemistry reviews* **2006**, *250* (13-14), 1763-1782.
81. Sun, L.; Hammarström, L.; Åkermark, B.; Styring, S., Towards artificial photosynthesis: ruthenium-manganese chemistry for energy production. *Chemical Society Reviews* **2001**, *30* (1), 36-49.
82. Lee, H.; An, S.-Y.; Cho, M., Nonlinear optical (NLO) properties of the Octupolar molecule: structure-function relationships and solvent effects. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (24), 4992-4996.
83. Le Bouder, T.; Maury, O.; Bondon, A.; Costuas, K.; Amouyal, E.; Ledoux, I.; Zyss, J.; Le Bozec, H., Synthesis, photophysical and nonlinear optical properties of macromolecular architectures featuring octupolar tris (bipyridine) ruthenium (II) moieties: evidence for a supramolecular self-ordering in a dendritic structure. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (40), 12284-12299.
84. Kratochvil, B.; Long, R., Iron (III)-(II) couple in acetonitrile. Oxidation of thiocyanate by iron (III). *Analytical Chemistry* **1970**, *42* (1), 43-46.
85. Oszajca, M. F.; McCall, K. L.; Robertson, N.; Szaciłowski, K., Photocurrent switching effects in TiO₂ modified with ruthenium polypyridine complexes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (24), 12187-12195.
86. Qin, J.; Hu, L.; Lei, N.; Liu, Y.-F.; Zhang, K.-K.; Zuo, J.-L., Syntheses, characterization, and properties of Ru (II) complexes based on π -conjugated terpyridine ligand with tetrathiafulvalene moiety. *Acta Chimica Slovenica* **2014**, *61* (4), 740-745.
87. Ishizuka, T.; Sinks, L. E.; Song, K.; Hung, S.-T.; Nayak, A.; Clays, K.; Therien, M. J., The roles of molecular structure and effective optical symmetry in evolving dipolar chromophoric building blocks to potent octopolar nonlinear optical chromophores. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (9), 2884-2896.
88. Dunne, S. J.; Constable, E. C., Stille cross-coupling of metal complexes. *Inorganic Chemistry Communications* **1998**, *1* (5), 167-169.
89. Tang, Y.; Kong, M.; Tian, X.; Wang, J.; Xie, Q.; Wang, A.; Zhang, Q.; Zhou, H.; Wu, J.; Tian, Y., A series of terpyridine-based zinc (II) complexes assembled for third-order nonlinear optical responses in the near-infrared region and recognizing lipid membranes. *Journal of Materials Chemistry B* **2017**, *5* (31), 6348-6355.
90. Qin, J.; Hu, L.; Li, G.-N.; Wang, X.-S.; Xu, Y.; Zuo, J.-L.; You, X.-Z., Syntheses, characterization, and properties of ruthenium (I) tricarbonyl complexes with tetrathiafulvalene-fused phenanthroline ligands. *Organometallics* **2011**, *30* (8), 2173-2179.
91. Takemoto, S.; Matsuzaka, H., Recent advances in the chemistry of ruthenium carbido complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, *256* (5-8), 574-588.
92. Hay, P. J.; Wadt, W. R., Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of chemical physics* **1985**, *82* (1), 270-283.
93. Maker, P.; Terhune, R.; Nisenoff, M.; Savage, C., Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics. *Physical review letters* **1962**, *8* (1), 21.
94. Iliopoulos, K.; El-Ghayoury, A.; El Ouazzani, H.; Pranaitis, M.; Belhadj, E.; Ripaud, E.; Mazari, M.; Sallé, M.; Gindre, D.; Sahraoui, B., Nonlinear absorption reversing between an electroactive ligand and its metal complexes. *Optics express* **2012**, *20* (23), 25311-25316.

Chapitre 3 :
Dérivés Terpyridiniques de PhénylThiophène

Chapitre 3 : Dérivés Terpyridiniques de PhényleThiophène

1. Introduction

Les systèmes donneurs-accepteurs connus sous le terme anglais "push-pull" sont des composés très largement employés dans le domaine de l'optique (Figure 1).

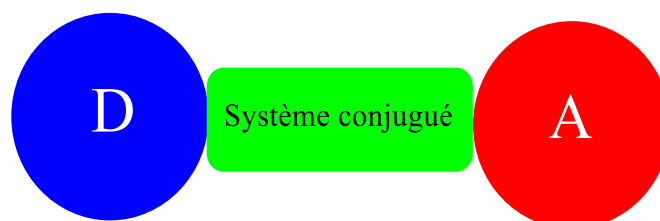


Figure 1 : Représentation schématique d'un système push-pull.

En effet, ce type de composé possède des transferts de charge intramoléculaires (ICT) qui permettent, par exemple, d'induire des réponses non linéaires intéressantes comme la SHG ou encore la THG. A titre d'exemples, des systèmes de type azobenzène ou stilbène composés d'un donneur alkyl amine et d'un accepteur nitro ont déjà été étudiés et se sont montrés efficaces en optique non linéaire du second ordre et du troisième ordre.^{1, 2} Un bon candidat au transfert de charge intramoléculaire est donc l'association d'un donneur et d'un accepteur via un système π -conjugué, jouant le rôle de relais d'électrons, donnant une molécule plane de préférence. Le transfert de charge peut être modifié par :

- la longueur du système π -conjugué
- la nature du donneur et/ou de l'accepteur
- la position du donneur et/ou de l'accepteur

Dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire MOLTECH-Anjou et d'un laboratoire de physique de l'université de Wrocław en Pologne des composés de types diaryléthène à transfert de charge ont été développés pour l'optique non linéaire ainsi que dans le cadre d'étude de l'amplification de la lumière. Ces molécules sont constituées d'un fragment donneur d'électrons à base de phényl-thiophène (PT) relié par un pont éthylénique à un groupement accepteur à base de nitrobenzène ou cyano benzène (Figure 2).^{3, 4}

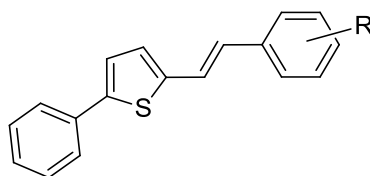


Figure 2 : Structure type de molécule Push-Pull organique.

Ces molécules non-centrosymétriques de type D-n-A ont montré d'excellentes réponses en génération de seconde harmonique. La présence d'une double liaison a permis l'observation de la biréfringence photo induite également appelée effet Kerr Optique. En effet, leur grande polarisabilité et le possible changement de configuration (*cis-trans* de la double liaison) permet une réorganisation très forte sous l'effet d'un faisceau laser et donc l'induction d'un changement d'indice de réfraction (Figure 3).

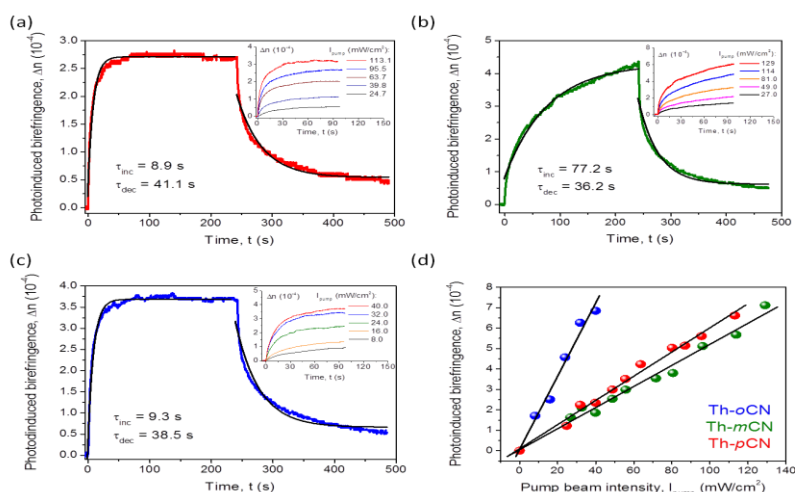


Figure 3 : Etude de biréfringence photoinduite sur des dérivés Phényl-Thiophène.

Une autre stratégie de préparer des systèmes donneurs- accepteurs pour l'optique (non) linéaire est de combiner un fragment donneur avec un groupement susceptible de jouer à la fois le rôle d'accepteur d'électrons ainsi que le rôle d'un fragment susceptible de coordiner des cations métalliques. Ceci permettra une modulation du pouvoir donneur-accepteur en jouant sur la nature du cation métallique et de fait de moduler les réponses en optique (non) linéaire (Figure 4). Le squelette phényl thiophène, cité précédemment, présentant un intérêt certain pour l'optique, linéaire et non- linéaire, a été choisi comme groupement donneur d'électrons dans le cadre de ce travail afin de l'associer à un fragment coordinant de type terpyridine (Tery) dans le but de préparer des ligands multifonctionnels.

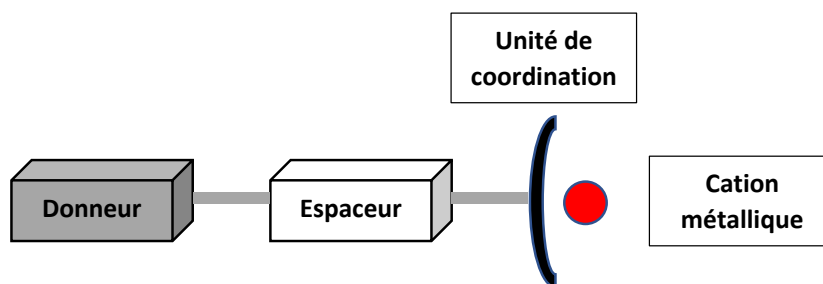
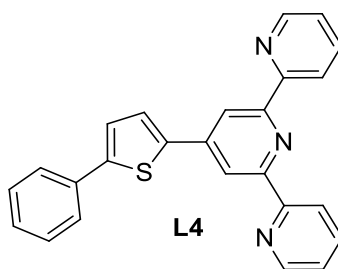


Figure 4 : Représentation schématique de système push-pull hybride.

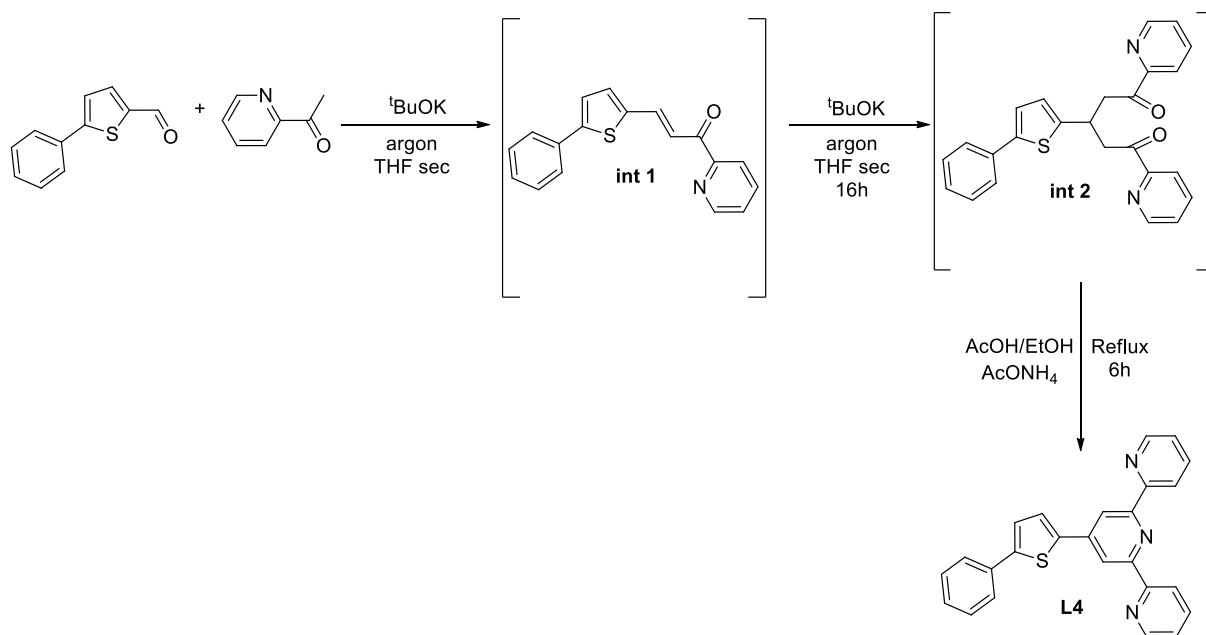
Cette partie de la thèse traite donc de la préparation et l'étude des propriétés optiques linéaires et non linéaires de ligands multifonctionnels à base de PT et des complexes de Zn(II) et de Ru(II). Dans un premier temps, les synthèses des différents ligands ainsi que leurs propriétés physico-chimiques sont décrites. Dans un deuxième temps, les synthèses des différents complexes de Zn(II) et Ru(II) à base de ces ligands dérivés du PT ainsi que leurs propriétés physico-chimiques sont décrites. Et pour terminer, les propriétés ONL des différents composés sont présentées.

2. Synthèse des ligands à base de PhénylThiophèneTerpyridine

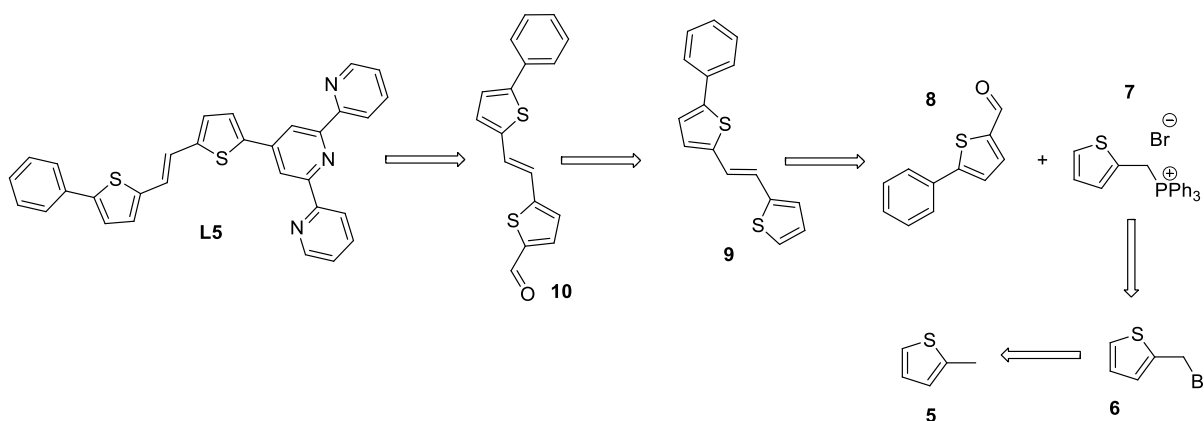
Le ligand **L4** (Figure 5) se prépare via une méthode "one pot" en deux temps qui est inspirée des deux méthodes précédemment détaillées.⁵

Figure 5 : 4'-(5-phénylthiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (**L4**).

La première partie de cette synthèse est donc la formation d'une chalcone intermédiaire (**int 1**) par condensation de Claisen, qui consiste à faire réagir un équivalent de la 2-acétyl-pyridine avec le 5-phénylthiophène-2-carbaldéhyde (produit commercial) sous l'action d'une base (ici le ^tBuOK) dans le THF (Figure 6). Les protons de l'acétyl sont suffisamment acides pour réagir avec la base, ce qui permet de réaliser une réaction de condensation aldolique. La chalcone **int 1** obtenue réagit avec un second équivalent de 2-acétyl-pyridine en présence de ^tBuOK selon une addition de Michaël pour conduire à la formation d'une dicétone **int 2**. Pour terminer, la dicétone **int 2** va réagir avec AcONH₄ (dissous dans un mélange EtOH/AcOH) à reflux durant 6 h. Après traitement et purification par chromatographie, le ligand **L4** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 30 %.


 Figure 6 : Synthèse du ligand **L4**.

Dans le but de favoriser l'obtention de la biréfringence photo-induite (Effet Kerr Optique), un second ligand **L5** à base du même phényl thiophène a été synthétisé. Ce ligand est constitué d'un système π -conjugué allongé par l'introduction d'une double liaison et d'un second cycle thiophène. La stratégie adoptée est résumée par le schéma rétro-synthétique présenté ci-dessous (Figure 7).


 Figure 7 : Schéma rétrosynthétique de **L5**.

Dans un premier temps, il a fallu préparer le sel de phosphonium thiophène **7** en deux étapes. La première étape est une bromation du méthylthiophène **5** commercial en présence de peroxyde de benzoyle et de N-bromosuccinimide (NBS). Le produit résultant de cette réaction est le 2-(bromométhyl)thiophène **6** qui a été obtenu avec un rendement de 95 % sous la forme d'une huile incolore (Figure 8). Ensuite, le composé **6** réagit avec de la triphénylphosphine pour donner le sel de phosphonium **7** souhaité sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 98 %.

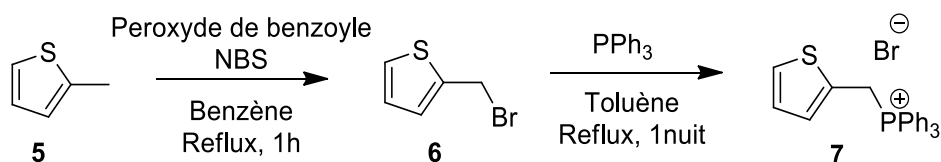
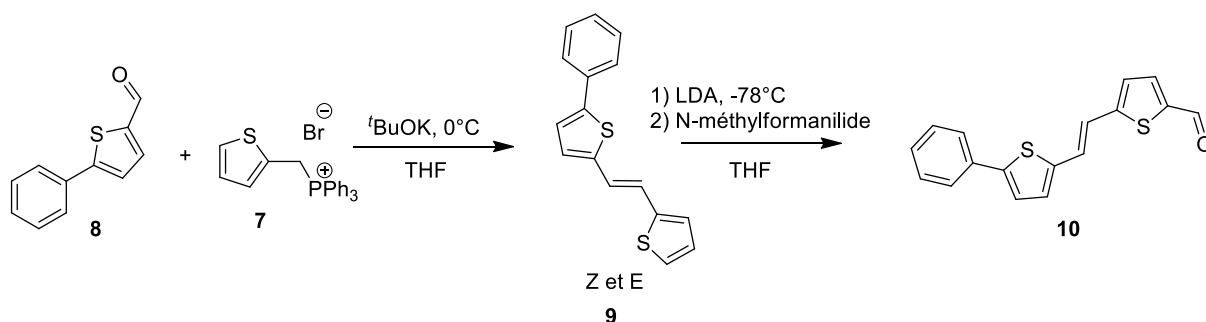
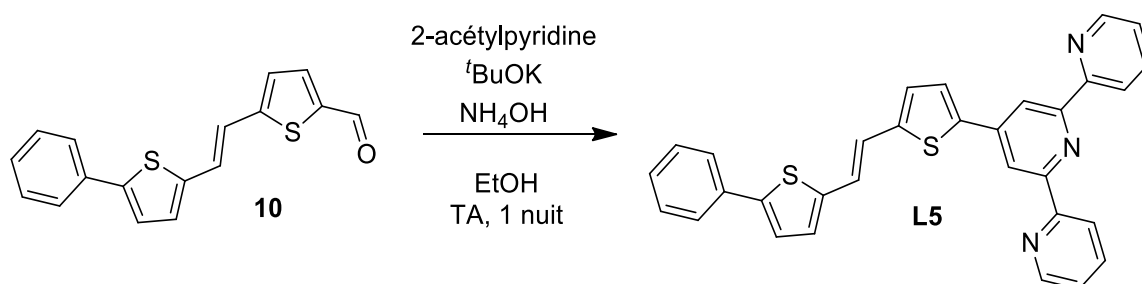


Figure 8 : Synthèse du sel de phosphonium.

Ce sel de phosphonium **7** est ensuite engagé dans une réaction de Wittig, pour réagir avec le phénylthiophène aldéhyde **8** pour donner le composé **9** de la famille des diaryléthènes (Figure 9). Le produit **9** est obtenu sous la forme d'isomères Z et E dans des proportions inconnues avec un rendement de 93 %. Le composé **9** est ensuite engagé dans une réaction de formylation par action d'une base à froid et de N-méthylformanilide qui joue le rôle d'agent de formylation. Le composé formylé **10** recherché est obtenu avec un rendement de 50 % sous la forme d'un solide légèrement jaune. La préparation du composé **10** doit se faire dans l'obscurité car en solution sous irradiation de la lumière ambiante celui-ci s'isomérise très rapidement.


 Figure 9 : Synthèse du dérivé formylé pour l'obtention de **L5**.

Le dérivé formylé **10** est ensuite utilisé pour la préparation du ligand **L5** comportant l'unité terpyridine par réaction avec la 2-acétylpyridine en présence de ^tBuOK (base) et de NH₄OH pour donner le ligand **L5** désiré avec un rendement de 35 % (Figure 10).


 Figure 10 : Synthèse du ligand **L5**.

L'évaporation lente d'une solution de **L5** dans le chloroforme a permis l'obtention de monocristaux dont la détermination de la structure cristalline a pu être réalisée par diffraction des rayons X. Le ligand **L5** cristallise dans un système monoclinique. La structure cristalline est stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires

au niveau de la terpyridine (Figure 11). La molécule **L5** peut être considérée comme plane. En effet, l'angle dièdre entre le fragment terpy et la partie phényle-thiophène-thiophène est de moins de 5°.

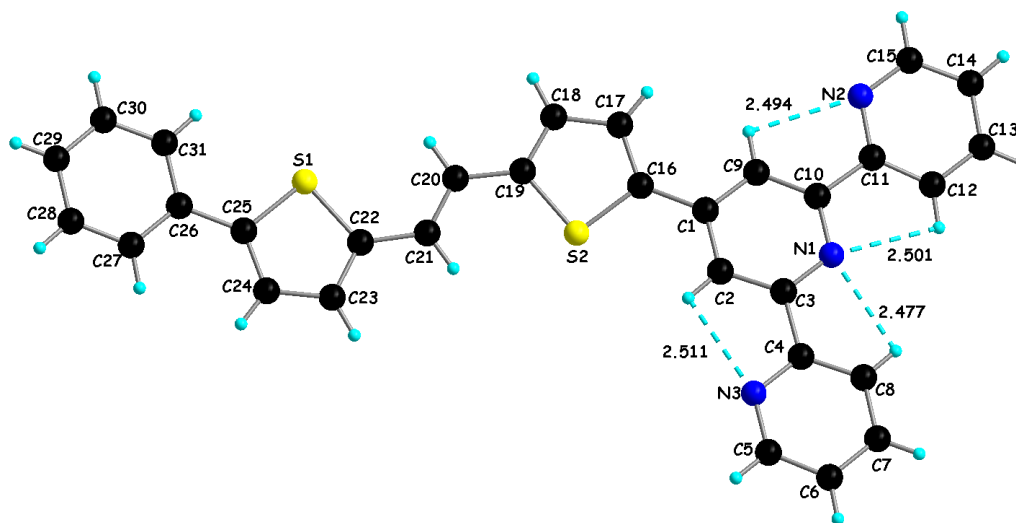


Figure 11 : Structure cristalline du ligand **L5** montrant les interactions intramoléculaires.

Malgré la présence d'atomes d'azote électronégatifs aucune interaction de type liaison hydrogène n'a été observée dans la maille. Toutes les molécules sont discrètes et isolées (Figure 12).

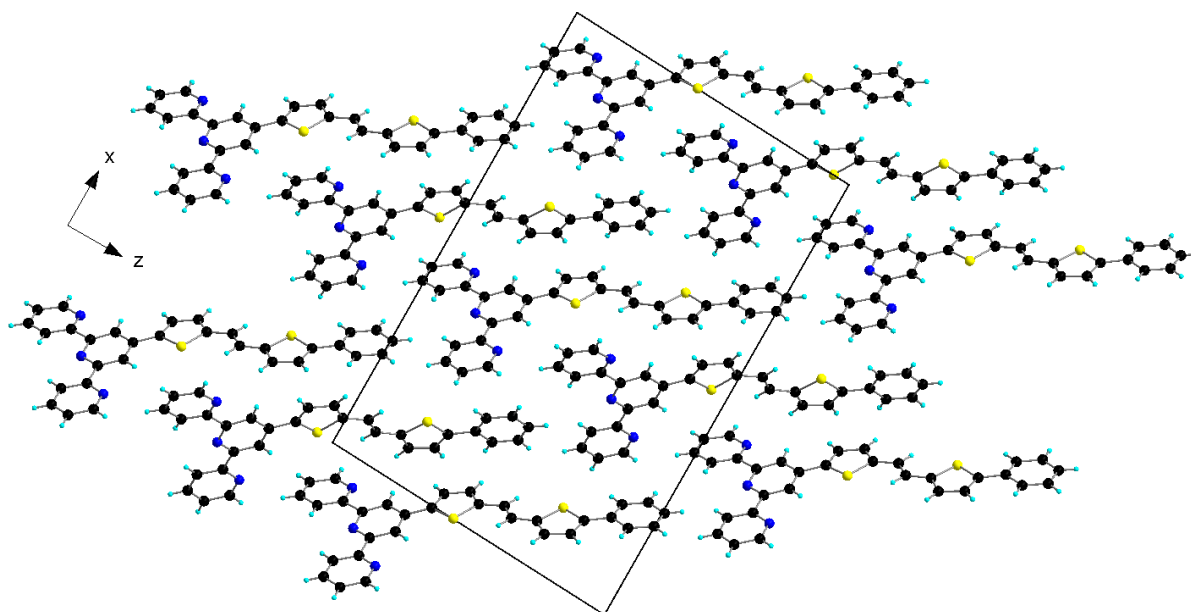


Figure 12 : Maille du ligand **L5** le long de l'axe y.

Ainsi, les deux ligands cibles **L4** et **L5** ont pu être obtenus par la méthode de synthèse de type Kröhnke avec des rendements satisfaisants. La structure cristalline du ligand **L5** a pu être obtenue par diffraction des rayons X. Les ligands ont ensuite fait l'objet d'études spectroscopiques qui sont détaillées dans la partie qui suit.

3. Propriétés spectroscopiques des ligands

3.1. Absorption UV-Visible et émission de L4

Le spectre d'absorption UV-Visible du ligand **L4** a été réalisé en solution dans un mélange ACN/DCM (1/1, v/v) à une concentration de $1,25 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Ce spectre présente deux bandes d'absorption principales à $\lambda = 289$ et $\lambda = 342$ nm avec des coefficients d'extinction molaire $\epsilon = 24926$ et $\epsilon = 26920 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Figure 13 et Tableau 1). Ces bandes d'absorption représentent des mélanges des transitions de type n-n* (de faible intensité car interdites) et n-n*. Un épaulement résultant probablement d'une bande de transfert de charge intramoléculaire entre le phénylthiophène et la terpyridine est visible vers $\lambda = 400$ nm.

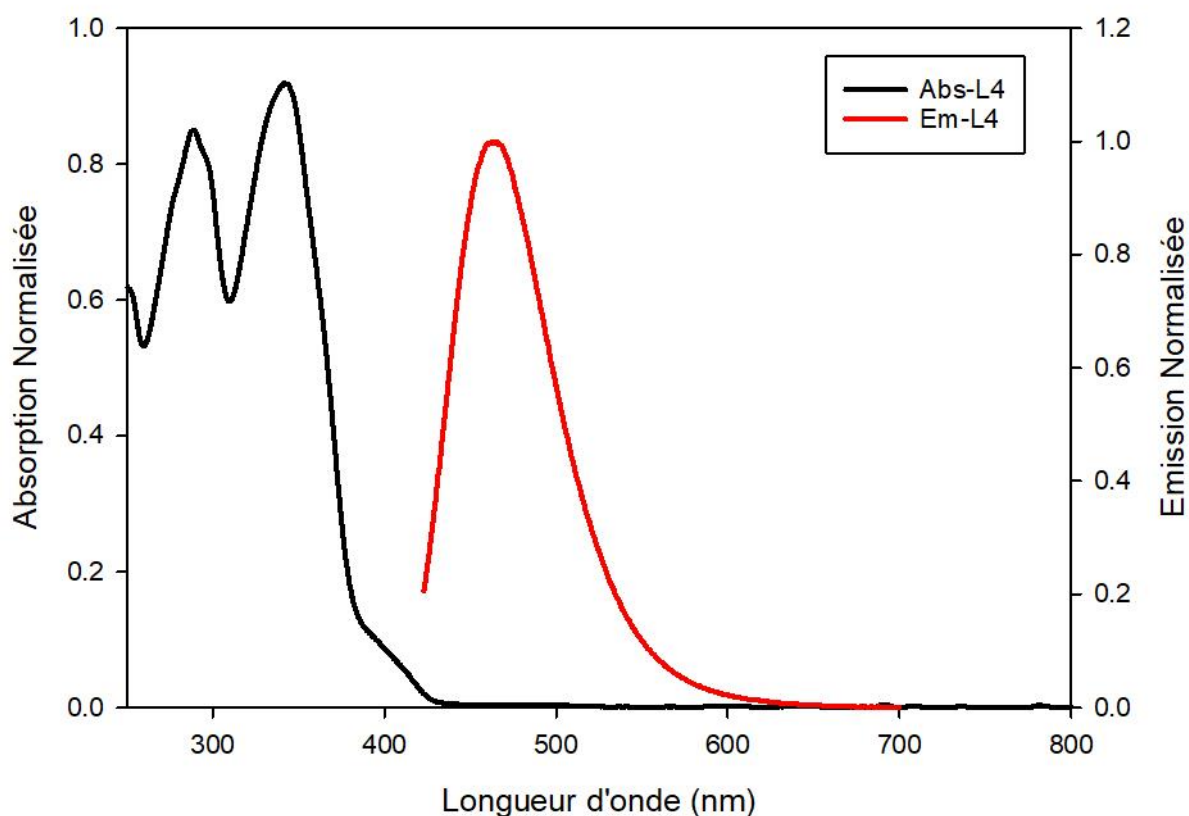


Figure 13 : Spectre d'absorption UV-Vis et émission du ligands **L4** dans ACN/DCM (v/v, 1/1).

L'étude des propriétés de luminescence en solution de ce ligand **L4** a été réalisée dans un mélange ACN/DCM (1/1, v/v). Le composé est excité par une lumière de longueur d'onde $\lambda = 342$ nm et émet à $\lambda = 463$ nm, ce qui correspond à une lumière de couleur bleue (Figure 13 et Tableau 1). Le fort déplacement de Stokes ($\Delta\lambda = 121$ nm) observé peut être le résultat d'un fort changement du moment dipolaire du composé entre l'état excité et l'état fondamental ou être le résultat d'une émission depuis un état excité à transfert de charge intramoléculaire. Le rendement quantique de fluorescence a été calculé à l'aide du modèle relatif qui consiste à prendre une référence pour laquelle le rendement quantique de fluorescence est connue (dans le cas présent la fluorescéine

en solution aqueuse 0,1 M NaOH, $\phi = 0,95$) et comparer l'émission de la référence avec celle du composé étudié en utilisant la formule suivante :

$$\Phi_s = \Phi_{ref} * \frac{I_s A_{ref}}{I_{ref} A_s} * \frac{n_s^2}{n_{ref}^2}$$

Où Φ_{ref} est le rendement quantique de fluorescence de la fluorescéine en solution aqueuse 0,1 M NaOH. I_{ref} et I_s sont respectivement les aires sous les courbes d'émission de la référence et de l'échantillon étudié, A_s et A_{ref} représentent respectivement l'absorbance de l'échantillon et de la référence à la longueur d'onde d'excitation, n_s et n_{ref} représentent l'indice de réfraction des solvants utilisés dans le cas de l'échantillon et de la référence. Le calcul du rendement quantique de fluorescence s'effectue à des absorbances faibles ne dépassant pas 0,1.

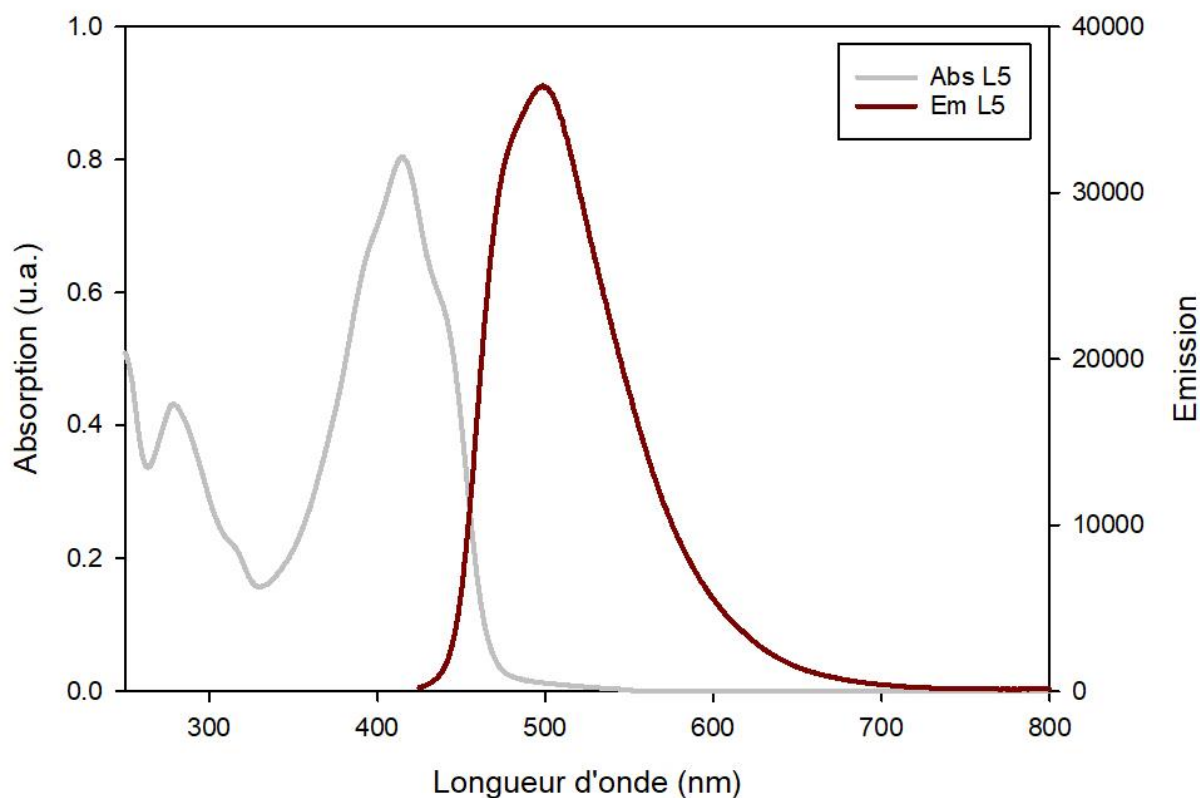
Le ligand **L4** montre ainsi un rendement quantique de fluorescence relatif de 6 %. Ce faible rendement quantique de fluorescence peut s'expliquer par les nombreux degrés de liberté que possède la molécule. On peut citer notamment les libres rotations possibles autour des liaisons C-C reliant les cycles pyridines entre eux qui constitue une voie de désexcitation non radiative.

| Composé | λ_{abs} | ϵ | λ_{exc} | λ_{emi} | ϕ | $\Delta Stokes$ |
|-----------|-----------------|------------|-----------------|-----------------|--------|-----------------|
| L4 | 289 | 24926 | 342 | 463 | 6% | 121 |
| | 342 | 26920 | | | | |

Tableau 1 : Données spectroscopiques caractéristiques de **L4**.

3.2. Absorption UV-Visible et émission de L4

Le spectre d'absorption UV-Visible du ligand **L5** mesuré dans le DCM à une concentration de $1,25 \cdot 10^{-5}$ mol/L, présente une première bande d'absorption d'intensité moyenne dans l'UV à $\lambda = 278$ nm avec un $\epsilon = 34\,480$ et une seconde bande de plus grande intensité située dans le visible à $\lambda = 415$ nm avec un $\epsilon = 64\,320$ (Figure 14).

Figure 14 : Spectre d'absorption UV-Vis et émission du ligands **L5** dans DCM.

Le spectre d'émission de ce ligand **L5** a été mesuré dans le DCM à une concentration de $1,25 \cdot 10^{-6}$ mol/L par excitation avec une lumière de longueur d'onde $\lambda = 415$ nm. Le spectre d'émission ainsi obtenu (Figure 14) présente une bande d'émission à $\lambda = 500$ nm. Nous observons pour ce ligand **L5** un déplacement de Stokes $\Delta\lambda = 85$ nm (Tableau 2), déplacement de Stokes plus faible que pour le ligand **L4**.

| Composé | λ_{abs} | ϵ | λ_{exc} | λ_{emi} | ΔStokes |
|-----------|------------------------|------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| L5 | 278 | 34480 | 415 | 500 | 85 |
| | 415 | 64320 | | | |

Tableau 2 : Données spectroscopiques caractéristiques de **L5**.

Ces études spectroscopiques d'absorption et d'émission des deux ligands **L4** et **L5** montrent, comme attendu, un déplacement bathochrome lorsque l'on passe de **L4** à **L5**. Cet effet peut être attribué à la présence d'un système π -conjugué plus long au sein du ligand **L5** comparé au ligand **L4**. La partie qui suit présente la préparation des complexes métalliques à base de ces deux ligands.

3.3. Complexation du ligand L4 et L5

3.3.1. Complexes de zinc(II)

a) Titration suivie par absorption UV-visible du ligand L4

Le ligand **L4** a fait l'objet d'une étude de titration suivie par absorption UV-Visible par ajout de différents sels métalliques de zinc(II) dont le $ZnCl_2$, $Zn(O_2CCF_3)_2$ et le $Zn(ClO_4)_2$ permettant d'apprécier le comportement du ligand en fonction du sel métallique utilisé. Une solution du ligand dans un mélange de solvants (DCM/ACN 1/1 v/v) de concentration $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L a été dosée par ajout successifs de 10 μ L de la solution métallique de concentration $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Les résultats obtenus sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

Titration $ZnCl_2$

Dans le cas de la titration de **L4** dans un mélange DCM/ACN (1/1 v/v) par du $ZnCl_2$, l'ajout progressif de la solution contenant l'ion métallique Zn(II) provoque l'apparition d'une nouvelle bande à $\lambda = 373$ nm (Figure 15). Un point isobestique est présent à $\lambda = 355$ nm ce qui permet d'affirmer qu'une seule espèce se forme au cours de ce titrage. L'observation de l'évolution de l'absorbance permet de tracer la courbe de titration, celle-ci montre une augmentation linéaire de l'absorption jusqu'au point d'équivalence situé à 1 équivalent où l'absorption ne varie plus. Le complexe obtenu à l'issue de cette titration est de stœchiométrie 1 : 1 ligand-métal. L'ajout excessif d'ions métalliques Zn(II) à la solution titrée ne provoque aucune évolution du spectre d'absorption.

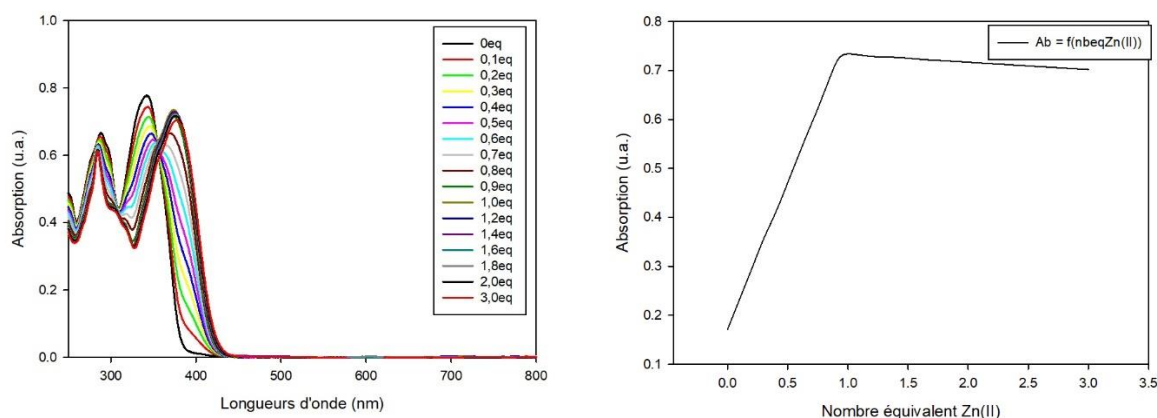


Figure 15 : Spectre UV-Visible de la titration de **L1** par $ZnCl_2$ (à gauche), Courbe $A_{373} = f(\text{nbre équivalent de Zn(II)})$.

Titration $Zn(O_2CCF_3)_2$

La titration du ligand par le Zn(II) sous la forme $Zn(O_2CCF_3)_2$ dans un mélange DCM/ACN (1/1 v/v) est plus complexe. En effet, dans un premier temps une augmentation linéaire de l'absorption est visible jusqu'à 0,4 équivalents avec un point isobestique situé à $\lambda = 359$ nm et l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à $\lambda = 392$ nm ce qui indique qu'une seule espèce se forme lors de cette étape de la titration (Figure 16). Dans un second temps le maximum d'absorption situé à $\lambda = 392$ nm subit un déplacement hypsochrome progressif jusqu'à $\lambda = 378$ et se stabilise à 1 équivalent. De plus, le point isobestique visible au départ n'est plus présent dans la seconde partie de la titration. La courbe de titrage obtenu en observant la bande d'absorption située à $\lambda = 392$ nm montre une augmentation linéaire de l'absorption jusqu'à 0,5 équivalent puis diminue linéairement jusqu'à 1

équivalent pour atteindre un plateau. Le suivi de l'évolution du maximum d'absorption en fonction du nombre d'équivalent de métal ajouté suit la même logique, le maximum d'absorption reste le même jusqu'à 0,5 équivalents puis décroît linéairement pour atteindre un plateau à 1 équivalent. Ces observations suggèrent que dans un premier temps un complexe de stœchiométrie 2 : 1 ligand-métal se forme jusqu'à 0,5 équivalent pour laisser place à la formation d'un complexe de stœchiométrie 1 : 1 métal-ligand. A noter que l'ajout de cation métallique Zn(II) en excès n'influence pas le spectre d'absorption.

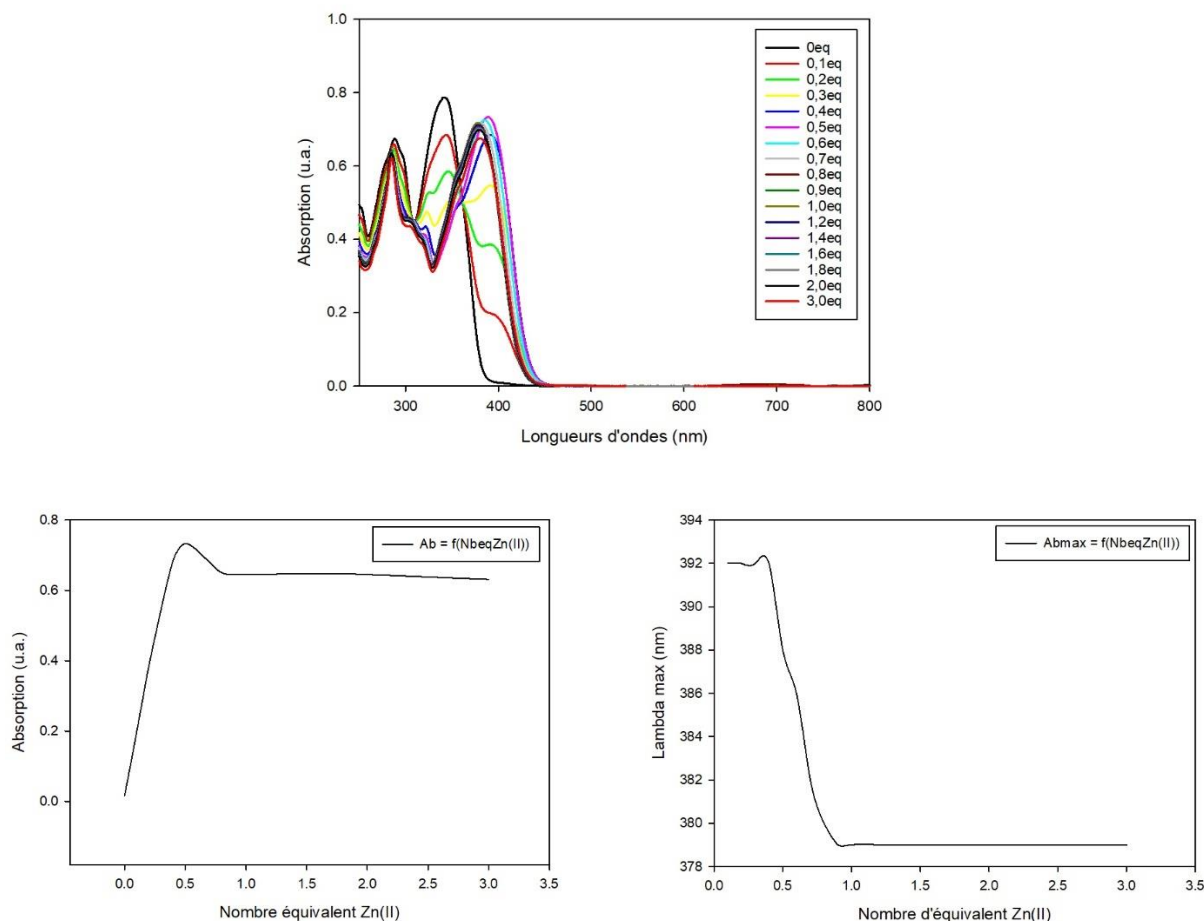


Figure 16 : Spectre UV-Visible de la titration de **L4** par $Zn(O_2CCF_3)_2$ (en haut), Courbe $A_{392} = f(\text{nbre équivalent de } Zn(II))$ (en bas à gauche) et Courbe $\lambda_{\text{max}} = f(\text{nbre équivalent de } Zn(II))$ (en bas à droite).

Titration $Zn(ClO_4)_2$

Le ligand **L4** a également été dosé dans un mélange DCM/ACN 1/1 par ajout progressif de Zn(II) sous la forme de $Zn(ClO_4)_2$. Durant ce dosage une nouvelle bande apparaît à $\lambda = 394$ nm ainsi qu'un point isobestique à $\lambda = 364$ nm montrant qu'une seule espèce se forme durant ce titrage (Figure 17). L'observation de l'absorption à $\lambda = 394$ nm permet d'obtenir la courbe de titrage, celle-ci montre une augmentation progressive et linéaire jusqu'à un plateau situé à 0,5 équivalent. L'ajout supplémentaire de cation Zn(II) ne provoque aucune variation du spectre d'absorption. Ainsi le complexe qui est obtenu à l'issue de cette titration est de stœchiométrie 1 : 1 ligand-métal.

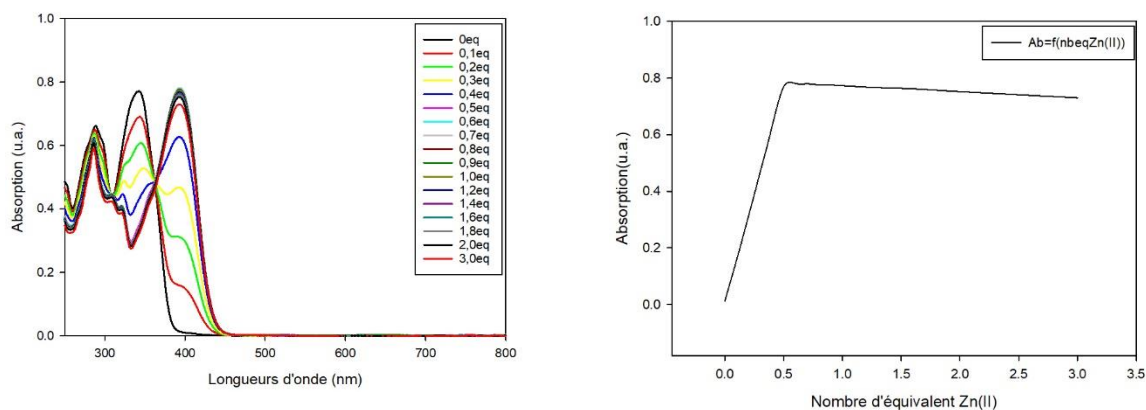


Figure 17 : Spectre UV-Visible de la titration de **L4** par $Zn(ClO_4)_2$ (à gauche), Courbe $A_{394} = f(\text{nbre équivalent de } Zn(II))$.

b) Titration suivie par absorption UV-visible de ligand L5

Le ligand **L5** a été dosé dans un mélange DCM/ACN 1 : 1 par ajout progressif d'une solution de $Zn(O_2CCF_3)_2$ à une solution de ligand **L5** (Figure 18). Lors de cette titration deux nouvelles bandes apparaissent une à 333 et 448 nm. De plus, on constate l'apparition de deux points isobestiques à 305 et 358 nm. L'observation de l'intensité de la bande d'absorption à 333 nm permet d'obtenir la courbe de titration, après une augmentation linéaire de l'absorbance le point d'équivalence est atteint à 1 équivalent, ce qui montre que tout le ligand a été complexé. Ainsi le complexe obtenu à l'issue de cette titration est de stœchiométrie 1 : 1 ligand-métal. Aucun changement significatif des bandes d'absorption n'est observé par ajout de plus d'un équivalent de $Zn(II)$.

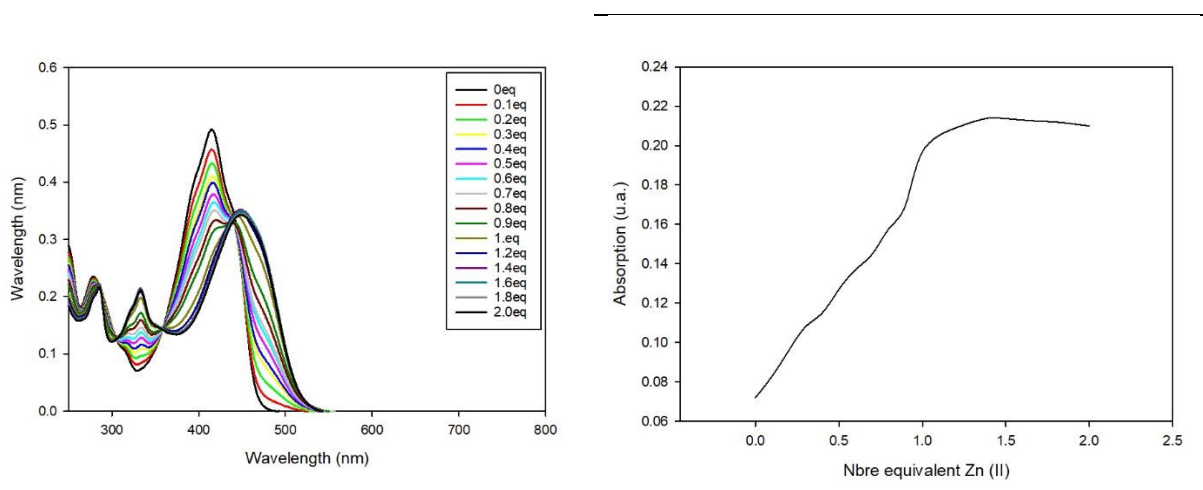


Figure 18 : Spectre UV-Visible de la titration de **L5** par $Zn(O_2CCF_3)_2$ (à gauche), Courbe $A_{333} = f(\text{nbre équivalent de } Zn(II))$

c) Synthèse des complexes de zinc(II)

Le ligand terpyridinique **L4** a permis l'obtention de quatre complexes de $Zn(II)$ en jouant sur la stœchiométrie et la nature du sel métallique employé : $ZnCl_2$, $Zn(O_2CCF_3)_2$, $Zn(ClO_4)_2$.⁶

Afin d'obtenir le complexe **C16** un équivalent de ligand **L4** dissous dans du DCM est mis à réagir avec un équivalent de chlorure de zinc(II) ($ZnCl_2$) dissous dans du méthanol (Figure 19). Le complexe **C16** est ensuite obtenu sous forme de précipité jaune après ajout d'éther diéthylique avec un rendement de 77 %.

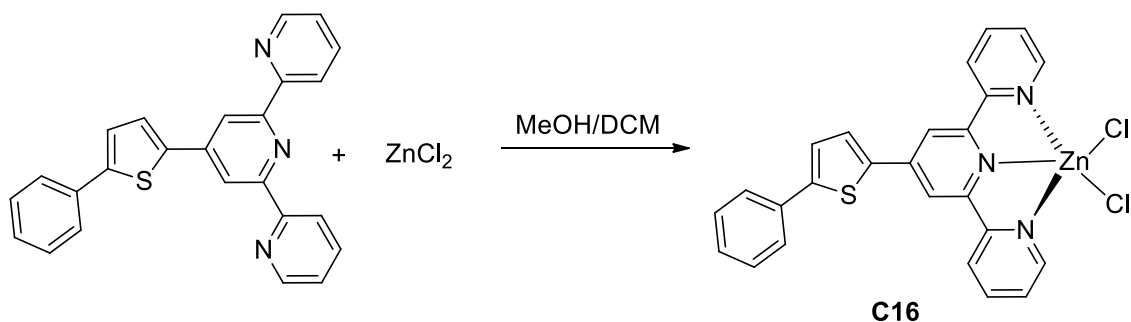


Figure 19 : Synthèse du complexe Zn(II) **C16**.

Comme dans le cas de **C16**, les complexes **C17** et **C18** sont obtenus par préparation d'une solution éthanolique d'un équivalent du ligand **L4** ou **L5** ajouté à une solution éthanolique d'un équivalent de $Zn(O_2CCF_3)_2$ (Figure 20). Après évaporation et précipitation, les deux complexes **C17** et **C18** sont obtenus sous forme d'une poudre jaune (**C17**) ou orange (**C18**) avec un rendement de 79 % et de 60 %, respectivement.

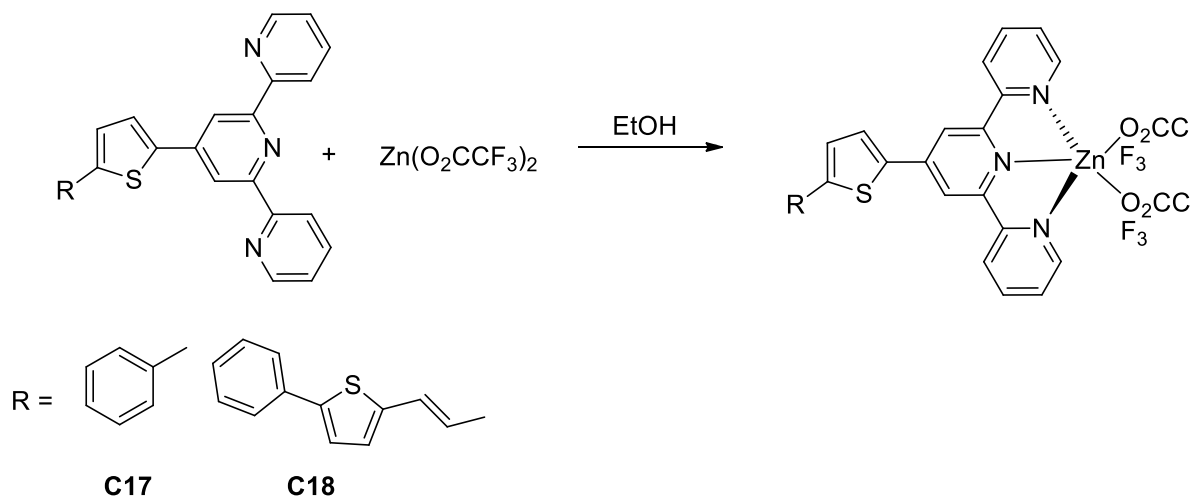
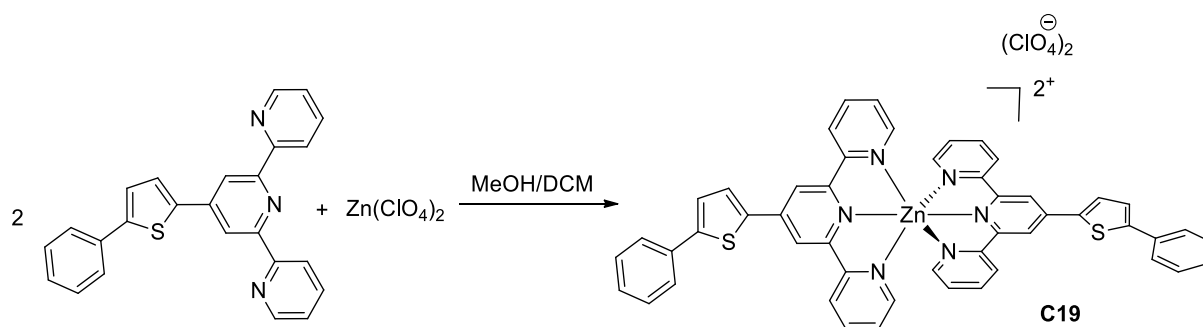
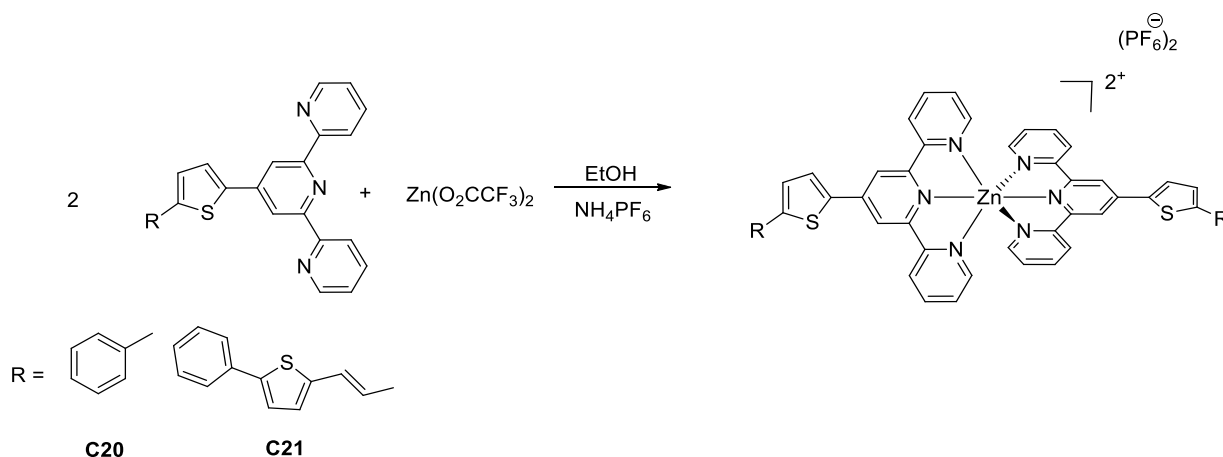


Figure 20 : Synthèse des complexes de Zn(II) **C17** et **C18**.

Le complexe **C19** est obtenu par réaction de deux équivalents de ligand **L4** dissous dans du DCM et d'un équivalent de $Zn(ClO_4)_2$ dissous dans l'acétonitrile (Figure 21). Après précipitation avec de l'éther diéthylique, le complexe **C19** est obtenu sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 75 %.


 Figure 21 : Synthèse du complexe de Zn(II) **C19**.

Les complexes **C20** et **C21** sont obtenus par dissolution de **L4** (ou **L5**) et $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (ratio 2 : 1) dans de l'éthanol (Figure 22). Après reflux d'une nuit, une solution éthanolique de l'hexafluorophosphate d'ammonium (NH_4PF_6) est ajoutée, faisant apparaître un précipité. Après filtration, le complexe **C20** est obtenu sous forme d'une poudre jaune-orange avec un rendement de 70 % alors que le complexe **C21** est lui obtenu sous forme d'une poudre orange avec un rendement de 80 %.


 Figure 22 : Synthèse des complexes de Zn(II) **C20** et **C21**.

Des monocristaux des complexes **C20** et **C21** ont pu être obtenus sous la forme de plaquettes jaune pâle par évaporation lente d'une solution de ces complexes dans l'acétonitrile, leurs structures ont ainsi pu être déterminées par la technique de diffraction des rayons X. L'analyse structurale montre que le complexe **C20** cristallise dans un système monoclinique (Figure 23).

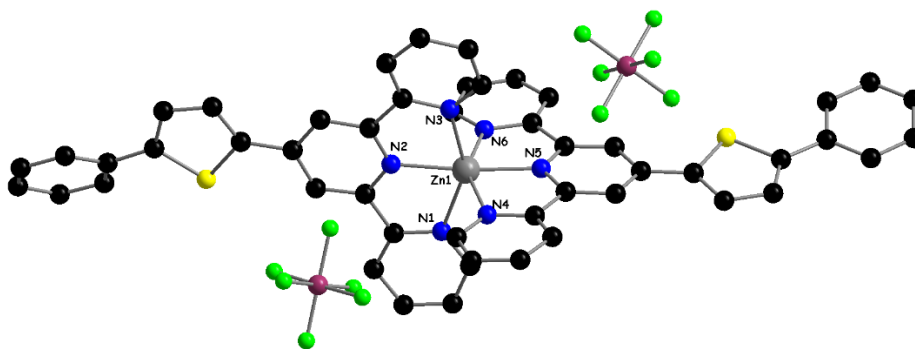


Figure 23 : Structure cristalline du complexe **C20** de Zn(II). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Le polyèdre de coordination du Zn(II) est un octaèdre qui est formé par les azotes provenant des pyridines. Il est à noter que l'octaèdre est déformé. Les distances axiales Zn-N sont 2.1822(16), 2.1974(16) Å. Les distances équatoriales sont plus courtes : 2.0842(13) et 2.1911(16) Å. Dans un des ligands du complexe un cycle phényle est légèrement tordu par rapport au thiophène (l'angle dièdre est de 32°) tandis que l'autre ligand reste plan (Figure 24).

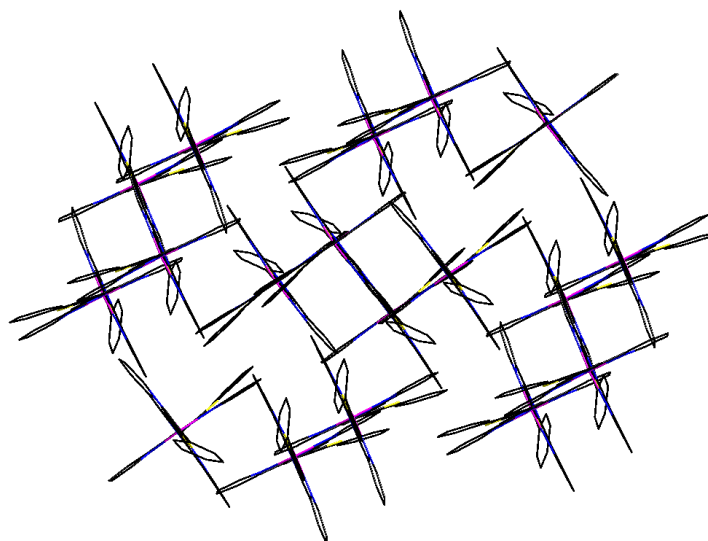


Figure 24 : Représentation fils/battons de la maille pour le complexe **C20** montrant le phényle tordu. Les hydrogènes et anions PF_6^- sont omis pour plus de clarté.

La structure cristalline de ce complexe **C20** est stabilisée par de nombreuses interactions de type n-n entre les cycles pyridines du fragment terpy (3.810 Å) et le thiophène, mais aussi entre les phényles et les unités thiophène (3.519 Å) (Figure 25).

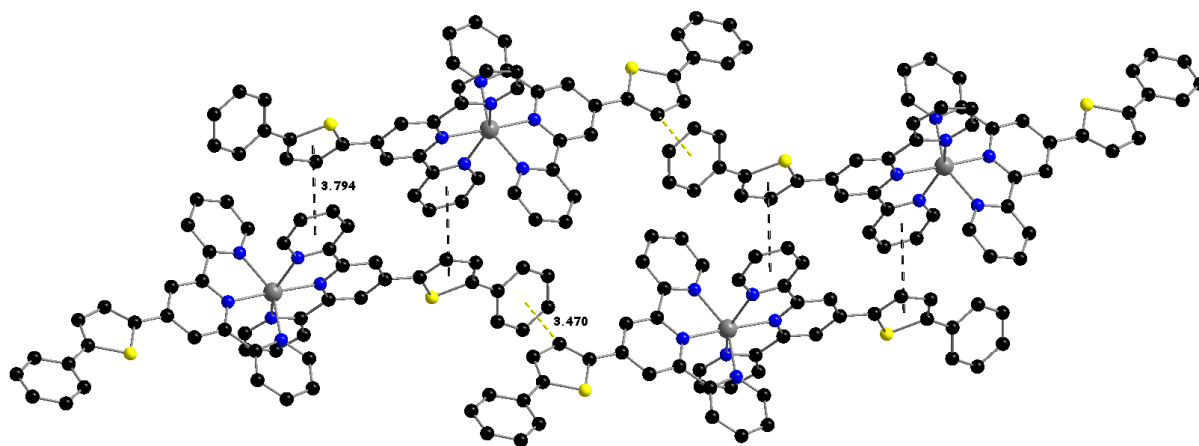


Figure 25 : Interactions n-n dans le complexe **C20** de Zn(II). Les atomes d'hydrogène et les anions PF_6^- sont omis pour plus de clarté.

La diffraction des rayons X montre que le complexe **C21** cristallise lui dans un système monoclinique avec une seule molécule entière indépendante en position générale dans l'unité asymétrique (Figure 26). Des similarités avec le complexe **C20** précédent sont observées. Par exemple, un des ligands présente un groupement phényle tordu par rapport au thiophène (angle dièdre de 40°) pendant que le deuxième ligand est plan. Le métal central montre un polyèdre de coordination octaédrique formé par les atomes d'azote de la partie terpyridine. Les longueurs de liaison axiales Zn-N sont de 2.1674(94) et 2.1945(96) Å, tandis que les liaisons équatoriales Zn-N ont des distances allant de 2.1042(84) à 2.1852(96) Å.

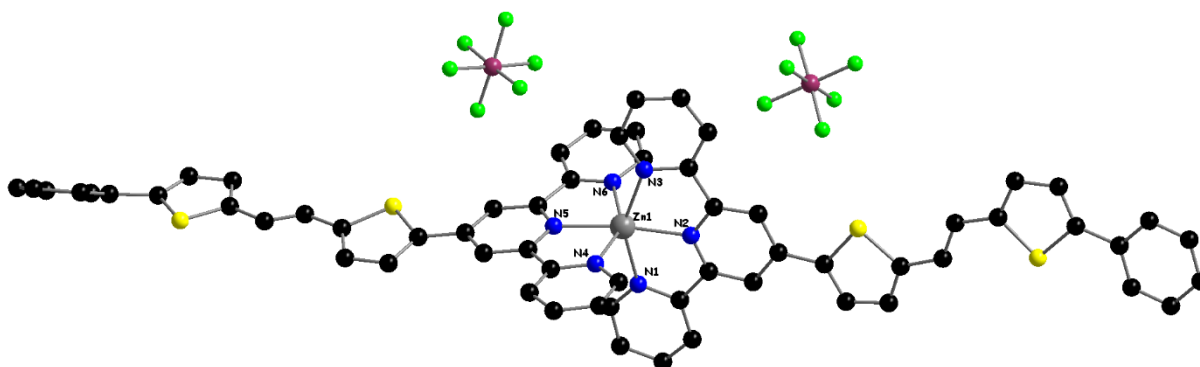


Figure 26 : Structure cristalline du complexe **C21** de Zn(II). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

La structure cristalline du complexe **C21** de Zn(II) est stabilisée par de nombreuses interactions de type n-n entre les cycles pyridines de la partie terpy (3.848 \AA) et les thiophènes mais aussi entre les unités phényles et thiophènes (3.548 \AA , 3.762 \AA)(Figure 27).

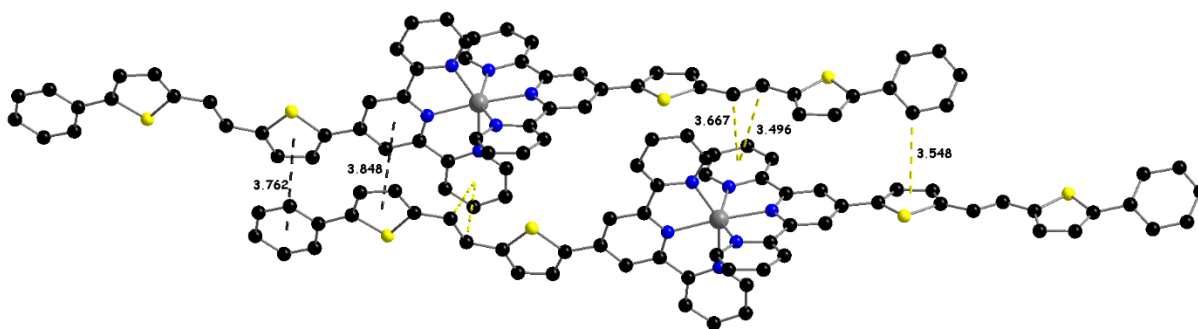


Figure 27 : Interactions n-n dans le complexe **C21** de Zn(II). Les atomes d'hydrogène et les anions PF_6^- sont omis pour plus de clarté.

3.3.2. Complexes de ruthénium(II)

Les complexes homoleptiques de Ru(II) **C22** et **C23** sont obtenus par une méthode classique de synthèse des complexes de Ru(II) décrite précédemment (Figure 28).⁷ Le ligand **L4** ou **L5** dissous dans l'éthanol est ajouté à une solution éthanolique de $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ (ratio 2 : 1) sous atmosphère inerte. Le complexe chloré formé est alors purifié sur colonne de silice, dans un premier temps par un mélange acétone/eau (4/1, v/v). L'utilisation ensuite d'un mélange acétone/ NH_4PF_6 (4/1, v/v) permet à la fois la réaction de métathèse et la purification du complexe avec PF_6^- comme contre ion. Après précipitation, les complexes **C22** et **C23** sont obtenus, sous forme de solides rouge, avec un rendement de 58 % et de 65 %.

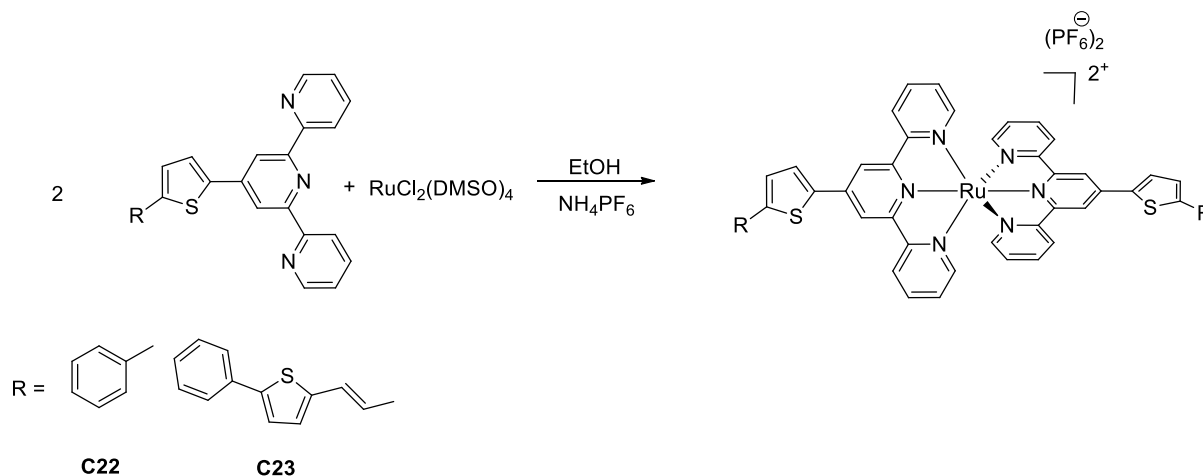


Figure 28 : Synthèse des complexes de Ru(II) **C22** et **C23**.

Des monocristaux de couleur rouge du complexe **C22** ont pu être obtenus par diffusion liquide-liquide de toluène dans une solution du complexe **C22** dans de l'acétonitrile. L'analyse par diffraction des rayons X montre que le complexe **C22** de Ru(II) est iso-structurale au complexe homoleptique **C20** de Zn(II), et cristallise dans un système monoclinique (Figure 29).

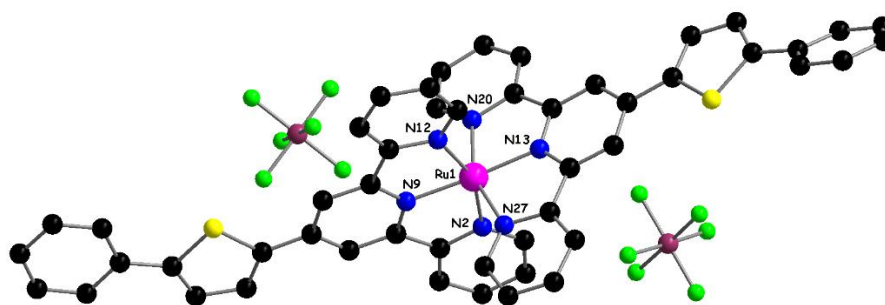


Figure 29 : Structure cristalline du complexe **C22** de Ru(II). Les atomes d'hydrogènes sont omis pour plus de clarté.

Le polyèdre de coordination est un octaèdre déformé constitué par les atomes d'azote du fragment terpyridine du ligand. Il faut noter que l'octaèdre dans le complexe **C20** de Zn(II) est plus déformé que celui du complexe **C22** de Ru(II). Les distances axiales Ru-N sont 2.0852(16) et 2.0779(16) Å. Les angles *cis* N-Ru-N sont dans la gamme de 156,959(62) - 176,653(62) °, les angles *trans* N-Ru-N sont dans la gamme de 78,615(63) - 103,836(61) °. Tout comme dans le complexe **C20** de Zn(II), il est intéressant de noter qu'un phényle est tordu par rapport au thiophène dans l'un des deux ligands formant un angle dièdre de 33° tandis que le deuxième ligand reste plan (Figure 30).

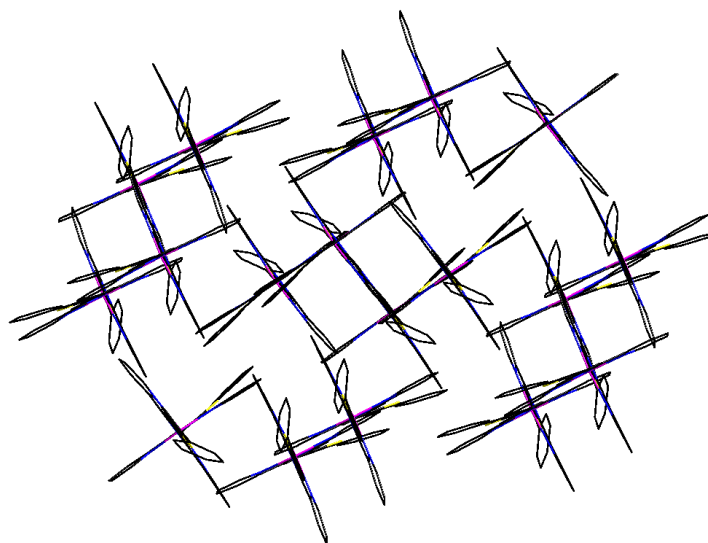


Figure 30 : Représentation fils/battons de la maille montrant le phényle tordu. Les hydrogènes et anions PF_6^- sont omis pour plus de clarté.

La structure cristalline du complexe **C22** est stabilisée par des interactions de type n-n entre les cycles pyridines du fragment terpy et les thiophènes (3.810 Å) mais aussi entre les unités phényles et les thiophènes 3.519 Å (Figure 31).

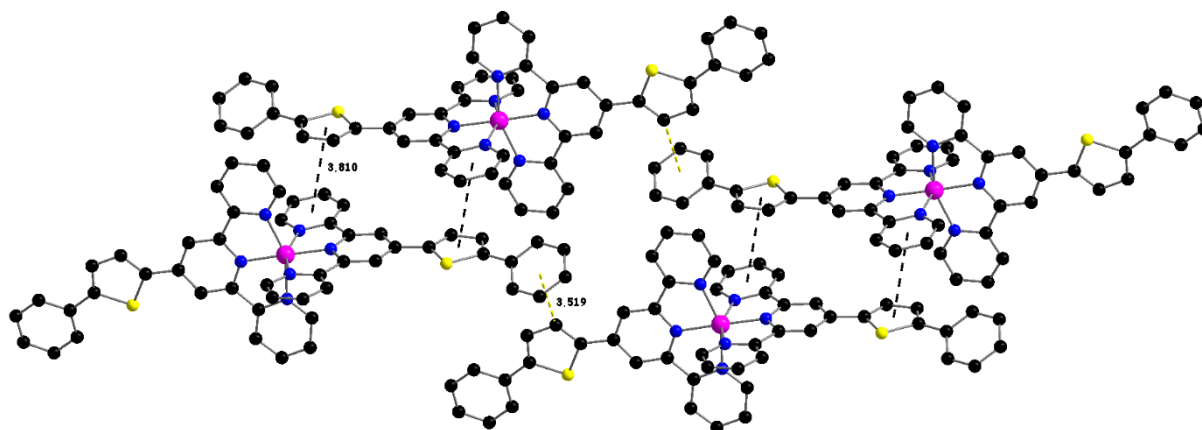


Figure 31 : Interactions π - π dans le complexe **C22** de Ru(II). Les atomes d'hydrogène et les anions PF_6^- sont omis pour plus de clarté.

Contrairement aux complexes homoleptiques de Ru(II) (**C22** et **C23**), la synthèse des complexes hétéroleptiques **C24** et **C25** nécessite l'emploi d'un complexe précurseur de ruthénium(III) $[\text{RuTerpyCl}_3]$ dont la synthèse a été décrite dans le chapitre précédent. Ainsi, la réaction entre un équivalent de **L4** ou de **L5** avec un équivalent du complexe $[\text{RuTerpyCl}_3]$, en présence de quelques gouttes de *n*-éthylmorpholine dans l'éthanol permet d'obtenir les complexes chlorés (Figure 32). Comme pour les complexes **C22** et **C23**, les complexes chlorés sont purifiés par chromatographie sur gel de silice (acétone/eau, 4/1, v/v). L'utilisation ensuite d'un mélange acétone/ NH_4PF_6 (4/1, v/v) permet l'obtention des complexes **C24** et **C25** (avec PF_6^- comme contre anion) avec des rendements de 53 % et 44 %, respectivement.

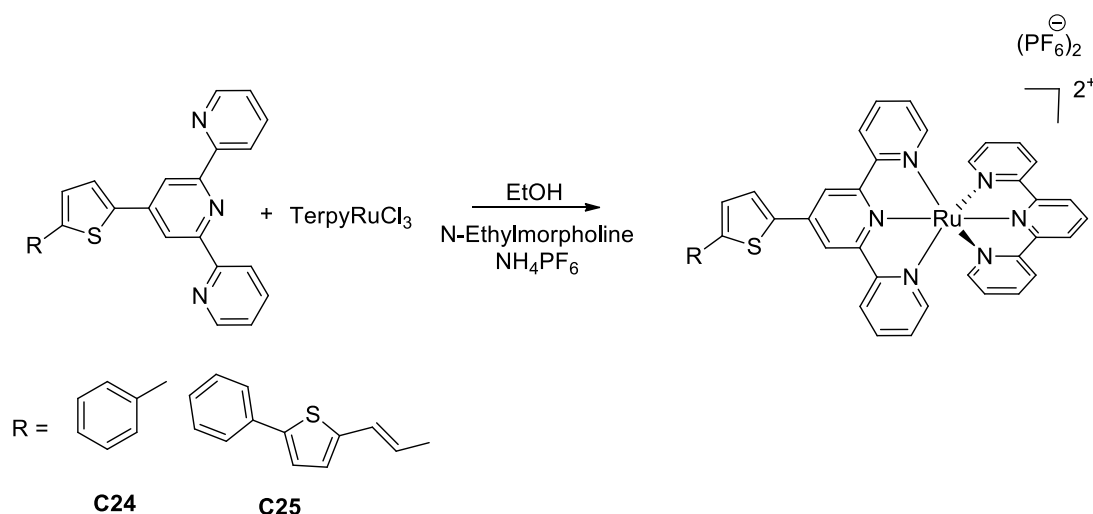


Figure 32 : Synthèse des complexes hétéroleptiques **C24** et **C25**.

4. Propriétés spectroscopiques des complexes

4.1. Complexes de zinc(II)

4.1.1. Absorption UV-Visible et émission pour les dérivés de L4

L'étude par spectroscopie d'absorption UV-Visible des différents complexes à base du ligand **L4** a été réalisée dans un mélange DCM/ACN (1/1, v/v) à des concentrations de l'ordre de 10^{-5} M (Figure 33). Le complexe **C16** possède deux bandes d'absorptions intenses situées à $\lambda = 284$ nm et à $\lambda = 372$ nm avec des coefficients d'extinction molaire $\epsilon = 24523 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $\epsilon = 30396 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Pour le complexe **C17** on observe deux bandes d'absorptions intenses $\lambda = 284$ nm et à $\lambda = 376$ nm avec des coefficients d'extinction molaire $\epsilon = 24246 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $\epsilon = 27260 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Enfin pour le complexe **C19** on observe également deux bandes d'absorptions intenses à $\lambda = 285$ nm et à $\lambda = 386$ nm avec des coefficients d'extinction molaire $\epsilon = 43485 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $\epsilon = 51177 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. On voit clairement que les complexes **C16**, **C17** et **C19** possèdent les mêmes bandes d'absorption avec de très légers déplacements de leurs maxima. A noter également la présence de plusieurs épaulements dans ces complexes autour de $\lambda = 300$ nm. On constate un déplacement bathochrome de la bande à $\lambda = 342$ nm de **L4** après complexation, ce déplacement est lié au caractère acide de Lewis du cation métallique qui va accentuer le caractère accepteur de l'unité de chélation terpyridinique. De plus, on peut noter que le changement d'ion perchlorate (ClO_4^-) par des ions hexafluorophosphate (PF_6^-) n'a pas d'influence sur l'allure des spectres d'absorption.

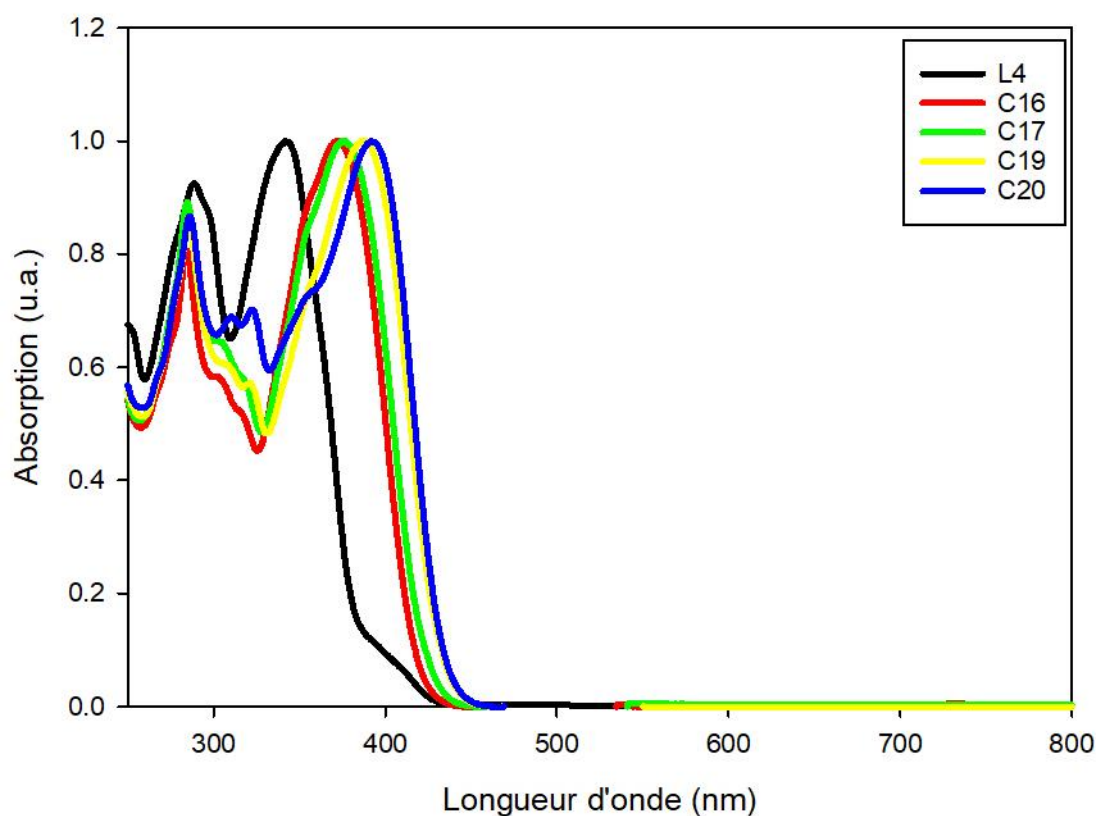


Figure 33 : Spectres d'absorption UV-Visible de L4 et des complexes de Zn(II) associés.

Ces complexes ont également fait l'objet de mesures de luminescence à des concentrations de l'ordre de 10^{-6} mol/L dans un mélange DCM/ACN (1/1, v/v) pour **C16**, **C17** et **C19** et ACN pour **C20** (Figure 34). Le ligand **L4** et les quatre complexes **C16**, **C17**, **C19** et **C20** présentent une bande d'émission à $\lambda = 463$, $\lambda = 462$, 471 , $\lambda = 482$ et $\lambda = 482$ nm, respectivement. Il y a ici plusieurs choses à souligner. La première étant un déplacement quasi systématique de la longueur d'onde d'émission entre le ligand et les complexes de Zn(II) excepté pour le complexe **C16** qui émet à la même longueur d'onde que le ligand **L4**. On constate que la longueur d'onde d'émission des complexes hétéroleptiques **C16** et **C17** est inférieure à celle des complexes homoleptiques **C19** et **C20**. Et pour terminer, la nature du contre ion des complexes hétéroleptique **C19** et **C20** n'affecte pas la longueur d'onde d'émission.

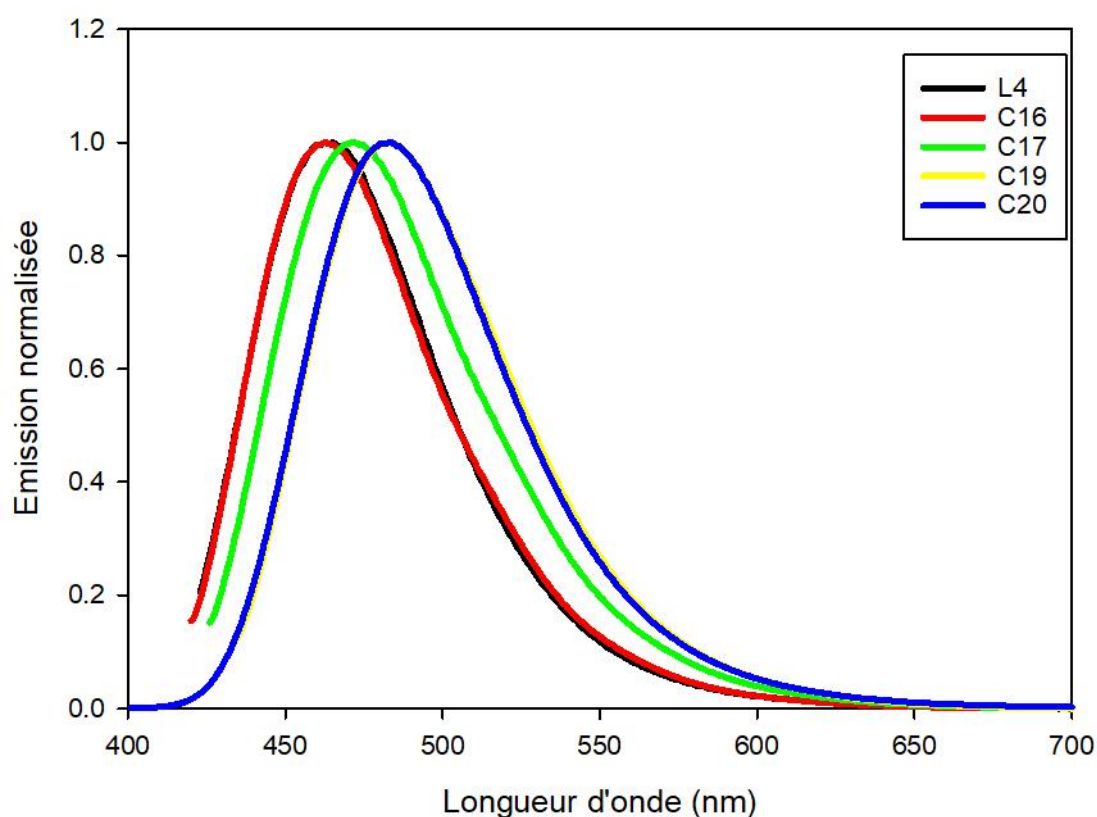


Figure 34 : Spectres d'émission de **L4** et des complexes de Zn(II) associés.

Comme pour les ligands libres, les rendements quantiques de fluorescence (ϕ) des complexes métalliques ont été évalués à l'aide du modèle comparatif en utilisant la fluorescéine comme référence en solution aqueuse 0,1 M NaOH. Les données spectroscopiques rassemblées dans le tableau 3, indiquent clairement une très forte augmentation du rendement quantique de fluorescence suite à la complexation du ligand libre par le Zn(II). Si le ligand **L4** présente 7 % de rendement quantique de fluorescence, les complexes **C16**, **C17** et **C19** possèdent eux des rendements quantiques de fluorescence de 81, 59 et 61 %, respectivement. Cette forte augmentation de fluorescence qui a lieu suite à la chélation du ligand libre par du Zn(II) est communément appelé « augmentation de fluorescence par effet de chélation » (Chelation Enhanced Fluorescence : CHEF). Bien que le Zn(II) soit

« inerte » d'un point de vue fluorescence, sa couche d¹⁰ étant remplie, permet cette augmentation de fluorescence suite à la rigidification du ligand.

| Composé | λ (nm) | ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) | λ_{ex} | λ_{em} | Φ (%) | Stokes $\Delta\lambda$ |
|------------|----------------|---|----------------|----------------|------------|------------------------|
| L4 | 289 | 24926 | 342 | 463 | 7 | 121 |
| | 342 | 26920 | | | | |
| C16 | 284 | 24523 | 372 | 462 | 81 | 90 |
| | 372 | 30396 | | | | |
| C17 | 284 | 24246 | 376 | 471 | 59 | 95 |
| | 376 | 27260 | | | | |
| C19 | 285 | 43485 | 386 | 482 | 61 | 96 |
| | 386 | 51177 | | | | |
| C20 | 285 | 57360 | 391 | 482 | X | 91 |
| | 391 | 66400 | | | | |

Tableau 3 : Données Spectroscopiques caractéristiques **L4** et complexes de Zn(II) correspondants.

4.1.2. Absorption UV-Visible et émission pour les dérivés de L5

Les résultats intéressants obtenus avec les complexes de Zn(II) et du ligand **L4**, nous ont amenés à étudier les complexes de Zn(II) correspondant au ligand **L5**. Ainsi les études en absorption UV-Visible ont été réalisées à des concentrations de $1,25 \cdot 10^{-5}$ mol/L dans le DCM ou l'ACN en fonction de la solubilité des composés (Figure 35). Le complexe hétéroleptique **C18** montre trois bandes d'absorption à $\lambda = 285$, $\lambda = 332$ et $\lambda = 450$ nm avec des coefficients d'extinction molaire de $\epsilon = 25040$, $\epsilon = 24480$ et $\epsilon = 46560$ L.mol⁻¹.cm⁻¹. Le complexe homoleptique **C21** montre un spectre d'absorption structuré de la même façon que le complexe **C18** et présente trois bandes d'absorption à $\lambda = 284$, 334 , et 452 nm avec des $\epsilon = 44920$, 47816 et 91872 L.mol⁻¹.cm⁻¹. En comparant les spectres du ligand et des complexes, on constate l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption vers $\lambda = 333$ nm dans le cas des complexes. Cette structuration et l'affinement des bandes situées en dessous de 350 nm est le résultat d'une rigidification du système à la suite de la coordination au cation métallique. De plus, la bande située à 415 nm pour le ligand **L5** subit un déplacement bathochrome $\Delta\lambda = 35$ nm, ce qui indique une augmentation du caractère accepteur du ligand libre suite à la complexation par le Zn(II) qui joue le rôle d'un acide de Lewis.

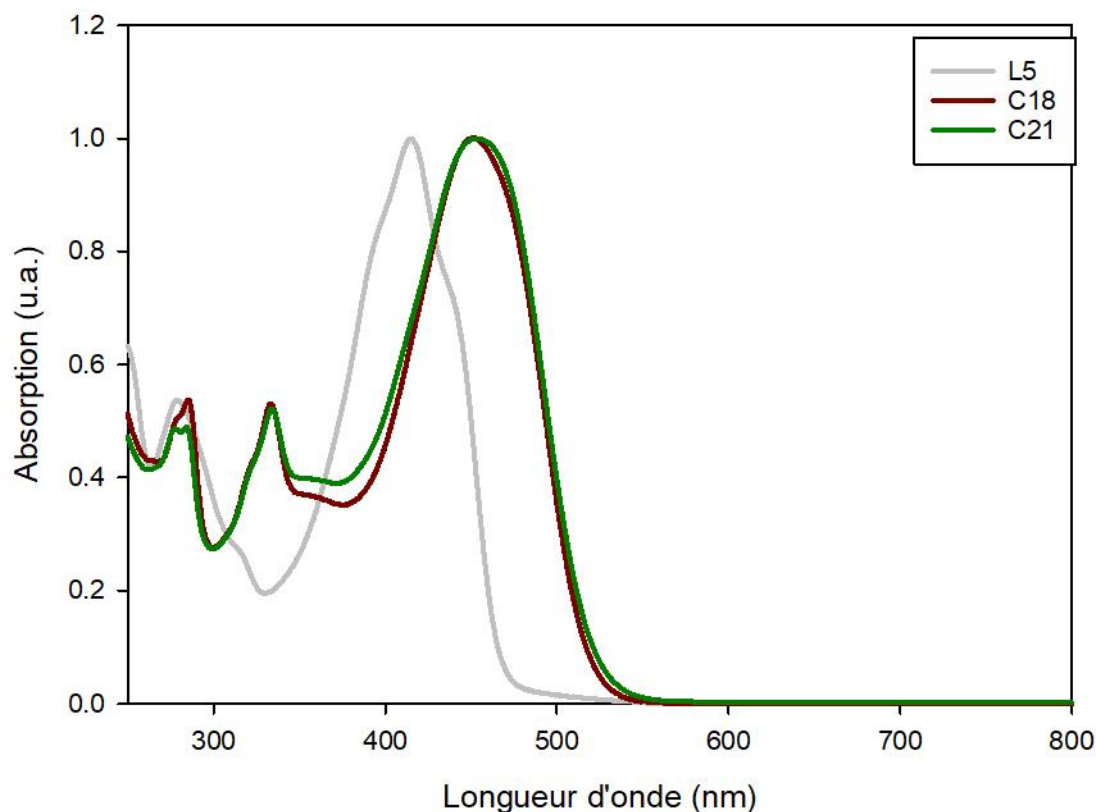
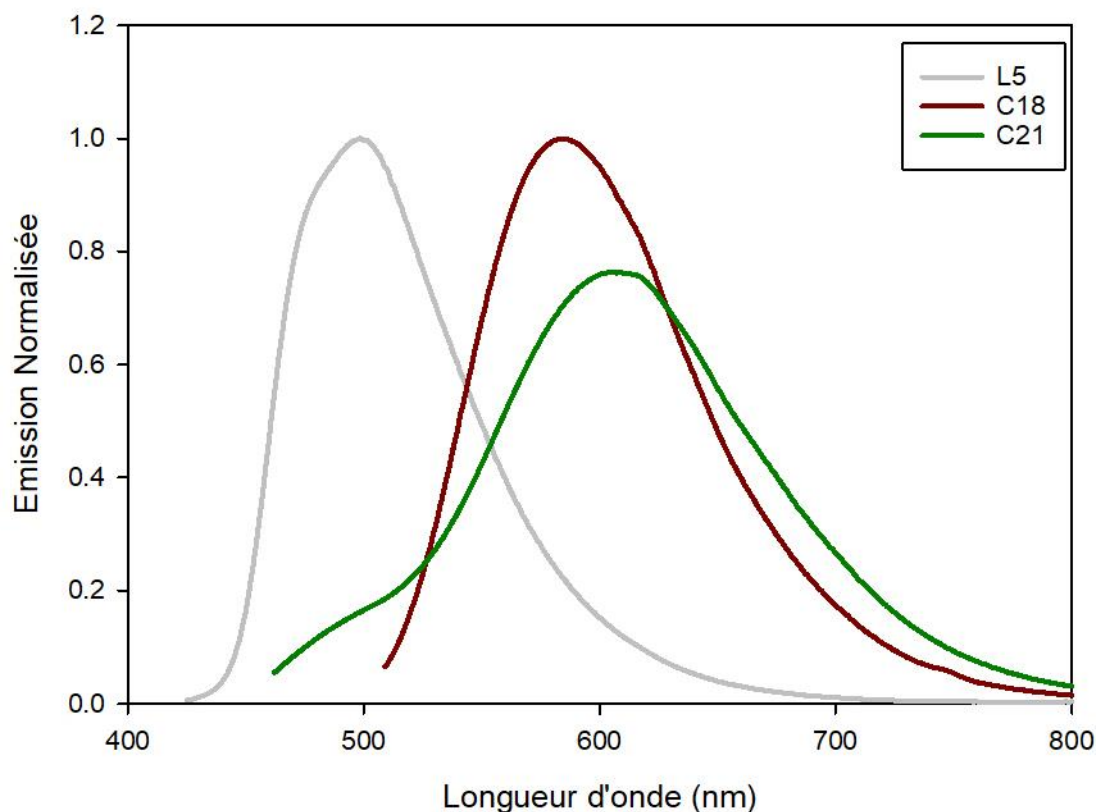


Figure 35 : Spectres d'absorption UV-Visible des complexes de Zn(II) à base de **L5**.

Ces complexes ont également fait l'objet de mesures de luminescence à des concentrations de $1,25 \cdot 10^{-6}$ mol/L dans du DCM pour **C18** et dans l'ACN pour **C21** (Figure 36). En comparant les spectres d'émission du ligand **L5** et ceux des complexes, on note un déplacement bathochrome des bandes d'émission des complexes **C18** et **C21** qui se situent aux alentours de $\lambda = 600$ nm ($\lambda = 583$ nm pour **C18** et $\lambda = 608$ nm pour **C21**). Il est à noter que le déplacement bathochrome observé pour les complexes **C18** et **C21** est similaire à celui observé pour les complexes **C16**, **C17** et **C19** obtenus avec le ligand **L4**. De plus, Il est intéressant de noter que les complexes **C18** et **C21** (à base du ligand **L5**) présentent un fort déplacement de Stokes, 133 nm pour **C18** et 156 nm pour **C21** ce qui pourrait être l'indication d'une forte différence de moment dipolaire entre l'état excité et l'état fondamental. De plus, on peut noter que généralement pour les complexes terpyridiniques de Zn(II) l'émission provient souvent d'un état excité à transfert de charge.⁸ Cela pourrait donc nous indiquer que le transfert de charge des complexes à base de **L5** serait plus efficace que le transfert de charge dans les complexes à base de **L4**.


 Figure 36 : Spectres d'émission des complexes de Zn(II) à base de **L5**.

Les données spectroscopiques caractéristiques sont répertoriées dans le tableau 4.

| Composé | λ (nm) | ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) | λ_{ex} | λ_{em} | Stokes $\Delta\lambda$ |
|------------|----------------|---|----------------|----------------|------------------------|
| L5 | 278 | 34480 | 415 | 500 | 85 |
| | 415 | 64320 | | | |
| C18 | 285 | 25040 | 450 | 583 | 133 |
| | 332 | 24480 | | | |
| C21 | 450 | 46560 | 452 | 608 | 156 |
| | 284 | 44920 | | | |
| | 334 | 47816 | | | |
| | 452 | 91872 | | | |

 Tableau 4 : Données Spectroscopiques caractéristiques **L5** et complexes de Zn(II) correspondants.

4.2. Complexes de ruthénium(II)

4.2.1. Propriétés photophysiques en solution

Les spectres d'absorption UV-Visible (Figure 37) des deux complexes de Ru(II) ont été réalisés à des concentrations de $1,66 \cdot 10^{-5} M$. Le complexe homoleptique (**C22**) à base du ligand **L4** montre la présence de quatre bandes d'absorption entre 200 et 400 nm situées à $\lambda = 274, 284, 310, 361$ nm (Tableau 5) avec des coefficients

d'extinction molaire $\epsilon = 44563, 46057, 55490$ et $60830 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et une bande d'absorption dans le visible à $\lambda = 510 \text{ nm}$. Les absorptions dans l'UV correspondent à des transitions principalement centrées sur le ligand, π - π^* et n - π^* . La large bande observée dans le visible peut être attribuée à une transition de type $^3\text{MLCT}$ caractéristique des complexes de Ru(II) à base de ligands N-hétérocycliques. Il est intéressant de noter que l'épaule autour de $\lambda = 400 \text{ nm}$ observé dans le ligand **L4** subit un déplacement bathochrome (épaule autour de $\lambda = 450 \text{ nm}$ associé à la bande MLCT du Ru(II)). Ceci indique, comme dans le cas des complexes Zn(II), l'augmentation du caractère électro-accepteur du ligand suite à sa coordination avec du ruthénium(II) qui joue le rôle d'un acide de Lewis. Comme le complexe **C22**, le complexe hétéroleptique **C24** présente cinq bandes d'absorption, dont quatre situées dans l'UV à $\lambda = 272, 283, 308, 358 \text{ nm}$ avec des coefficients d'extinction molaire $\epsilon = 43441, 36973, 62250$ et $35444 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ces absorptions correspondent à des transitions principalement centrées sur le ligand, π - π^* , n - π^* . La cinquième bande, quant à elle, se situe dans le visible à $\lambda = 493 \text{ nm}$ avec un coefficient d'extinction molaire $\epsilon = 31836 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et présente un épaule autour de $\lambda = 450 \text{ nm}$ qui peut être attribué à un mélange de transfert de charge intramoléculaire (ICT) et un transfert de charge métal-ligand MLCT typique pour les complexes de Ru(II).

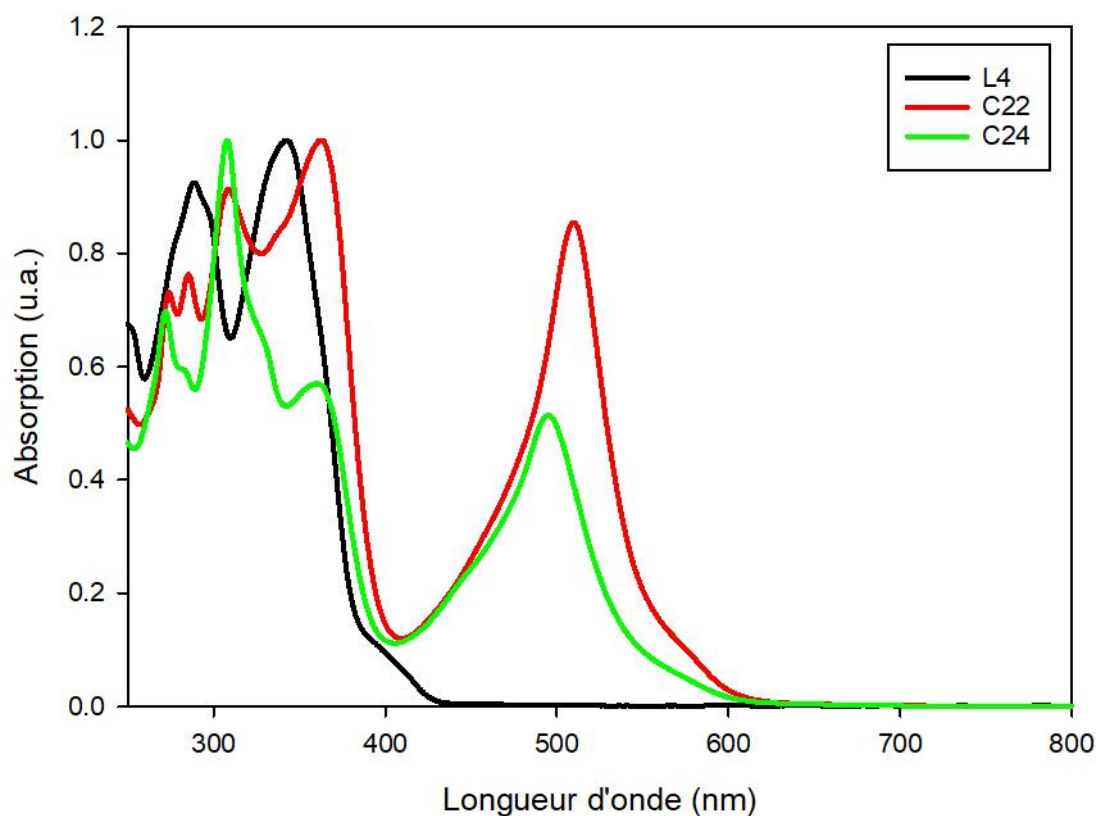


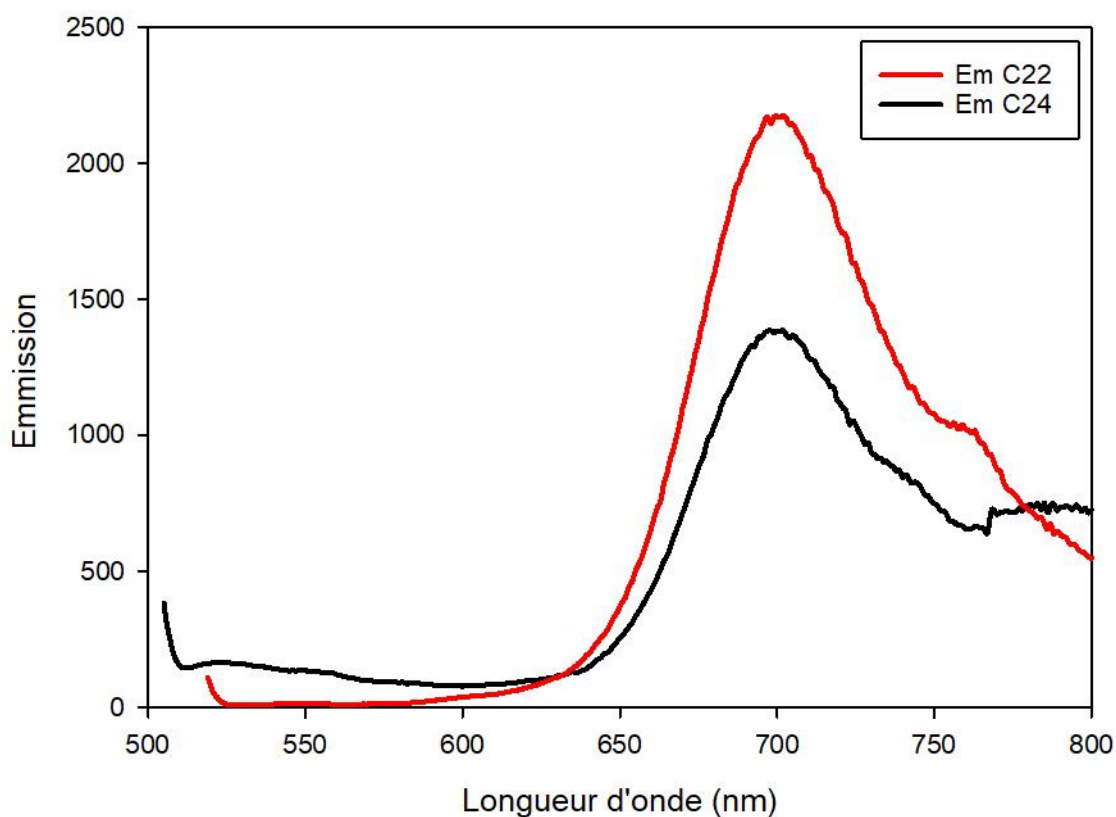
Figure 37 : Spectre d'absorption UV-Visible de **C22** et **C24**.

Les données spectroscopiques sont résumées dans le tableau 5.

| Composés | λ (nm) | ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) |
|------------|----------------|---|
| L4 | 289 | 24926 |
| | 342 | 26920 |
| C22 | 274 | 44563 |
| | 284 | 46057 |
| | 310 | 55490 |
| | 361 | 60830 |
| | 510 | 52106 |
| C24 | 272 | 43441 |
| | 283 | 36973 |
| | 308 | 62250 |
| | 358 | 35444 |
| | 493 | 31836 |

Tableau 5 : Données Spectroscopiques caractéristiques **L4** et complexes de Ru(II) correspondants.

Les spectres d'émission des complexes **C22** et **C24** ont été mesurés à température ambiante dans des solutions concentrées à $1,66 \cdot 10^{-5} \text{M}$ désaérées mais ceux-ci ne présentent qu'une très faible émission. Ainsi, le complexe homoleptique **C22** présente une émission à $\lambda = 700 \text{ nm}$ et le complexe hétéroleptique **C24** à $\lambda = 698 \text{ nm}$ (Figure 38).

Figure 38 : Luminescence à température ambiante des complexes **C22** et **C24** de Ru(II).

Il est probable que la distorsion du système octaédrique lié à la rigidité du ligand terdentate par rapport à la géométrie octaédrique idéale dans les complexes $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ soit la cause de cette faible émission (cf structure cristalline de **C22** Figure 29). En effet, les angles N-Ru-N trans sont plus petits, de l'ordre de $158,6^\circ$, dans un complexe à base de terpyridine alors que dans un complexe bipyridinique ils sont de l'ordre de $173,0^\circ$ donc plus grands.^{9, 10} Il en résulte une force de champ du ligand plus faible et ainsi l'énergie de l'état excité triplet d-d ^3MC diminue (Figure 39).^{11, 12} Une diminution de l'écart énergétique entre l'état ^3MC et $^3\text{MLCT}$ est observée rendant ainsi l'état ^3MC accessible depuis l'état $^3\text{MLCT}$, ce qui va faciliter une désactivation non-radiative vers l'état fondamental (Figure 39).

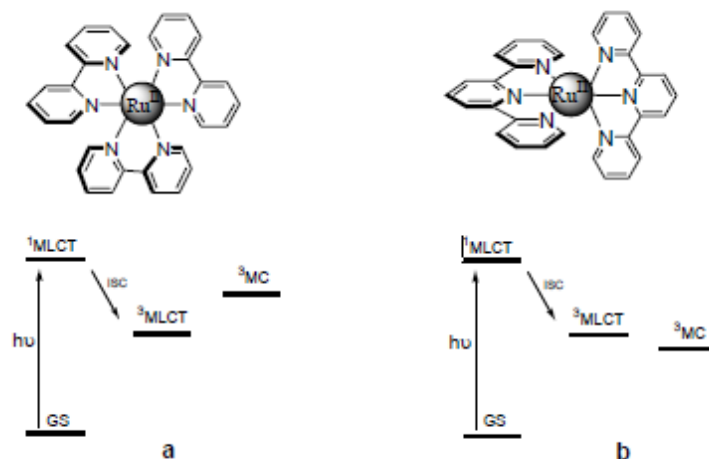


Figure 39 : Etats excités des complexes $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (à gauche) et $[\text{Ru}(\text{Terpy})]^{2+}$.

De la même manière que pour les complexes **C22** et **C24**, les spectres d'absorption UV-Visible des complexes **C23** et **C25** ont été enregistrés à des concentrations de $1,25 \cdot 10^{-5}\text{M}$ dans de l'ACN (Figure 40). Comme pour tous les ligands **L4** ou **L5** on retrouve dans ces spectres, l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à $\lambda = 310\text{ nm}$ liée à l'isomérisation au niveau de la terpyridine où les cycles azotés qui sont initialement en position trans passent en position cis lors de la coordination. On retrouve également un affinement des bandes d'absorption dans la région UV lié à la rigidification du système à la suite de la complexation. On retrouve dans le visible à $\lambda = 532\text{ nm}$ pour **C23** et $\lambda = 514\text{ nm}$ pour **C25** une bande intense typique des complexes de Ru(II) à base de ligand terpyridinique qui est attribué à un mélange de transition à transfert de charge de type $^3\text{MLCT}$ et ^1LCT .

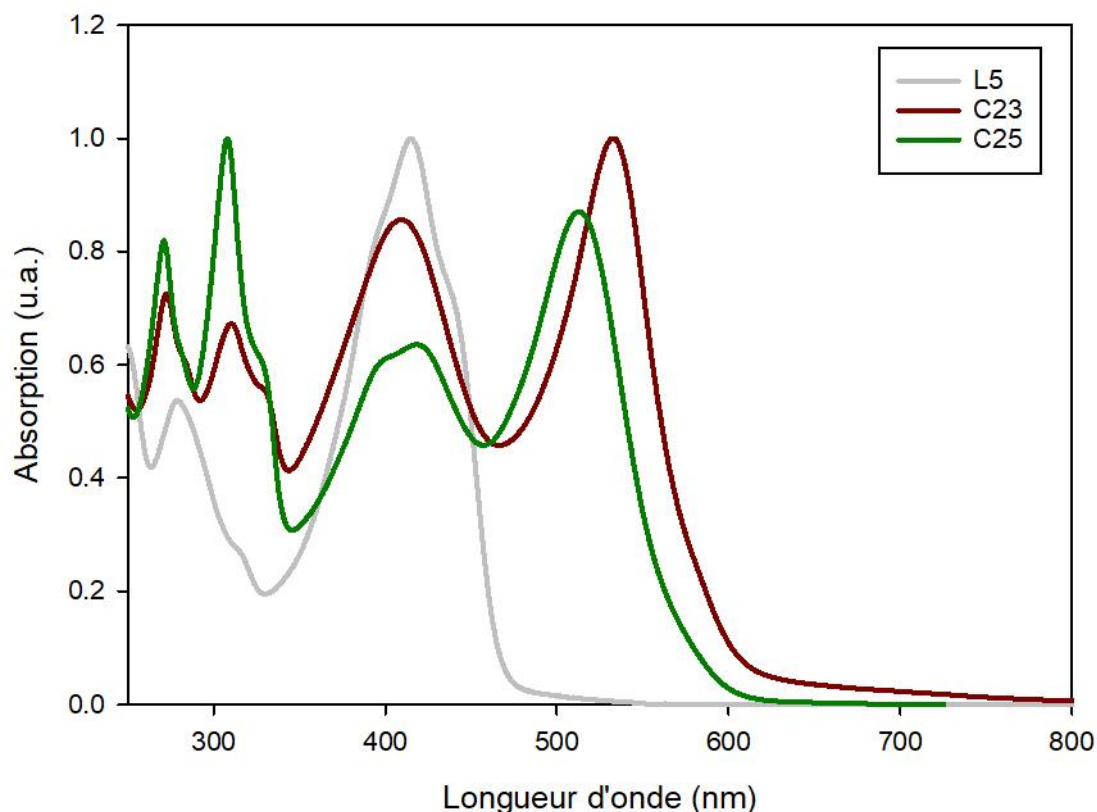


Figure 40 : Spectres d'absorption UV-Visible des complexes de Ru(II) à base de **L5**.

4.2.2. Propriétés photophysiques à l'état solide des complexes de Ru(II) à base de **L4**

L'étude à l'état solide a été faite sous la forme de films minces de PMMA avec un rapport massique composé étudié / PMMA de 2%. Ces films ont été préparés par dissolution du ligand dans le chloroforme et des complexes dans l'ACN puis dépôt par la méthode du spin-coating.

Le ligand **L4** montre une seule bande d'absorption dans la région UV 350-400 nm (Figure 41). Cette bande est également visible dans les spectres d'absorption des deux complexes **C22** et **C24** de Ru(II). Quoiqu'il en soit la bande d'absorption attribuée au ligand domine également dans les spectres d'absorption UV-Visible des complexes et se situe à $\lambda = 346$ nm. Le ligand **L4** montre une fluorescence dans la région 550-600 nm avec un maximum à $\lambda = 557$ nm. Les complexes **C22** et **C24** de Ru(II) absorbent dans le visible avec un maximum à $\lambda = 500$ nm qui correspond à une transition MLCT caractéristique de ce type de complexe.^{13, 14}

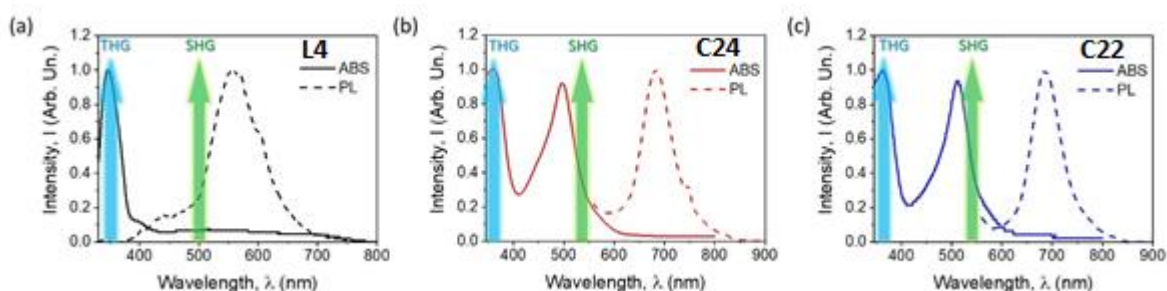


Figure 41 : Spectres d'absorption UV-Visible (trait plein) et luminescence (trait pointillé) du ligand **L4** (a), des complexes **C22** (c) et **C24** (b). La flèche bleue et la flèche verte montre la position des signaux THG et SHG respectivement.

La photoluminescence (PL) des complexes de Ru(II) est localisée dans le visible autour de 650-750 nm soit la région du rouge-orange avec des maxima quasiment identique à $\lambda = 682$ nm pour **C24** et $\lambda = 686$ nm pour **C22** (Tableau 6). Ce type d'émission a déjà été observé pour des complexes $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ mais plus rarement à température ambiante pour des complexes $[\text{Ru}(\text{Terpy})]_2^{2+}$.¹⁵ Le déplacement de Stokes observé dans le cas du ligand **L4** est important avec une valeur de 211 nm. Ce déplacement de Stokes est plus petit dans le cas des complexes **C22** et **C24**, qui est respectivement de 186 nm et 174 nm. Les flèches bleues et vertes indiquant l'emplacement respectif de la THG et la SHG montrent clairement que les deux types de réponses ONL sont affectés par une réabsorption du signal par la molécule. En conséquence, l'efficacité non linéaire des matériaux sera diminuée. Il faut donc tenir compte de cela dans les modèles utilisés lors de l'analyse des données conduisant à l'obtention des valeurs de susceptibilité ONL $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$.

Le tableau 6 ci-dessous reprend les valeurs photophysiques caractéristiques des composés étudiés.

| Molécule | λ_{ABS} (film) | λ_{PL} (film) | Stokes shift (nm) | thickness (nm) |
|------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------|-------------------|
| L4 | 346.4 | 557.4 | 211.0 | 696 |
| C22 | 512.0 | 685.5 | 173.5 | 396 |
| C24 | 496.0 | 682.0 | 186.0 | 524 |

Tableau 6 : Paramètres photophysiques des composés étudiés.

5. Calculs quantique

Les calculs des structures électroniques pour les complexes **C22** et **C24** ont été effectués en utilisant le logiciel Gaussian 16 et la fonctionnelle de densité B3LYP.¹⁶⁻¹⁸ L'ensemble de base standard def2-TVZ a été utilisé pour tous les atomes. L'effet de la solvation dans l'acétonitrile a été incorporé en utilisant le modèle de solvation PCM et a été inclus lors de l'optimisation de la géométrie.¹⁹ Les structures optimisées ont été confirmées comme des minima par des calculs de fréquence de vibration harmonique. Afin de décrire les propriétés photophysiques de **C22** et **C24**, l'excitation électronique verticale comprenant les cinquante premiers

singulets et les vingt premiers états excités triplets ont été calculés avec la fonction de densité dépendante du temps TD-B3LYP.²⁰ L'étude des orbitales moléculaires a été réalisée avec la méthode des orbitales à transition naturelle (NTO).

Pour chacun des complexes, un minimum sur la surface d'énergie (PES) a été trouvé. Les structures optimisées de **C22** et **C24** sont présentées dans la figure 42. Les terpyridines sont coordonnées au centre métallique Ru(II) de manière perpendiculaire l'une par rapport à l'autre (comme dans la structure cristalline). Dans le ligand **L4** du complexe **C24** le plan formé par le groupement thiényles forme un angle de 7,5° avec le plan formé par la partie terpyridine. Et dans le complexe **C22** les plans formés par les groupements thiophène forment dans un ligand un angle de 14,1° avec le plan de la terpyridine et dans le second ligand un angle de 18,7°. Les deux molécules sont de symétrie C₁. Le moment dipolaire calculé pour le complexe **C24** est très important (17,75 D) et est orienté dans la direction thiophène-phényle. Le remplacement du ligand terpyridine non-fonctionnalisée par un ligand **L4** (complexe **C22**) a pour conséquence la diminution du moment dipolaire calculé passant à 4,29 D soit d'environ un facteur quatre. Dans le complexe **C22** le vecteur moment dipolaire est orienté parallèlement à un ligand **L4** et perpendiculairement au second ligand **L4**.

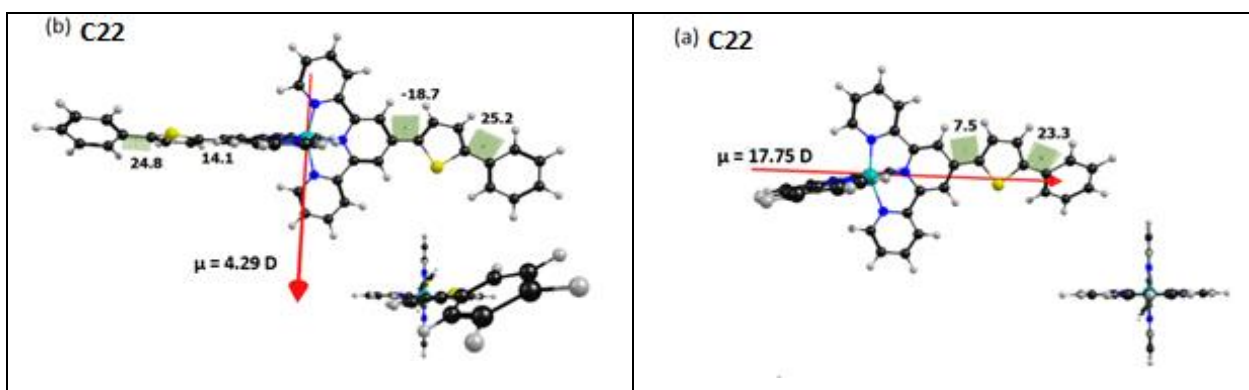


Figure 42 : Structures optimisées avec la méthode B3LYP/def2-TVZ, **C22** (à gauche) et **C24** (à droite). Les plus grands angles de torsion sont indiqués en degrés. La flèche rouge montre l'orientation du moment dipolaire.

La comparaison des spectres d'absorption UV-Visible calculés et expérimentaux est présentée dans la figure 43.

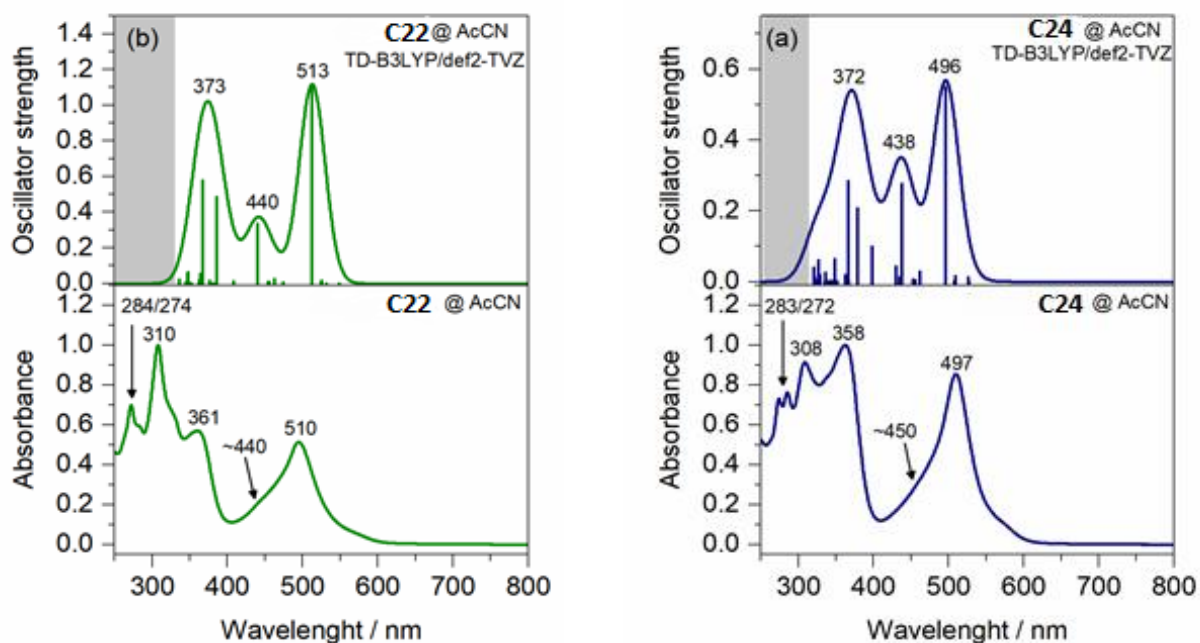


Figure 43 : Comparaison des spectres d'absorption UV-Visible expérimentaux des complexes **C22** (b) et **C24** (a) dans l'acétonitrile avec les spectres d'absorption UV-Visible simulés par la méthode TD-B3LYP/def2-TVZ. La partie grisée représente la partie non couverte par les calculs.

Les deux espèces montrent une forte densité d'états. Les spectres expérimentaux et les spectres simulés sont structurellement très proches. La première bande d'absorption très intense du complexe **C24** est à 493 nm dans le spectre expérimental est en accord avec la bande observée à $\lambda = 496$ nm dans le spectre simulé ce qui correspond à une transition $S_0 \rightarrow S_5$ avec une force d'oscillateur de 0,5484. D'après les calculs, cette transition est dominée par la transition HOMO-LUMO. La transition $S_0 \rightarrow S_1$ est prévue à $\lambda = 527$ nm avec une force d'oscillateur très faible (0,0002). Le spectre d'absorption UV-Visible expérimental du complexe **C22** montre une raie intense qui correspond d'après les calculs à une transition $S_0 \rightarrow S_5$ située à $\lambda = 513$ nm avec une force d'oscillateur ($f = 1,0955$). Cette transition montre une contribution presque égale de la transition électronique HOMO-LUMO et HOMO-1-LUMO+1. Dans le cas du complexe **C22** la transition $S_0 \rightarrow S_1$ est attendue à $\lambda = 545$ nm avec une faible intensité, force d'oscillateur de 0,0002. Les orbitales frontières sont visibles dans la figure 44 ci-dessous.

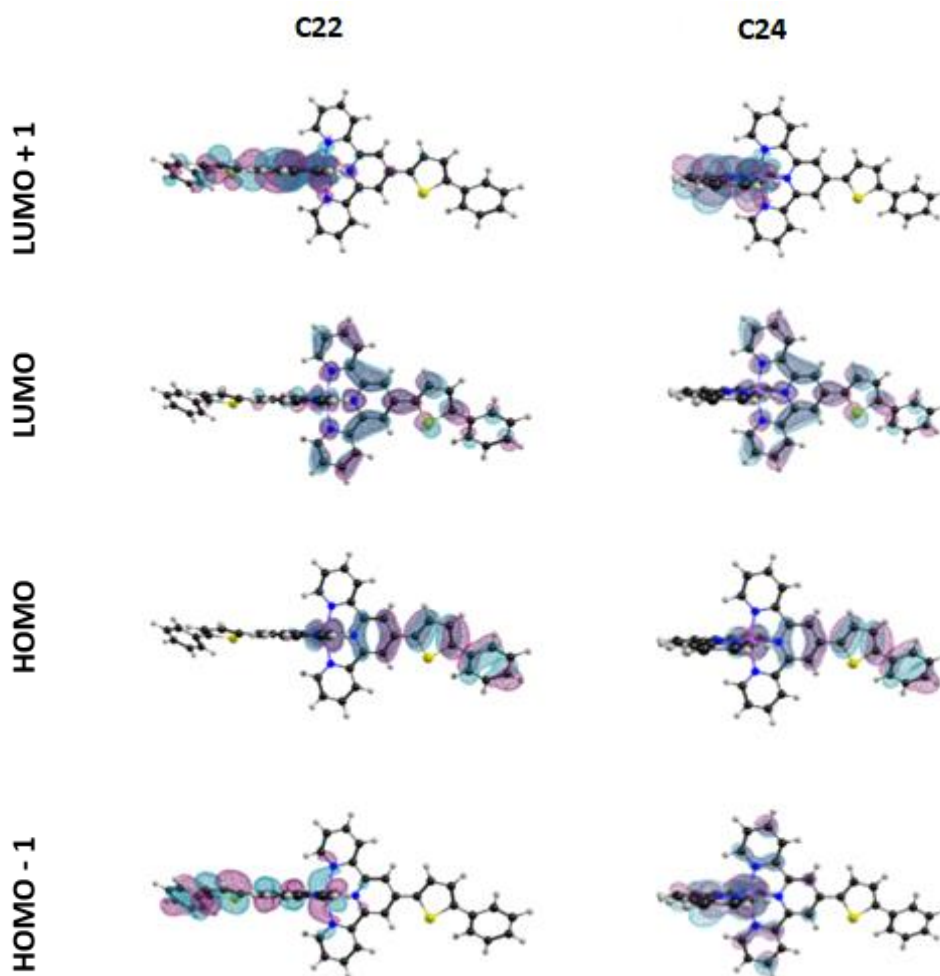


Figure 44 : Orbitales frontières des complexes **C22** (à gauche) et **C24** (à droite) calculées par la méthode NTO.

Afin de mieux comprendre le comportement spectroscopique des complexes étudiés, les états triplet ont été considérés. Les diagrammes de Jablonski simplifié qui illustrent les états électroniques des complexes **C22** et **C24** sont présentés dans la figure 45. Les états triplet T_1 des complexes **C22** et **C24** sont estimés à 1,743 et 1,778 eV. La transition $T_1 \rightarrow S_0$ correspond à de la phosphorescence attendue à $\lambda = 697$ et $\lambda = 702$ nm respectivement pour **C22** et **C24**. Comme décrit dans le chapitre, les émissions des complexes **C22** et **C24** dans les films minces fait d'une matrice de PMMA est observées à $\lambda = 686$ nm (**C22**) et $\lambda = 682$ nm (**C24**) avec des déplacements de Stokes de 174 et 186 nm. Ces déplacements de Stokes sont en accord avec les valeurs prédites par le calcul qui sont de 190 et 201 nm. L'existence d'états triplets dont l'énergie est comparable aux états excités S_5 rend le croisement inter-système possible (ISC). Ceci confirme que l'émission observée est la phosphorescence et explique la faible luminescence observée qui est en accord avec ce que l'on peut trouver dans la littérature. Les complexes $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ sont connus pour être des phosphorophores notamment utilisés dans les diodes électroluminescentes hybrides.²¹⁻²³ Les complexes $[\text{Ru}(\text{Terpy})_2]^{2+}$ sont quant à eux connus pour avoir des temps de vie relativement long dans une matrice rigide à 77K contrairement aux systèmes bipyridiniques, par contre, comme indiqué plus haut à température ambiante cet état excité à tendance à être désactivé avec une durée de vie de seulement 250 ps.²⁴ Ainsi la luminescence (phosphorescence) observée à température ambiante pour les complexes **C22** et **C24** fait de ces derniers de bons candidats pour des potentiels applications en optoélectroniques et ces complexes mériteraient donc de faire l'objet d'études plus approfondies tel que des

mesures de luminescence en fonction de températures, mesures de temps de vie mais également de vérifier l'éventuelle présence de « dual emission » pour l'obtention d'émission de lumière blanche comme a pu observer Ulrich S. Schubert sur des complexes Ru(II) bis-terpy portant des ligands avec des structures relativement simple.²⁵

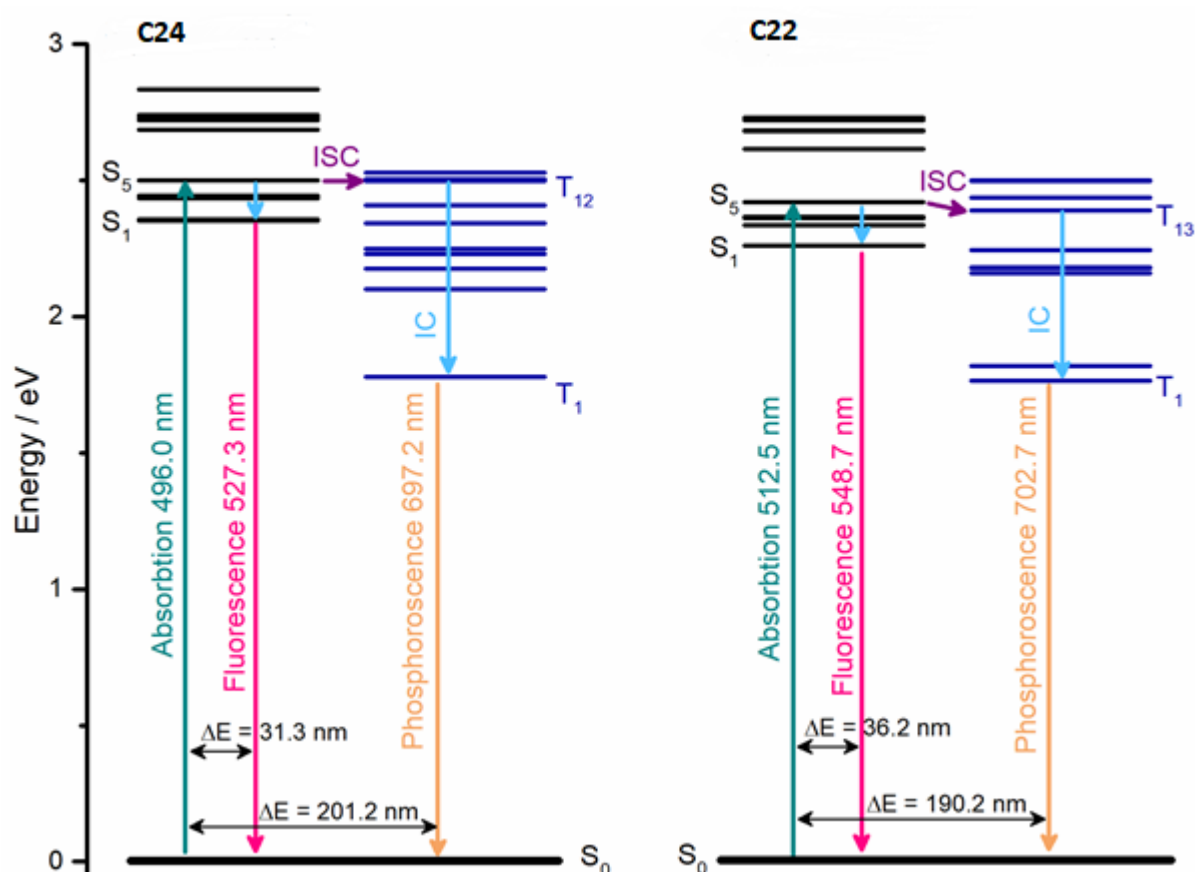


Figure 45 : Diagramme de Jablonski simplifié des complexes **C24** (à gauche) et **C22** (à droite) expliquant le mécanisme de photo-luminescence.

6. Propriétés optiques non linéaires (ONL)

Après les résultats intéressants obtenus en optique linéaire (en particulier les propriétés de luminescence), nous avons entrepris les études en optique non linéaire des ligands **L4** et **L5** ainsi que de leurs complexes de Zn(II) et Ru(II). Ceci dans le but d'évaluer l'effet de la complexation sur les propriétés ONL d'une part et d'évaluer l'effet du cation métallique utilisé (Zn(II) ou Ru(II)) d'autre part. Ainsi des mesures de générations de la seconde harmonique (SHG) et de la troisième harmonique (THG) ont été réalisées sur le ligand **L4** et ses complexes. Les caractéristiques ONL en SHG étant faibles, seuls les caractéristiques THG des différents complexes à base de **L4** vont être présenté dans un premier temps.

6.1. Mesure de THG des complexes à base de L4

Les expériences de génération de troisième harmonique ont été réalisées en utilisant la technique des franges de Maker rotatives dans la configuration de transmission pour la polarisation s et p du faisceau laser incident.²⁶⁻²⁸ Dans cette technique, l'échantillon tourne entre certains angles tandis que l'intensité de l'harmonique générée est mesurée en fonction de l'angle incident. Une plaque de silice fondue est utilisée comme matériau de référence. Le faisceau fondamental est un faisceau de sortie d'un laser Nd : YAG / YVO₄ générant à $\lambda = 1064$ nm avec une durée d'impulsion de 30 ps et une fréquence de répétition de 10 Hz. L'énergie des impulsions laser d'entrée a été contrôlée par un compteur de puissance/énergie laser (LabMax TOP, COHERENT) à 80 mJ. Dans les deux cas, un filtre d'interférence a été appliqué pour couper le reste du faisceau initial.

La valeur de $\chi^{(3)}$ a été calculée sur la base de comparaison, entre la réponse de l'échantillon et le matériau de référence, comme signifié plus haut dans ce cas la silice est utilisée comme référence.

Les échantillons ont été préparés en dissolvant la poudre dans la solution d'ACN contenant 50 g/L de PMMA dans le cas des complexes et dans une solution de CHCl₃ pour le ligand. La concentration finale de composé étudié est de 50 μ mol pour 1 g de PMMA. Les films minces sont préparés par la méthode du spin-coating. Dans cette technique, les solutions sont déposées sur un substrat de verre puis étalées par la méthode (rotation à 1000 tours/min durant 1min) puis les échantillons sont séchés sur une plaque chauffante à 50°C durant 5 min.

La figure 46 illustre les résultats obtenus à travers des franges de Maker pour une configuration de polarisation s-s de différents complexes à base de **L4**.

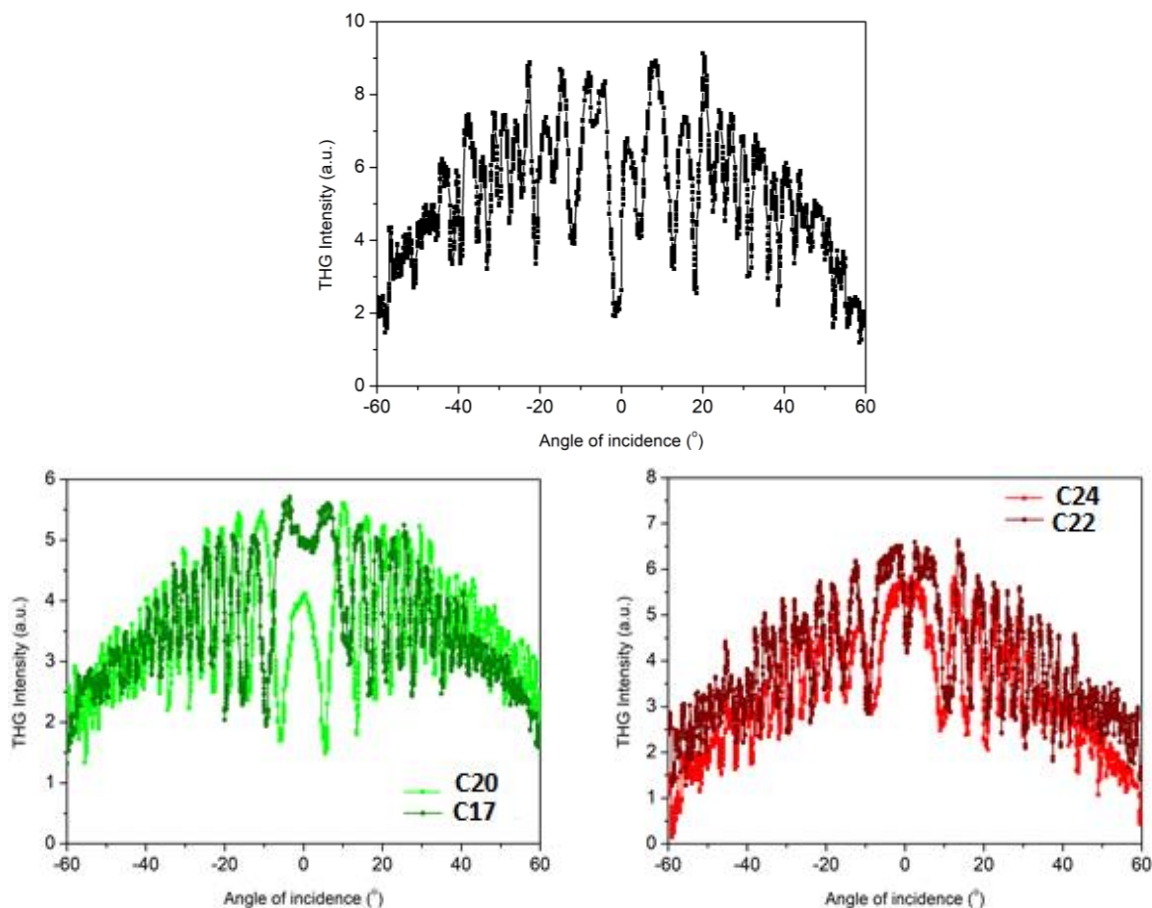


Figure 46 : Intensité THG en fonction de l'angle d'incidence à une configuration de polarisation s-s du faisceau fondamental des composés à base de **L4**. (En haut **L4**, en bas à gauche **C17** et **C20**, en bas à droite **C22** et **C24**.)

Les susceptibilités électriques non linéaires du troisième ordre sont calculées en utilisant le modèle théorique de Kubodera et Kobayashi, en tenant compte de l'absorption du composé étudié dans le cas où celle-ci est non négligeable.²⁹

Les valeurs de $\chi^{(3)}$ des composés étudiés sous forme de film mince sont plus importantes que celle de la lame silice qui sert de matériau de référence (Tableau 7). De plus, dans le cas des composés étudiés la susceptibilité non linéaire ne dépend pas de la polarisation s-s ou p-p. La susceptibilité non linéaire du ligand libre **L4** est légèrement supérieure à celle du complexe hétéroleptique de Zn(II) **C17**. Le complexe homoleptique de Zn(II) **C20** lui montre une susceptibilité supérieure à **L4** et **C17**. Le nombre de ligands semble avoir un effet favorable sur la réponse non linéaire.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec les complexes hétéroleptique et homoleptique de Ru(II) **C22** et **C24** avec des susceptibilités non linéaires de $27,29 \cdot 10^{-22}$ et $26,03 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$. A la différence des complexes de Zn(II), les complexes de Ru(II) présentent un transfert de charge de type MLCT. Il semblerait donc que celui-ci joue un rôle important dans la réponse non linéaire. En ONL, l'existence d'un état excité avec une énergie de transition basse va augmenter la susceptibilité non linéaire du matériau.

| Composés | Polarisation S $\chi^{(3)} (10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2)$ | Polarisation P $\chi^{(3)} (10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2)$ |
|------------|--|--|
| L4 | 17.00 | 16.59 |
| C17 | 14.39 | 14.71 |
| C20 | 20.79 | 20.49 |
| C22 | 27.29 | 27.77 |
| C24 | 26.03 | 25.55 |

Tableau 7 : Valeurs des susceptibilités non linéaires du troisième ordre $\chi^{(3)}$ des composés à base de **L4**.

Les données récoltées montrent que la présence d'un métal et le nombre de ligand autour du cation métallique jouent un rôle positif dans la réponse ONL du matériau.

6.2. Mesure Z-scan du ligand L4 et complexes associés

L'utilisation de la technique Z-Scan a permis de déterminer la susceptibilité d'ordre trois et le coefficient non linéaire β des dérivés à base de **L4**. Le dispositif expérimental utilisé est constitué d'un laser Nd : YAG de longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$ dont la durée de pulsation est 30 ps avec une fréquence de 10 Hz. Les composés **C22** et **C24** ont été étudiés en solution à des concentrations $C = 0,125\text{-}1,75 \text{ mM}$ dans une cuvette en quartz de 1 mm d'épaisseur. Le faisceau laser a été focalisé sur l'échantillon par une lentille de distance focale 20 cm et la taille du faisceau laser au foyer est de 17 mm. Le ligand n'a pu être étudié grâce à ce dispositif expérimental car son absorption à $\lambda = 532 \text{ nm}$ est nulle.

La figure 47 montre les caractéristiques obtenues par Z-scan ouvert pour les complexes **C22** et **C24**. Les spectres de transmissions normalisés montrent que les complexes possèdent un comportement d'absorption saturable, ce qui correspond à une augmentation de la transmittance autour du point focal. Cette baisse de l'absorption peut être attribuée à deux facteurs différents, le premier est que les états excités du matériau ont des durées de vie très longues. Le second est que l'absorption à l'état excité est beaucoup plus petite que l'absorption à l'état fondamental. En effet, dans le cas d'une intensité incidente élevée, l'état fondamental sera rapidement épuisé et ne sera pas repeuplé ce qui entrainera une baisse d'absorption car l'état excité ne peut pas correspondre au même niveau d'absorption que l'absorption de l'état fondamental produit. Ces dérivés peuvent donc être utilisés comme absorbant saturable (AS) dans un laser à commutation-Q. Cette observation semble être en accord avec les résultats publiés dans la littérature par Konstantaki *et al.*³⁰ En effet, ils ont montré que sous irradiation d'un laser pulsé 0,5 ps à 497 nm, leurs complexes de Ru(II) et Os(II) présentent un caractère (AS), en attribuant ce comportement au fait que la durée d'impulsion est plus courte que la durée de vie de l'état excité triplet.

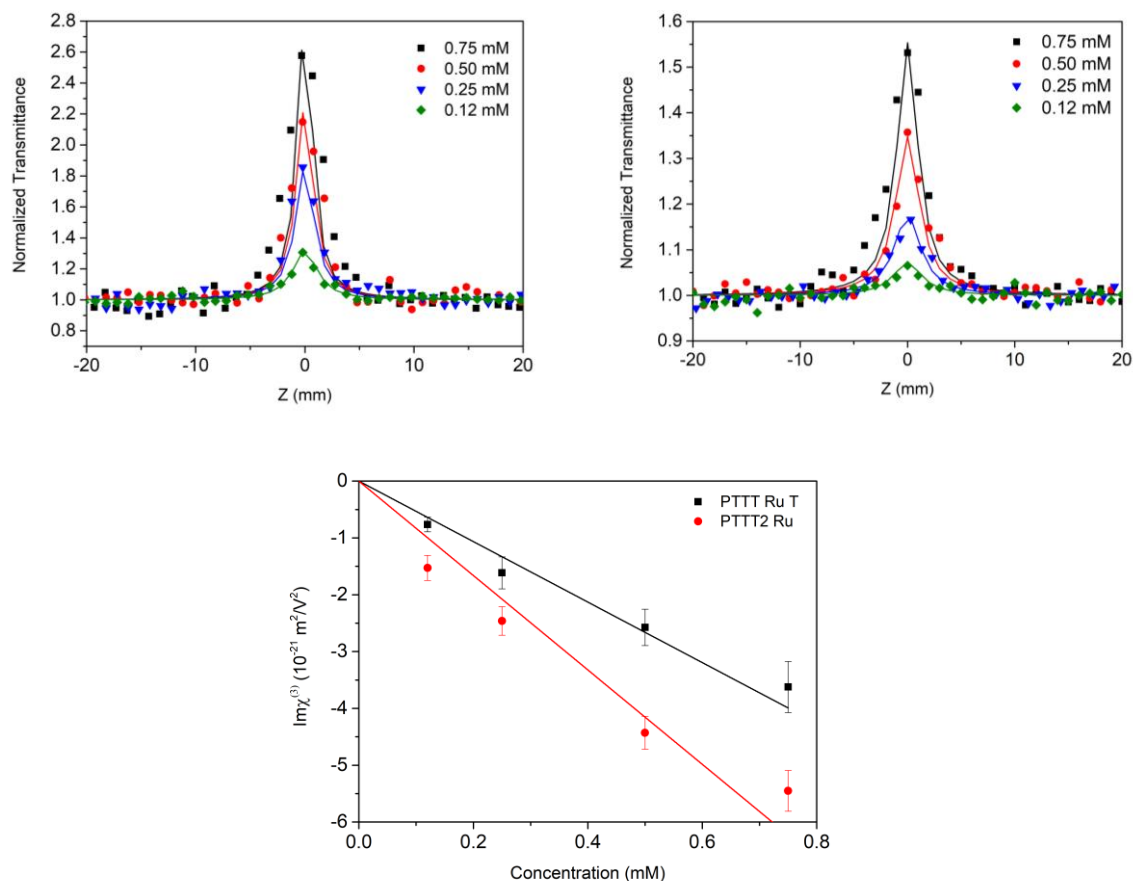


Figure 47 : Spectres de transmissions normalisées obtenues par Z-scan ouvert à différentes concentrations dans l'ACN des complexes de Ru(II) **C22** (en haut à gauche) **C24** (en haut à droite).

Le complexe homoleptique **C22** possède une susceptibilité et une hyperpolarisabilité du troisième ordre 1,5 fois plus élevées que le complexe hétéroleptique **C24** dans les mêmes conditions (Tableau 8). La nature du centre métallique étant la même cette augmentation peut être attribuée à la présence d'un second ligand dans **C22**. Notons que dans les deux complexes les parties imaginaires sont élevées.

| Composé | β (10^{-12} m/W) | $\text{Im}\chi^{(3)}$ ($10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$) |
|---------------------|------------------------------------|---|
| C22 (0,75mM) | -17.92 | -5.45 |
| C24 (0,75mM) | -11.91 | -3.63 |

Tableau 8 : Paramètres ONL déterminés par Z-scan (30 ps, 532 nm).

7. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés optiques linéaires et non linéaires de composés à base de phényl-thiophène comme donneur, en jouant sur la présence ou non d'un métal, également en jouant sur la nature du cation métallique utilisé et en modifiant le squelette du ligand. En ayant pour but de mettre en évidence l'apport bénéfique de la présence d'un centre métallique. Dans un premier temps les propriétés optiques linéaires

Chapitre 3 : Dérivés Terpyridiniques de PhényleThiophène

ont été réalisées sur les différents systèmes. Puis une étude des propriétés optiques non linéaires du troisième ordre a été réalisée à l'aide de la technique de génération de troisième harmonique et de Z-scan.

Les composés **L4**, **C17**, **C20**, **C22** et **C24** présentent des réponses optiques non linéaires du troisième ordre à 1064 nm plus grandes que celle du matériau de référence fait de silice $2,0 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$.

Les données obtenues à l'aide de la transmittance non linéaire montrent que les complexes de Ru(II) **C22** et **C24** présentent des propriétés d'absorption saturable importantes qui peuvent être modulées par le nombre de ligands. Les résultats des mesures des propriétés ONL obtenus montrent que ce genre de composés possède un intérêt dans la conception de nouveaux matériaux pour l'ONL.

Il serait intéressant de poursuivre l'étude en utilisant d'autres centres métalliques afin d'affiner la compréhension des phénomènes ONL des complexes métalliques à base du ligand **L4**.

8. Références bibliographiques

- Muniz-Miranda, F.; Pedone, A.; Muniz-Miranda, M., Spectroscopic and DFT investigation on the photochemical properties of a push-pull chromophore: 4-Dimethylamino-4'-nitrostilbene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2018**, *190*, 33-39.
- Papagiannouli, I.; Iliopoulos, K.; Gindre, D.; Sahraoui, B.; Krupka, O.; Smokal, V.; Kolendo, A.; Couris, S., Third-order nonlinear optical response of push-pull azobenzene polymers. *Chemical Physics Letters* **2012**, *554*, 107-112.
- Szukalski, A.; Ayadi, A.; Haupa, K.; El-Ghayoury, A.; Sahraoui, B.; Mysliwiec, J., All-Optical Switching and Two-States Light-Controlled Coherent-Incoherent Random Lasing in a Thiophene-Based Donor-Acceptor System. *ChemPhysChem* **2018**, *19* (13), 1605-1616.
- Szukalski, A.; Haupa, K. A.; Adamow, A.; Cheret, Y.; Hue, R.; El-Ghayoury, A.; Sahraoui, B.; Pisignano, D.; Mysliwiec, J.; Camposeo, A., Photoactivated Refractive Index Anisotropy in Fluorescent Thiophene Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124* (46), 25465-25472.
- Joseph, K. L. V.; Anthonysamy, A.; Easwaramoorthi, R.; Shinde, D. V.; Ganapathy, V.; Karthikeyan, S.; Lee, J.; Park, T.; Rhee, S.-W.; Kim, K. S., Cyanoacetic acid tethered thiophene for well-matched LUMO level in Ru (II)-terpyridine dye sensitized solar cells. *Dyes and Pigments* **2016**, *126*, 270-278.
- Guezguez, I.; Ayadi, A.; Ordon, K.; Iliopoulos, K.; Branzea, D. G.; Migalska-Zalas, A.; Makowska-Janusik, M.; El-Ghayoury, A.; Sahraoui, B., Zinc induced a dramatic enhancement of the nonlinear optical properties of an azo-based iminopyridine ligand. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (14), 7545-7553.
- Ziessel, R.; Grosshenny, V.; Hissler, M.; Stroh, C., cis-[Ru (2, 2': 6', 2''-terpyridine)(DMSO) Cl₂]: Useful Precursor for the Synthesis of Heteroleptic Terpyridine Complexes under Mild Conditions. *Inorganic chemistry* **2004**, *43* (14), 4262-4271.
- Diana, R.; Panunzi, B., The Role of Zinc (II) Ion in Fluorescence Tuning of Tridentate Pincers: A Review. *Molecules* **2020**, *25* (21), 4984.
- Rillema, D. P.; Jones, D. S.; Woods, C.; Levy, H. A., Comparison of the crystal structures of tris heterocyclic ligand complexes of ruthenium (II). *Inorganic Chemistry* **1992**, *31* (13), 2935-2938.
- Pyo, S.; Pérez-Cordero, E.; Bott, S. G.; Echegoyen, L., Crystal structure of [Ru (terpy) 2] 0: a new crystalline material from the reductive electrocrystallization of [Ru (terpy) 2] 2+. *Inorganic chemistry* **1999**, *38* (14), 3337-3343.
- Calvert, J. M.; Caspar, J. V.; Binstead, R. A.; Westmoreland, T. D.; Meyer, T. J., Metallopolymer photochemistry. Photophysical, photochemical and photoelectrochemical properties of (bpy) 2RuII sites bound to poly (4-vinylpyridine). *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104* (24), 6620-6627.
- Photochemistry, S., Reidel, Dordrecht, 1987; V. Balzani, F. Scandola, Supramolecular Photochemistry. Ellis-Horwood, Chichester: 1991.
- Oter, O.; Ertekin, K.; Dayan, O.; Cetinkaya, B., Photocharacterization of novel ruthenium dyes and their utilities as oxygen sensing materials in presence of perfluorochemicals. *Journal of fluorescence* **2008**, *18* (2), 269-276.
- Galletta, M.; Puntoriero, F.; Campagna, S.; Chiorboli, C.; Quesada, M.; Goeb, S.; Ziessel, R., Absorption Spectra, Photophysical Properties, and Redox Behavior of Ruthenium (II) Polypyridine Complexes Containing Accessory Dipyrromethene- BF₂ Chromophores. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110* (13), 4348-4358.
- Sciuto, E.; Santangelo, M.; Villaggio, G.; Sinatra, F.; Bongiorno, C.; Nicotra, G.; Libertino, S., Photo-physical characterization of fluorophore Ru (bpy) 32+ for optical biosensing applications. *Sensing and bio-sensing research* **2015**, *6*, 67-71.
- Frisch, M.; Trucks, G.; Schlegel, H.; Scuseria, G.; Robb, M.; Cheeseman, J.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.; Nakatsuji, H., Gaussian 16, revision C. 01. Gaussian, Inc., Wallingford CT: 2016.
- Becke, A., A half-half theory of density functionals. *J. Chem. Phys* **1993**, *98*, 1372.
- Frisch, M.; Trucks, G.; Schlegel, H.; Scuseria, G.; Robb, M.; Cheeseman, J.; Montgomery Jr, J.; Vreven, T.; Kudin, K.; Burant, J., Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004; C. Lee, W. Yang, RG Parr. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical reviews* **2005**, *105* (8), 2999-3094.
- Scalmani, G.; Frisch, M.; Mennucci, B.; Tomasi, J.; Cammi, R.; Barone, V., A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density- functional Theories. *J. Chem. Phys* **2006**, *124*, 1-15.
- Zhu, Y.; Shen, F.; Liu, M.; Zhang, M.; Ma, Y., Highly efficient red phosphorescence from dopant polymer light emitting diodes based on mixed-ligand ruthenium (II) complex. *Semiconductor science and technology* **2008**, *23* (5), 052001.

22. Tung, Y. L.; Chen, L. S.; Chi, Y.; Chou, P. T.; Cheng, Y. M.; Li, E. Y.; Lee, G. H.; Shu, C. F.; Wu, F. I.; Carty, A. J., Orange and Red Organic Light-Emitting Devices Employing Neutral Ru (II) Emitters: Rational Design and Prospects for Color Tuning. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16* (12), 1615-1626.
23. Oner, I.; Sahin, C.; Varlikli, C., Electroluminescence from two new ruthenium (II) complexes as phosphorescent dopant: positive effect of swallow-tail bipyridyl ligand. *Dyes and Pigments* **2012**, *95* (1), 23-32.
24. Winkler, J. R.; Netzel, T. L.; Creutz, C.; Sutin, N., Direct observation of metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) excited states of pentaammineruthenium (II) complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109* (8), 2381-2392.
25. Siebert, R.; Winter, A.; Dietzek, B.; Schubert, U. S.; Popp, J., Dual Emission from Highly Conjugated 2, 2': 6': 2''-Terpyridine Complexes—A Potential Route to White Emitters. *Macromolecular rapid communications* **2010**, *31* (9-10), 883-888.
26. Maker, P.; Terhune, R.; Nisenoff, M.; Savage, C., Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics. *Physical review letters* **1962**, *8* (1), 21.
27. Szukalski, A.; Parafiniuk, K.; Haupa, K.; Goldeman, W.; Sahraoui, B.; Kajzar, F.; Mysliwiec, J., Synthesis and nonlinear optical properties of push-pull type stilbene and pyrazoline based chromophores. *Dyes and Pigments* **2017**, *142*, 507-515.
28. Wang, X.; West, D.; McKeown, N.; King, T., Determining the cubic susceptibility $\chi(3)$ of films or glasses by the Maker fringe method: a representative study of spin-coated films of copper phthalocyanine derivation. *JOSA B* **1998**, *15* (7), 1895-1903.
29. Kubodera, K.; Kobayashi, H., Determination of third-order nonlinear optical susceptibilities for organic materials by third-harmonic generation. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1990**, *182* (1), 103-113.
30. Konstantaki, M.; Koudoumas, E.; Couris, S.; Lainé, P.; Amouyal, E.; Leach, S., Substantial non-linear optical response of new polyads based on Ru and Os complexes of modified terpyridines. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105* (44), 10797-10804.

Chapitre 4 :
Dérivés Terpyridiniques de BenzoThiophène

Chapitre 4 : Dérivé terpyridinique de BenzoThiophène

1. Introduction

Cette partie de la thèse concerne la préparation et l'étude de ligands terpyridiniques à base de benzothiophène (BT) dans lesquels, comme pour les ligands terpyridiniques à base de TTF, un espaceur (\emptyset , thiophène, phényl) est introduit entre le donneur photo-actif BT et l'unité de chélation terpyridine (Figure 1).

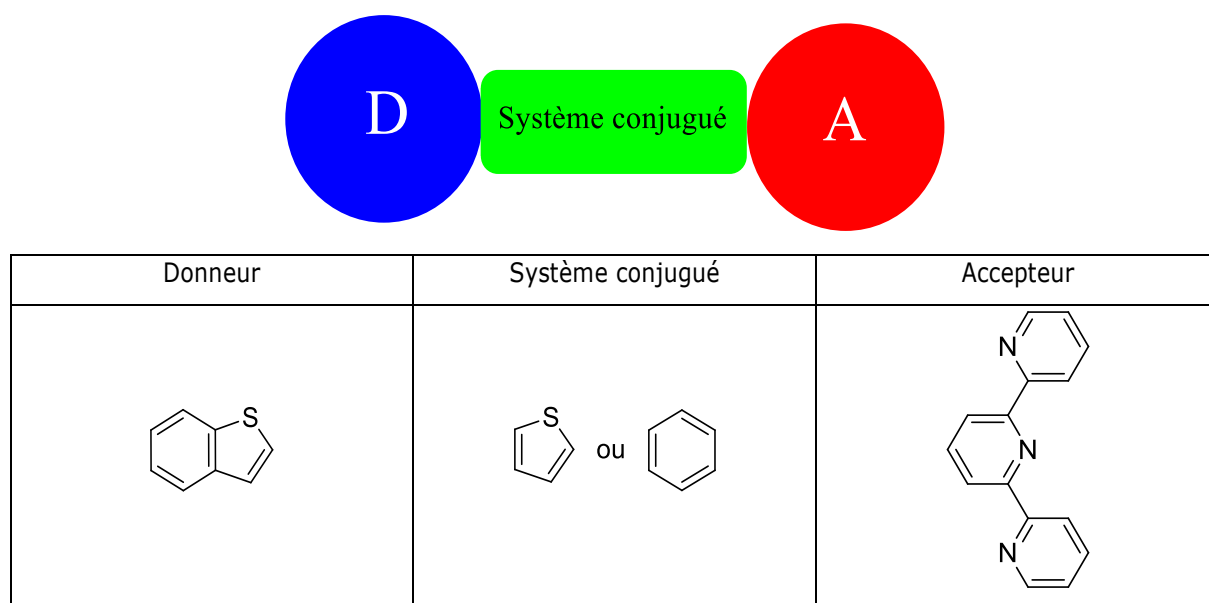


Figure 1 : Représentation schématique des ligands cibles et nature de leurs constituants.

L'emploi du BT a été motivé par plusieurs raisons. D'abord, cette entité n'a été que très peu étudiée en optique linéaire et non linéaire. Ensuite ce composé, comme la majorité des dérivés de thiophène, possède des propriétés de luminescence ; ce qui présente un intérêt dans son association avec un fragment chélate pour avoir accès à des ligands photo-actifs.¹⁻⁶ De plus, sa proximité structurale avec le phénylthiophène (PT), étudié dans cette thèse, permettra d'évaluer l'influence de la rigidité du fragment donneur d'électrons sur les propriétés photophysiques des ligands et de leurs complexes. Et pour finir, dans le cadre d'une collaboration avec une équipe de physiciens lors de la thèse d'Anna Popczyk supervisée par le Pr. Bouchta Sarahoui et Jarosław Myśliwiec, il a été montré que les dérivés purement organiques du BT possèdent des propriétés photophysiques intéressantes, que ce soit dans le domaine de l'optique linéaire avec par exemple la préparation de fluorophores solvatochromiques^{7, 8} ou dans le domaine de l'optique non linéaire avec la préparation de dérivés de type *push-pull* possédant une double liaison C=C permettant la génération de SHG/THG et montrant de la biréfringence photoinduite (Figure 2).⁹

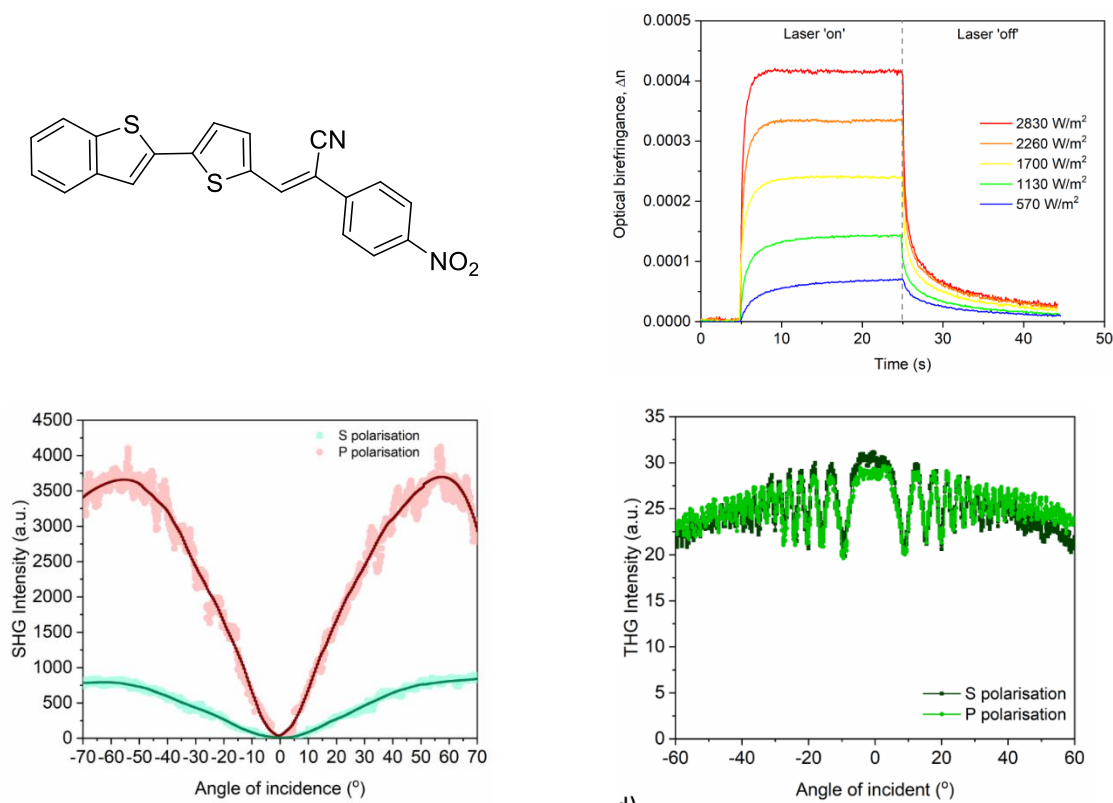


Figure 2 : Structure d'un composé à base de BT (en haut à gauche) et propriétés photophysique associées : biréfringence photo-induite (en haut à droite), génération de seconde harmonique (en bas à gauche), génération de troisième harmonique (en bas à droite).

2. Synthèse des ligands à base de BT

Les ligands à base de BT sont préparés en suivant la même méthodologie de synthèse que pour la préparation des ligands à base de PT. Il est donc nécessaire de préparer les précurseurs aldéhydes qui constituent la base dans l'élaboration du motif terpyridinique qui joue le rôle de site coordinant dans les ligands. Le formylbenzothiophène **11** utile à la préparation du ligand **L6** est un composé commercial (Figure 3).

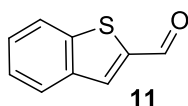


Figure 3 : Structure du précurseur BT aldéhyde **11**.

Les autres dérivés portant une fonction aldéhyde possédant un espaceur sont préparés en plusieurs étapes à partir du BT.

La première étape consiste à préparer un dérivé stannylé **BTSn** via la préparation d'un organo-lithien à froid.^{10, 11} Le BT est dissout dans du THF sec sous atmosphère inerte, à -78 °C et la solution est traitée par du LDA durant 1 h sous agitation (Figure 4). Le lithien ainsi formé est mis à réagir avec une solution de ClSnMe_3 à -78 °C. Après 1 h d'agitation à basse température, le milieu réactionnel est laissé sous agitation, à température

ambiante, pour la nuit. Ensuite, le mélange réactionnel est traité par une solution de fluorure de sodium (NaF) permettant la formation de fluorure d'étain qui est ensuite hydrolysé lors d'un traitement aqueux formant des hydroxydes d'étain plus solubles en milieu aqueux permettant l'élimination de l'excès chlorure d'étain introduit en début de réaction. A l'issue du traitement aqueux et évaporation des solvants, le composé est obtenu sous la forme d'une huile jaune avec un taux de conversion total.

La seconde étape consiste à faire réagir le dérivé **BTSn** avec un dérivé halogéné par couplage pallado-catalysé de Stille dans du toluène sec en utilisant le $[Pd(PPh_3)_4]$ en tant que catalyseur.¹² Les composés **12** et **13** sont isolés sous la forme de poudre blanche avec des rendements de 64 % et 86 % après purification sur colonne de silice en utilisant un mélange DCM/PE (1/1, v/v) comme éluant.

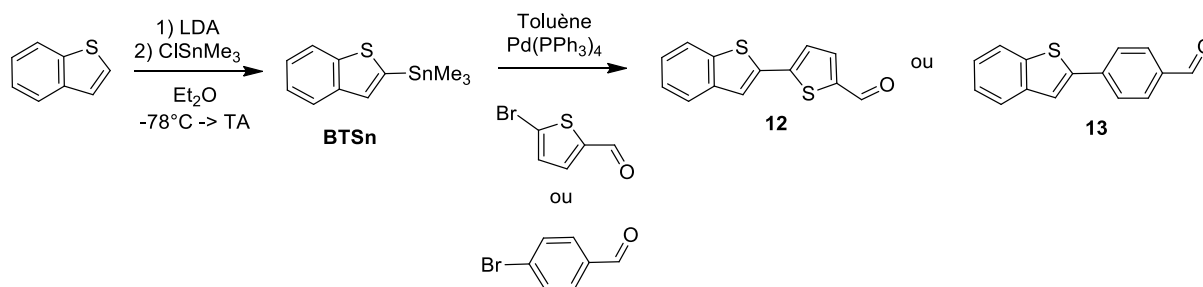


Figure 4 : Synthèse des précurseurs **12** et **13** portant une fonction aldéhyde.

Les composés **11**, **12** et **13** permettent ensuite l'obtention des ligands **L6**, **L7** et **L8** via la méthode de préparation des terpyridines décrite dans le chapitre concernant les dérivés à base de TTF.¹³ Dans un premier temps la 2-acétylpyridine est mise à réagir avec du $tBuOK$ dans du THF sec puis l'aldéhyde est introduit dans le milieu réactionnel. La solution est ensuite laissée sous agitation pour la nuit (Figure 5). L'acétate d'ammonium dissout dans un mélange EtOH/AcOH est ensuite introduit dans le milieu réactionnel qui est porté à reflux durant plusieurs heures. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est versé dans un mélange d'eau et de glace provoquant la formation d'un précipité. Ce précipité est récupéré par filtration sous vide puis lavé par de l'eau et de l'EtOH. Après purification par chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange hexane/acétate d'éthyle comme éluant, les ligands **L6**, **L7** et **L8** sont isolés sous la forme de poudre blanche ou jaune avec des rendements respectifs de 31 %, 26 % et 22 %.

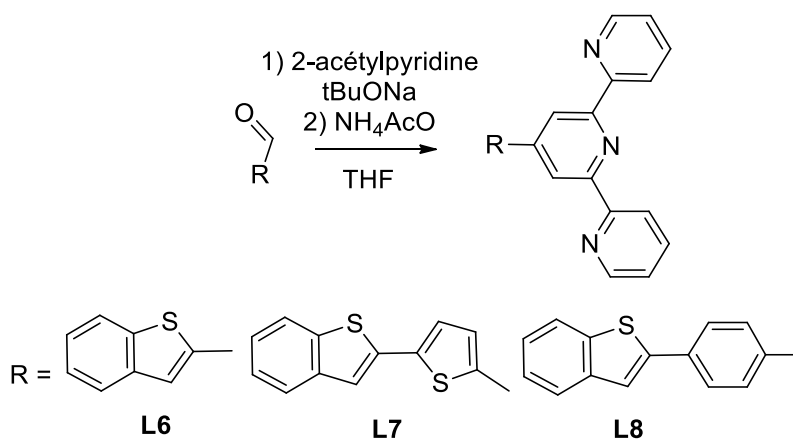


Figure 5 : Synthèse des ligands terpyridiniques à base de BT.

Des monocristaux transparents du ligand **L6** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de DCM. L'analyse de ces cristaux par diffraction des rayons X, indique que ce ligand cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace P_{21}/m avec une molécule entière comme fragment indépendant (Figure 6). La molécule est parfaitement plane. En effet, l'angle dièdre entre les plans formés par le fragment terpy et le fragment benzothiophène est de 7° . Des liaisons hydrogène au sein de l'unité terpy ont été détectés ce qui peut expliquer la planéité du ligand **L6**.

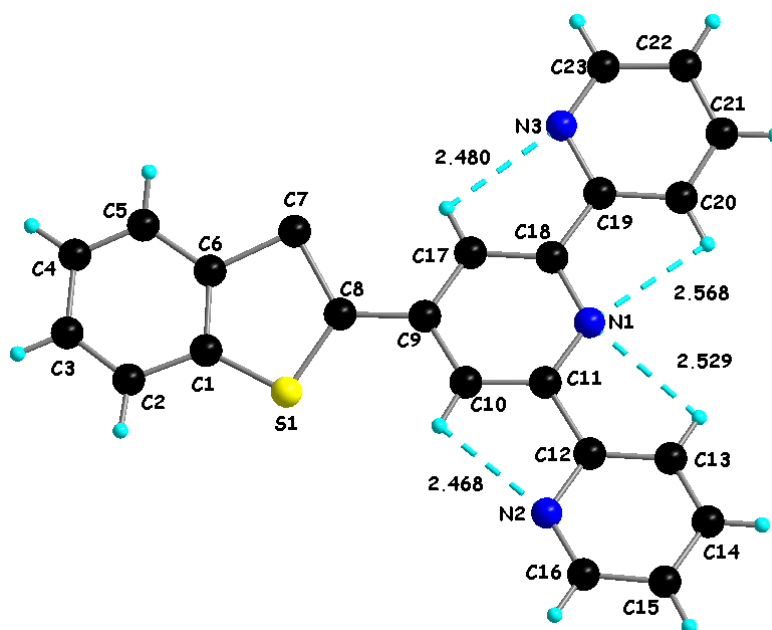


Figure 6 : Structure cristalline du ligand **L6**.

Toutefois, toutes les molécules de la maille sont discrètes et ne présentent pas d'interactions particulières entre elles (Figure 7).

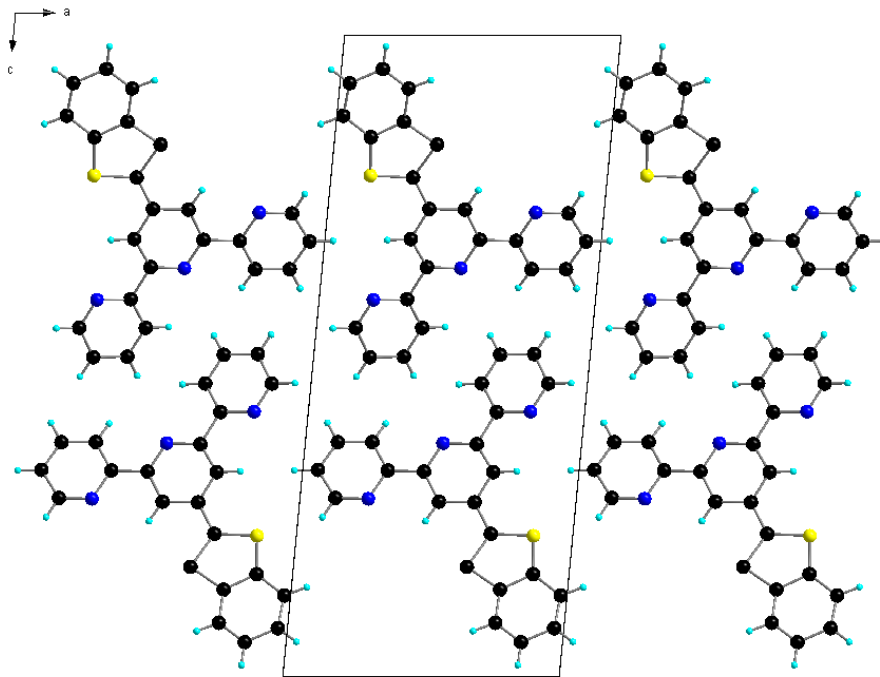


Figure 7 : Maille pour le ligand **L6**.

Le ligand **L7** a pu être obtenu sous la forme de monocristaux par diffusion liquide-liquide d'éther de pétrole dans une solution de DCM contenant **L7**. Ces cristaux ont ensuite pu être analysés par diffraction des rayons X. Le ligand **L7** cristallise dans un système orthorhombique. On constate que ce ligand est moins plan que le ligand **L6**. En effet, l'angle dièdre entre les plans formés par le fragment terpy et le fragment benzothiophène-thiophène est de 26° (Figure 8).

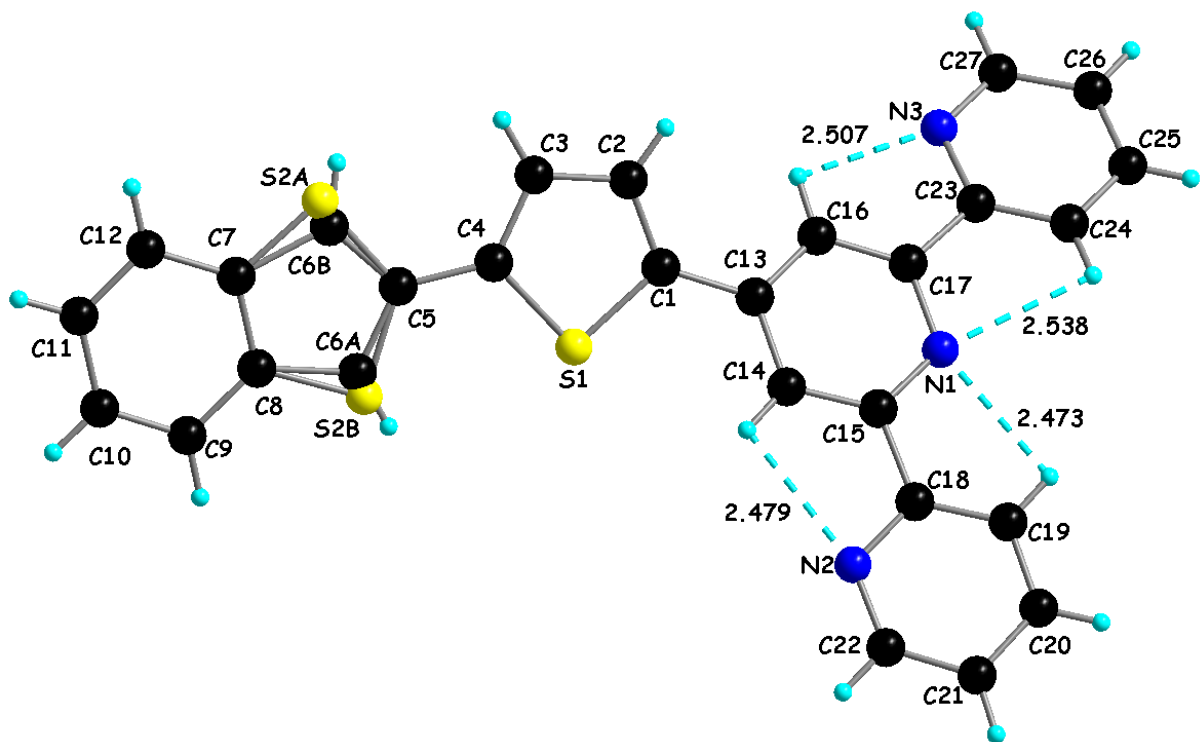


Figure 8 : Structure cristalline du ligand **L7**.

Comme pour le ligand **L6**, la molécule **L7** est stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires au sein de la terpyridine. Dans la maille toutes les molécules forment des couches et les fragments terpyridines se font face (Figure 9).

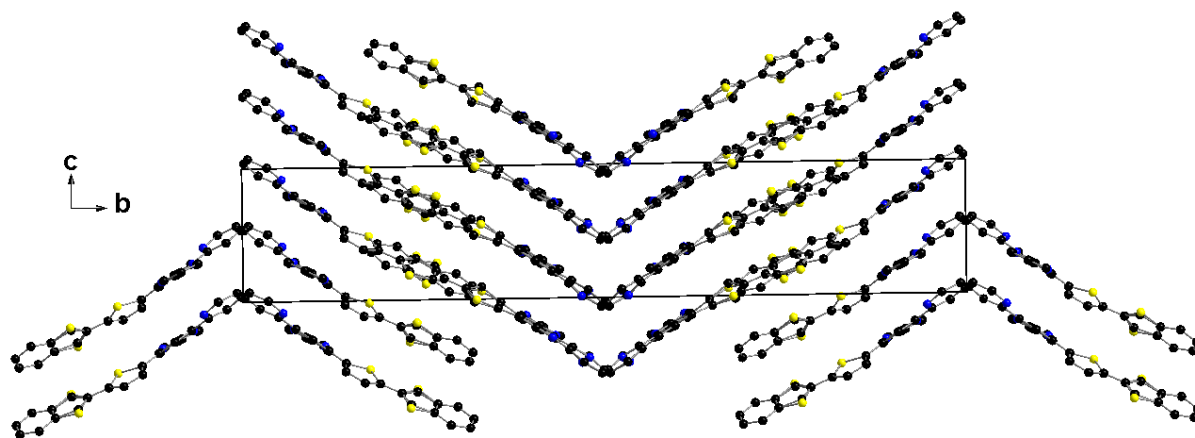


Figure 9 : Maille du ligand **L7** le long de l'axe a. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Comme indiqué précédemment dans ce chapitre, l'un des objectifs de cette thèse est de préparer des ligands et leurs complexes de coordination afin d'accéder à la biréfringence photo-induite qui est très largement étudiée sur des matériaux à base de molécules organiques possédant des liaisons doubles de type C=C, N=C ou N=N.¹⁴⁻¹⁹ Pour atteindre cet objectif, notre choix s'est porté sur l'introduction d'une liaison double C=C au sein du système conjugué liant l'unité benzothiophène à l'unité terpyridine. La stratégie de synthèse adoptée pour préparer le ligand à base de BT est la même que celle utilisée pour l'élaboration du ligand **L5** à base de PT. La première étape, qui est une réaction de Wittig, consiste à faire réagir le formylbenzothiophène commercial **11** avec le sel de phosphonium **7** dans du THF en présence de ^tBuOK (Figure 10).²⁰ Ainsi le produit **14** recherché est obtenu à l'issue d'une purification sur colonne de silice avec un rendement de 90 % sous la forme d'une poudre jaune pâle. La seconde étape est une réaction de formylation qui commence par une déprotonation du composé **14** par le LDA. Le lithien obtenu est ensuite piégé par un agent de formylation, ici du N-méthylformanilide.²¹ Après purification sur colonne de silice, à l'abri de la lumière, l'aldéhyde **15** est obtenu avec un rendement de 45 % sous la forme d'une poudre jaune-verte.

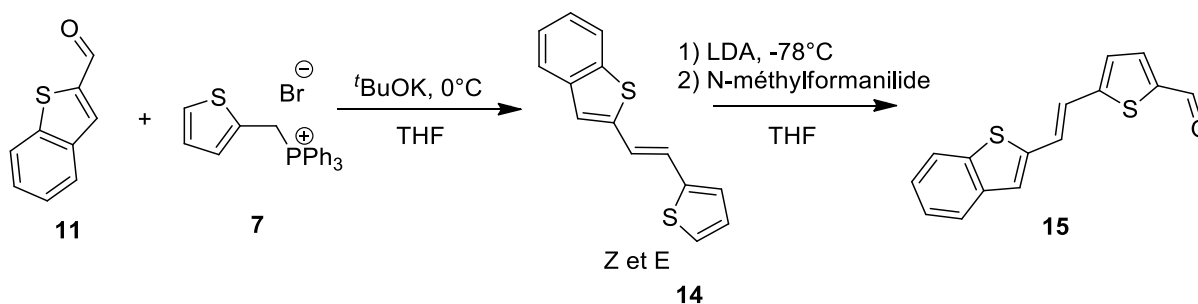


Figure 10 : Synthèse de précurseurs pour l'obtention de **L9**.

Tout comme le dérivé formylé à base de PT, la synthèse et la purification doivent être réalisées dans le noir afin d'éviter l'isomérisation du composé **14**.

La dernière étape est la préparation du motif terpyridinique de **L9** par réaction du dérivé formylé **15** avec la 2-acétylpyridine en présence de ^tBuOK (Figure 11).²² Le ligand **L9** est obtenu sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 32 %.

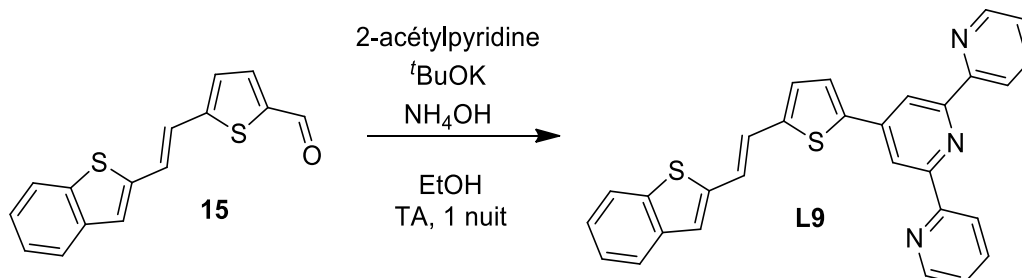


Figure 11 : Synthèse du ligand **L9**.

L'évaporation lente du chloroforme deutéré (CDCl₃) d'un tube RMN a permis d'obtenir le ligand **L9** sous la forme de monocristaux qui ont été analysés par diffraction des rayons X. L'analyse structurale indique que le ligand **L9** cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace P-1 avec une molécule entière dans l'unité asymétrique (Figure 12).

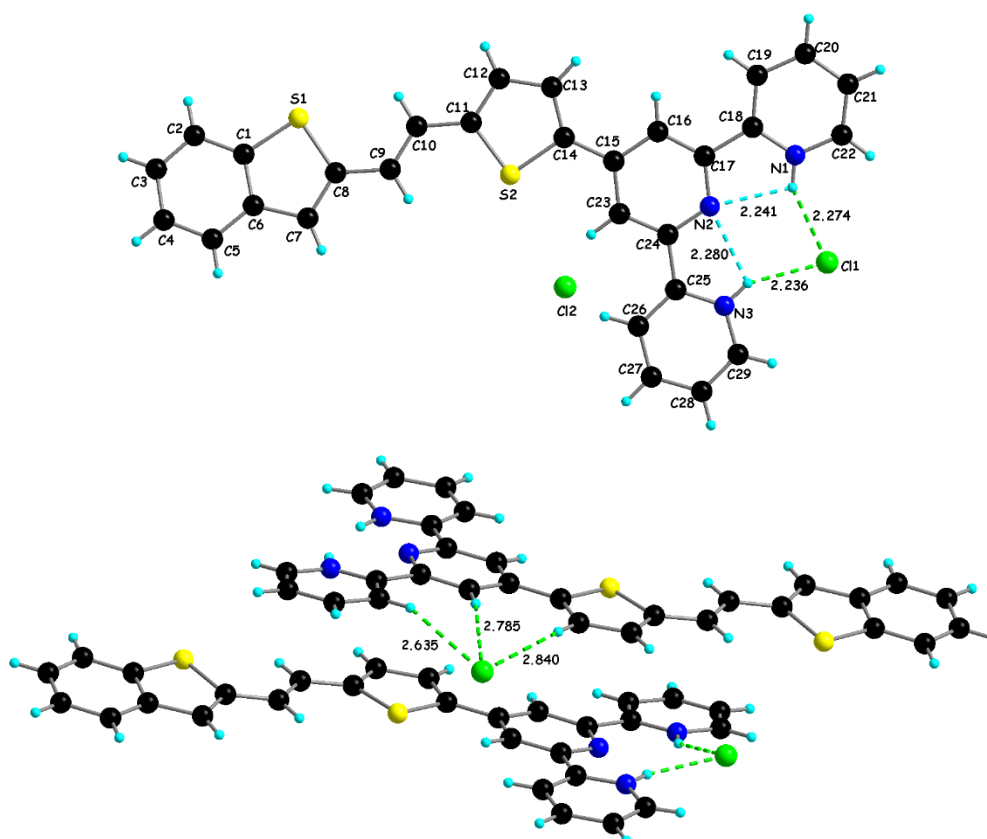


Figure 12 : Structure cristalline du ligand **L9** (en haut) et liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires (en bas).

3. Propriétés optiques des ligands

Les spectres d'absorption UV-Visible des différents ligands **L6**, **L7** et **L8** à base de BT ont été mesurés à des concentrations de $1,25 \cdot 10^{-5}$ mol/L dans un mélange DCM/ACN (1/1, v/v) (Figure 13 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Les spectres montrent une absorption principalement localisée dans le domaine de l'UV avec un maximum d'absorption pour **L6**, **L7** et **L8** respectivement à $\lambda = 292$ nm, $\lambda = 355$ nm et $\lambda = 326$ nm. Cette absorption correspond à un mélange de transitions de type $n \rightarrow n^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ du fragment BT, des aromatiques thiophène et phényle et du fragment terpyridine.²³ On remarque également un déplacement bathochrome du maximum d'absorption par l'introduction d'un espaceur n -conjugué avec le plus grand déplacement pour **L7** qui est constitué d'un espaceur thiophène. Ce déplacement bathochrome indique une plus grande conjugaison dans le ligand **L7** que dans **L8**.^{24, 25} Le même comportement a été observé dans le cas des ligands à base de TTF (**L2** et **L3**).

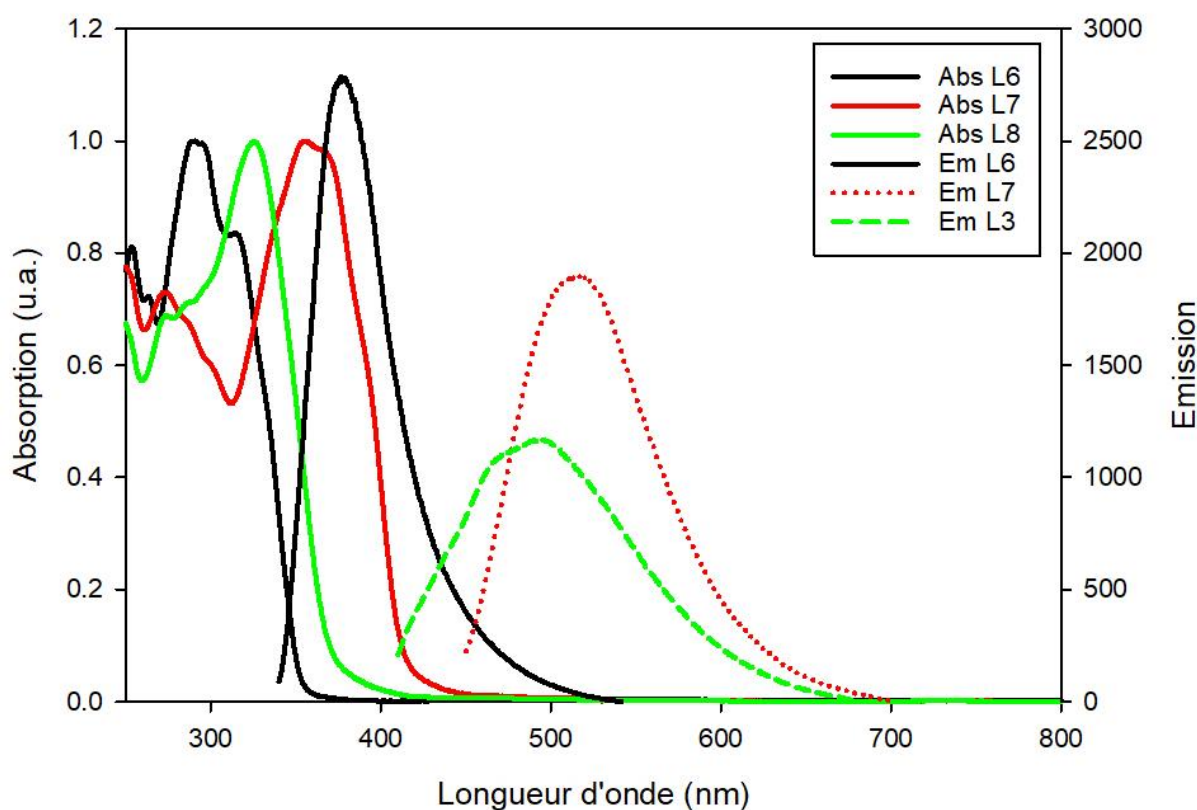


Figure 13 : Spectres d'absorption UV-Visible et émission des ligands **L6- L8** dans DCM/ACN à $C = 1,25 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

Les spectres d'émission ainsi que les rendements quantiques de fluorescence (obtenus par le modèle comparatif (fluorescéine dans NaOH_{aq} 0,1 M en tant que référence)), des ligands ont été mesurés dans un mélange DCM/ACN (1/1, v/v). Les longueurs d'onde d'émission des trois ligands **L6**, **L7** et **L8** se situent respectivement à $\lambda = 377$ nm, $\lambda = 495$ et $\lambda = 515$ nm. Les trois ligands **L6-L8** présentent un faible rendement quantique de fluorescence qui se situe autour de 10 % (Tableau 1).

Chapitre 4 : Dérivés Terpyridiniques de BenzoThiophène

| Ligand | λ (nm) | ϵ (mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹) | λ_{Ex} | λ_{Em} | ϕ (%) | Δ Stokes |
|-----------|----------------|---|----------------|----------------|------------|-----------------|
| L6 | 253 | 25172 | 314 | 377 | 9 | 63 |
| | 292 | 31034 | | | | |
| | 314 | 26000 | | | | |
| L7 | 272 | 22197 | 355 | 515 | 10 | 160 |
| | 355 | 43856 | | | | |
| L8 | 273 | 25630 | 326 | 495 | 10 | 169 |
| | 326 | 37058 | | | | |
| L9 | 275 | 32560 | 393 | 470 | - | 77 |
| | 393 | 46400 | | | | |

Tableau 1 : Données spectroscopiques caractéristiques des ligands **L6**, **L7**, **L8** et **L9**.

Pour le ligand **L9** le spectre d'absorption UV-Visible a été réalisé dans le DCM à une concentration de $1,25 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Le spectre d'absorption obtenu (Figure 14) présente deux bandes d'absorption à $\lambda = 275$ et $\lambda = 393$ nm. A noter que bien que l'allure des spectres d'absorption des ligands **L7** et **L9** soit similaire, Les bandes d'absorption du ligand **L9** subissent un déplacement bathochrome d'environ 40 nm pour la bande la plus intense. Ce déplacement est principalement dû à l'allongement du système π -conjugué à la suite de l'introduction d'une double liaison C=C.²⁶ Le déplacement de Stokes de 77 nm pour **L9** est plus faible que pour le ligand **L7** (160 nm).

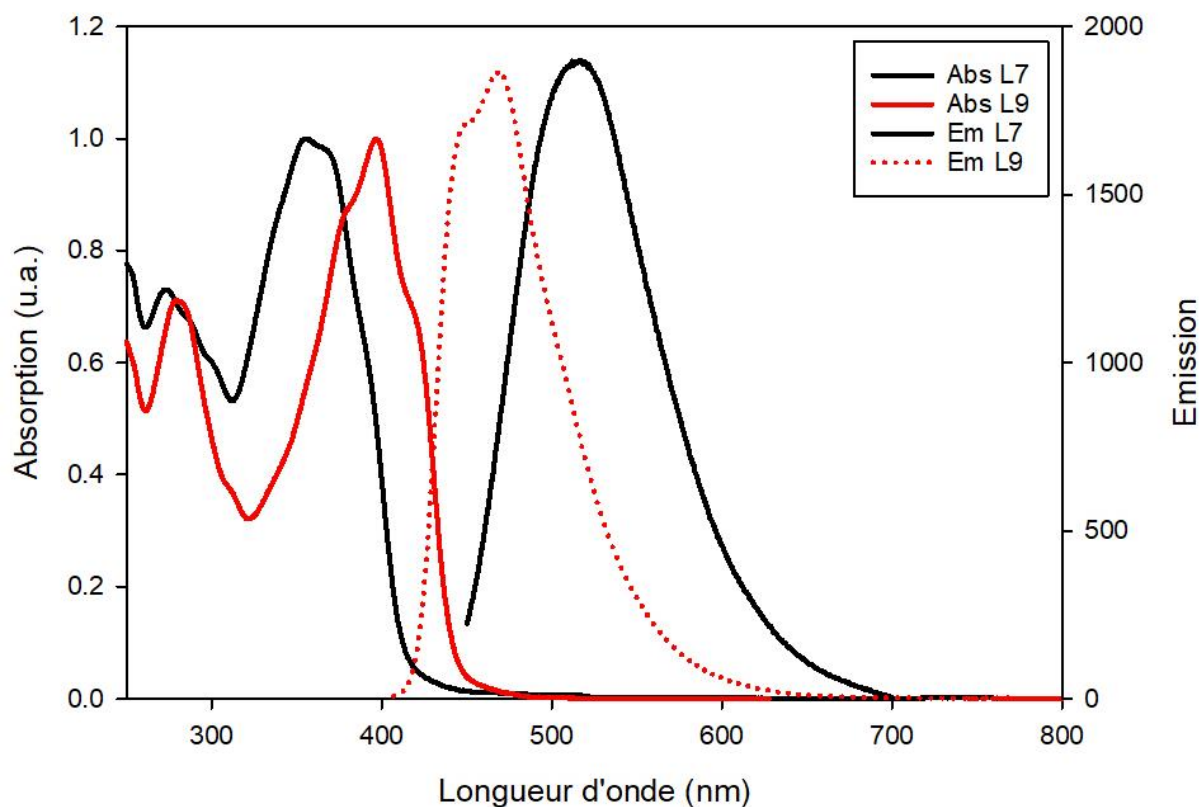


Figure 14 : Spectres d'absorption UV-Visible et émission des ligands **L7** et **L9** à $C = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le DCM.

4. Complexation des ligands L6-L9

4.1. Complexes de zinc(II)

La préparation des différents complexes de Zn(II) à base de BT se fait de manière identique aux complexes de Zn(II) à base PT.^{27, 28} Les méthodes utilisées sont résumées dans la Figure 15. Les différents complexes désirés ont été obtenus et caractérisés par les différentes techniques usuelles en synthèse chimique tels que la RMN, la spectrométrie de masse et l'absorption UV-visible.

Chapitre 4 : Dérivés Terpyridiniques de BenzoThiophène

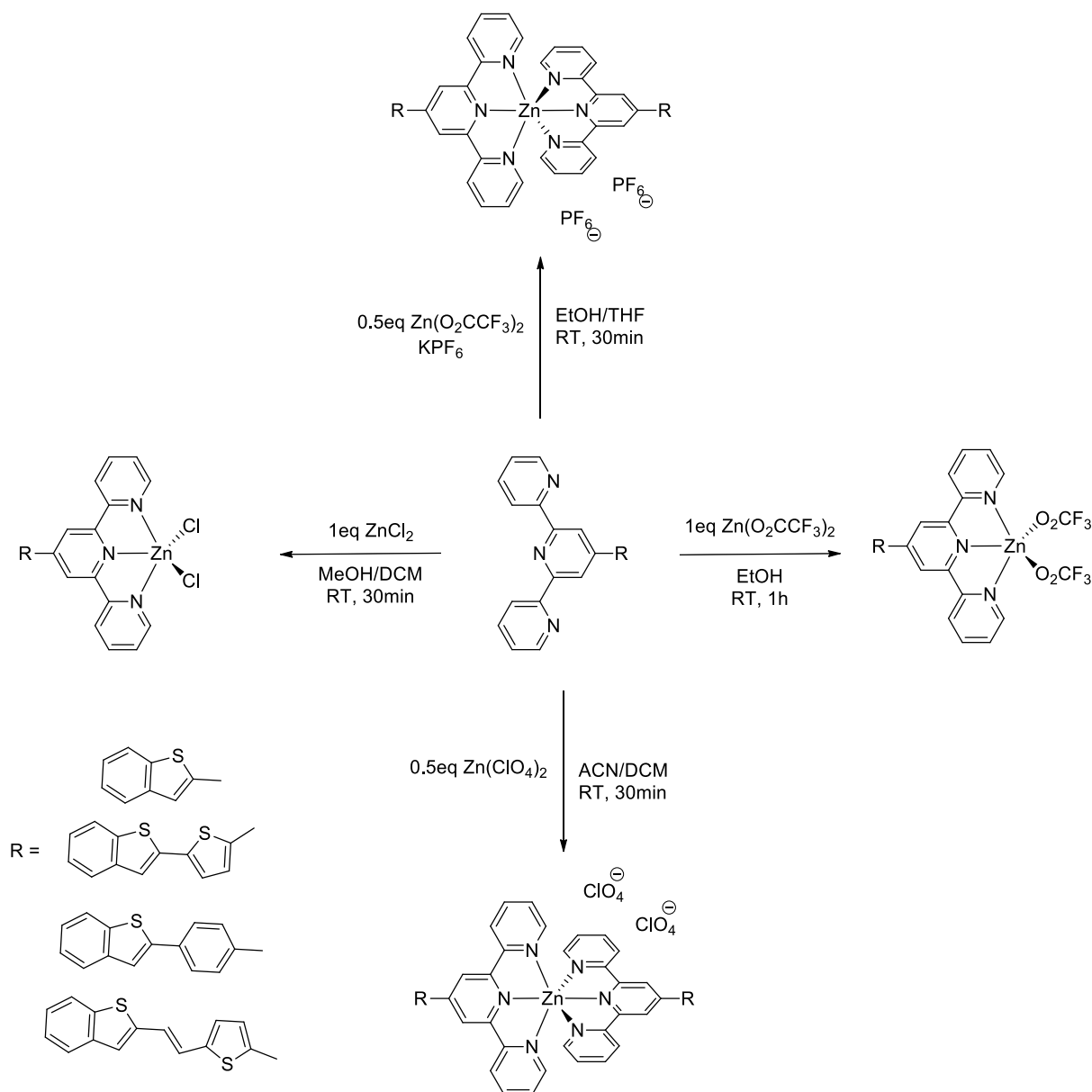


Figure 15 : Schémas de synthèse des différents complexes de Zn(II) à base des ligands **L6**, **L7**, **L8** et **L9**.

Le tableau 2 ci-dessous résume les dénominations des différents complexes en fonction du sel métallique employé lors de la synthèse ainsi que les différents rendements (mis entre parenthèses).

| | | Sel métallique | | | |
|--------|-----------|---------------------|---|-----------------------------------|----------------------------------|
| | | $[\text{ZnLxCl}_2]$ | $[\text{ZnLx}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$ | $[\text{ZnLx}_2](\text{ClO}_4)_2$ | $[\text{ZnLx}_2](\text{PF}_6)_2$ |
| Ligand | L6 | C25 (77 %) | C26 (76 %) | C27 (75 %) | C28 (79 %) |
| | L7 | C29 (65 %) | C30 (69 %) | C31 (60 %) | C32 (75 %) |
| | L8 | C33 (72 %) | C34 (70 %) | C35 (59 %) | C36 (69 %) |
| | L9 | x | C37 (80 %) | x | C38 (91 %) |

Tableau 2 : Dénomination des différents complexes de Zn(II).

L'évaporation lente d'une solution d'ACN du complexe **C28** a permis l'obtention de monocristaux de bonne qualité pour être analysés par diffraction des rayons X. La structure obtenue (Figure 16) indique que le complexe **C28** cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/c$.

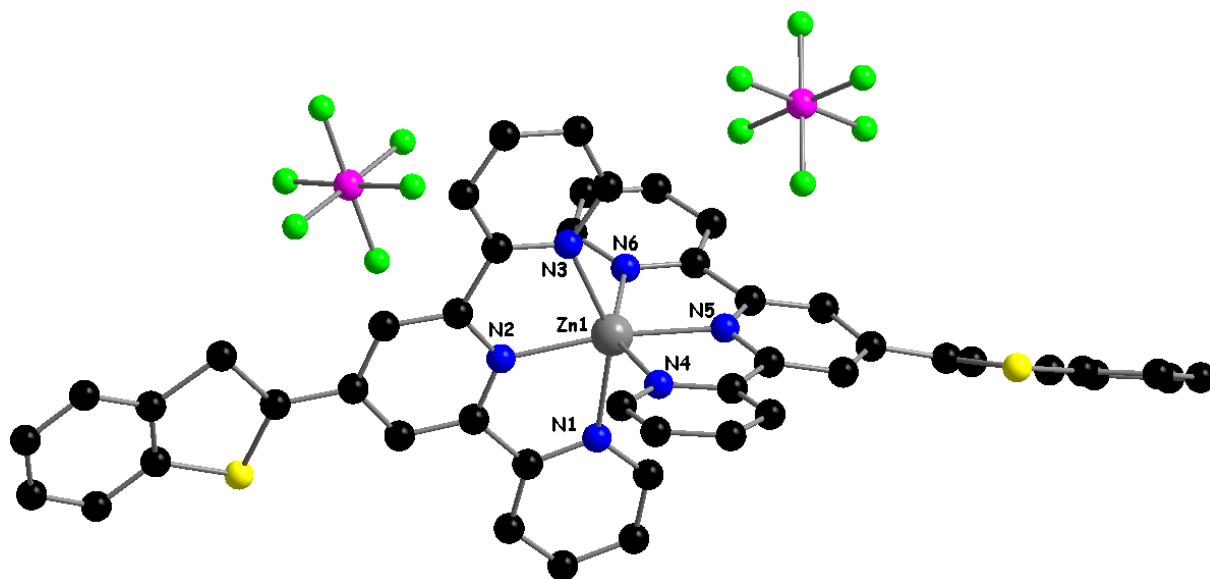
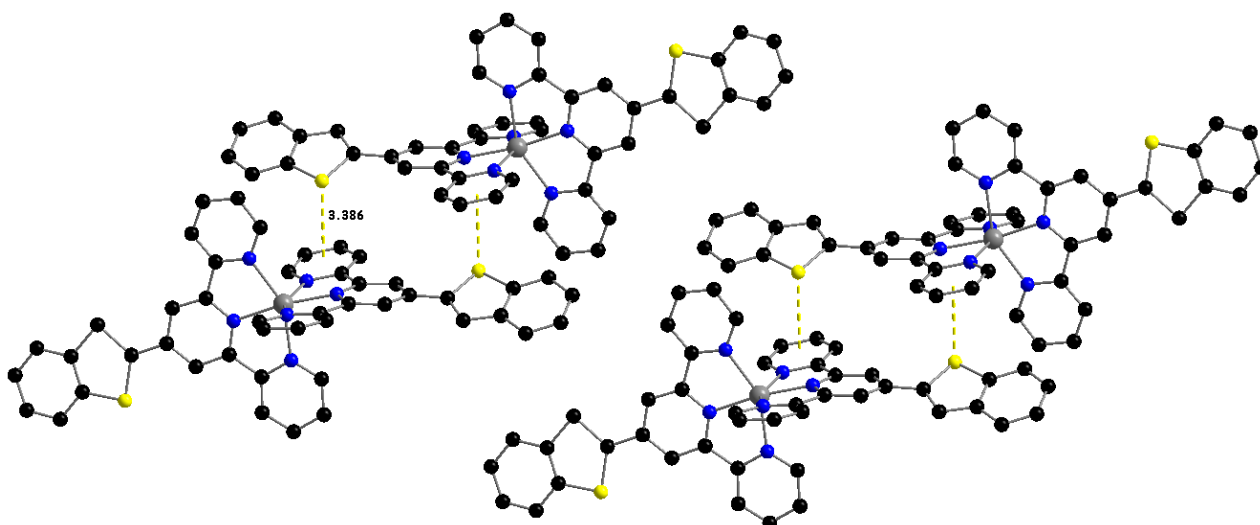


Figure 16 : Structure cristalline du complexe **C28** de Zn(II).

La coordination du ligand **L6** au cation Zn(II) influence la planéité du ligand, l'angle dièdre entre les plans formés par le fragment terpy et le fragment benzothiophène sont de 11° et 27°. Le polyèdre de coordination autour du Zn(II) est un octaèdre déformé formé par les atomes d'azote provenant du fragment terpyridine. Les distances axiales Zn-N sont 2.183(3) et 2.1982(33) et les distances équatoriales sont plus petites, 2.0863(28)-2.1982(33) Å. Les angles de liaison (N-Zn-N)_{trans} sont compris entre 149-171 °et les angles de liaison (N-Zn-N)_{cis} sont dans la gamme de 75-113 °. Dans la maille du complexe des interactions soufre-phényle sont visibles entre deux molécules proches l'une de l'autre (Figure 17).



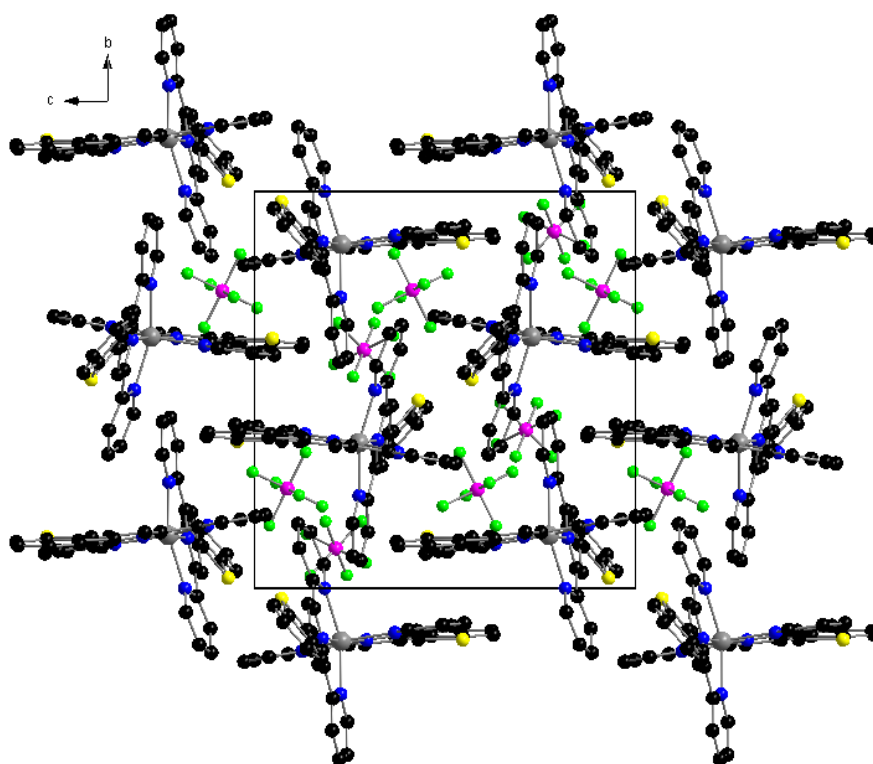


Figure 17 : Interactions soufre-phényle (en haut) et maille du complexe **C28** de Zn(II) (en bas).

Le complexe **C29** a pu être cristallisé par évaporation lente de DCM, l'analyse par diffraction des rayons X montre qu'il cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace $P2_1/n$. Le polyèdre de coordination du cation Zn(II) dans le complexe **C29** est une bipyramide trigonale déformée. Les sites de coordination axiaux du Zn(II) sont occupés par deux atomes d'azote provenant du fragment terpy, les longueurs de liaison axiales Zn-N_{ax} sont 2.2244(37) et 2.2130(32) Å, tandis que les sites de coordination équatoriaux occupés par un atome d'azote provenant de la terpy et les atomes de chlore montrent des longueurs de liaisons Zn-N_{eq} de 2.1049(30), Zn-Cl_{eq} de 2.2591(12) et 2.2918(12) Å (Figure 18)

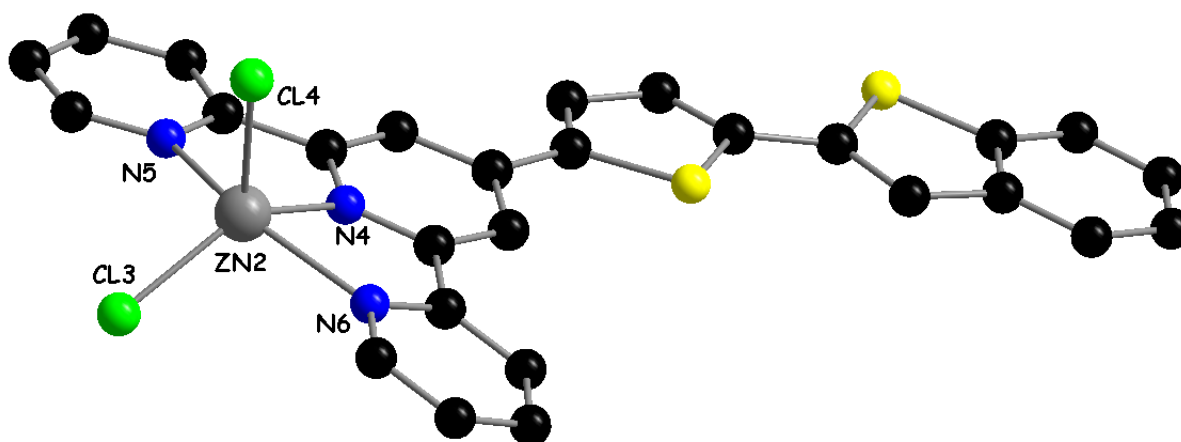


Figure 18 : Structure moléculaire du complexe **C29** de Zn(II). Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Dans la maille, toutes les molécules sont parallèles les unes aux autres, formant des couches (Figure 20). Des interactions de type n-n sont visibles entre les noyaux phényles des fragments benzothiophène-thiophène (3.619 Å) et entre les unités terpy (3.367 Å) (Figure 19).

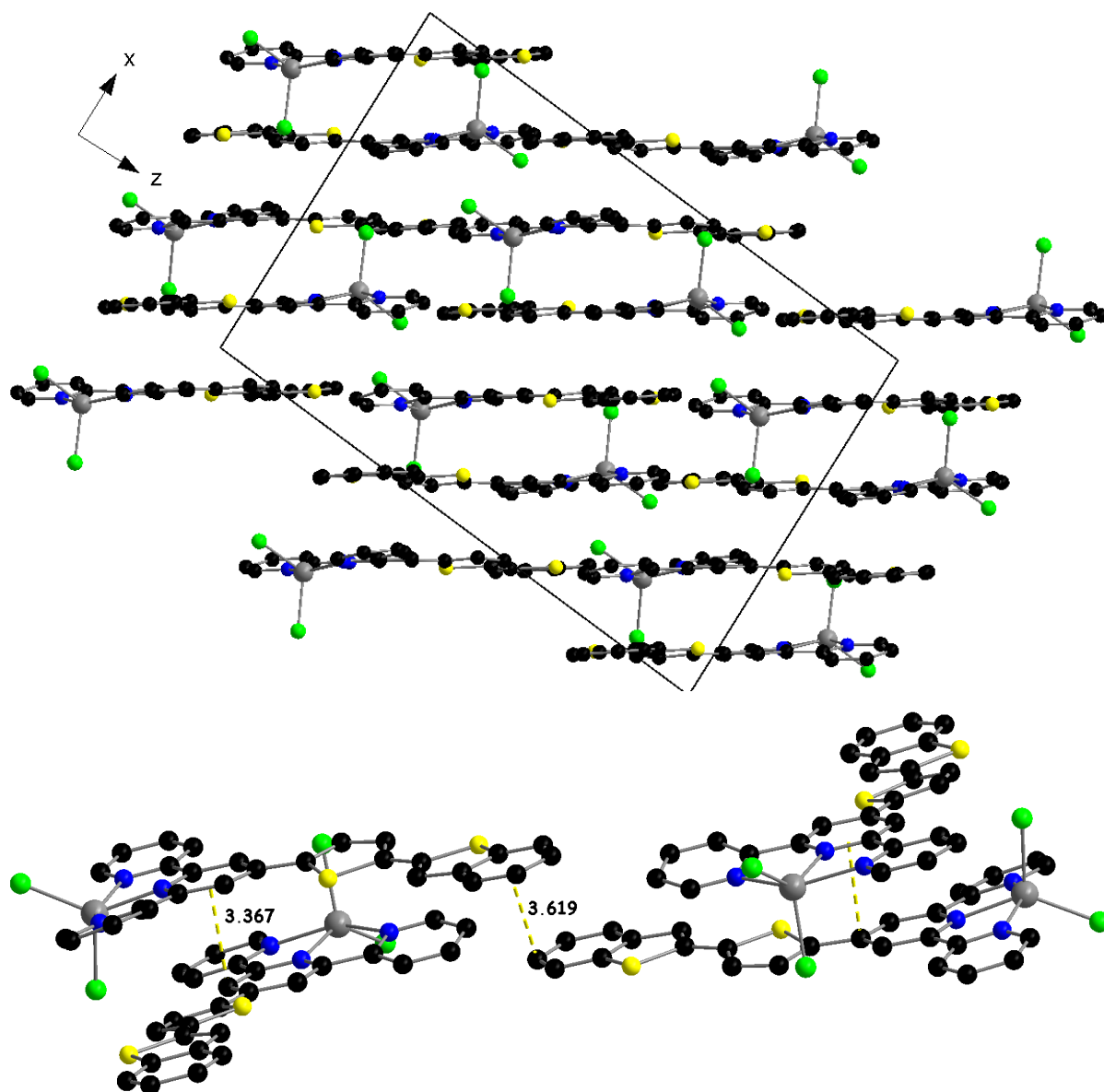


Figure 19 : Maille cristalline (en haut) et interactions de type n-n entre les cycles phényles dans le complexe **C29** (en bas).

Des monocristaux de **C31** exploitables en diffraction des rayons X ont pu être obtenus par évaporation lente d'une solution DCM/ACN. Le complexe cristallise dans un système triclinique groupe avec un d'espace P-1. Dans le complexe C31 l'ion métallique Zn(II) possède une géométrie octaédrique déformée qui est formée par les atomes d'azote du ligand **L7** (Figure 20). Les distances axiales Zn-N sont de 2.1613(42) et 2.2179(44) Å tandis que les distances équatoriales Zn-N sont dans la gamme de 2.0739(36)-2.1867(49) Å. Il faut noter que le ligand **L7** coordiné au Zn(II) possède une plus grande planéité que dans sa forme libre. En effet, l'angle dièdre entre les plans formés par la partie benzothiophène-thiophène et la terpy est de 12°. Il est possible d'attribuer cela à

l'absence de désordre au niveau de la partie benzothiophène dans le complexe C31 qui est observé dans la structure du ligand **L7** libre.

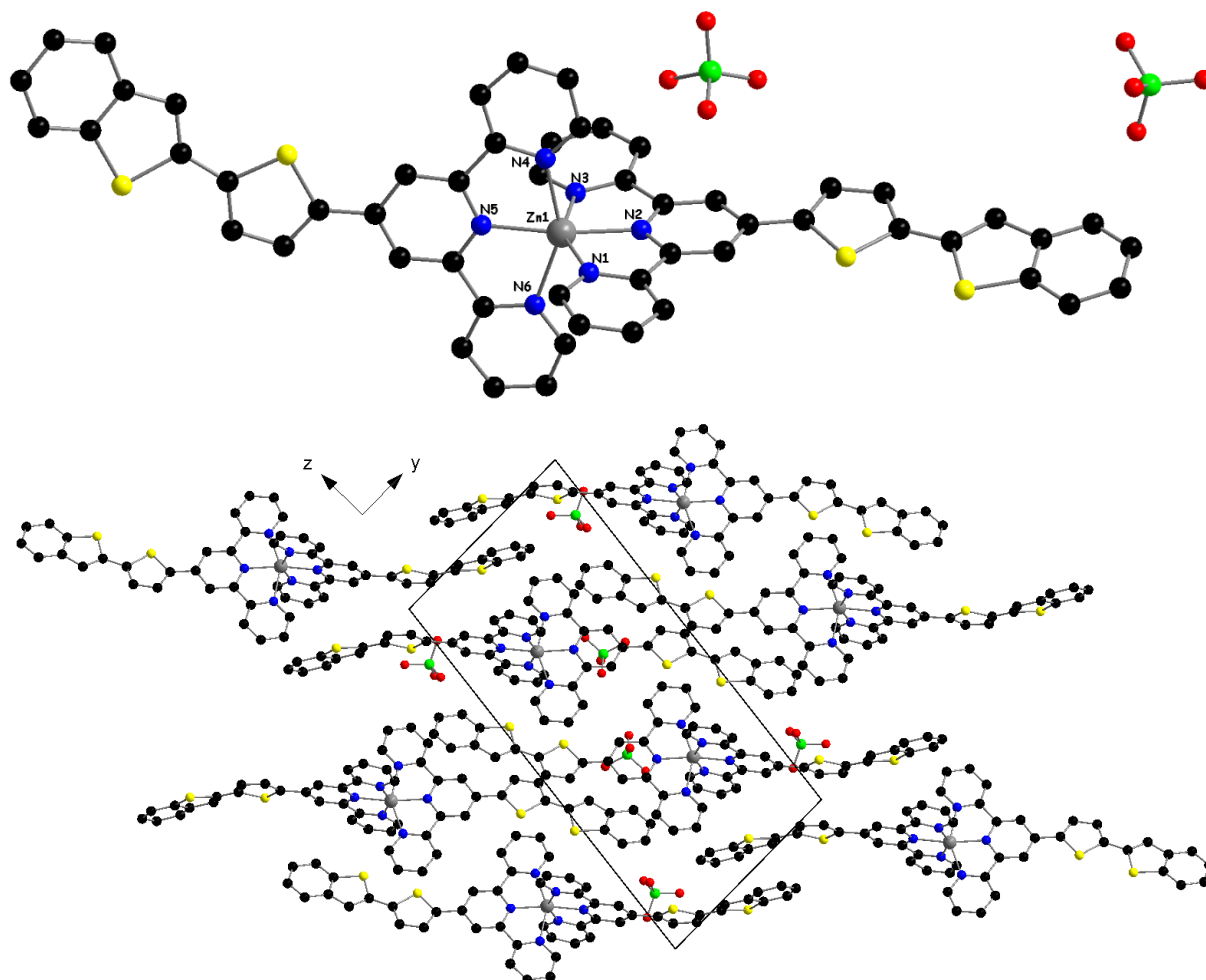


Figure 20 : Structure moléculaire du complexe **C31** de Zn(II) (en haut) et maille (en bas). Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Des monocristaux du complexe **C38** ont pu être obtenus par évaporation lente d'une solution dans l'ACN. Ainsi, le complexe **C38** cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace P_21/c avec une molécule entière dans l'unité asymétrique (Figure 21). La structure cristalline obtenue confirme la stoechiométrie de deux ligands et de deux contre anions PF_6^- qui indiquent que le métal est sous forme de Zn^{2+} . A noter que la double liaison C=C est en configuration *trans* (E) dans les deux ligands.

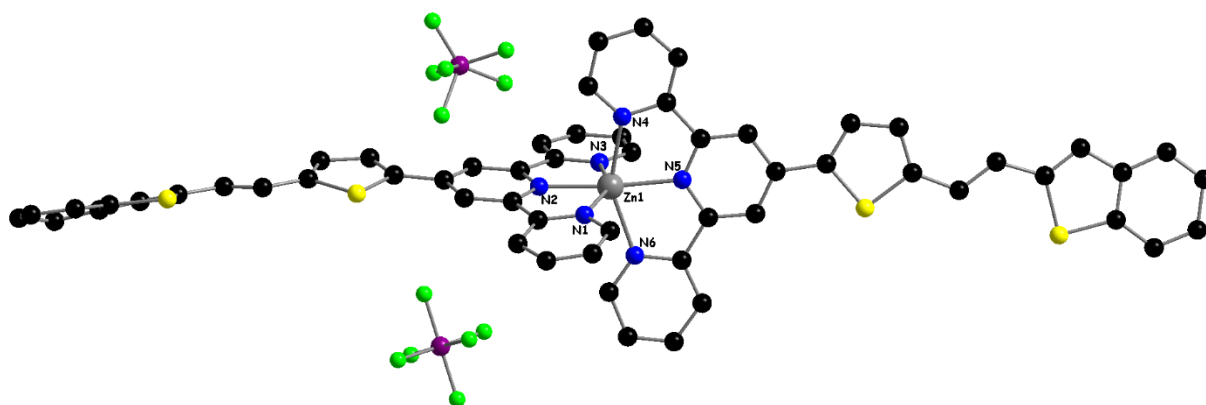


Figure 21 : Structure cristalline du complexe **C38**. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Le cation Zn(II) est coordonné par six atomes d'azotes provenant de deux unités terpyridines, formant ainsi une géométrie octaédrique. Les liaisons équatoriales Zn-N sont comprises entre 2,0693(92) et 2,1724(126) Å, tandis que les liaisons axiales sont comprises entre 2,1815(121) et 2,1870(111) Å. Les cis N-Zn-N sont dans la gamme de 151,172(456) - 174,282(366)°, les trans N-Zn-N sont dans la gamme de 74,780(422) - 108,701(377) °. Les paramètres structuraux du complexe sont comme ceux des composés avec les ligands à base de terpy décrits dans la littérature(Figure 22).²⁹⁻³¹

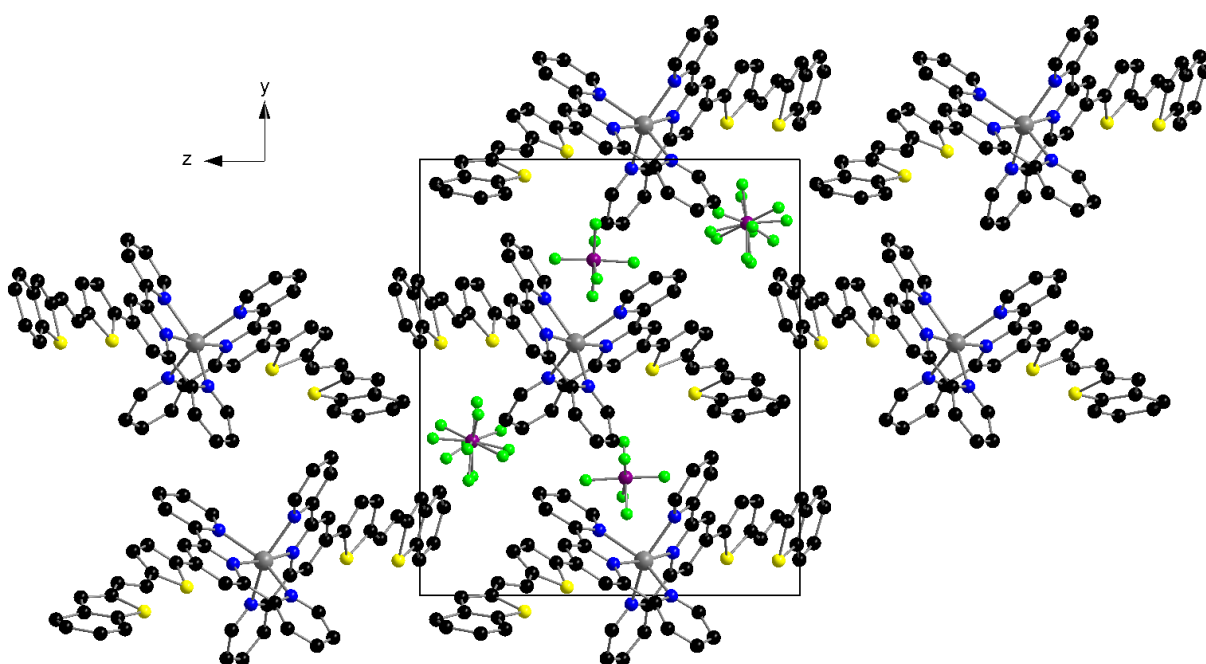


Figure 22 : Maille cristalline du complexe **C38**.

4.2. Propriétés optiques des complexes de zinc(II)

Les spectres d'absorptions UV-Visible des différents complexes ont été enregistrés à des concentrations de $1,25 \cdot 10^{-5}$ mol/L dans un mélange DCM/ACN (1/1, v/v) sauf pour les complexes ayant des anions hexafluorophosphate comme contre ion qui ont été réalisés dans de l'ACN.

4.2.1. Propriétés optiques des complexes de Zn(II) à base du ligand L6

La complexation du ligand **L6** au centre métallique provoque un déplacement bathochrome des bandes d'absorption, si on les compare au ligand libre tout en restant localisé dans l'UV (Figure 23). Ce phénomène est courant avec les complexes à base de terpyridine.³² Les absorptions correspondent à des transitions de type π - π^* et n - π^* du fragment BT et de la terpyridine. Les spectres d'émission indiquent que le ligand **L6** (irradié à $\lambda = 314$ nm), émet dans l'UV aux alentours de $\lambda = 377$ nm. Avec une excitation autour de $\lambda = 340$ nm, les quatre complexes **C25-C28** émettent dans le visible à des longueurs d'ondes comprises entre $\lambda = 446$ et $\lambda = 470$ nm. On observe des déplacements de Stokes variant de 105 à 130 nm. Comme dans le cas du ligand **L4**, la complexation engendre une augmentation du rendement quantique de fluorescence qui passe de 9 % pour le ligand libre à plus de 20 % après complexation (Tableau 4). Il est intéressant de noter que dans la plupart des cas, le cation Zn(II) provoque l'effet « CHEF », en effet, les ions Zn(II) ne possèdent pas de très fortes constantes de couplage spin-orbite et forment des liaisons qui ne sont pas covalentes ce qui va produire un très grand effet CHEF.³³ Usuellement, les ligands montrant un effet CHEF possèdent une ou plusieurs paires d'électrons non liants idéalement située à un niveau d'énergie adéquat pour quencher une partie de la luminescence du ligand libre par transfert d'électron photo induit (PET). Autrement dit, l'orbitale à l'origine du quenching est plus haute en énergie que la HOMO du fluorophore. En conséquence, l'excitation d'un électron de la HOMO vers un état excité du fluorophore va engendrer le transfert d'un électron de la paire libre dans le « trou » de la HOMO du fluorophore. Finalement, l'électron excité ne pourra pas retourner au niveau fondamental, ce qui va quencher la fluorescence. La coordination par le doublet non liant à un centre métallique (e.g. Zn^{2+}) ou sa protonation, fait baisser l'énergie de la paire d'électrons en dessous du niveau d'énergie de l'état fondamental ce qui permet le rétablissement de la fluorescence (Figure 23).

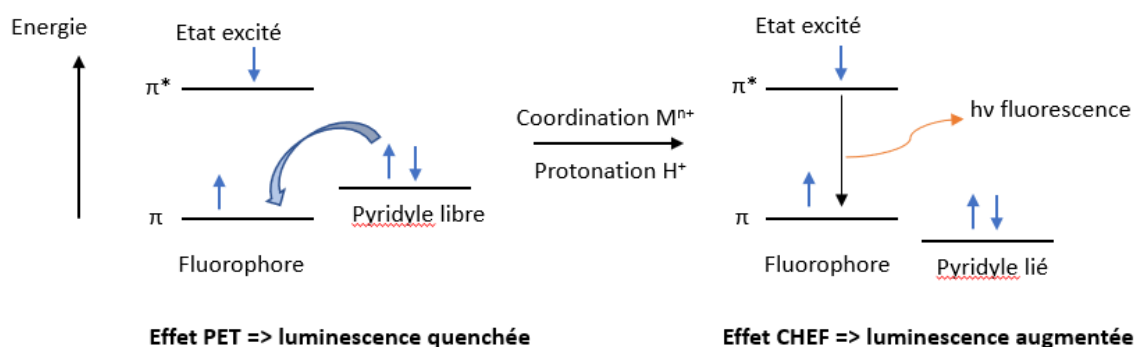


Figure 23 : Schématisation de l'effet PET et de l'effet CHEF.

Des ligands à structures rigides tels que certaines terpyridines peuvent parfois plutôt montrer ce que l'on appelle l'effet CHQF (CHelation Quenched Fluorescence).³⁴⁻³⁷ Souvent ce processus de quenching de la fluorescence apparaît avec la présence d'un nouvel état à transfert de charge ICT après coordination au centre métallique.^{38, 39} Ce nouvel état de transfert de charge se trouve sous un état excité optiquement autorisé. Par conversion interne il y a passage de l'état excité S_n à l'état excité ICT. Puis le processus de retour de l'état excité ICT vers l'état fondamental est non radiatif ce qui va quencher la luminescence (Figure 24).

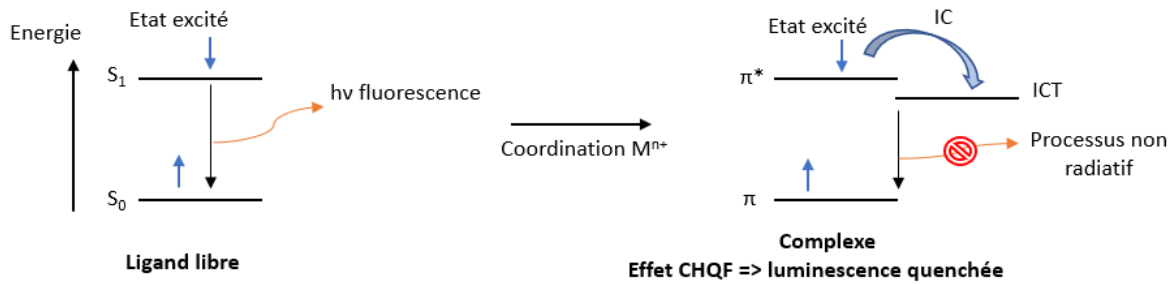


Figure 24 : Schématisation de l'effet CHQF.

Typiquement, dans les complexes émissifs de Zn(II), l'émission de fluorescence résulte d'un transfert de charge ILCT où le rôle du Zn(II) est de fixer la conformation réémissive favorable. Ainsi, il est possible d'obtenir des matériaux très émissifs par coordination du ligand par le Zn(II).⁴⁰ Dans le cas du ligand **L6** la rigidification du système, en particulier de la diminution des degrés de liberté au sein de la terpyridine lors de la coordination au centre métallique va engendrer cette augmentation de l'émission.

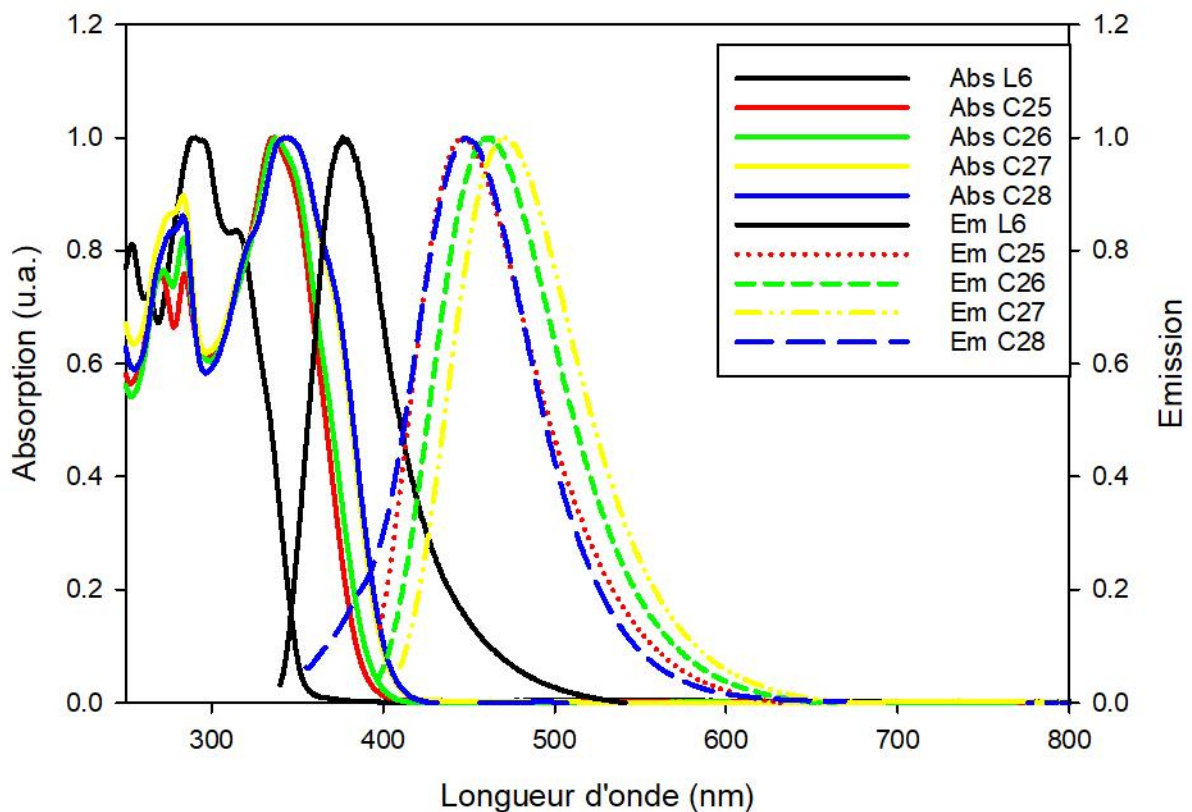


Figure 25 : Spectres d'absorption UV-Visible et émission du ligand **L6** et complexes associés dans DCM/ACN.

Le tableau 3 résume les données spectroscopiques caractéristiques des complexes à base du ligand **L6**.

| Composé | λ (nm) | ϵ (mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹) | λ_{Ex} | λ_{Em} | ϕ (%) | Δ Stokes |
|------------|----------------|---|----------------|----------------|------------|-----------------|
| L6 | 253 | 25172 | 314 | 377 | 9 | 63 |
| | 292 | 31034 | | | | |
| | 314 | 26000 | | | | |
| C25 | 269 | 27939 | 336 | 446 | 17 | 110 |
| | 284 | 27788 | | | | |
| | 336 | 36633 | | | | |
| C26 | 272 | 19671 | 337 | 460 | 21 | 123 |
| | 285 | 20855 | | | | |
| | 337 | 25723 | | | | |
| C27 | 283 | 47000 | 340 | 470 | 24 | 130 |
| | 340 | 52400 | | | | |
| C28 | 283 | 29440 | 343 | 448 | X | 105 |
| | 343 | 34160 | | | | |

Tableau 3 : Données spectroscopiques caractéristiques de **L6** et complexe de Zn(II) associés.

4.2.2. Propriétés optiques des complexes de Zn(II) à base du ligand L7

La complexation du ligand **L7** avec le Zn(II) provoque, tout comme dans le cas du ligand **L6**, un déplacement bathochrome de la bande d'absorption à transfert de charge intramoléculaire (la moins énergétique) qui passe de $\lambda = 355$ nm pour **L7** à $\lambda = 416$ nm pour le complexe homoléptique **C32**. Les spectres d'absorption (Figure 26) montrent une plus grande structuration comparée aux complexes à base du ligand **L6**. En effet, en plus de l'isomérisation *trans-cis* des cycles pyridines et avec une comparaison avec le spectre d'absorption du ligand **L6** il est possible de voir également les transitions qui sont localisées sur l'espaceur thiényl. On distingue principalement trois bandes d'absorption intenses pour les quatre complexes **C29-C32**. Une première aux alentours de $\lambda = 280$ nm, une seconde autour de $\lambda = 320$ nm et une dernière autour de $\lambda = 390$ nm en ce qui concerne les complexes hétéroleptiques et vers $\lambda = 400$ nm pour les complexes homoleptiques. Ces bandes d'absorption correspondent à des transitions de type $n-n^*$ et $n-p^*$ du fragment BT et fragment terpy mais également à un transfert de charge intramoléculaire (ICT) entre le benzothiophène et la terpyridine. Le ligand **L7** et ses complexes **C29-C32** présentent des bandes d'émission assez proches, allant de $\lambda = 515$ nm pour **L7** à $\lambda = 536$ nm pour le complexe homoleptique **C32**. Ceci pourrait indiquer que les états excités responsables de l'émission sont de même nature (émission d'un état excité ILCT).⁴¹ Comme pour **L6**, la coordination au centre métallique Zn(II) a pour effet d'accroître le rendement quantique de fluorescence. Si le ligand homoleptique **C31** présente un rendement quantique de fluorescence similaire aux complexes à base du ligand **L6**, on observe une augmentation spectaculaire du rendement de fluorescence pour les complexes hétéroleptiques. Ainsi le complexe **C29** présente un rendement quantique sept fois plus important ($\phi = 73$ %) et le complexe **C30** a un rendement quantique six fois plus élevé ($\phi = 61$ %) que celui du ligand libre **L7** ($\phi = 10$ %). Comme signifié précédemment, si pour quelques ligands terpyridiniques une baisse de la fluorescence est observée par effet CHQF, il faut

souligner l'augmentation significative des rendements quantiques de fluorescence après la complexation dans notre cas par effet CHEF.

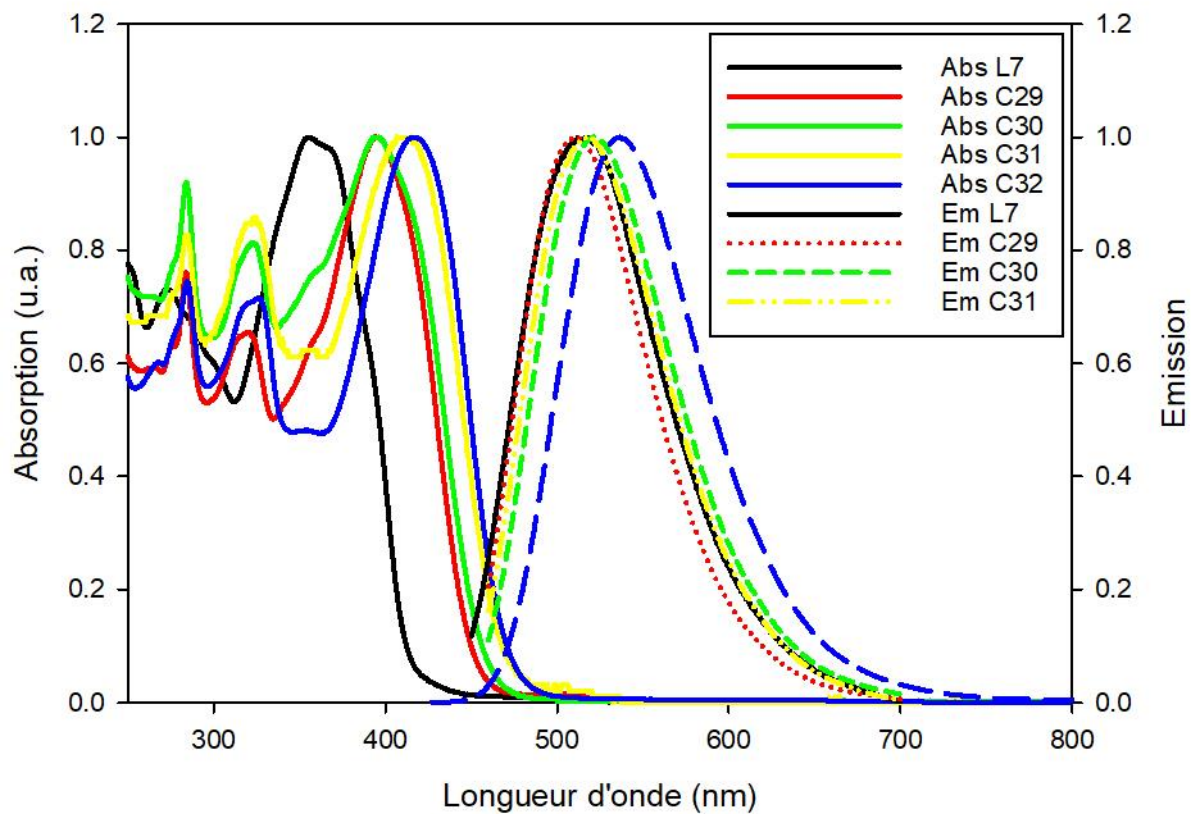


Figure 26 : Spectres d'absorption UV-Visible et émission du ligand **L7** et de ses complexes dans DCM/ACN.

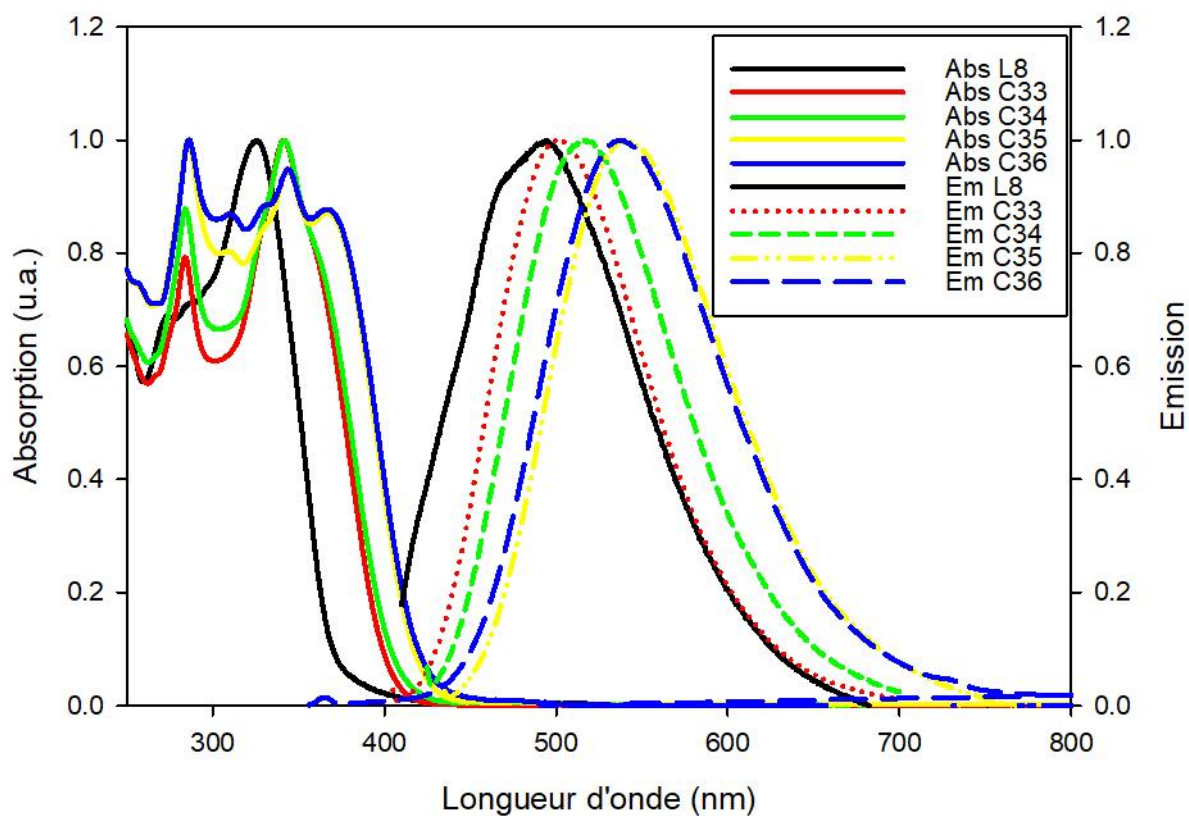
Le tableau 4 résume les données spectroscopiques caractéristiques du ligand **L7** et des complexes **C29-C32**.

| Composé | λ (nm) | ϵ (mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹) | λ_{Ex} | λ_{Em} | ϕ (%) | Δ Stokes |
|------------|----------------|---|----------------|----------------|------------|-----------------|
| L7 | 272 | 22197 | 355 | 515 | 10 | 160 |
| | 355 | 43856 | | | | |
| C29 | 284 | 29561 | 395 | 508 | 73 | 113 |
| | 319 | 25438 | | | | |
| | 395 | 38859 | | | | |
| C30 | 284 | 22296 | 393 | 520 | 61 | 127 |
| | 323 | 19703 | | | | |
| | 393 | 24222 | | | | |
| C31 | 284 | 44505 | 407 | 515 | 19 | 108 |
| | 319 | 45604 | | | | |
| | 407 | 53846 | | | | |
| C32 | 285 | 48960 | 416 | 536 | X | 120 |
| | 325 | 47040 | | | | |
| | 416 | 65760 | | | | |

 Tableau 4 : Données spectroscopiques caractéristiques de **L7** et des complexes de Zn(II) associés.

4.2.3. Propriétés optiques des complexes de Zn(II) à base de L8

La complexation du ligand **L8** induit un déplacement bathochrome des bandes d'absorption correspondant aux transitions de type n-n* et n- π^* (Figure 27 et tableau 5). Comme pour le ligand **L8**, les bandes d'absorption des complexes **C33-C36** sont principalement localisées dans l'UV (entre 284 et 369 nm). Les bandes d'émission des complexes hétéroleptiques **C33** et **C34** sont légèrement déplacées vers le rouge par rapport au ligand libre avec des maxima de $\lambda = 500$ nm (**C33**) et $\lambda = 516$ nm (**C34**) contre $\lambda = 495$ nm pour le ligand **L8**. Ce déplacement vers le rouge est beaucoup plus prononcé pour les complexes homoleptiques **C35** et **C36** qui émettent à $\lambda = 540$ nm (**C35**) et $\lambda = 538$ nm (**C36**). Comme observé pour les ligands **L6** et **L7**, La complexation du ligand **L8** a engendré une forte augmentation du rendement quantique de fluorescence pour les quatre complexes avec des rendements allant de 40 % jusqu'à un rendement très élevé de 87 % pour le complexe **C33**. Comme indiqué précédemment, il est très commun d'observer l'effet CHEF lors de la complexation de ligands terpyridiniques et donc d'observer une si grande augmentation de la luminescence. Il est néanmoins possible que cette augmentation qui fait suite à la coordination soit relié à la rigidification du système et le blocage de la structure dans une conformation propice à la luminescence mais aussi au blocage des doublets libres sur les atomes d'azotes.


 Figure 27 : Spectre d'absorption UV-Visible et émission des ligands **L8** et complexes associés dans DCM/ACN.

Le tableau 5 résume les données spectroscopiques caractéristiques des molécules à base de **L8**.

| Composé | λ (nm) | ϵ (mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹) | λ_{Ex} | λ_{Em} | ϕ (%) | $\Delta Stokes$ |
|------------|----------------|---|----------------|----------------|------------|-----------------|
| L8 | 273 | 25630 | 326 | 495 | 10 | 169 |
| | 326 | | | | | |
| C33 | 284 | 35632 | 341 | 500 | 87 | 159 |
| | 341 | 44971 | | | | |
| C34 | 284 | 29944 | 342 | 516 | 38 | 174 |
| | 342 | 34088 | | | | |
| C35 | 286 | 59913 | 366 | 540 | 42 | 174 |
| | 344 | 56869 | | | | |
| | 366 | 52173 | | | | |
| C36 | 285 | 55280 | 369 | 538 | X | 169 |
| | 309 | 48320 | | | | |
| | 329 | 48960 | | | | |
| | 343 | 52640 | | | | |
| | 369 | 48640 | | | | |

 Tableau 5 : Données spectroscopiques caractéristiques de **L8** et des complexes de Zn(II) associés

Finalement, la complexation des ligands **L6-L8** avec du zinc(II) engendre dans tous les cas un déplacement bathochrome des bandes d'absorption des ligands. Ce déplacement est lié à l'augmentation du caractère accepteur du fragment terpyridine et une meilleure délocalisation des charges sur le système π -conjugué suite à la complexation avec du zinc(II) qui joue le rôle d'acide de Lewis.^{26, 42, 43} Dans le cas de l'émission, on observe également un déplacement des bandes d'émission vers le rouge suite à la complexation des ligands par le zinc(II). On note également une augmentation importante du rendement quantique de fluorescence suite à la complexation des ligands. Celle-ci peut être attribuée notamment à une rigidification du système diminuant ainsi la possibilité de désexcitation non radiative.

4.2.4. Propriétés optiques des complexes de Zn(II) à base de L9

Les spectres d'absorption enregistrés dans un mélange DCM/ACN du ligand **L9** et des complexes de Zn(II) correspondants sont très similaires aux spectres d'absorption du ligand **L7** et de ses complexes de Zn(II) (Figure 28 et tableau 9). On observe pour les deux complexes **C37** et **C38** trois bandes d'absorption situées à $\lambda = 285$, $\lambda = 330$ et $\lambda = 426$ nm. Comme dans le cas des ligands **L6-L8**, on constate un déplacement bathochrome d'environ 30 nm des bandes d'absorption du ligand **L9** suite à la complexation par le zinc(II). Les spectres d'émission (enregistrés dans un mélange DCM/ACN (1/1, v/v) (figure 30 et tableau 9) montrent que l'émission des complexes **C37** et **C38** est déplacée vers le rouge en comparaison avec le ligand **L9** avec des longueurs d'onde d'émission de $\lambda_{em} = 535$ nm (**C37**) et $\lambda_{em} = 553$ nm (**C38**).

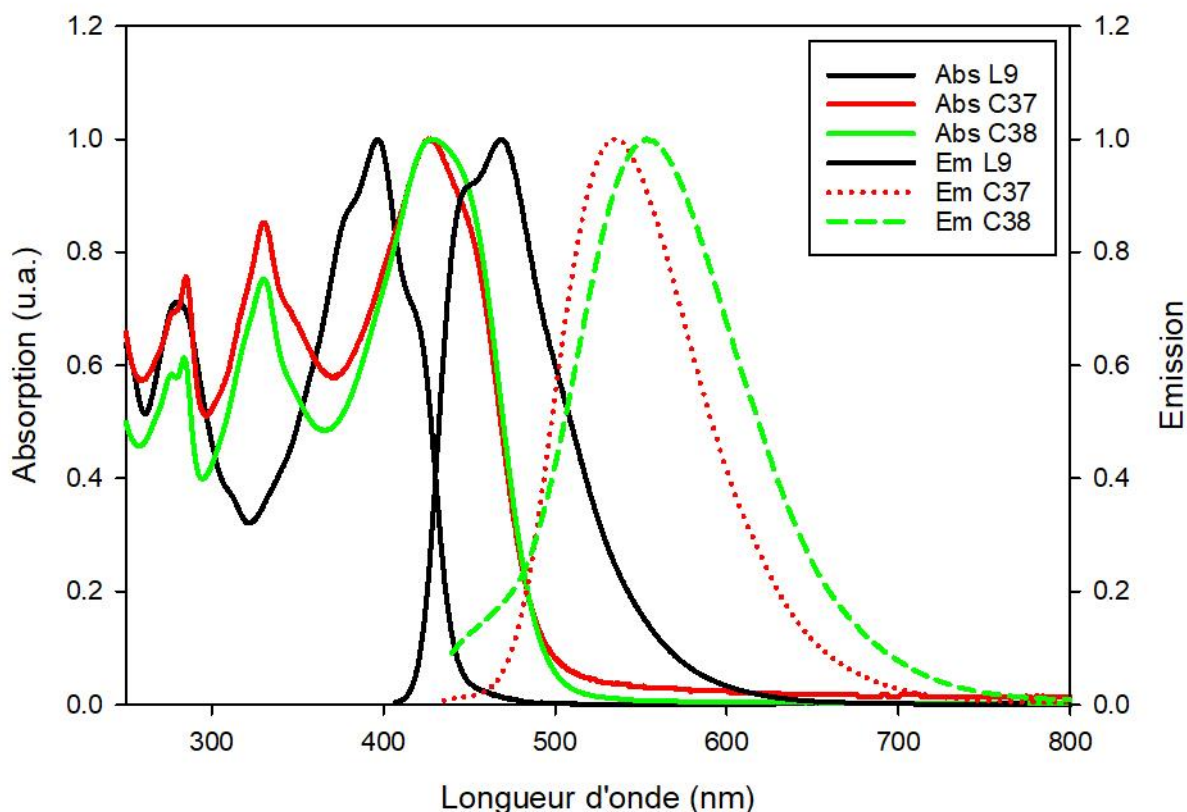


Figure 28 : Spectre d'absorption UV-Visible et émission du ligand **L9** et ses complexes **C37** et **C38** dans DCM/ACN.

Le tableau 6 résume les données spectroscopiques associées au ligand **L9** et ses complexes.

| Composé | λ (nm) | ϵ (mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹) | λ_{Ex} | λ_{Em} | $\Delta Stokes$ |
|------------|----------------|---|----------------|----------------|-----------------|
| L9 | 275 | 32560 | 393 | 470 | 77 |
| | 393 | 46400 | | | |
| C37 | 285 | 20400 | 426 | 535 | 109 |
| | 330 | 22960 | | | |
| | 426 | 26960 | | | |
| C38 | 285 | 42680 | 428 | 553 | 125 |
| | 330 | 53016 | | | |
| | 428 | 70464 | | | |

Tableau 6 : Données spectroscopiques caractéristiques de **L9** et complexes de Zn(II) associés.

4.3. Complexes de ruthénium(II)

Les complexes de Ru(II) **C39-C46** à base de BT ont été préparés en suivant la même méthodologie de synthèse que celle adoptée pour le ligand à base de PT (Figure 29). Les complexes hétéroleptiques sont synthétisés par complexation des ligands **L6-L9** avec du [RuTerpyCl₃] dans l'EtOH à reflux en présence de *N*-Ethylmorpholine. Après évaporation du solvant le brut obtenu est passé sur colonne de silice en utilisant comme éluant un mélange acétone/eau (1/1, v/v) dans un premier temps, puis un mélange acétone/NH₄PF₆aq. L'évaporation de l'acétone induit la précipitation des complexes recherchés qui sont alors filtrés puis lavés à l'eau et enfin séchés sous vide. Les complexes homoleptiques sont obtenus par réaction des ligands **L6-L9** avec le [RuCl₂(DMSO)₄] dans l'EtOH à reflux. Le milieu réactionnel est ensuite évaporé à sec et le brut résultant est passé sur colonne de silice en utilisant, comme pour les complexes hétérolytiques, un mélange acétone/eau puis acétone/NH₄PF₆aq comme éluants. Après évaporation de l'acétone, les complexes désirés précipitent sous forme de solide rouge puis sont filtrés, lavés à l'eau et enfin séchés sous vide.

Chapitre 4 : Dérivés Terpyridiniques de BenzoThiophène

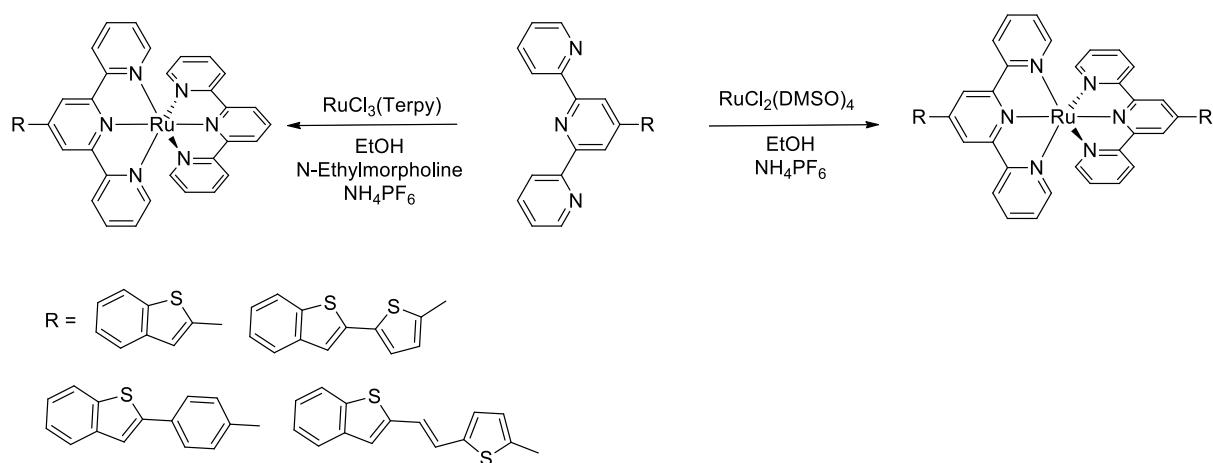


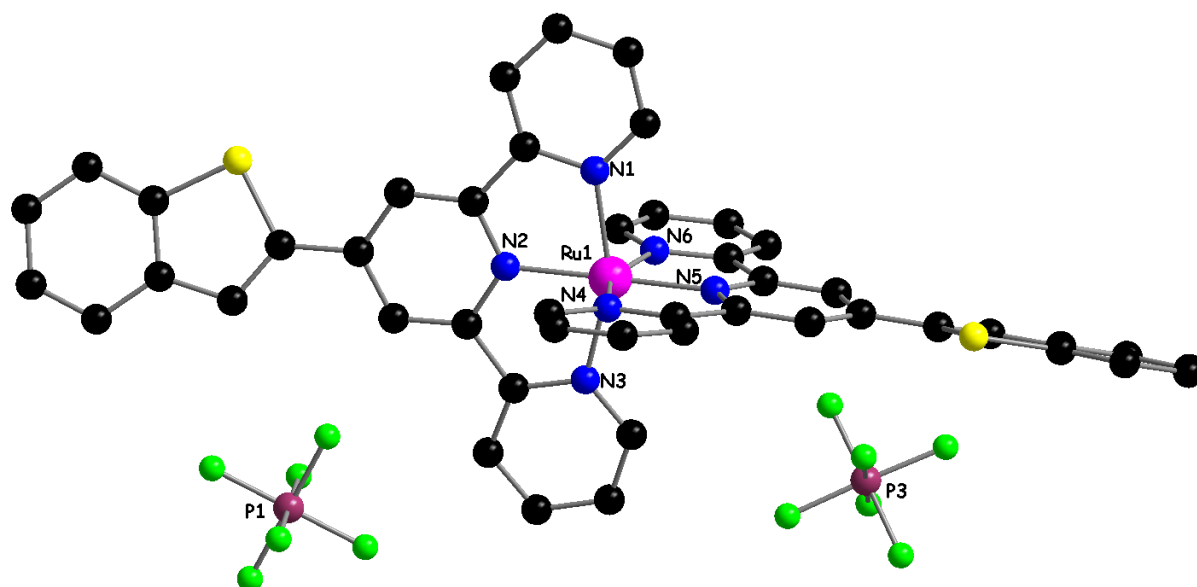
Figure 29 : Synthèse des complexes de Ru(II) hétéroleptiques (à gauche) et homoleptiques (à droite).

Dans le tableau 7 sont répertoriés les noms des complexes en fonction du ligand et de la nature du sel métallique employé. Les rendements obtenus à l'issue de la synthèse sont signifiés entre parenthèses.

| | | Sel métallique | |
|--------|-----------|---------------------------|--|
| | | [RuCl ₃ Terpy] | [RuCl ₂ (DMSO) ₄] |
| Ligand | L6 | C39 (55 %) | C40 (60 %) |
| | L7 | C41 (50 %) | C42 (58 %) |
| | L8 | C43 (57 %) | C44 (60 %) |
| | L9 | C45 (45 %) | C46 (21 %) |

Tableau 7 : Dénomination des différents complexes de Ru(II).

Le complexe **C40** a pu être obtenu sous la forme de monocristaux par diffusion liquide-liquide de toluène dans une solution du complexe dans l'ACN. L'analyse des cristaux par diffraction des rayons X montre que le composé cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace P-1 (Figure 30). A noter que le complexe **C40** n'est pas iso-structural avec le complexe de Zn(II) **C28**.

Figure 30 : Structure cristalline du complexe **C40**.

La coordination du ligand **L6** influence la planéité de ce dernier. En effet, les angles dièdres entre les plans formés par la partie Terpy et la partie benzothiophène sont de 13° et 17° . A noter que ces angles sont plus petits que dans le cas du complexe analogue de Zn(II) **C28**. Le complexe de Ru(II) cristallise avec deux molécules d'acétonitrile non coordonnées. Le polyèdre de coordination autour du métal est un octaèdre déformé fait d'atomes d'azote provenant de la partie Terpy du ligand. Il faut souligner que l'octaèdre autour du Zn(II) pour le complexe **C28** est plus déformé que celui autour du Ru(II) pour le complexe **C40**. Les distances axiales Ru-N sont de 2.0688(29) et 2.0772(39) Å. Tandis que les longueurs de liaisons Ru-N équatoriales qui sont plus courtes sont de 1.9730(29)-2.0653(36) Å. Les angles (N-Ru-N)_{trans} sont compris entre 158° et 179° tandis que les angles N-Ru-N)_{cis} sont dans la gamme de 78° - 101° . Dans la maille des interactions de type soufre-phényl ont été identifiées entre deux molécules proches l'une de l'autre avec une distance de 3.36 Å (Figure 31).

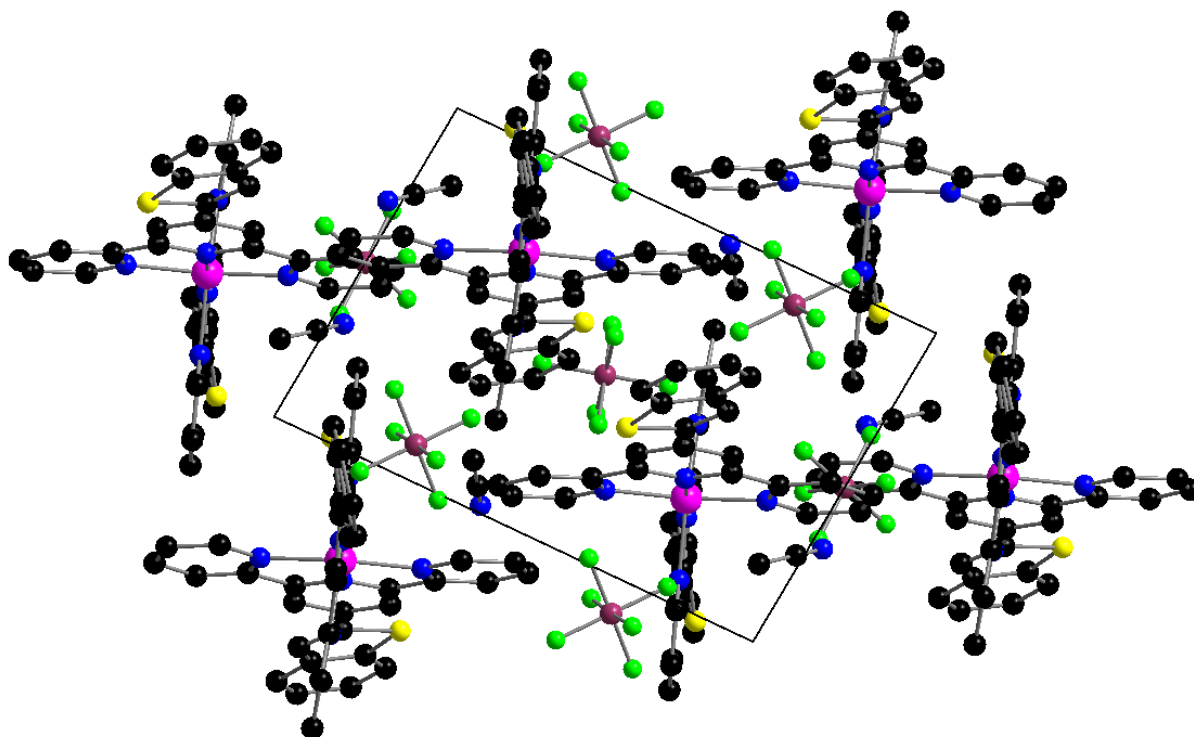


Figure 31 : Maille du complexe **C40** de Zn(II).

Le complexe **C41** a pu également être obtenu sous la forme de monocristaux par diffusion liquide-liquide de toluène dans une solution du complexe dans l'ACN. L'analyse des cristaux par diffraction des rayons X montre que le composé cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace P-1 (Figure 32). Comme le complexe de Zn(II) **C31** le polyèdre de coordination du Ru(II) est un octaèdre déformé constitué par les atomes d'azotes des fragments Terpy. Les distances axiales Ru-N sont 2.0784(28) et 2.0820(27) Å et les distances équatoriales varient de 1.9877(23) à 2.0789(29) Å.

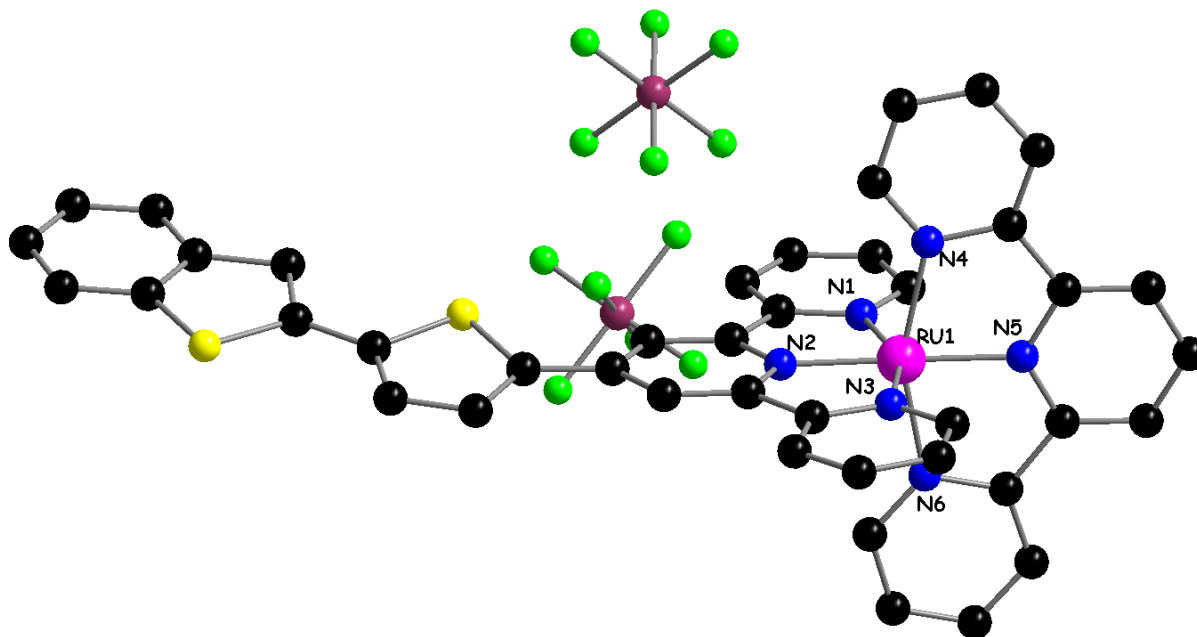


Figure 32 : Structure moléculaire du complexe de Ru(II) **C41**. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Dans la maille les molécules sont discrètes et ne montrent aucune interaction particulière (Figure 33).

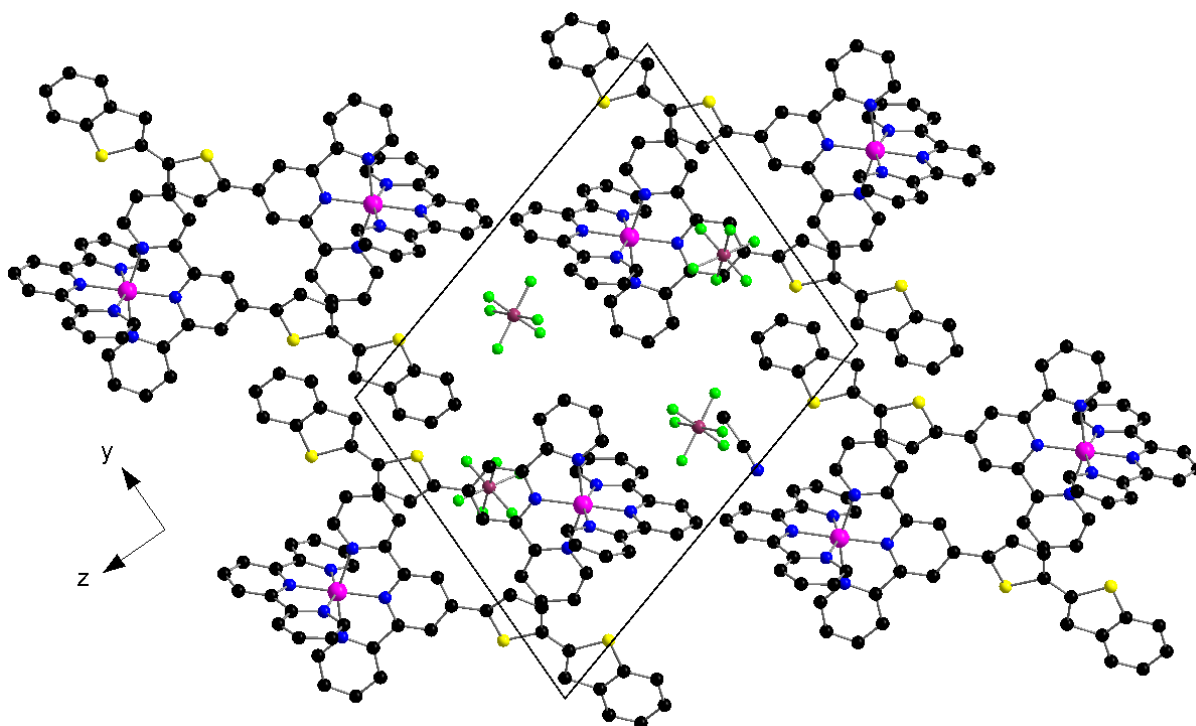


Figure 33 : Maille du complexe de Ru(II) **C41**.

4.3.1. Propriété des complexes de Ru(II) à base des ligands L6-L9

Les spectres d'absorption des complexes de Ru(II) ont été mesurés dans l'ACN à des concentrations de $1,25 \cdot 10^{-5}$ mol/L (Figure 34 et tableau 11). Tous les spectres présentent des bandes d'absorption intenses dans la

Chapitre 4 : Dérivés Terpyridiniques de BenzoThiophène

région de 250-400 nm qui sont caractéristiques des transitions de type $n-n^*$ et $n-n^*$ associées aux cycles aromatiques des ligands. En comparant avec les ligands **L6-L9**, on note un déplacement bathochrome de ces bandes d'absorption à la suite de la complexation avec du ruthénium(II). Ce phénomène indique, comme pour les complexes de zinc(II), une meilleure délocalisation électronique au sein des systèmes conjugués dans les complexes. De plus, une bande d'absorption à transfert de charge métal-ligand (MLCT) caractéristique des complexes de Ru(II) est présente dans le visible (495 – 530 nm). Il est intéressant de noter que pour chaque ligand la bande MLCT subit un déplacement bathochrome lorsque l'on passe du complexe hétéroleptique au complexe homoleptique. Ceci peut être expliqué par un enrichissement en électrons du centre métallique en fonction de la présence d'un ou deux ligands donneurs à base de benzothiophène (BT).

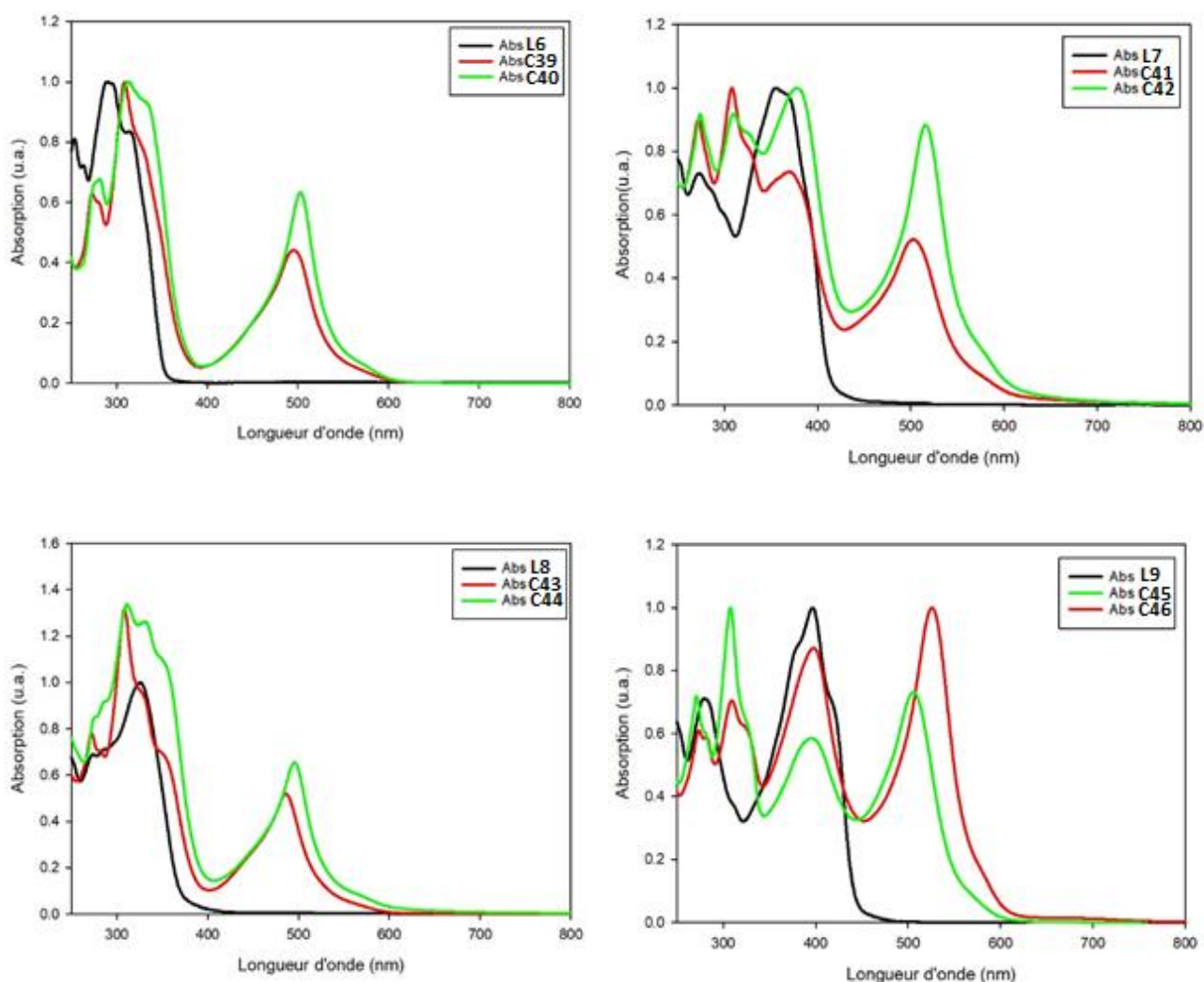


Figure 34 : Spectres d'absorption UV-Visible des complexes de Ru (II) à base de **L6** (en haut à gauche), **L7** (en haut à droite), **L8** (en bas à gauche) et **L9** (en bas à droite) dans l'ACN.

Dans le tableau 8 sont présentées les données spectroscopiques des différents complexes de Ru(II) à base de **L6-L9**.

| Composé | C39 | C40 | C41 | C42 | C43 | C44 | C45 | C46 |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| λ (nm) | 274 | 280 | 271 | 273 | 271 | 310 | 271 | 273 |
| | 309 | 312 | 308 | 310 | 308 | 332 | 308 | 309 |
| | 495 | 503 | 370 | 378 | 308 | 495 | 398 | 398 |
| | | | 502 | 515 | 485 | | 505 | 526 |
| ϵ (mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹) | 47367 | 56379 | 38855 | 51024 | 46843 | 80090 | 47328 | 57392 |
| | 75686 | 83602 | 43493 | 51506 | 79186 | 75963 | 65912 | 66488 |
| | 33373 | 52909 | 31987 | 56084 | 31138 | 39397 | 38456 | 82344 |
| | | | 22710 | 49457 | | | 48184 | 94416 |

Tableau 8 : Données spectroscopiques caractéristiques des complexes de Ru(II) à base de **L6**, **L7**, **L8** et **L9**.

4.4. Mesures de génération de la troisième harmonique (THG)

Les expériences de génération de la troisième harmonique ont été réalisées en utilisant la technique des franges de Maker rotatives dans la configuration de transmission pour la polarisation s et p du faisceau laser incident. Dans cette technique, l'échantillon tourne entre certains angles tandis que l'intensité de l'harmonique générée est mesurée en fonction de l'angle incident. Une plaque de silice fondue est utilisée comme matériau de référence. Le faisceau fondamental est un faisceau de sortie d'un laser Nd : YAG / YVO₄ générant à $\lambda = 1064$ nm avec une durée d'impulsion de 30 ps et une fréquence de répétition de 10 Hz. L'énergie des impulsions laser d'entrée a été contrôlée par un compteur de puissance/énergie laser (LabMax TOP, COHERENT) à 80 mJ. Dans les deux cas, un filtre d'interférence a été appliqué pour couper le reste du faisceau initial.

La valeur de $\chi^{(3)}$ a été calculée sur la base de comparaison, entre la réponse de l'échantillon et le matériau de référence, comme signifié précédemment, dans ce cas la silice est utilisée comme référence.

Les échantillons ont été préparés en dissolvant la poudre dans la solution d'ACN contenant 50 g/L de PMMA dans le cas des complexes et dans une solution de CHCl₃ pour le ligand. La concentration finale de composé étudié est de 50 μ mol pour 1 g de PMMA. Les films minces sont préparés par la méthode du spin-coating, les solutions sont déposées sur un substrat de verre puis étalées par la méthode (rotation à 1000 tours/min durant 1min) puis les échantillons sont séchés sur une plaque chauffante à 50°C durant 5 min.

4.4.1. Ligand L6 et complexes associés

La figure 35 montre les résultats obtenus lors de la génération de la troisième harmonique par la méthode des franges de Maker dans une configuration s-s des complexes à base du ligand **L6**. La complexation avec le Zn(II) entraîne une augmentation de la susceptibilité ONL du troisième ordre, qui passe de $\chi^{(3)} = 10,13 \cdot 10^{-22}$ m²/V² pour **L6** à $\chi^{(3)} = 15,92 \cdot 10^{-22}$ m²/V² pour **C26** et $\chi^{(3)} = 17,41 \cdot 10^{-22}$ m²/V² pour **C28** (Tableau 12). Il faut également noter qu'il existe une différence de susceptibilité entre les complexes hétéroleptiques et homoleptiques de Zn(II). Il apparait que la présence de deux ligands de même nature permet d'observer une susceptibilité non linéaire plus élevée.

La coordination de **L6** au Ru(II) provoque également une augmentation de la réponse ONL du troisième ordre, pour **C39** ($\chi^{(3)} = 17,97 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$) et pour **C40** ($\chi^{(3)} = 19,87 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$). Comme pour les complexes de Zn(II) on observe une différence pour la réponse ONL en faveur du complexe homoleptique. La réponse ONL est multipliée par deux lorsque l'on passe de **L6** à **C40**. Ces résultats montrent clairement le rôle positif que joue le zinc(II) ou le ruthénium(II) dans l'amélioration des propriétés ONL.

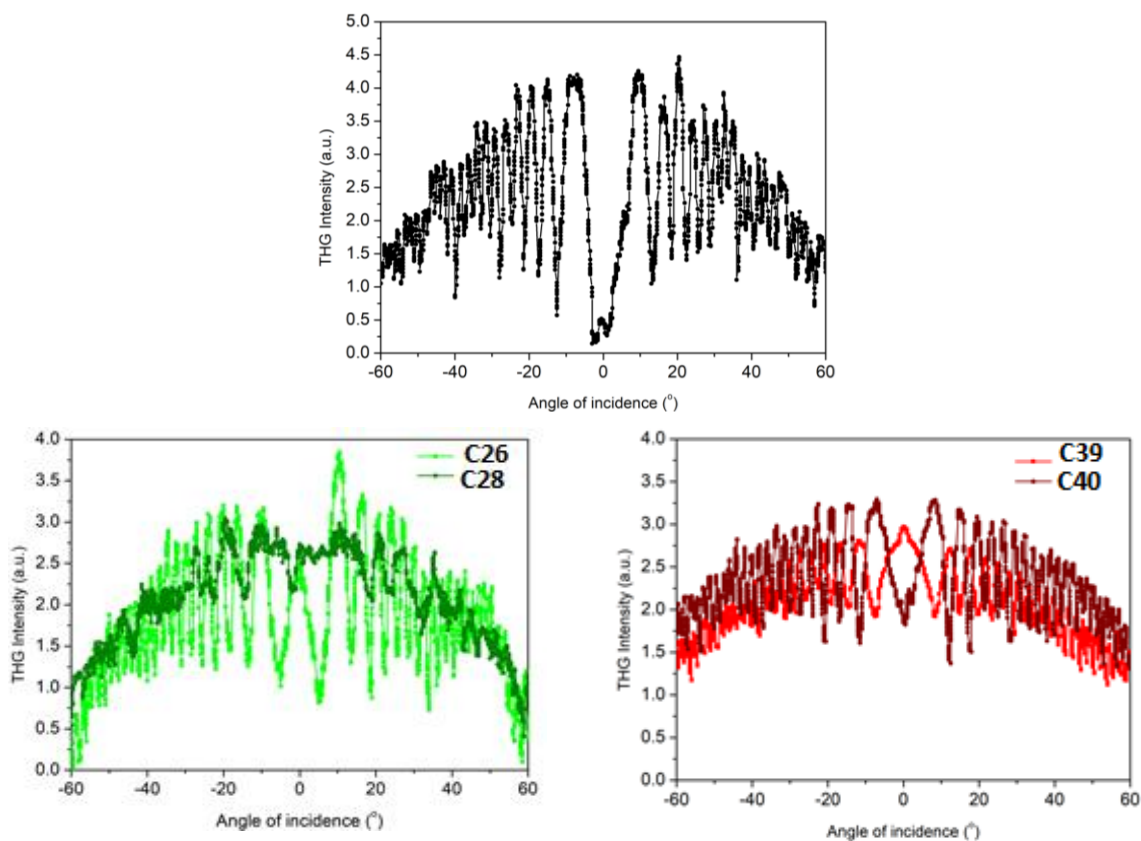


Figure 35 : Frange de Maker (THG) pour **L6** (en haut), **C26** et **C28** (en bas à gauche), **C39** et **C40** (en base à droite).

Le tableau 9 contient les différents paramètres ONL obtenus par la méthode des franges de Maker.

| Composé | Polarisation S $\chi^{(3)} (10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2)$ | Polarisation P $\chi^{(3)} (10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2)$ |
|------------|--|--|
| L6 | 10.13 | 9.75 |
| C26 | 15.92 | 15.64 |
| C28 | 17.41 | 17.42 |
| C39 | 17.97 | 17.83 |
| C40 | 19.87 | 19.58 |

Tableau 9 : Paramètres ONL des différents composés base de L6.

4.4.2. Ligand L7 et complexes associés

Les résultats obtenus après coordination du ligand **L7** au Zn(II) (Figure 36 et tableau 10) montrent que dans le cas du complexe hétéroleptique **C30** la susceptibilité électrique d'ordre trois ($\chi^{(3)} = 12,89 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$) est légèrement plus faible que celle de **L7** ($\chi^{(3)} = 14,71 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$). En revanche, le complexe homoleptique de Zn(II) **C32** possède une susceptibilité électrique $\chi^{(3)} = 15,31 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ légèrement supérieure à celle de **L7**. Les complexes de Ru(II) montrent des susceptibilités non linéaires du troisième ordre supérieures à celles du ligand et complexes de Zn(II) avec une susceptibilité $\chi^{(3)} = 17,91 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ pour **C41** et $\chi^{(3)} = 22,03 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ pour **C42**. A noter que la réponse ONL du ligand et des complexes ne dépend pas du mode de polarisation.

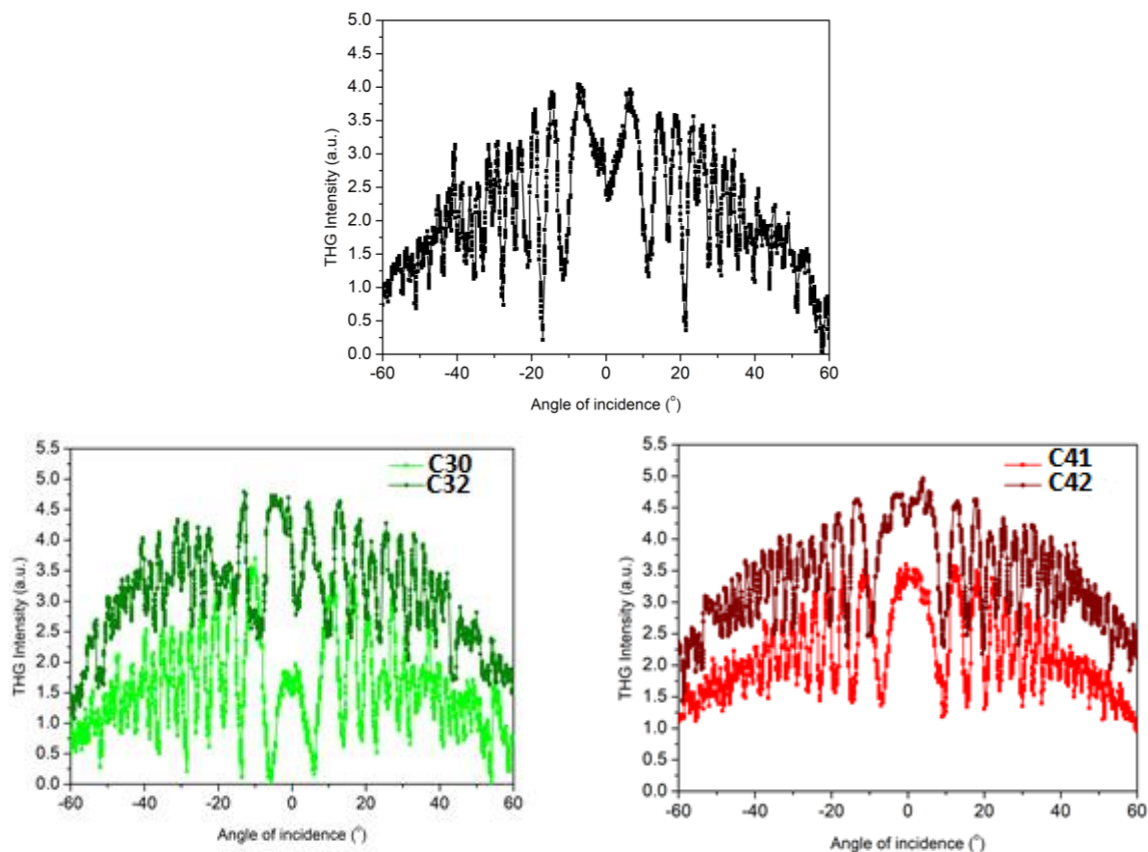


Figure 36 : Franges de Maker (THG) pour **L6** (en haut), **C26** et **C28** (en bas à gauche), **C39** et **C40** (en base à droite).

Le tableau 10 contient les différents paramètres ONL obtenus par la méthode des franges de Maker.

| Composé | Polarisation S $\chi^{(3)} (10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2)$ | Polarisation P $\chi^{(3)} (10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2)$ |
|------------|--|--|
| L7 | 14.71 | 14.83 |
| C30 | 12.89 | 13.44 |
| C32 | 15.31 | 15.13 |
| C41 | 17.91 | 17.96 |
| C42 | 22.03 | 22.84 |

Tableau 10 : Paramètres ONL des différents complexes base de **L7**.

4.4.3. Ligand **L8** et complexes associés

Le ligand **L8** possède une susceptibilité électrique $\chi^{(3)} = 21,95 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ légèrement supérieure à celle du complexe hétéroleptique de Zn(II) **C34** ($\chi^{(3)} = 18,76 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$) (Figure37). Le complexe homoleptique de Zn(II) **C36** montre une susceptibilité $\chi^{(3)} = 26,77 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ qui est donc supérieure à celle du ligand et du complexe hétéroleptique **C36**. La complexation du ligand **L8** avec du Ru(II) induit une augmentation de la valeur de la susceptibilité électrique du troisième ordre comparé au ligand **L8** libre et aux complexes de Zn(II). Il faut également noter que la valeur de susceptibilité du complexe hétéroleptique **C43** ($\chi^{(3)} = 21,95 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$) est supérieure à celle du complexe homoleptique **C44**. Le mode de polarisation n'influence pas la réponse ONL de **L8** et de ses complexes de Zn(II) ou Ru(II) correspondants.

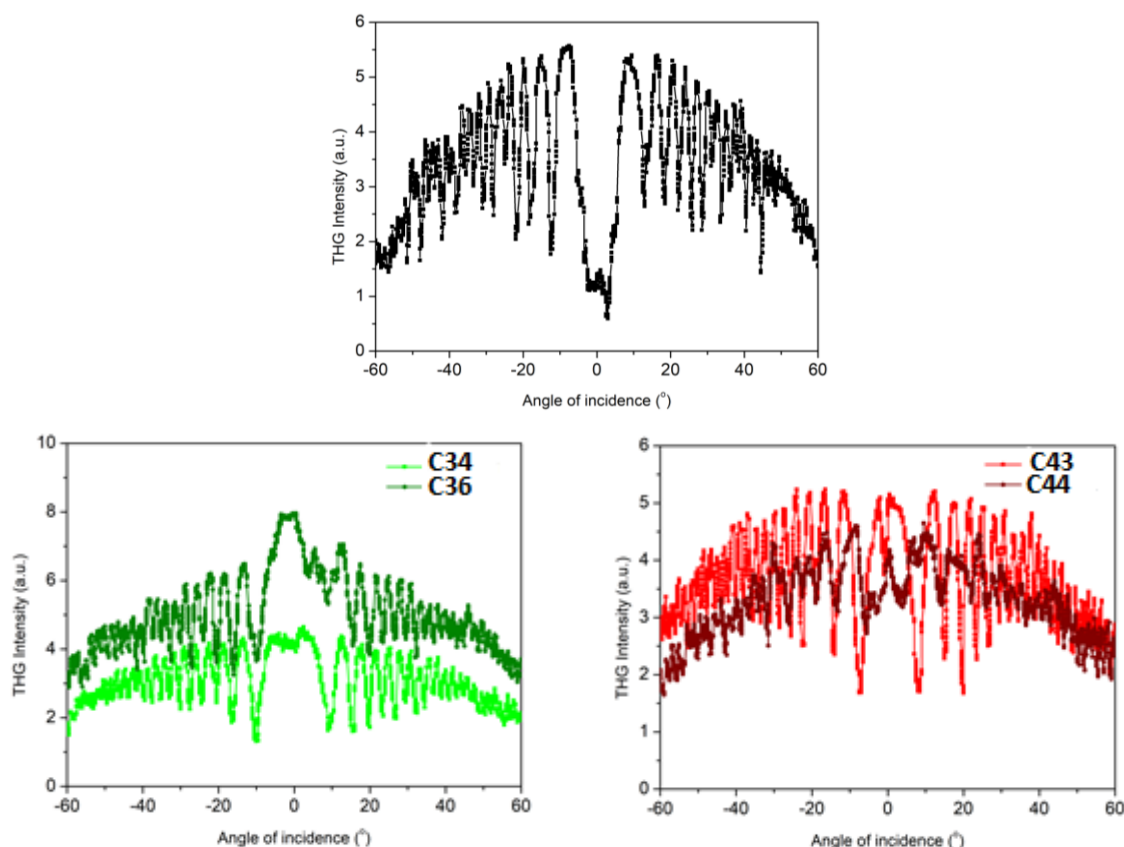


Figure 37 : Franges de Maker (THG) pour **L8** (en haut), **C34** et **C36** (en bas à gauche), **C43** et **C44** (en base à droite).

Le tableau 11 présente les données ONL pour les matériaux à base de **L8**.

| Composé | Polarisation S $\chi^{(3)}$ ($10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$) | Polarisation P $\chi^{(3)}$ ($10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$) |
|------------|--|--|
| L8 | 21.95 | 22.29 |
| C34 | 18.76 | 19.64 |
| C36 | 26.77 | 26.78 |
| C43 | 28.33 | 28.04 |
| C44 | 25.68 | 25.62 |

Tableau 11 : Paramètres ONL des différents composés base de **L3**.

Dans un premier temps il faut noter que tous les matériaux étudiés montrent des susceptibilités non linéaires cubiques largement supérieures à celle de la silice utilisée comme référence. Ensuite, la nature de l'espaceur joue un rôle sur la réponse ONL, le ligand **L8** avec un espaceur phényle présente une susceptibilité ONL ($\chi^{(3)} = 21,95 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$) supérieure à celle de **L7** ($\chi^{(3)} = 14,71 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$) fait d'un espaceur thiophène mais aussi à celle de **L6** ($\chi^{(3)} = 10,13 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$) qui ne possède aucun espaceur. Ces données montrent que la délocalisation électronique responsable des effets non linéaires cubiques est plus efficace dans le cas de **L8** puis **L7** et enfin **L6**. Globalement, il apparaît que la coordination des ligands à un centre métallique induit une augmentation de la réponse ONL allant jusqu'à une amplification par deux de la susceptibilité initiale (cas du ligand **L6**). Les

complexes à base de Zn(II) se révèlent être moins efficaces dans la génération THG que les complexes à base de Ru(II). Cette différence peut s'expliquer par la présence de la bande de transfert de charge MLCT dans les complexes de ruthénium(II). Ce résultat montre clairement que la nature du centre métallique possède une influence sur la réponse ONL.

4.5. Mesures Z-scan

L'utilisation de la technique Z-Scan a permis de déterminer la susceptibilité d'ordre trois et le coefficient non linéaire β des complexes métalliques à base du ligand **L6**. Le dispositif expérimental utilisé est constitué d'un laser Nd : YAG de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm dont la durée de pulsation est 30 ps avec une fréquence de 10 Hz. Les complexes ont été étudiés en solution à des concentrations $C = 0,125-1,75$ mM dans une cuvette en quartz de 1 mm d'épaisseur. Le faisceau laser a été focalisé sur l'échantillon par une lentille de distance focale 20 cm et la taille du faisceau laser au foyer.

4.5.1. Ligand L6 et complexes associés

Les caractéristiques obtenues par Z-scan ouvert pour les complexes **C39** et **C40** sont visibles dans la Figure 38. Les deux complexes (homoleptique ou hétéroleptique) montrent un comportement dit d'absorption saturable, c'est-à-dire une augmentation de la transmittance au niveau du point focal. En comparant les valeurs de la partie imaginaire de l'hyperpolarisabilité d'ordre deux (Tableau 12), on constate que celle-ci est 2,7 fois plus élevée pour le complexe homoleptique **C40** par rapport à celle du complexe hétéroleptique **C39**, la présence d'un second ligand de même nature semble améliorer la réponse ONL.

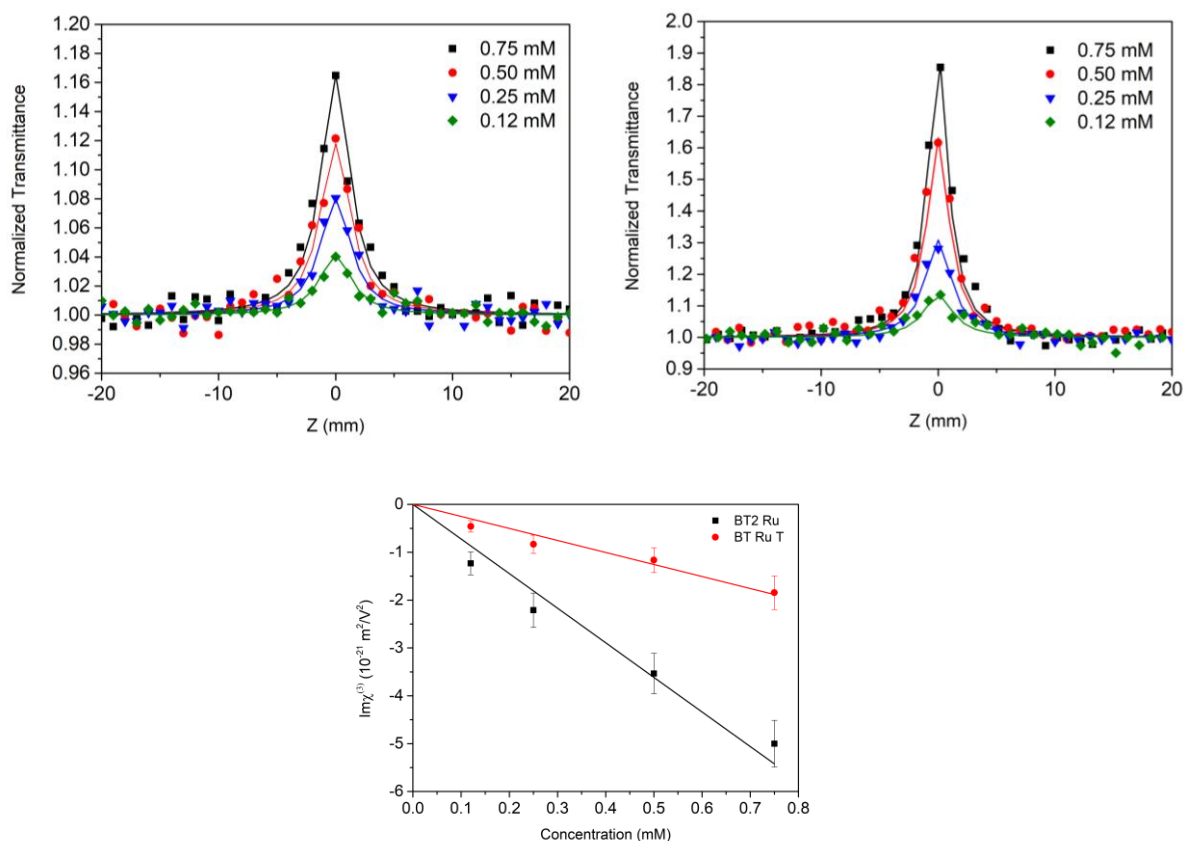


Figure 38 : Spectres de transmissions normalisées obtenues par Z-scan ouvert à différente concentration dans l'ACN des complexes de Ru(II) **C39** (en haut à gauche) **C40** (en haut à droite)

Les paramètres optiques non linéaires des différents composés sont tabulés dans le tableau 12 pour des concentrations identiques pour les complexes.

| Composé | β (10^{-12} m/W) | $\text{Im}\chi^{(3)}$ ($10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$) |
|---------------------|------------------------------------|---|
| C39 (0,75mM) | -6.08 | -1.85 |
| C40 (0,75mM) | -16.44 | -5.00 |

Tableau 12 : Paramètres optiques non linéaires déterminés à partir des mesures Z-Scan (30 ps, 532 nm)

4.5.2. Ligand L7 et complexes associés

Les spectres de transmittance normalisés obtenus par la méthode du Z-scan ouvert montrent une augmentation de la transmittance autour du point focal pour les deux complexes de Ru(II) ce qui correspond à un comportement d'absorption saturable (Figure 39). On note une légère augmentation de l'hyperpolarisabilité du second ordre β ainsi que de la partie imaginaire $\text{Im}\chi^{(3)}$ (tableau 16) pour le complexe homoleptique **C42** par rapport au complexe hétéroleptique **C41**. Ce résultat indique que la présence de deux ligands autour du centre métallique permet d'obtenir une réponse ONL plus importante.

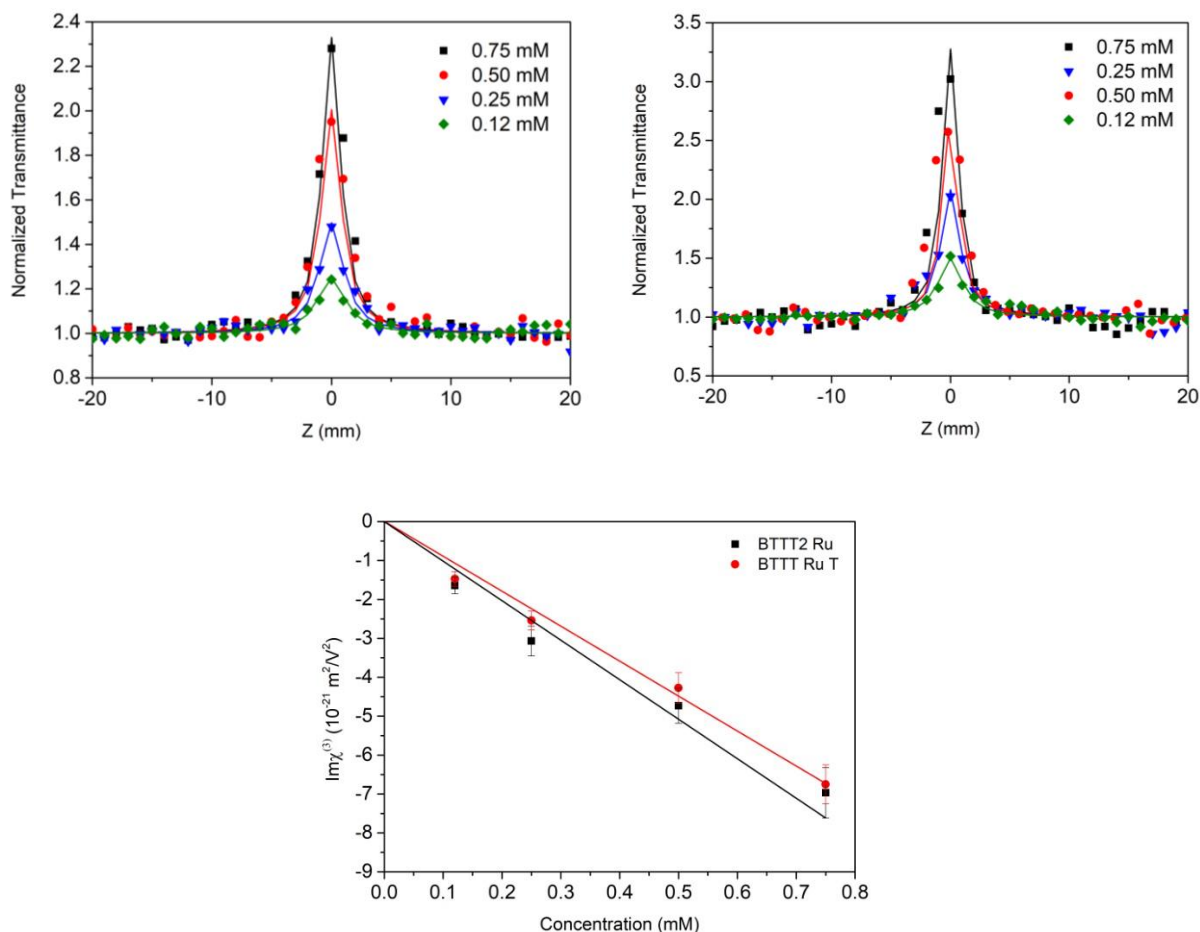


Figure 39 : Spectres de transmission normalisés obtenus par Z-scan ouvert à différentes concentrations dans l'ACN des complexes de Ru(II) **C41** (en haut à gauche) **C42** (en haut à droite).

Les paramètres ONL des différents composés sont visibles dans le tableau 13 à des concentrations identiques.

| Composé | β (10^{-12} m/W) | $\text{Im}\chi^{(3)}$ (10^{-21} m ² /V ²) |
|---------------------|---------------------------|---|
| C41 (0,75mM) | -22.19 | -6.75 |
| C42 (0,75mM) | -22.90 | -6.96 |

Tableau 13 : Paramètres optiques non linéaires déterminés à partir des mesures Z-Scan (30 ps, 532 nm)

4.5.3. Ligand L8 et complexes associés

Il n'a pas été possible d'obtenir un signal de bonne qualité en Z-scan ouvert pour le complexe hétéroleptique de Ru(II) **C43**. C'est pourquoi seul le spectre de transmittance du complexe **C44** est visible dans la Figure 40. Le complexe **C44** présente une absorption saturable ce qui correspond à une baisse de l'absorption autour du point focal.

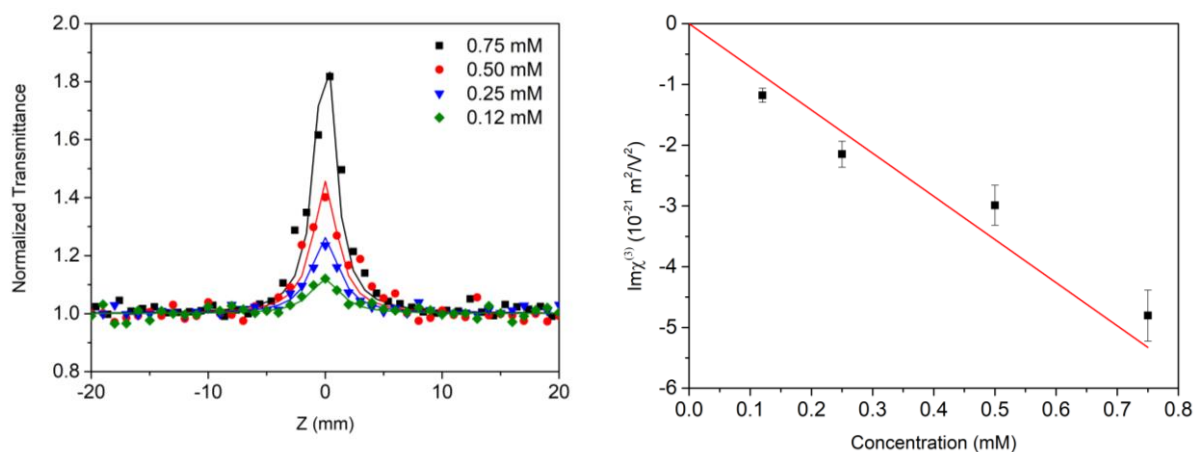


Figure 40 : Spectres de transmission normalisés obtenus par Z-scan ouvert à différentes concentrations dans l'ACN des complexes de Ru(II) **C44** (en haut à gauche)

| Composé | β (10^{-12} m/W) | $\text{Im}\chi^{(3)}$ (10^{-21} m ² /V ²) |
|---------------------|---------------------------|---|
| C44 (0,75mM) | -15.79 | -4.80 |

Tableau 14 : Paramètres optiques non linéaires déterminés à partir des mesures Z-Scan (30 ps, 532 nm)

4.5.4. Ligand L9 et complexes associés

Comme les composés précédents, les complexes à base de **L9** montrent une absorption saturable. La présence d'un second ligand de même nature autour du centre métallique permet une augmentation de la réponse ONL. En effet, les valeurs de l'hyperpolarisabilité du second ordre β ainsi que la partie imaginaire $\text{Im}\chi^{(3)}$ du complexe homoleptique **C46** sont plus importantes que celles correspondant au complexe hétéroleptique **C45** (Figure 41 et tableau 23).

Chapitre 4 : Dérivés Terpyridiniques de BenzoThiophène

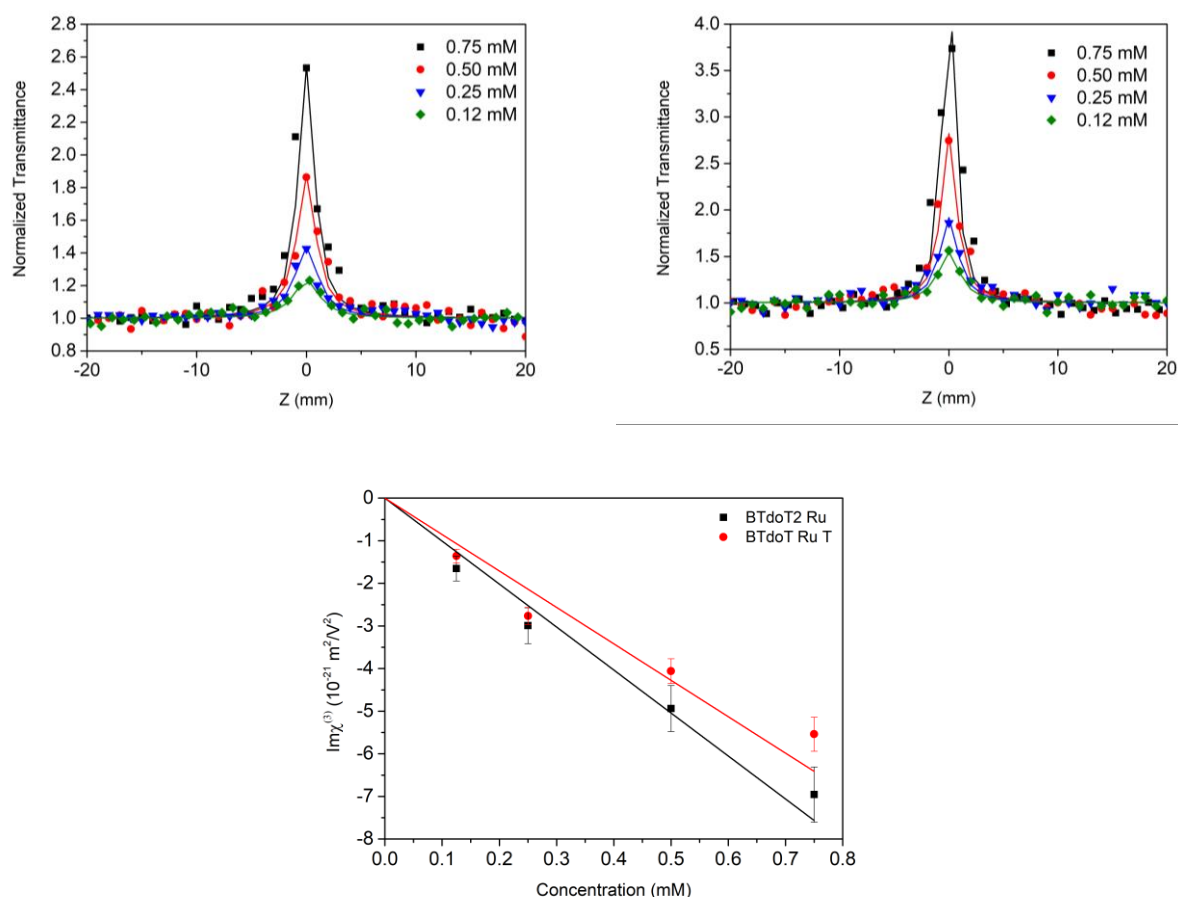


Figure 41 : Spectres de transmissions normalisées obtenues par Z-scan ouvert à différente concentration dans l'ACN des complexes de Ru (II) **C45** (en haut à gauche) **C46** (en haut à droite).

Les différents paramètres ONL des complexes **C45** et **C46** à base du ligand **L9** sont résumés dans le tableau 15.

| Composé | β (10^{-12} m/W) | $\text{Im}\chi^{(3)}$ ($10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$) |
|---------------------|------------------------------------|---|
| C45 (0,75mM) | -18.21 | -5.54 |
| C46 (0,75mM) | -22.87 | -6.96 |

Tableau 15 : Paramètres optiques non linéaires déterminés à partir des mesures Z-Scan (30 ps, 532 nm)

Les résultats obtenus montrent clairement que la nature de l'espaceur introduit entre le donneur et le fragment terpyridinique possède une influence sur la réponse ONL. De manière générale les complexes homoleptiques donnent de meilleurs résultats que les complexes hétéroleptiques. Ensuite, quel que soit le ligand utilisé, les différents complexes étudiés présentent un comportement de type SA, autrement dit la transmittance augmente autour du point focal. Cela peut s'expliquer soit par une durée de vie de l'état excité qui doit être relativement longue, soit par un état excité qui absorbe beaucoup moins que l'état fondamental.

4.6. Effet Kerr optique pour le ligand L9 et complexes associés

Le ligand **L9** a été conçu pour contenir une double liaison C=C dans son squelette, ainsi il peut être classé comme dérivé diaryléthène dans lequel une photo-isomérisation *trans-cis-trans* peut être induite par un stimulus extérieur. Cette isomérisation aura pour effet de créer une anisotropie temporaire dans un milieu initialement isotrope. Sous illumination d'un faisceau laser linéairement polarisé, les molécules peuvent réorienter leurs moments dipolaires perpendiculairement au vecteur de champ électrique et/ou peuvent subir des transformations conformationnelles. Chacun de ces effets peuvent induire un arrangement moléculaire et par conséquent une biréfringence optique temporaire. Ainsi, le phénomène de biréfringence photo-induite a été mesuré en utilisant une configuration expérimentale typique dans les expériences de l'effet Kerr Optique, où deux faisceaux éclairent l'échantillon. Le faisceau pompe utilisé à $\lambda = 405$ nm et le faisceau sonde à $\lambda = 633$ nm (Figure 42). L'expérience a été menée dans les deux modes DC et CA afin d'enregistrer la biréfringence statique et dynamique.

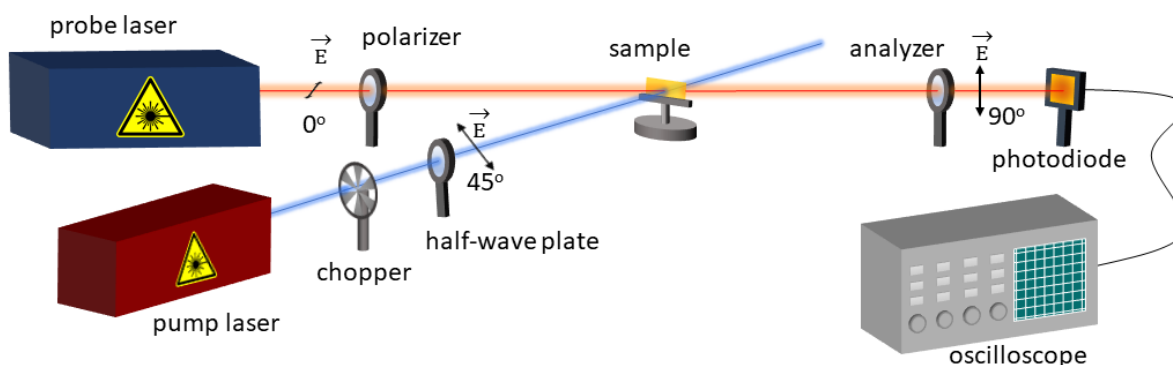


Figure 42 : Configuration expérimentale pour l'effet Kerr Optique (OKE).

L'indice de réfraction non-linéaire a été estimé comme étant une approximation linéaire de la biréfringence induite en fonction de l'intensité lumineuse appliquée.

$$I_T = I_0 \sin^2(2\alpha) \sin^2\left(\frac{\pi d}{\lambda} \Delta n\right)$$

$$\chi^{(3)} = \frac{4n_2 n_0^2 \epsilon_0 c}{3}$$

Figure 43 : Formule pour le calcul de la susceptibilité ONL d'ordre 3.

Les échantillons sous forme de films minces ont été préparés en tant que systèmes hôtes-invités du composé à étudier (ligand ou complexe de coordination) dans une matrice polymère avec une concentration de 50 $\mu\text{mol} / 1$ g de PMMA.

L'expérience de l'effet Kerr optique permet la mesure du comportement des composés dans différents régimes de temps. Dans un premier temps, la biréfringence photo-induite statique a été mesurée, l'échantillon

est constamment irradié par le faisceau incident dans le but d'obtenir une saturation visible de l'anisotropie induite puis le faisceau laser est couvert afin de permettre la relaxation thermique du système (Figure 44). Comme le montre la figure 44, la réponse de l'échantillon dépend de l'énergie du faisceau laser pompe. La saturation a pu être atteinte après quelques secondes d'irradiation dans le cas du ligand **L9**. De plus son niveau dépend de l'énergie appliquée du faisceau incident. Les systèmes à base de complexes de coordination ne présentent pas de plateau. Le processus de relaxation thermique est assez rapide mais sans retour à zéro ce qui est un phénomène récurrent dans le cas des systèmes organiques. Souvent la biréfringence est visible après un long temps (parfois plusieurs mois), un facteur extérieur est nécessaire (la température par exemple) pour retrouver l'isotropie initiale. On peut noter que pour tous les systèmes étudiés il n'y a aucun signe de photo-dégradation, même avec une lumière d'intensité 7000 W/m^2 le signal est stable. Ceci montre que nos systèmes peuvent atteindre des Δn plus élevés.

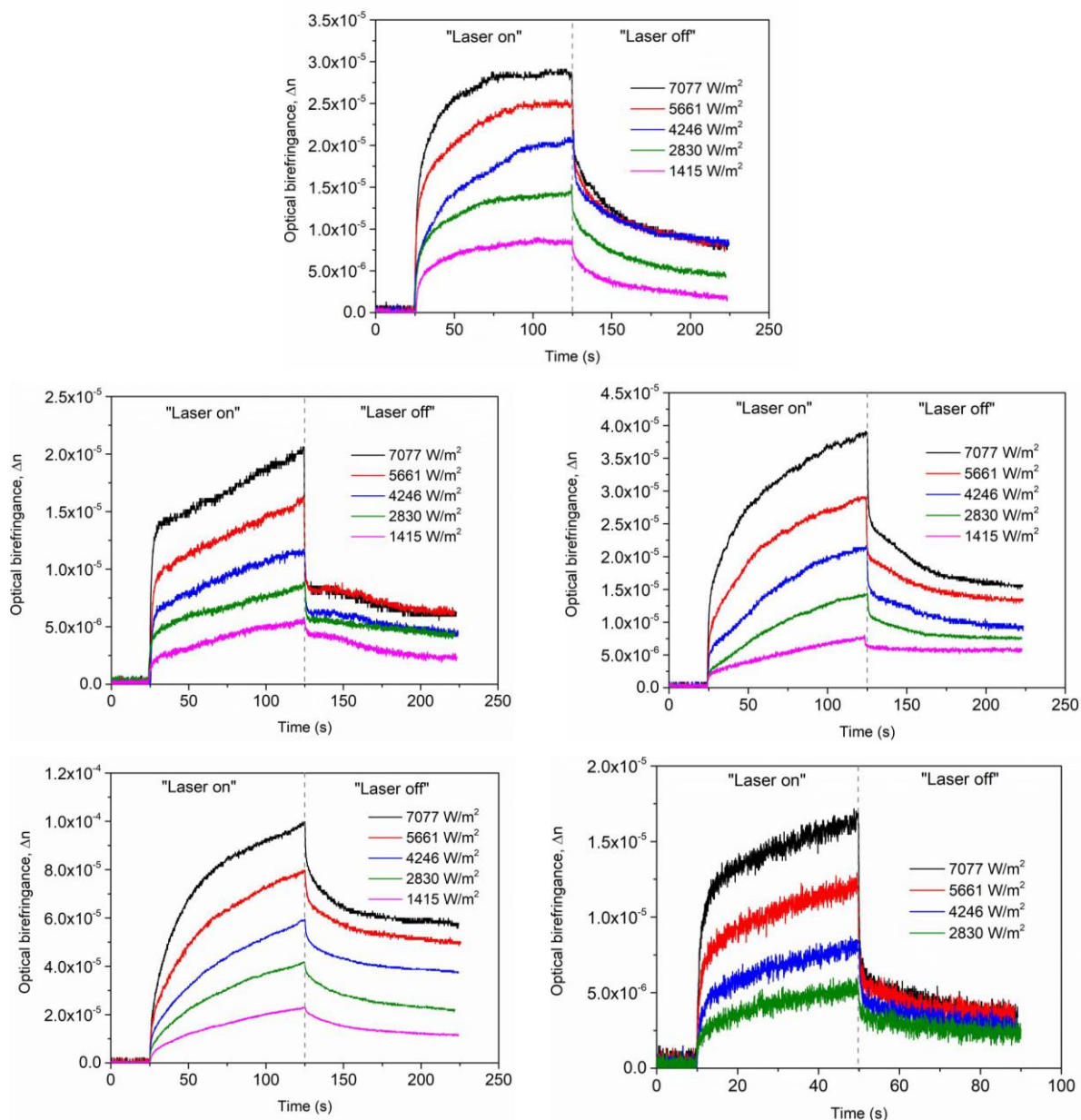


Figure 44 : Cinétique de la biréfringence avec la relation linéaire de Δn pour **L9**, **37**, **C38**, **C45** et **C46**.

Il est possible d'établir l'indice de réfraction non linéaire en traçant les résultats de la biréfringence photo-induite en fonction l'intensité du faisceau de lumière appliquée. A l'aide de la relation mathématique Figure 43 il est possible de calculer la susceptibilité non linéaire d'ordre trois $\chi^{(3)}$. Le tableau 16 présente les différents résultats obtenus pour le ligand **L9** et ses complexes.

| Composé | Δn_{\max} | n_2 [m ² /V ²] | $\chi^{(3)}$ [m/W] | (AC) τ_{grow} [μs] | (AC) τ_{decay} [μs] |
|------------|---------------------|---|-----------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| L9 | $2,9 \cdot 10^{-5}$ | $2,9 \cdot 10^{-5}$ | $3,45 \cdot 10^{-11}$ | 69,7 | 69,9 |
| C37 | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $2,23 \cdot 10^{-11}$ | 50,3 | 54,6 |
| C38 | $3,9 \cdot 10^{-5}$ | $3,9 \cdot 10^{-5}$ | $4,17 \cdot 10^{-11}$ | 55,0 | 60,9 |
| C45 | $9,9 \cdot 10^{-5}$ | $9,9 \cdot 10^{-5}$ | $1,12 \cdot 10^{-10}$ | 41,2 | 35,2 |
| C46 | $1,7 \cdot 10^{-5}$ | $1,7 \cdot 10^{-5}$ | $1,75 \cdot 10^{-11}$ | 76,1 | 35,2 |

Tableau 16 : Paramètres ONL définis par expérience OKE pour les systèmes polymériques étudiés.

Une seconde expérience est réalisée dans un régime de temps beaucoup plus court afin d'étudier la photo-isomérisation *trans-cis-trans*. Les résultats obtenus dans le mode dynamique sont visibles dans la Figure 45. L'intensité du faisceau de pompe est réglée à 1700 W/m². Le protocole expérimental reste le même, seul un hacheur (chopper) est appliqué sur le faisceau de la pompe ce qui permet de contrôler la modulation de la lumière. Tous les systèmes étudiés montrent un changement dynamique de l'indice de réfraction et dans des régimes de temps similaires. De plus, celui-ci est complètement effacé pendant la diffusion thermique dans le noir. L'expérience a été réalisée en appliquant une lumière laser modulée de 200 à 1000 Hz. Il faut noter que l'intensité du signal ne dépend pas de la fréquence de l'hacheur (chopper) et atteint toujours la saturation.

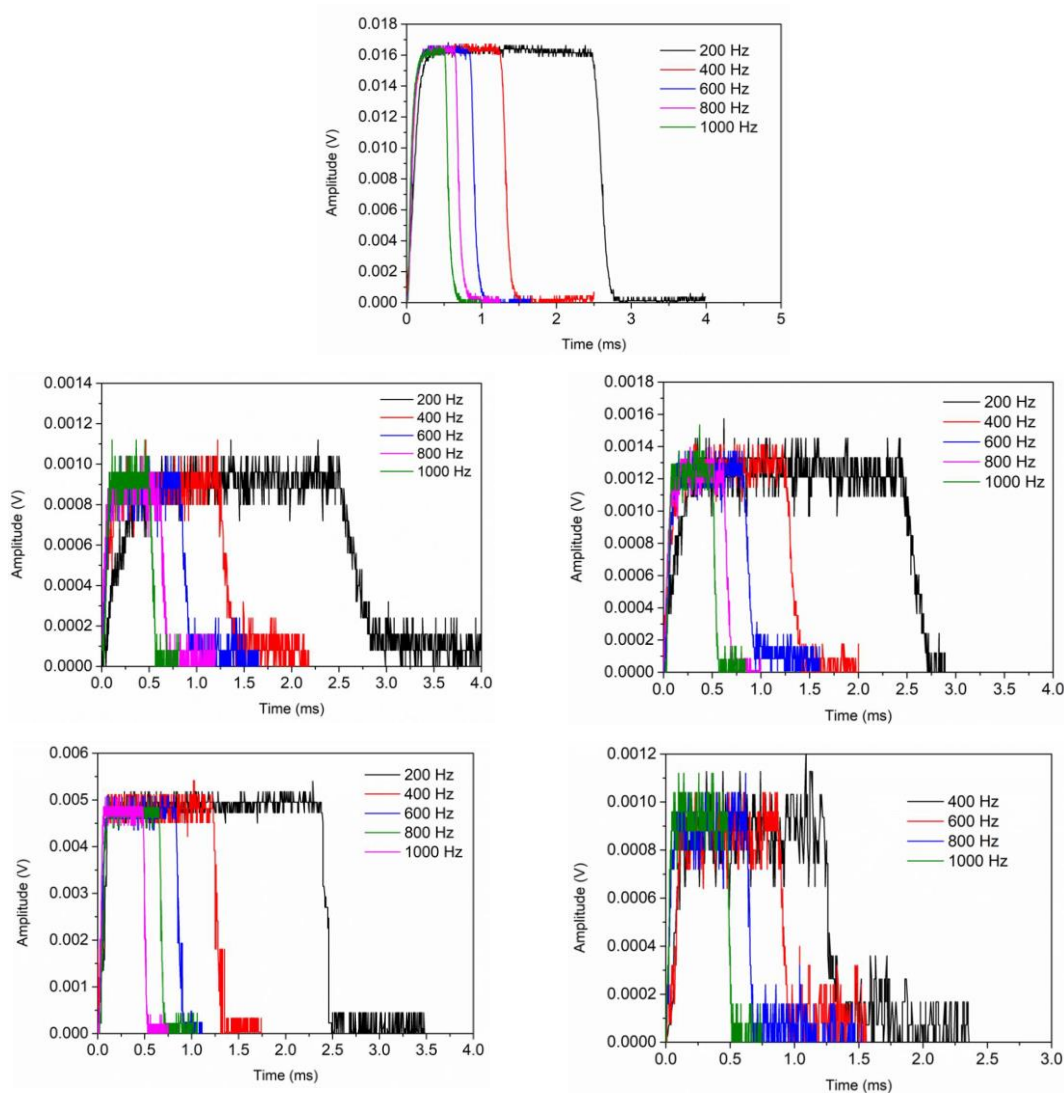


Figure 45 : Changement dynamique de l'indice de réfraction induit par différentes fréquences d'hacheur pour **L9**, **C37**, **C38**, **C45** et **C46**.

Les résultats préliminaires indiquent que le complexe hétéroleptique de Zn(II) **C37** et homoleptique de Ru(II) **C46** montrent un signal plus faible que celui obtenu pour le ligand **L9**. A l'inverse, les complexes homoleptique de Zn(II) **C38** et hétéroleptique de Ru(II) **C45** montrent des signaux plus élevés que celui du ligand. La comparaison des complexes entre eux montre que la réponse du complexe homoleptique de zinc(II) **C38** est presque deux fois supérieure ($\Delta n = 3,9 \cdot 10^{-5}$) à celle de du complexe hétéroleptique **C37** ($\Delta n = 2,0 \cdot 10^{-5}$). L'analyse des différentes constantes montre que les meilleurs résultats sont obtenus avec le système contenant le complexe hétéroleptique de ruthénium(II) **C45** comme matériel actif avec un $\Delta n = 9,9 \cdot 10^{-5}$. En comparant les constantes de l'ordre moléculaire, le composé Ru(II) **C45** présente également une réponse plus rapide de croissance et décroissance dynamique.

5. Conclusion

Quatre ligands multifonctionnels à base de benzothiophène et de terpyridine ont été préparés et ont permis la synthèse des complexes hétéroleptiques et homoleptiques de Zn(II) et Ru(II). Certains de ces composés ont pu être étudiés par diffraction des rayons X et leurs structures cristallines ont été résolues. L'étude des propriétés optiques met en avant un certain nombre d'aspects. :

Le premier est l'influence de la nature du pont π -conjugué sur les propriétés optiques d'absorption avec notamment un déplacement bathochrome progressif des bandes d'absorption UV-Visible lorsque l'on passe de d'une connexion covalente directe (**L6**) à un pont phényl (**L8**) à un pont thiophène (**L7**). La même tendance a été observée dans le cas des propriétés d'émission.

Le deuxième aspect concerne le type de cation métallique utilisé pour élaborer les différents complexes. Ainsi, la coordination à un cation Zn(II) induit un déplacement bathochrome du spectre d'absorption et permet une augmentation très significative des rendements quantiques de luminescence. Dans le cas des complexes de ruthénium(II), on observe que le déplacement bathochrome est conjugué à l'apparition d'une bande de transfert de charge MLCT en absorption UV-Visible. La luminescence des ligands se trouvant réduite à cause de la présence de cette bande MLCT qui (contrairement aux complexes à base de phényl thiophène) est non émissive à température ambiante.

L'introduction d'une double liaison C=C dans le squelette d'un des ligands (**L9**) a permis d'observer le phénomène de biréfringence photo-induite à travers des expériences Effet Kerr Optique. Les données recueillies montrent pour la première fois que les complexes métalliques sont de bons candidats pour la biréfringence photoinduite.

6. Références bibliographiques

1. Takase, K.; Noguchi, K.; Nakano, K., Circularly polarized luminescence from chiral spiro molecules: Synthesis and optical properties of 10, 10'-spirobi (indeno [1, 2-b][1] benzothiophene) derivatives. *Organic letters* **2017**, *19* (19), 5082-5085.
2. Shepherd, W. E.; Platt, A. D.; Banton, G.; Loth, M. A.; Anthony, J. E.; Ostroverkhova, O. In *Optical, photoluminescent, and photoconductive properties of functionalized anthradithiophene and benzothiophene derivatives*, Organic Photonic Materials and Devices XII, International Society for Optics and Photonics: 2010; p 75990R.
3. Mignani, S.; El Brahmi, N.; El Kazzouli, S.; Eloy, L.; Courilleau, D.; Caron, J.; Bousmina, M. M.; Caminade, A.-M.; Cresteil, T.; Majoral, J.-P., A novel class of ethacrynic acid derivatives as promising drug-like potent generation of anticancer agents with established mechanism of action. *European journal of medicinal chemistry* **2016**, *122*, 656-673.
4. Cui, Y.; Liu, Q.-D.; Bai, D.-R.; Jia, W.-L.; Tao, Y.; Wang, S., Organoboron compounds with an 8-hydroxyquinolato chelate and its derivatives: substituent effects on structures and luminescence. *Inorganic chemistry* **2005**, *44* (3), 601-609.
5. Anderson, C. M.; Mastrocinque, C.; Greenberg, M. W.; McClellan, I. C.; Duman, L.; Oh, N.; Mastrocinque, F.; Pizzuto, M.; Tran, K.; Tanski, J. M., Synthesis, characterization, and photophysical properties of bismetalated platinum complexes with benzothiophene ligands. *Journal of Organometallic Chemistry* **2019**, *882*, 10-17.
6. Gong, X.; Lu, C.-H.; Lee, W.-K.; Li, P.; Huang, Y.-H.; Chen, Z.; Zhan, L.; Wu, C.-C.; Gong, S.; Yang, C., High-efficiency red thermally activated delayed fluorescence emitters based on benzothiophene-fused spiro-acridine donor. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *405*, 126663.
7. Popczyk, A.; Cheret, Y.; Grabarz, A.; Hanczyc, P.; Fita, P.; El-Ghayoury, A.; Sznitko, L.; Mysliwiec, J.; Sahraoui, B., Tunable photophysical properties of thiophene based chromophores: a conjoined experimental and theoretical investigation. *New Journal of Chemistry* **2019**, *43* (17), 6728-6736.
8. Popczyk, A.; Cheret, Y.; El-Ghayoury, A.; Sahraoui, B.; Mysliwiec, J., Solvatochromic fluorophores based on thiophene derivatives for highly-precise water, alcohols and dangerous ions detection. *Dyes and Pigments* **2020**, *177*, 108300.
9. Popczyk, A. e. a., Thiophene based chromophores : impact of the acceptor moiety on the nonlinear properties. (Unpublished results).
10. Cohen, Y.; Klein, J.; Rabinovitz, M., Novel heterocyclic anions: benzo [b] thiophene dianion, the first sulphur doubly charged 4 n n system. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1985**, (15), 1033-1034.
11. Inouchi, T.; Nakashima, T.; Kawai, T., Acid-Base-Responsive Intense Charge-Transfer Emission in Donor-Acceptor-Conjugated Fluorophores. *Chemistry-An Asian Journal* **2014**, *9* (9), 2542-2547.
12. Hudkins, R. L.; Johnson, N. W.; Angeles, T. S.; Gessner, G. W.; Mallamo, J. P., Synthesis and mixed lineage kinase activity of pyrrolocarbazole and isoindolone analogs of (+) K-252a. *Journal of medicinal chemistry* **2007**, *50* (3), 433-441.
13. Tan, J.; Li, R.; Li, D.; Zhang, Q.; Li, S.; Zhou, H.; Yang, J.; Wu, J.; Tian, Y., Thiophene-based terpyridine and its zinc halide complexes: third-order nonlinear optical properties in the near-infrared region. *Dalton Transactions* **2015**, *44* (3), 1473-1482.
14. Morimoto, K.; Tsujioka, H.; Kitagawa, D.; Kobatake, S., Photoreversible Birefringence Change of Diarylethene Single Crystals as Revealed by Change in Molecular Polarizability Anisotropy. *The Journal of Physical Chemistry A* **2020**, *124* (23), 4732-4741.
15. Kim, M.-S.; Maruyama, H.; Kawai, T.; Irie, M., Refractive index changes of amorphous diarylethenes containing 2, 4-diphenylphenyl substituents. *Chemistry of materials* **2003**, *15* (24), 4539-4543.
16. Rivera, J. M.; Reyes, H.; Cortés, A.; Santillan, R.; Lacroix, P. G.; Lepetit, C.; Nakatani, K.; Farfán, N., Second-Harmonic Generation within the P 212121 Space Group, in a Series of Chiral (Salicylaldiminato) tin Schiff Base Complexes. *Chemistry of materials* **2006**, *18* (5), 1174-1183.
17. Niu, H.; Huang, Y.; Bai, X.; Li, X.; Yang, Q., Photoinduced birefringence properties of poly-Schiff bases containing triphenylamine. *Journal of applied polymer science* **2004**, *94* (6), 2274-2279.
18. Spiridon, M. C.; Iliopoulos, K.; Jerca, F. A.; Jerca, V. V.; Vuluga, D. M.; Vasilescu, D. S.; Gindre, D.; Sahraoui, B., Novel pendant azobenzene/polymer systems for second harmonic generation and optical data storage. *Dyes and Pigments* **2015**, *114*, 24-32.
19. Delaire, J. A.; Nakatani, K., Linear and nonlinear optical properties of photochromic molecules and materials. *Chemical Reviews* **2000**, *100* (5), 1817-1846.

20. Ngwendson, J. N.; Atemnkeng, W. N.; Schultze, C. M.; Banerjee, A., A convenient synthesis of symmetric 1, 2-diarylethenes from arylmethyl phosphonium salts. *Organic letters* **2006**, 8 (18), 4085-4088.
21. Garin, J.; Orduna, J.; Uriel, S.; Moore, A. J.; Bryce, M. R., Improved syntheses of carboxytetrathiafulvalene, formyltetrathiafulvalene and (hydroxymethyl) tetrathiafulvalene: versatile building blocks for new functionalised tetrathiafulvalene derivatives. *Synthesis (Stuttgart)* **1994**, (5), 489-493.
22. López, R.; Villagra, D.; Ferraudi, G.; Moya, S.; Guerrero, J., Preparation and photophysical properties of precursors of inorganic macromolecules. Mono and binuclear complexes of Ru (II) and terpyridine derivatized with thiophene and 4'-(5-bromothiophene) groups. *Inorganica chimica acta* **2004**, 357 (12), 3525-3531.
23. Mutai, T.; Cheon, J.-D.; Arita, S.; Araki, K., Phenyl-substituted 2, 2': 6', 2''-terpyridine as a new series of fluorescent compounds—their photophysical properties and fluorescence tuning. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **2001**, (7), 1045-1050.
24. Muratsugu, S.; Nishihara, H., π -Conjugation modification of photochromic and redox-active dimethyldihydropyrene by phenyl-and ethynyl-terpyridines and Ru (bis-terpyridine) complexes. *New Journal of Chemistry* **2014**, 38 (12), 6114-6124.
25. Zych, D.; Slodek, A.; Matussek, M.; Filapek, M.; Szafraniec-Gorol, G.; Maślanka, S.; Krompiec, S.; Kotowicz, S.; Schab-Balcerzak, E.; Smolarek, K., 4'-Phenyl-2, 2': 6', 2''-terpyridine derivatives-synthesis, potential application and the influence of acetylene linker on their properties. *Dyes and Pigments* **2017**, 146, 331-343.
26. Tessore, F.; Roberto, D.; Ugo, R.; Pizzotti, M.; Quici, S.; Cavazzini, M.; Bruni, S.; De Angelis, F., Terpyridine Zn (II), Ru (III), and Ir (III) complexes: the relevant role of the nature of the metal ion and of the ancillary ligands on the second-order nonlinear response of terpyridines carrying electron donor or electron acceptor groups. *Inorganic chemistry* **2005**, 44 (24), 8967-8978.
27. Ma, Y.; Liu, S.; Yang, H.; Zeng, Y.; She, P.; Zhu, N.; Ho, C.-L.; Zhao, Q.; Huang, W.; Wong, W.-Y., Luminescence color tuning by regulating electrostatic interaction in light-emitting devices and two-photon excited information decryption. *Inorganic chemistry* **2017**, 56 (5), 2409-2416.
28. Zhou, P.; Huang, L.; Zhang, Y.; Xue, X.; Zhou, Y.; Ma, Z., Synthesis, characterization and photoluminescence of substituted terpyridine compounds and their molecular docking studies with bovine hemoglobin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2018**, 358, 17-25.
29. Chen, X.; Zhou, Q.; Cheng, Y.; Geng, Y.; Ma, D.; Xie, Z.; Wang, L., Synthesis, structure and luminescence properties of zinc (II) complexes with terpyridine derivatives as ligands. *Journal of luminescence* **2007**, 126 (1), 81-90.
30. Fu, W.-W.; Peng, D.; Li, Y.-Q.; Shen, J.-R.; Li, S.-H., Syntheses, crystal structures and DNA-binding activities of divalent Fe, Cu, Zn and Cd complexes with 4'-(furan-2-yl)-2, 2': 6', 2''-terpyridine. *Zeitschrift für Naturforschung B* **2017**, 72 (10), 687-695.
31. Kong, C.; Peng, M.; Shen, H.; Wang, Y.; Zhang, Q.; Wang, H.; Zhang, J.; Zhou, H.; Yang, J.; Wu, J., A novel DA type terpyridine-based carbazole Zn (II) complex with enhanced two-photon absorption and its bioimaging application. *Dyes and Pigments* **2015**, 120, 328-334.
32. Feng, Z.; Li, D.; Zhang, M.; Shao, T.; Shen, Y.; Tian, X.; Zhang, Q.; Li, S.; Wu, J.; Tian, Y., Enhanced three-photon activity triggered by the AIE behaviour of a novel terpyridine-based Zn (ii) complex bearing a thiophene bridge. *Chemical science* **2019**, 10 (30), 7228-7232.
33. Quici, S.; Marzanni, G.; Cavazzini, M.; Anelli, P. L.; Botta, M.; Gianolio, E.; Accorsi, G.; Armaroli, N.; Barigelletti, F., Highly luminescent Eu³⁺ and Tb³⁺ macrocyclic complexes bearing an appended phenanthroline chromophore. *Inorganic chemistry* **2002**, 41 (10), 2777-2784.
34. Diana, R.; Panunzi, B., The Role of Zinc (II) Ion in Fluorescence Tuning of Tridentate Pincers: A Review. *Molecules* **2020**, 25 (21), 4984.
35. Patra, L.; Das, S.; Gharami, S.; Aich, K.; Mondal, T. K., A new multi-analyte fluorogenic sensor for efficient detection of Al³⁺ and Zn²⁺ ions based on ESIPT and CHEF features. *New Journal of Chemistry* **2018**, 42 (23), 19076-19082.
36. Hancock, R. D., The pyridyl group in ligand design for selective metal ion complexation and sensing. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42 (4), 1500-1524.
37. Panunzi, B.; Diana, R.; Concilio, S.; Sessa, L.; Tuzi, A.; Piotto, S.; Caruso, U., Fluorescence pH-dependent sensing of Zn (II) by a tripodal ligand. A comparative X-ray and DFT study. *Journal of Luminescence* **2019**, 212, 200-206.
38. Zhang, Z.; Wang, C.; Zhang, Z.; Luo, Y.; Sun, S.; Zhang, G., Cd (II) enhanced fluorescence and Zn (II) quenched fluorescence with phenylenevinylene terpyridine: A theoretical investigation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2019**, 209, 40-48.
39. Afaneh, A. T.; Schreckenbach, G., Fluorescence enhancement/quenching based on metal orbital control: computational studies of a 6-thienyllumazine-based mercury sensor. *The Journal of Physical Chemistry A* **2015**, 119 (29), 8106-8116.

40. Lee, H.; Hancock, R. D.; Lee, H.-S., Role of fluorophore–metal interaction in photoinduced electron transfer (PET) sensors: Time-dependent density functional theory (TDDFT) study. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117* (50), 13345-13355.
41. Volpi, G.; Priola, E.; Garino, C.; Daolio, A.; Rabezzana, R.; Benzi, P.; Giordana, A.; Diana, E.; Gobetto, R., Blue fluorescent zinc (II) complexes based on tunable imidazo [1, 5-a] pyridines. *Inorganica Chimica Acta* **2020**, *509*, 119662.
42. Le Bozec, H., Synthesis and second-order nonlinear optical properties of new bipyridyl metal complexes. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, (21), 1623-1624.
43. Bozec, H., Synthesis and molecular hyperpolarisabilities of donor–acceptor bipyridyl metal complexes (M= Re, Zn, Hg). *New Journal of Chemistry* **1998**, *22* (5), 517-522.

Chapitre 5 :

Les métallohélicates pour l'optique non linéaire

Chapitre 5 : Les métallohélicates pour l'optique non linéaire

1. Introduction

La nature est une des plus grandes sources d'inspiration pour la communauté scientifique. On y trouve de nombreuses structures organisées tels que les systèmes enzymatiques ou la double hélice d'ADN (Acide DésoxyriboNucléique) qui est l'exemple le plus connu (Figure 1).

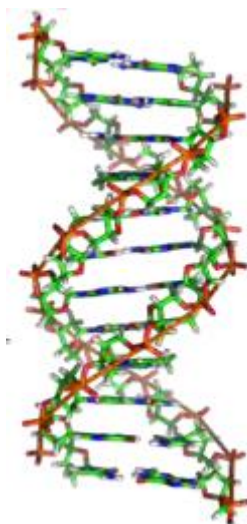


Figure 1 : Représentation structurale de l'ADN.

Cette architecture, à haut degrés d'organisation, existe grâce à divers types d'interactions faibles étant présentes simultanément : π - π , Van der Waals, hydrophobse, liaisons hydrogène, etc...

Le concept de chimie supramoléculaire a été introduit par le professeur Jean-Marie Lehn qui a reçu le prix Nobel de chimie en 1987.¹ La nouveauté de ce concept est qu'il est basé sur l'assemblage d'entités discrètes par des interactions intermoléculaires beaucoup plus faible en énergie que la liaison covalente, permettant, tout comme cette dernière, la formation d'architectures moléculaires de grande taille. Dans la chimie supramoléculaire on retrouve le concept de l'autoassemblage qui présente un intérêt considérable pour la préparation de matériaux supramoléculaires.

L'autoassemblage de molécules est un processus spontané, qui consiste en l'assemblage d'entités discrètes en assemblages ordonnés stables de molécules (polymères supramoléculaires) ou molécules et centres métalliques (MOF, hélicates..) par des interactions faibles et réversibles telles que les interactions de Van der Waals, les liaisons hydrogène, les interactions électrostatiques, le π -Stacking ou encore les liaisons de coordinations (Figure 2)...²⁻⁸

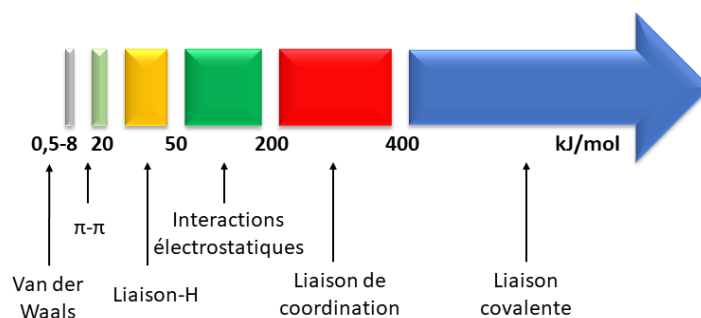


Figure 2 : Types et forces de liaisons.

On distingue l'autoassemblage de la synthèse des composés covalents par deux principes fondamentaux. D'abord, l'autoassemblage de molécules est un processus spontané qui est gouverné par les règles thermodynamiques. Autrement dit, l'assemblage formé le plus stable est celui possédant la plus basse énergie libre de Gibbs. Ensuite, la présence d'interactions de faible énergie permet au système de « s'autoréparer » par une succession de ruptures et de formations de liaisons permettant d'accéder à l'état le plus stable thermodynamiquement.

Ce domaine de la chimie permet de construire différentes architectures supramoléculaires tels que les nœuds, les cages, les réseaux métalliques-organiques (MOF) pour lesquels on trouve de nombreuses applications.⁹⁻¹⁵

La chimie métallo-supramoléculaire est basée sur les liaisons de coordination par l'utilisation de cations de métaux de transition pour lier des molécules organiques (ligands). Les progrès réalisés dans la chimie de coordination ont permis d'accéder à des structures de grande taille comme les complexes polynucléaires ou hétérométalliques.^{16, 17} Ce genre de complexes possède de nombreuses applications telles que la liaison et la reconnaissance de l'ADN ou la liaison anionique.^{18, 19}

Parmi toutes ces constructions supramoléculaires on retrouve les hélicates, structures dont il est question dans ce chapitre. Le terme hélicate a également été introduit par Jean-Marie Lehn et *al.* pour décrire des complexes polymétalliques hélicoïdaux à double brin, autrement dit un métal contenant une hélice.²⁰ Le mot hélicate étant une contraction du mot « hélice » (du Grec signifiant enroulement, convolution, spirale) et du suffixe « ate » caractérisant des complexes hôte-invité entre des récepteurs organiques pré-organisés et des cations métalliques comme les complexes macrocycliques alcalino-terreux (coronates) ou les complexes macropolycycliques avec un ou plusieurs ions métalliques encapsulés (cryptates).^{21, 22}

L'hélicité de ces structures induit une chiralité en fonction du mode de rotation des ligands au sein du complexe, il est alors possible de procéder à la séparation des deux énantiomères dit P et M qui montrent respectivement un pas de vis droit et gauche (Figure 3).

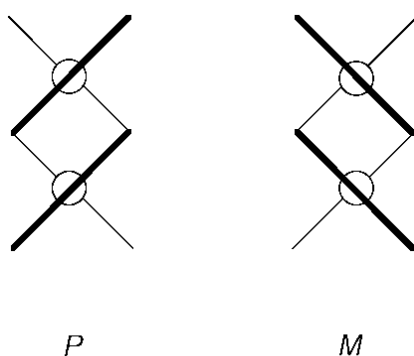


Figure 3 : Représentation schématique des énantiomères P et M d'hélicates double brins.

Le tout premier hélicate double brin présenté par Jean-Marie Lehn est un complexe trimétallique de Cu(I) fait d'oligopyridines, les groupement oxapropylène sont utilisés comme espaceurs à l'intérieur des ligands (Figure 4). Les bipyridines étant d'excellents σ -donneur (présence du doublet non liant sur l'azote) et π -accepteur sont bien connues pour être de très bonnes unités de chélation capables de former des complexes avec la plupart des cations métalliques. De plus, les complexes formés présentent souvent des transferts de charge intramoléculaire (ILCT) et métal-ligand (MLCT) intéressants notamment dans le cadre des études ONL.^{23, 24}

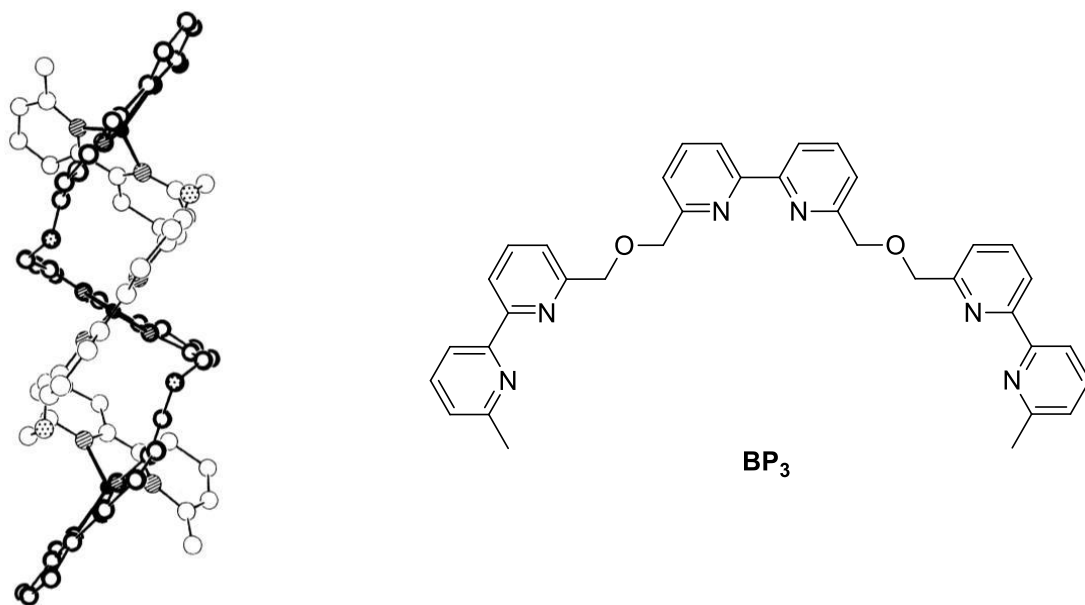


Figure 4 : Structure cristalline de l'hélicate double brin $[Cu_3(BP_3)_2](O_2CCF_3)_3$ (à gauche) et structures du ligand (à droite).

Il y a un grand nombre de configuration possibles d'hélicates ce qui a conduit à l'établissement d'une classification. Si le ligand est symétrique il est dit homotopique, si au contraire il est asymétrique il est dit hétérotopique ce qui induit la possibilité d'avoir deux configurations : tête à tête et tête à queue (Figure 5).²⁵

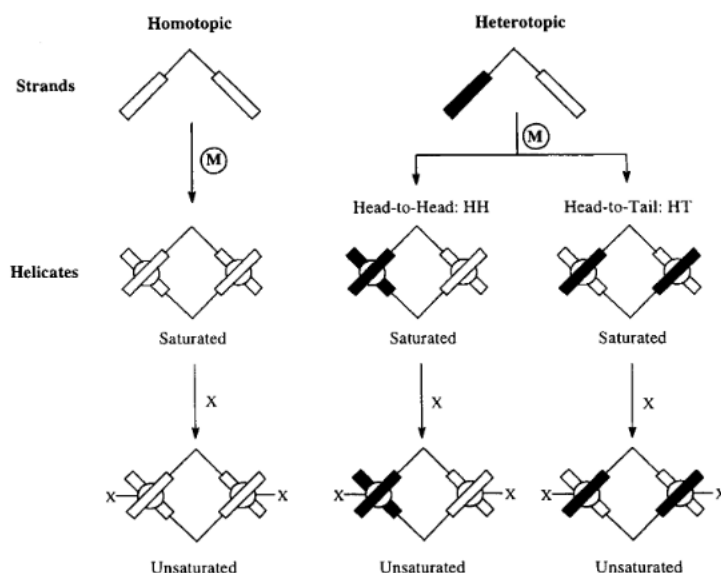


Figure 5 : Représentation de la classification des hélicates.

Jean-Marie Lehn et *al.* ont ainsi pu établir une méthode générale pour former des complexes à double hélices par auto-assemblage. Il est alors possible d'imaginer une large gamme d'hélicates à base d'oligopyridines pouvant être fonctionnalisées et un large choix d'espacesurs mais également de remplacer la bipyridine par la phénantroline, la terpyridine ou bien même en associant une ou plusieurs pyridines à la fonction imine.²⁶⁻²⁸

2. Complexes imino-polypyridine

Les recherches et études sur les dérivés bipyridine ont été poursuivies dans les années 80 avec les travaux de Sauvage, McKillop et *al.* avec des complexes bipyridine et phénantroline, connus pour leurs excellentes propriétés de coordination.²⁹ La première stratégie pour la préparation d'un hélicate double brin dinucléaire de cuivre(I) est attribuée à Lehn, Sauvage, Ziessel et *al.* à partir d'un ligand quaterpyridine possédant une conformation restreinte et pré-organisée (Figure 6).³⁰

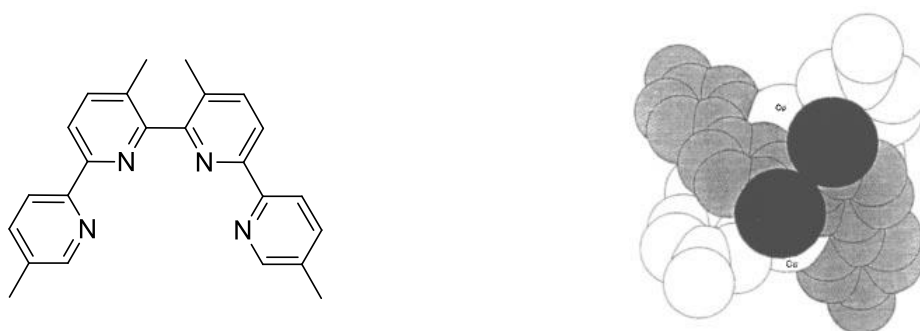


Figure 6 : Structure du ligand (à gauche) et structure cristalline du complexe $[(Cu_2(L)_2)_2]^{2+}$ (à droite).

Ensuite dans les années 90, Ziessel *et al.* ont synthétisé et décrit des complexes d'hélicate dinucléaire de Cu(I) à base d'iminopyridine (Figure 7).³¹

Ce groupe a pu, en utilisant l'iminopyridine et l'iminophénantroline, synthétiser et séparer sur colonne chromatographique les complexes mononucléaire, dinucléaire et hélicates. Les complexes iminopyridines sont devenus un peu plus tard un domaine de recherche assez important en partie pour leur utilité en catalyse.³²

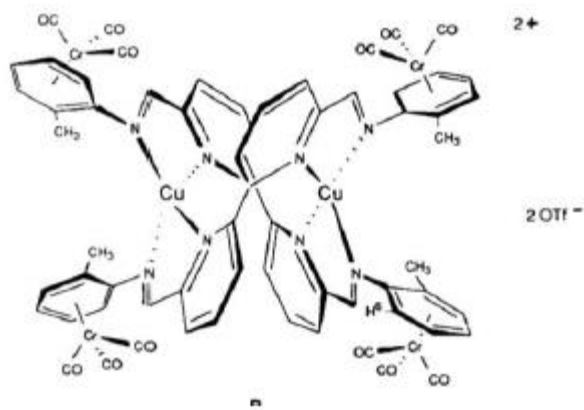


Figure 7 : Hélicate de Cu(I) à base de ligand iminopyridine.

La biocompatibilité de certains métaux de transition tels que le fer(II), le nickel(II) et le zinc(II) est intéressante pour former des hélicates qui peuvent jouer un rôle dans des applications en biologie ou encore en médecine. Sous leurs formes oxydées stables, le Fe(II) et Zn(II) (respectivement d^6 et d^{10}) sont connus pour former des complexes octaédriques préparés la plupart du temps par auto-assemblage.³³ En 1997, Hannon *et al.* ont mis en place une synthèse « one-pot » pour préparer des hélicates triple brin de Fe(II) à base de ligands iminopyridine le tout à partir de produits commerciaux peu onéreux (Figure 8).³⁴

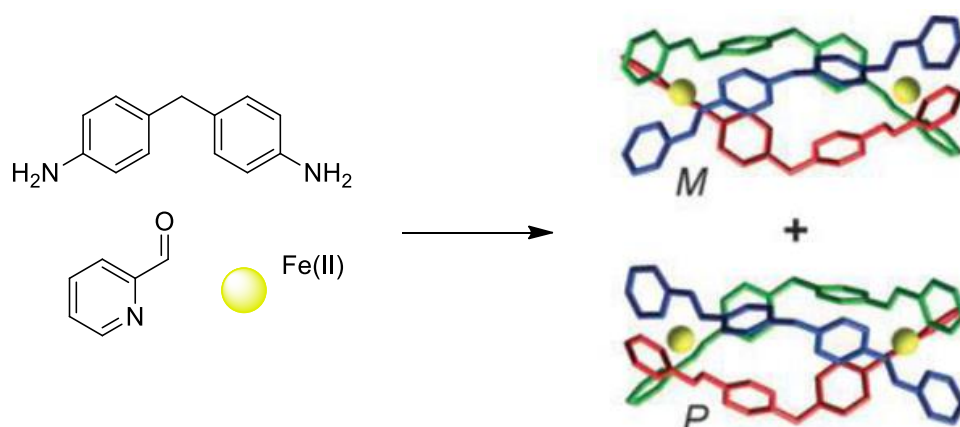


Figure 8 : Structure du ligand bis-iminopyridine avec l'espaceur méthylènediphényl et représentations 3D des énantiomères P et M des hélicates $[Fe_2L_3](PF_6)_4$.

Assez récemment, Hannon et Malina ont montré que cet hélicate dinucléaire de Fe(II) possédait des propriétés très intéressantes dans la reconnaissance énantiosélective de l'ADN.³⁵ L'énantiomère M s'est également montré très efficace pour empêcher la formation d'agrégats d'ADN par condensation mais également inhiber l'activité enzymatique dans certains cas.³⁶

Pour obtenir de nouvelles propriétés, il est possible de fonctionnaliser les hélicates avec différents types d'unités organiques. Par exemple, en utilisant certains ligands bis-bipyridines fonctionnalisés avec des fonctions amides, il est possible de préparer des hélicates de Fe(II) utiles à la reconnaissance et la liaison à des anions (Figure 9).³⁷

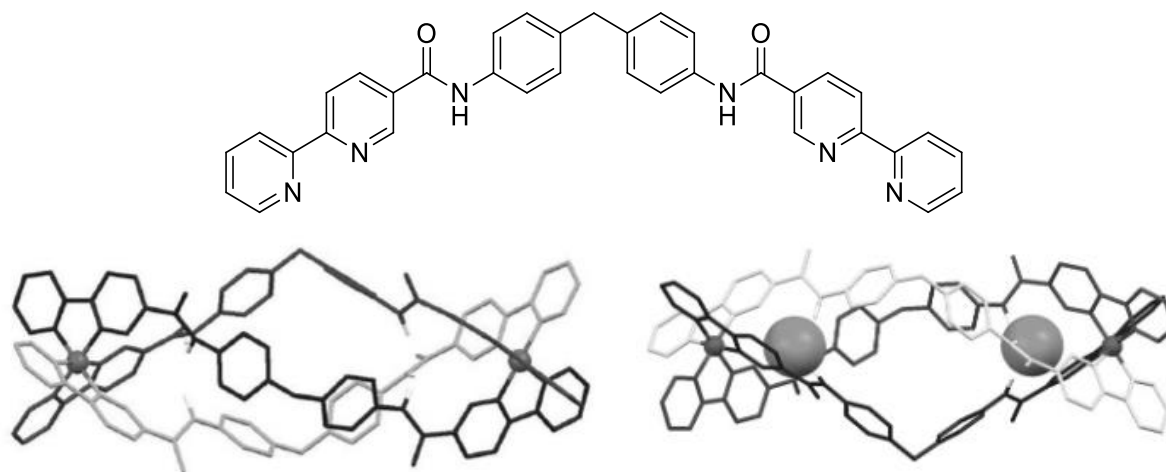


Figure 9 : Structure du ligand (en haut) et modèle moléculaire de l'hélicate de Fe(II) liant deux ions chlorures dans les deux cavités générées par les groupements amide (en bas à gauche), complexe hôte-invité (en bas à droite).

Le ligand est préparé par réaction d'addition-élimination entre le 4-4'-méthylènedianiline et le 5-chlorocarbonyl-2,2'-bipyridine. Dans la structure moléculaire de l'hélicate on distingue deux grandes cavités capables de se lier à des anions. Le complexe hôte-invité (hélicate-anion) a pu être mis en évidence par titrage RMN en suivant l'évolution du déplacement chimique du proton du groupe amide.¹⁹

3. Structures discrètes et supramoléculaires pour l' ONL

Comme dit plus haut, la coordination d'un ligand iminopyridine induit souvent un fort transfert de charge MLCT dans les complexes ainsi formés. Les complexes avec MLCT sont également connus pour être actifs dans le cadre d'étude ONL.³⁸ En effet, sous rayonnement laser, il est possible d'observer des phénomènes ONL d'ordre deux et d'ordre trois. Par le passé, El-Ghayoury, Sahraoui et *al.* ont préparé et étudié un complexe de Zn(II) à base de ligand électroactif bisiminopyridine ONL actif.³⁹ Une amélioration des propriétés ONL après coordination du ligand au centre métallique (Zn²⁺) (Figure 10 et Tableau 1). Cette augmentation a été attribuée à une augmentation du caractère accepteur de la partie coordinante à la suite de la coordination au cation Zn(II) (rôle

d'acide de Lewis) qui se caractérise par un déplacement bathochrome de la bande d'absorption à transfert de charge intramoléculaire.

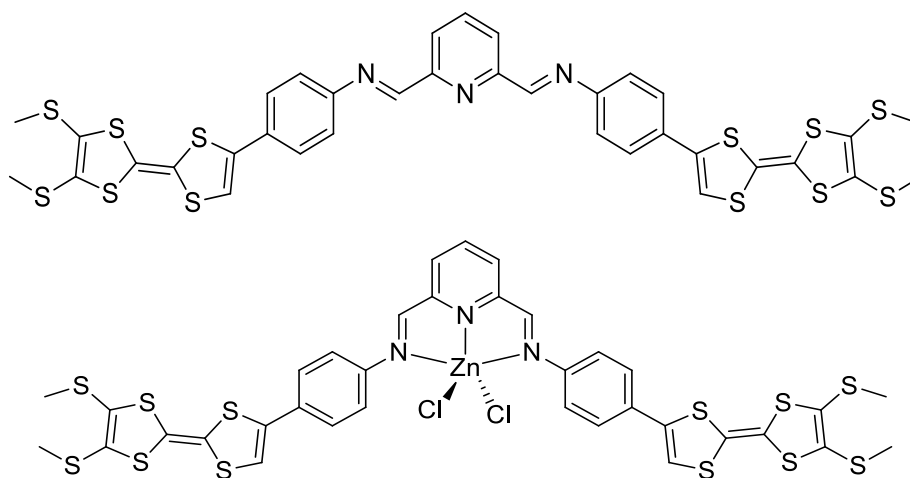


Figure 10 : Structure du ligand (en haut) et structure du complexe iminopyridine de Zn(II) (en bas).

| Composé | Im γ (10^{-32} esu) | γ (10^{-32} esu) |
|----------|-------------------------------|----------------------------|
| Ligand | 1.25 | 1.25 |
| Complexe | 4.50 | 10.24 |

Tableau 1 : Hyperpolarisabilité du deuxième ordre du ligand et du complexe mesurée par la technique du Z-scan ($C = 0.5\text{mM}$)

Les valeurs obtenues à la suite des mesures Z-scan montrent une forte augmentation de l'hyperpolarisabilité du second ordre après coordination du ligand au centre métallique. Ce paramètre ONL est à l'origine de phénomène du troisième ordre comme la THG ou la biréfringence photo-induite.⁴⁰

Les structures supramoléculaires à base de composés organiques ou de complexes de coordination possèdent des propriétés uniques, ce qui fait de ces derniers des candidats prometteurs en optique non linéaire. Des études non linéaires du second ordre réalisées par Arri Priimagi et *al.* sur des polymères supramoléculaires ont déjà été décrit dans la littérature.⁴¹ Dans cette étude il est démontré que le système supramoléculaire formé *via* des interactions halogène entre la matrice polymérique d'étude, P4VP ou PS, et le chromophore **Azo** engendre une amplification de la réponse ONL (Figure 11).

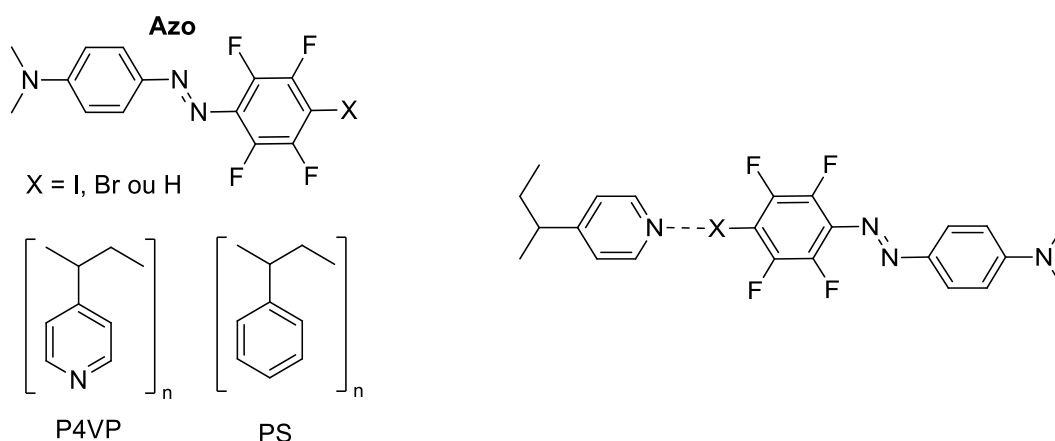


Figure 11 : Structure du chromophore **Azo** et des matrices P4VP et PS (à gauche) et schématisation des interactions halogène entre le chromophore et la matrice (à droite)

Il existe également dans la littérature des études en optique non linéaire par génération de troisième harmonique sur divers complexes métallo supramoléculaire.

Le premier exemple qui peut être cité est l'étude de D. Bonifazi et *al.* dans laquelle ils ont préparé une série de composé [60]fullerène-porphyrine [n]pseudorotaxanes capables d'adopter une conformation pliée grâce à la reconnaissance du motif ammonium par l'éther couronne ce qui permet à l'accepteur [60]fullerène et à la porphyrine donneuse de se rapprocher l'un de l'autre jusqu'à être en contact (Figure 12).⁴² Ils ont alors pu mettre en évidence que le système supramoléculaire donneur-accepteur formé permettait la formation d'un état de transfert de charge polaire ce qui provoquait une augmentation de la réponse ONL du troisième ordre observée par la méthode du Z-Scan. De plus, ces systèmes sont intéressants car par une simple déprotonation du groupement de reconnaissance (ammonium), ils ont été capable de supprimer la réponse non linéaire et cela de manière réversible, ils ont alors obtenu un système non linéaire ON-OFF réversible.

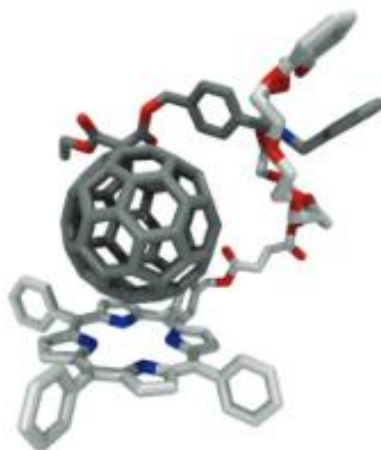


Figure 12 : Exemple de structure [60]fullerène-porphyrine [n]pseudorotaxanes étudiée.

La seconde étude non linéaire d'un système supramoléculaire qui peut être citée a été réalisée par SP Meenakshisundaram et *al.*⁴³ Dans celle-ci des mono-cristaux de picrate d'ammonium ont été préparés et étudiés par Z-scan (Figure 13).



Figure 13 : Structure du picrate d'ammonium (à gauche) et mono-cristaux (à droite).

Ils ont alors pu mettre en évidence que les interactions de cohésion du cristal, autrement dit les interactions hydrogènes inter- et intramoléculaires (C-H...O, N-H...O, C-H...N, H...H ou encore π - π) étaient responsables du transfert de charge qui permettait d'observer de la non linéarité du troisième ordre. Ceci révélant le fort potentiel de ce matériau pour l'élaboration de dispositif d'optique non linéaire.

Les précédents exemples de structures supramoléculaires cités sont fait à partir de composés purement organiques, il existe également dans la littérature des exemples de complexes supramoléculaire qui ont été préparés par Yu-Peng Tian et *al.*⁴⁴ Dans cette étude, ils détaillent la préparation de deux ligands qui ont permis la préparation de huit nouveaux polymères de coordination et complexes supramoléculaires discrets et l'étude des propriétés non linéaires de ses derniers par Z-scan (Figure 14).

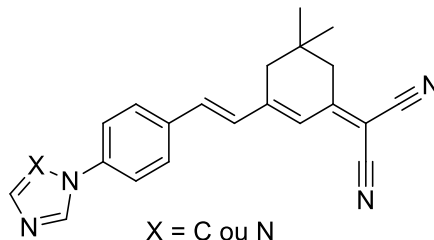


Figure 14 : Structures des ligands étudiés.

Ils constatent lors de leurs études que le ligand libre possède un transfert de charge très faible mettant en cause le faible caractère donneur de l'imidazol ou du triazol (unité de coordination du ligand) et donc une réponse non linéaire faible. Par coordination à un centre métallique d'argent(I) la réponse non linéaire d'ordre trois augmente mettant en avant l'effet positif du cation métallique dans la réponse ONL. Ces auteurs ont également expliqué qu'il est possible qu'une coopérativité intermoléculaire soit également responsable de cette modification de la réponse ONL comme cela a pu être observé par d'autres études.⁴⁵⁻⁴⁷

L'étude d'un complexe de Cu(II) thiocyanate possédant une structure supramoléculaire tridimensionnelle à l'état solide réalisée par Ling-Yun Pan et *al.* montre que ce type de structures, même si en solution dans le DMF aura tendance à se dissocier pour former des espèces oligomériques ou monomériques, possède d'excellentes propriétés non linéaire d'ordre trois (Figure 14).⁴⁸

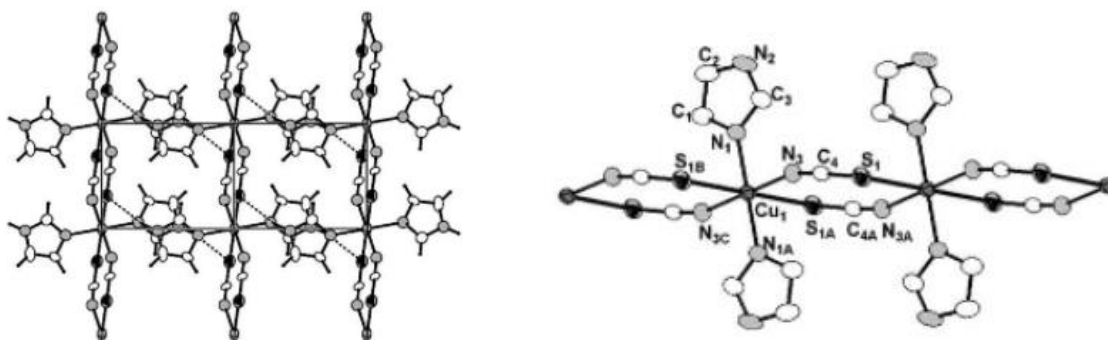


Figure 15 : Structure supramoléculaire tridimensionnelle observée à l'état solide (à gauche) et structure unidimensionnelle en ZigZag en solution dans le DMF (à droite).

Finalement, l'excellente réponse ONL d'ordre trois de ce composé en solution, le plaçant parmi les meilleurs composés de sa catégorie, laisse espérer que le composé à l'état solide possède une meilleure réponse du troisième ordre.

Les informations relatées à travers les exemples précédemment décrits ainsi que les résultats intéressants obtenus avec les complexes mononucléaires électro ou photoactifs décrits dans cette thèse nous ont conduit à préparer et à étudier des hélicates doubles et triples brins à base de ligands iminopyridines ou iminobipyridines non fonctionnalisés (hélicates modèles) ou fonctionnalisés pouvant permettre d'accéder à des matériaux ONL actifs. Les prochains paragraphes de ce chapitre concerneront donc l'élaboration et l'étude de ces métallohélicates. Les études des propriétés ONL de ces métallohélicates ont été réalisées en collaboration avec le groupe du Professeur Sahraoui (laboratoire MOLTECH-Anjou).

4. Synthèse et étude de métallohélicates

4.1. Hélicates triples brins non fonctionnalisés

4.1.1. Synthèse

Dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. Bouchta Sahraoui et la doctorante Karolina Waszkowska, nous avons préparé une série d'hélicates triple brin non fonctionnalisés afin de réaliser une étude des propriétés en solution et à l'état solide. Les différents métallo-hélicates (HelFe [Fe₂L12]₃)(PF₆)₄, HelCo [Co₂L12]₃)(PF₆)₄, HelNi [Ni₂L12]₃)(PF₆)₄ et HelZn [Zn₂L12]₃)(PF₆)₄ ont été obtenus par auto-assemblage à l'aide de Fe(II), Co(II), Ni(II) et Zn(II) (Figure 16).^{11, 16, 49, 50} L'objectif est ici de mesurer l'influence du centre métallique sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires.

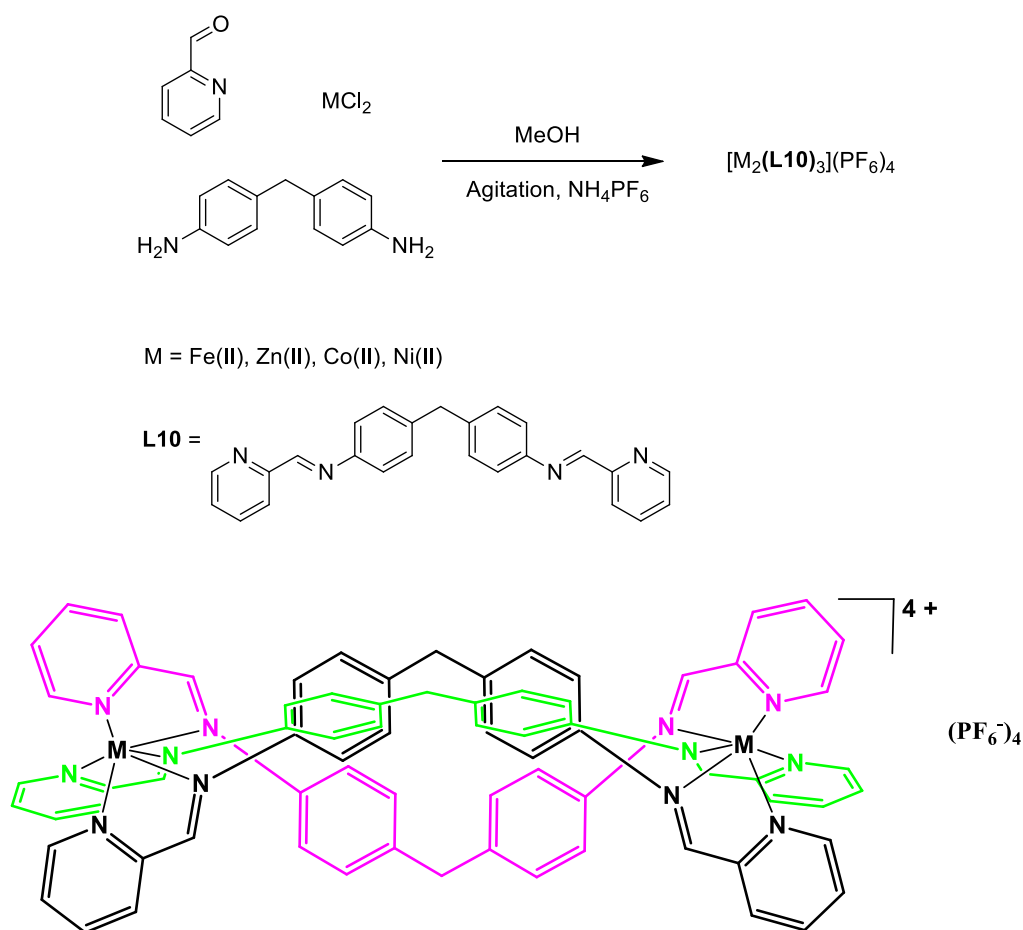


Figure 16 : Schéma de synthèse des complexes $[\text{M}_2\text{L}_3]$ à base de ligand iminopyridine **L10** (en haut) et structure des hélicates triple brins $[\text{M}_2(\text{L10})_3](\text{PF}_6)_4$ (en bas).

Cette réaction d'auto-assemblage permet d'obtenir avec des rendements quasi quantitatifs les métallohélicates $[\text{M}_2\text{L10}]_3(\text{PF}_6)_4$ après 15 minutes d'agitation à température ambiante. Il est possible d'expliquer cette facilité par l'effet template des cations métalliques qui permet de catalyser la réaction de condensation entre l'amine et l'aldéhyde pour former l'imine. De plus, la condensation imine est un équilibre rapide qui permet de corriger les erreurs d'auto-assemblage. L'anion hexafluorophosphate est employé pour réaliser une métathèse anionique qui engendre la précipitation du complexe hélicoïdal dans le MeOH.

Dans le but de comparer les propriétés optiques (non) linéaires des métallohélicates et du ligand libre, le ligand **L10** a été préparé par une réaction de condensation entre la 2-acétylpyridine **16** et la 4,4'-Méthylènedianiline **17** dans de l'EtOH en présence de quelques gouttes d'acide acétique à reflux durant une nuit (Figure 17). Après retour à température ambiante le ligand **L10** précipite sous la forme d'un solide couleur crème récupéré par filtration avec un rendement de 77 %.

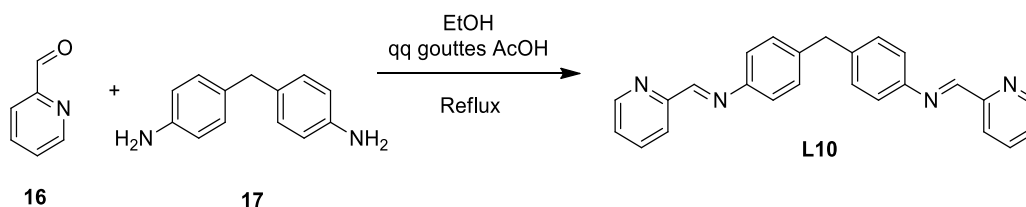


Figure 17 : Synthèse du ligand non fonctionnalisé bis-iminopyridine **L10**.

4.1.2. Titration UV-Visible

La stœchiométrie de ces complexes a été mise en évidence à travers un dosage d'une solution du ligand à une concentration de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par addition de FeCl_2 , qui a été suivi par absorption UV-visible. L'évolution du spectre d'absorption UV-visible est observable (Figure 18) indique une décroissance des bandes d'absorption situées dans l'UV qui sont les bandes d'absorption centrées sur le ligand de type $n\text{-}\pi^*$ et $\pi\text{-}\pi^*$ et l'apparition de bandes dans le visible entre 500 et 600 nm que l'on attribue à des transitions centrées sur le métal ($d\text{-}d$) et un transfert de charge MLCT $d\text{-}\pi^*$. La saturation apparaît entre 0.6 eq et 0,7 eq ce qui correspond bien à un ratio métal-ligand 2 : 3. De plus, il est possible de voir un point isobestique à $\lambda = 375 \text{ nm}$ ce qui indique qu'une seule espèce se forme durant ce dosage.

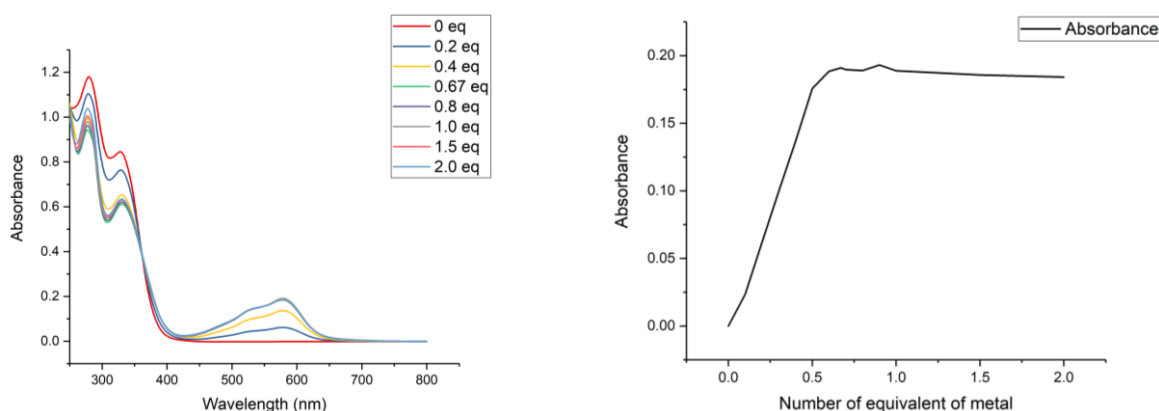


Figure 18 : Titration UV-Visible typique hélicate triple brin (à gauche) et courbe $A = f(\text{eq Fe})$ à $\lambda = 605 \text{ nm}$ (à droite).

4.1.3. Etude des propriétés ONL

Ces complexes ont permis de préparer des films minces par la méthode de spin coating en utilisant le PMMA comme matrice polymérique. Les mesures d'absorption UV-visible des différents hélicates montrent une forte bande d'absorption autour de $\lambda = 355 \text{ nm}$ qui correspond à des transitions à transfert de charge intraligand (ILCT) de type $\pi\text{-}\pi^*$ et $n\text{-}\pi^*$. Seul l'hélicate de Fe(II) présente une absorption dans le visible qui est attribuée à un transfert de charge MLCT communément observé dans ce genre de complexe de Fe(II) (Figure 19).^{34, 51, 52} L'absorption à $\lambda = 1064 \text{ nm}$ (longueur d'onde du laser utilisé pour la SHG et THG) est négligeable. En revanche l'absorption à $\lambda = 355 \text{ nm}$ (longueur d'onde de la THG générée) est importante et donc devra être prise en compte dans les calculs des paramètres ONL. Dans le cas de l'absorption à $\lambda = 532 \text{ nm}$ (longueur d'onde de la SHG

générée) seul $[\text{Fe}_2\text{L10}]_3(\text{PF}_6)_4$ (HelFe) montre une absorption non négligeable qui doit donc être prise en compte dans les différents calculs des paramètres ONL.

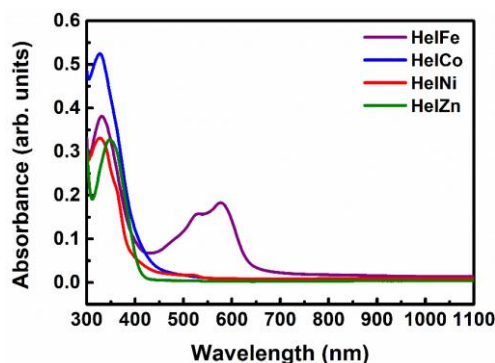


Figure 19 : Spectres d'absorption UV-visible des films minces des différents hélicates étudiés.

Les mesures de SHG ont été réalisées avant et après corona poling et la figure ci-dessous montre un signal typique obtenu dans le cadre de cette étude (Figure 20).⁵³ On peut également voir que la susceptibilité non linéaire d'ordre deux des différents hélicates est plus faible que le matériau de référence ($\chi^{(2)} = 1,0 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$). De plus, il faut noter qu'il n'existe pas de différence significative entre les valeurs de $\chi^{(2)}$ des différents composés ni en fonction de la polarisation P ou S du faisceau. La condition sur la symétrie de la SHG et la structure symétrique de ce genre de composé nous laissait attendre ce genre de résultat.

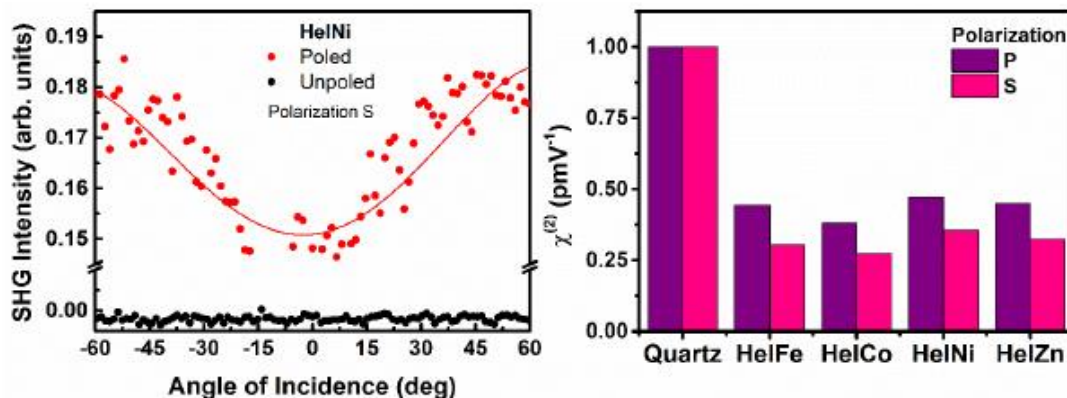


Figure 20 : Signal SHG typique d'un hélicate triple brin à base de Ni(II) avant et après corona poling (à gauche) et valeurs de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux en fonction de la nature de la polarisation P ou S du faisceau (à droite).

Les différents hélicates ont également fait l'objet d'étude de THG, la figure 15 présente un signal typique de THG obtenu pour $[\text{CoFe}_2\text{L10}]_3(\text{PF}_6)_4$ (HelCo). Contrairement à la SHG on peut noter que la susceptibilité non linéaire d'ordre trois est plus élevée pour les quatre hélicates ($\chi^{(3)} = 15.10^{-22} \text{ m}^2\cdot\text{V}^{-2}$ à $17.10^{-22} \text{ m}^2\cdot\text{V}^{-2}$) que pour le matériau de référence ($\chi^{(3)} = 2.10^{-22} \text{ m}^2\cdot\text{V}^{-2}$).

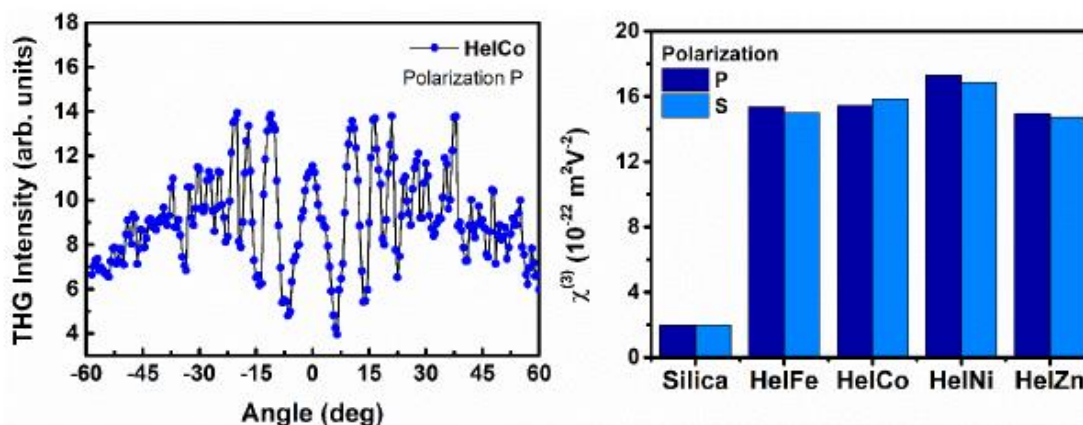


Figure 21 : Signal THG typique d'un hélicate triple brin avant et après corona poling (à gauche) et valeurs de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois en fonction de la nature de la polarisation P ou S du faisceau (à droite).

Les différentes valeurs de susceptibilité non linéaires sont résumées dans le tableau (Tableau 2).

| | $\chi^{(2)}$, pmV ⁻¹ | | $\chi^{(3)}$, 10 ⁻²² m ² V ⁻² | |
|--|----------------------------------|-------|---|-------|
| | P | S | P | S |
| Quartz | 1,00 | 1,00 | - | - |
| Silica | - | - | 2,00 | 2,00 |
| [Fe ₂ L10] ₃ (PF ₆) ₄ (HelFe) | 0,444 | 0,306 | 15,38 | 15,02 |
| [Co ₂ L10] ₃ (PF ₆) ₄ (HelCo) | 0,381 | 0,274 | 15,45 | 15,85 |
| [Ni ₂ L10] ₃ (PF ₆) ₄ (HelNi) | 0,472 | 0,356 | 17,28 | 16,84 |
| [Zn ₂ L10] ₃ (PF ₆) ₄ (HelZn) | 0,449 | 0,325 | 14,98 | 14,74 |

Tableau 2 : Valeurs caractéristiques de susceptibilité non-linéaire du second et troisième ordre des différents hélicates.

Cette étude montre clairement que ces métallo-hélicates modèles (non fonctionnalisés) sont de très bons candidats pour les applications ONL. Ces résultats prometteurs nous ont motivé pour préparer des hélicates fonctionnalisés par des fragments électroactifs ou photoactifs et d'étudier leur potentiel en ONL. Ainsi, la suite de ce chapitre concerne d'une part la préparation de ligands fonctionnalisés par une unité électro-active (TTF) qui pourront permettre d'obtenir des complexes hélicoïdaux à fort transfert de charge et donc de potentiels bon candidats pour l'optique non linéaire. De plus, les propriétés électroniques et/ou optiques de ces architectures pourront être modulées par l'oxydation de l'entité TTF soit par électro oxydation soit par oxydation chimique. Notons de plus, que ces oxydations pourraient permettre l'obtention de matériaux semi-conducteurs et/ou conducteurs. D'autre part, la préparation de ligands fonctionnalisés par une unité photo-active, le benzothiophène, pourront permettre de préparer métallohélicates luminescents. La luminescence apportée par le

benzothiophène et la chiralité apportée par l'hélicité des complexes bi-métallique visés peut permettre après séparation chirale de réaliser des étude CPL (circularly polarized luminescence) et qui pourraient trouver une potentielle application en médecine comme a pu le montrer Michael J. Hannon et *al.* avec des hélicates triple brins de Ru(II) luminescents qui sont capables de se lier à l'ADN de manière non covalente et qui montrent une activité anti-cancéreuse.^{54, 55}

4.2. Hélicates triple brins fonctionnalisés

4.2.1. Synthèse du précurseur TTF

Afin d'anticiper des éventuels problèmes de solubilité du ligand (brin), il a été décidé de travailler avec un TTF possédant des fragments S-alkyle (-SMe) sur une de ses moitiés. Il a donc été nécessaire de réaliser plusieurs étapes de synthèse en vue d'obtenir le ligand ciblé **L11**. La stratégie de synthèse est résumée par le schéma rétro-synthétique ci-dessous (Figure 22).

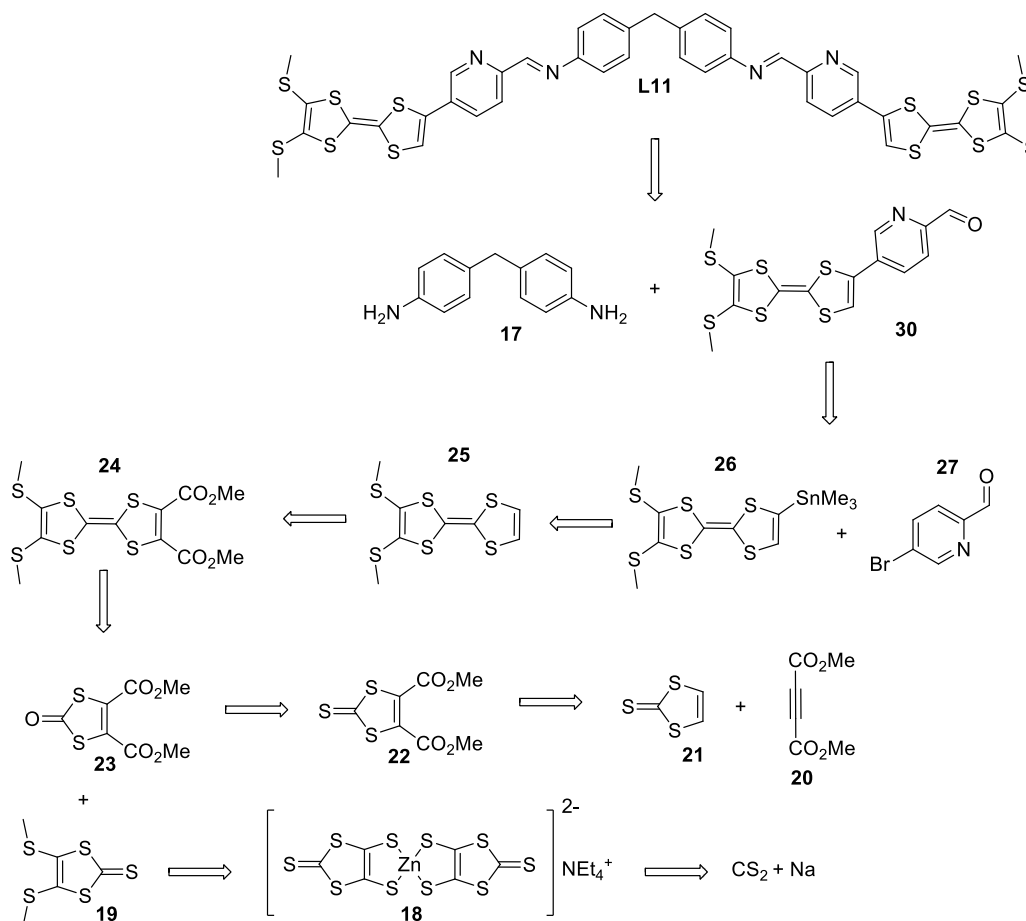
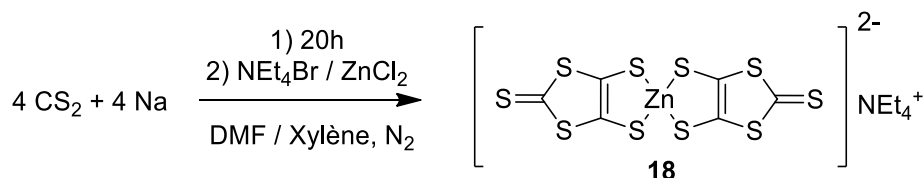


Figure 22 : Schéma rétrosynthétique pour l'obtention du ligand **L11**.

La séquence réactionnelle débute par la synthèse d'un complexe dithiolène de zinc tétraalkyl ammonium nommé (bis(2-thioxo-1,3-dithiole-1,3-dithio)zincate(II) de tétraéthylammonium) **18**.^{56, 57} Ce complexe est obtenu par réaction d'oxydo réduction entre du sodium à l'état métallique et le disulfure de carbone suivi d'ajout de bromure de tétraéthylammonium afin de faire précipiter le complexe dithiolate **18** sous forme de sel de Zn(II) de couleur rouge vif avec un rendement de 80 % (Figure 23).


 Figure 23 : Préparation du zincate **18** de départ.

La seconde étape consiste à réaliser une réaction d'alkylation du zincate en le faisant réagir avec du iodo-méthane dans de l'acétone afin d'obtenir la thione **19** cible correspondant à une moitié du TTF visé avec un rendement de 75 % sous la forme d'une poudre cristalline jaune (Figure 24).

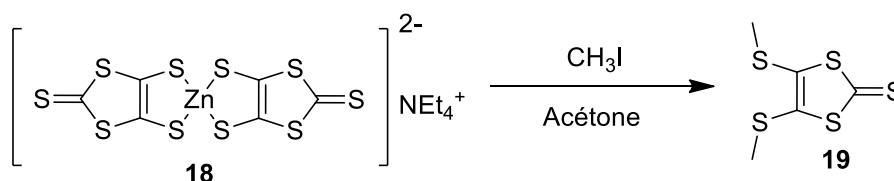


Figure 24 : Préparation des thiones pour la synthèse de TTF.

La seconde moitié de TTF **22** est préparée par réaction entre la 1,3-dithiolane-2-thione **21** et diméthyl but-2-ynedioate **20** dans des proportions stœchiométriques dans du toluène à reflux (Figure 25). La thione **22** cible (diméthyl 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dicarboxylate) est obtenue sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 70 %.

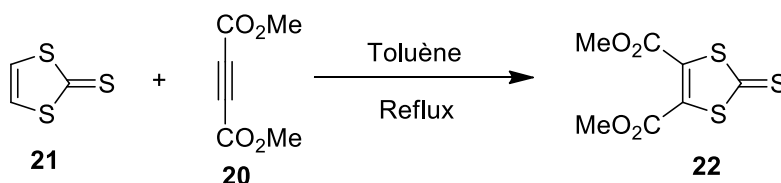


Figure 25 : Synthèse de la seconde moitié pour la préparation du TTF.

La thione **22** ci-dessus est ensuite convertie en cétone par réaction de transchalcogénéation à l'aide d'acétate de mercure dans un mélange 3 : 1 chloroforme et d'acide acétique (Figure 26). Le produit visé **23** est obtenu sous la forme de cristaux blancs avec un rendement de 90 %. Cette étape permettra de former majoritairement le TTF dissymétrique lors de l'étape de couplage qui suit.

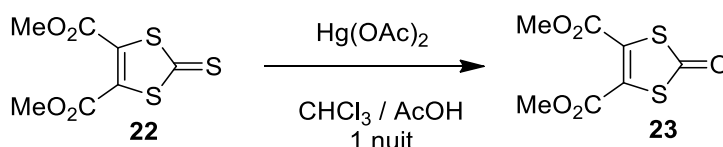


Figure 26 : Réaction de transchalcogénéation.

L'étape suivante est une réaction croisée des composés thione **19** et cétone **22** dans la triéthylphosphite fraîchement distillée. La réaction a lieu sous chauffage à 110 °C durant 3 h (suivi CCM) sous atmosphère contrôlée (Figure 27). A l'issue de cette réaction trois produits **31**, **32**, et **33** sont isolés par chromatographie sur colonne de silice, deux sont les produits issus de l'homo-couplage (**31** et **33**) et le troisième produit (**32**) issu de l'hétéro-couplage qui est celui recherché est isolé sous la forme d'un solide marron avec un rendement de 50 %.

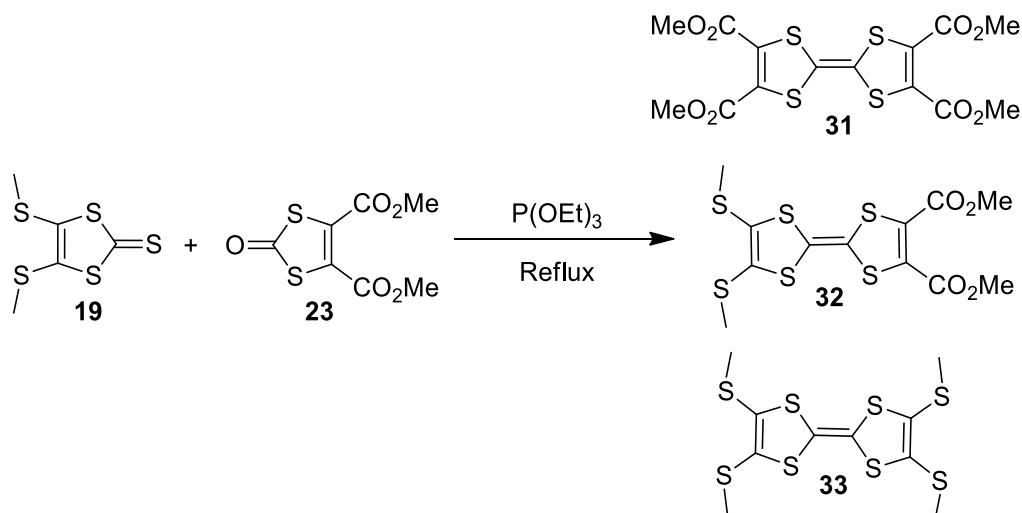


Figure 27 : Synthèse du TTF « protégé ».

La décarboxyméthylation du TTF dissymétrique **32** précédemment obtenu par action d'un excès de bromure de lithium dans le DMF permet d'obtenir le composé **25** cible sous forme d'un solide marron avec un rendement de 80 % (Figure 28). Cette étape est incontournable en vue de la fonctionnalisation souhaitée du TTF.

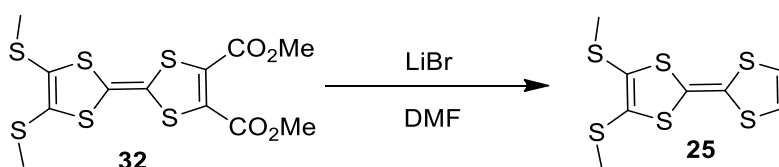
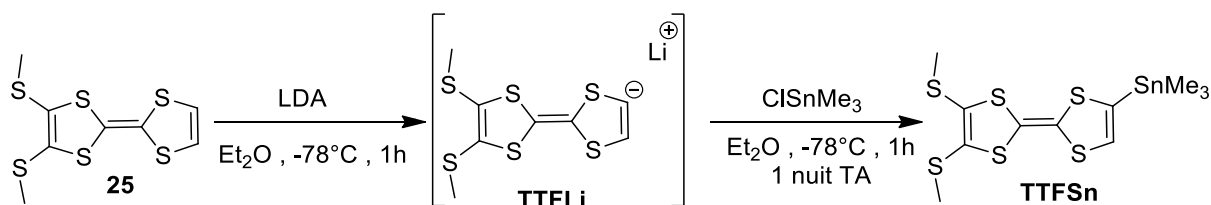


Figure 28 : Réaction de décarboxyméthylation.

Avant de réaliser l'étape de couplage palladocatalysée de Stille, il est nécessaire de réaliser une stannylation du TTF dissymétrique pour obtenir le composé **TTFSn** (Figure 29). Il faut donc dans un premier temps préparer le composé lithié **TTFLi** à basse température par une réaction de déprotonation sous action d'une base. Ce sel de lithium est ensuite piégé par le chlorure de tri-méthyl étain ($ClSnMe_3$). Le produit **TTFSn** visé est obtenu sous la forme d'une huile orange avec un taux de conversion de 75%.


 Figure 29 : Synthèse du TTF stanny **TTFsn**.

Le TTF stanny **TTFsn** est finalement employé dans un couplage croisé de Stille avec la 5-bromo-2-pyridinecarboxaldéhyde **27** dans du toluène à reflux en présence de tétrakis-triphénylphosphine de palladium (0) utilisé comme catalyseur (Figure 30). Après purification sur colonne de silice le produit **30** est isolé avec un rendement de 65 % sous la forme d'un solide rouge-marron.

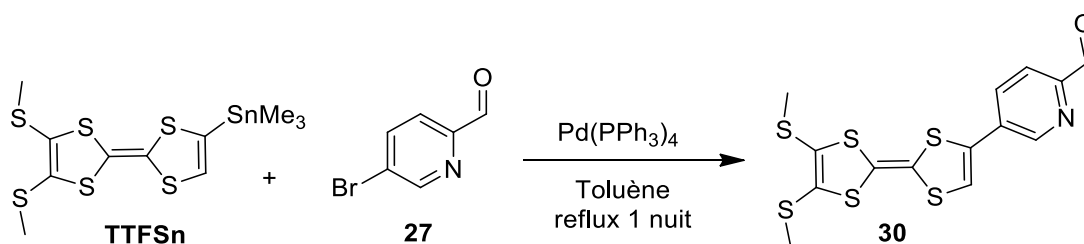


Figure 30 : Synthèse du précurseur TTF aldéhyde.

4.2.2. Synthèse du précurseur benzothiophène

La synthèse du précurseur débute par la préparation du benzothiophène stanny **BTSn** par action de LDA à basse température dans du THF sec sur le benzothiophène **BT** (Figure 31). Le sel lithié **BTLi** obtenu est mis à réagir à basse température avec du chlorure de triméthylétain après retour à température ambiante est placé sous agitation durant une nuit. Le composé **BTSn** visé est obtenu sous la forme d'une huile jaune avec une conversion de 95 %.

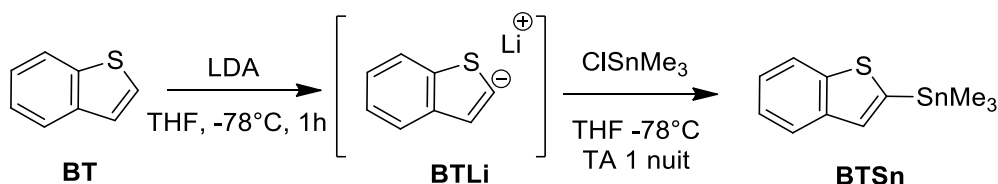


Figure 31 : Synthèse du stannyl benzothiophène.

Ensuite ce dérivé stanny **BTSn** est utilisé dans une réaction de couplage de Stille en présence de la 5-bromo-2-pyridinecarboxaldéhyde **17** et de catalyseur Pd(PPh₃)₄ dans du toluène sec à reflux (Figure 32). Le composé **31** cible est obtenu après purification sur colonne de silice sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 86 %.

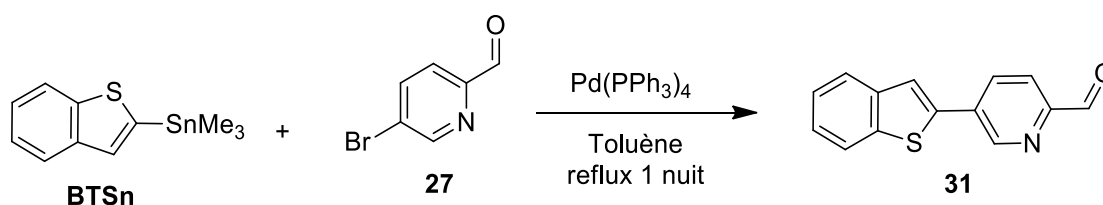
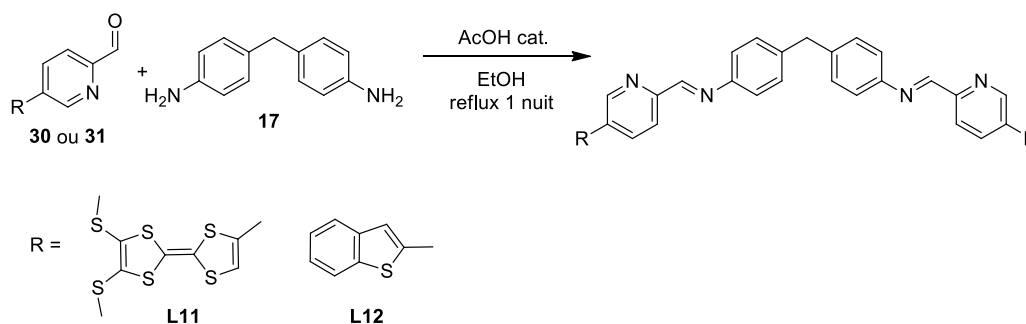


Figure 32 : Synthèse de précurseur à base de benzothiophène.

4.2.3. Synthèse des ligands **L11** et **L12**

La dernière étape mise en jeu dans la synthèse des ligands **L11** et **L12** est une réaction de condensation entre un dérivé carbonylé (dans notre cas un aldéhyde) et une amine (primaire en ce qui nous concerne) afin d'obtenir une imine et plus précisément une cétimine secondaire. Notre objectif étant d'obtenir des ligands bis-bidentate de type iminopyridine. Les ligands **L11** et **L12** sont obtenus dans des conditions de réactions identiques (Figure 33). Le précurseur aldéhyde **30** ou **31** (2 équivalents) ainsi que la 4,4'-Diaminodiphénylméthane **17** (1 équivalent) sont dissout dans de l'éthanol en présence d'une quantité catalytique d'acide acétique glacial. L'acide va ici activer le groupement carbonyle en le rendant plus électro-positif, ce carbonyle va alors subir une attaque nucléophile de la part d'un groupement amine. Cette réaction se termine par la libération d'une molécule d'eau. Après retour à température ambiante, le ligand désiré précipite sous la forme d'une poudre violette pour le ligand **L11** avec un rendement de 98 % et sous la forme d'une poudre blanche pour le ligand **L12** avec un rendement de 95 %.

Figure 33 : Synthèse des ligands **L11** et **L12**.

4.2.4. Titrations UV-Visible

Afin de confirmer la stœchiométrie de nos métallohélicates en solution, la complexation du ligand **L11** a été suivi par absorption UV-Visible lors d'un titrage par ajout progressif de $\text{Fe}(\text{II})$ ou de $\text{Zn}(\text{II})$ dans un mélange DCM/ACN. La figure 34 montre l'évolution du spectre d'absorption UV-Visible du ligand **L11** en fonction du nombre d'équivalent de $\text{Fe}(\text{II})$ ajoutés sous forme de $(\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2)$. L'ajout progressif d'ions $\text{Fe}(\text{II})$ engendre la diminution des bandes centrées sur le ligand présentes dans l'UV et l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à $\lambda = 599$ nm. De plus, la présence de points isobestiques à $\lambda = 420$ et $\lambda = 520$ nm et une saturation observée à partir de 0,7 équivalent de $\text{Fe}(\text{II})$ montre bien qu'un unique complexe de stœchiométrie ligand : métal, 3 : 2 se forme.

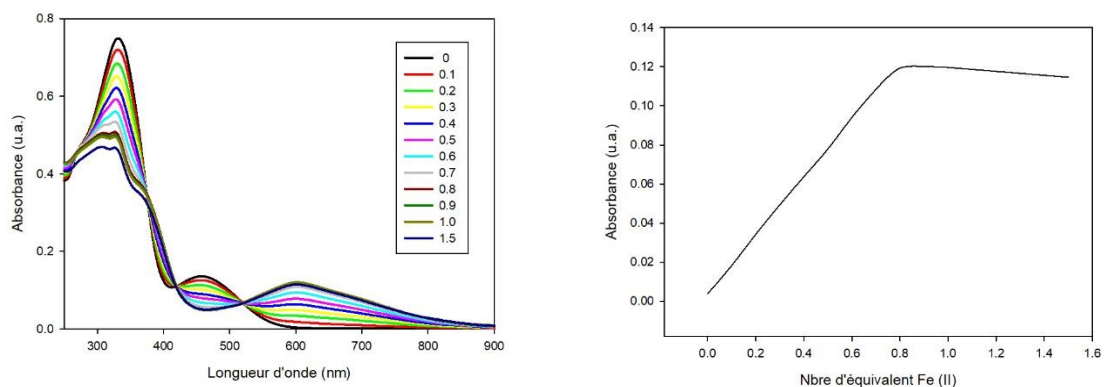


Figure 34 : Titration de **L11** par Fe(II) (à gauche), Courbe A = f (nbre eq Fe(II)) (à droite).

La même procédure a été employée afin de procéder au titrage de **L11** par Zn(II) sous la forme de $Zn(ClO_4)_2$. La figure 35 présente la variation du spectre d'absorption UV-Visible du ligand **L11** en fonction du nombre d'équivalents de Zn(II) ajouté. L'addition de sel métallique de Zn(II) provoque, comme dans le cas de la titration par le Fe(II), la diminution des bandes d'absorptions situées dans l'UV et l'apparition d'une nouvelle bande à $\lambda = 575$ nm. Le spectre montre deux points isobestiques à $\lambda = 420$ et $\lambda = 520$ nm ce qui atteste de la formation d'un seul complexe. La stœchiométrie ligand : métal de 3 : 2 est confirmée par la présence d'une saturation à partir de 0,7 équivalent de Zn(II).

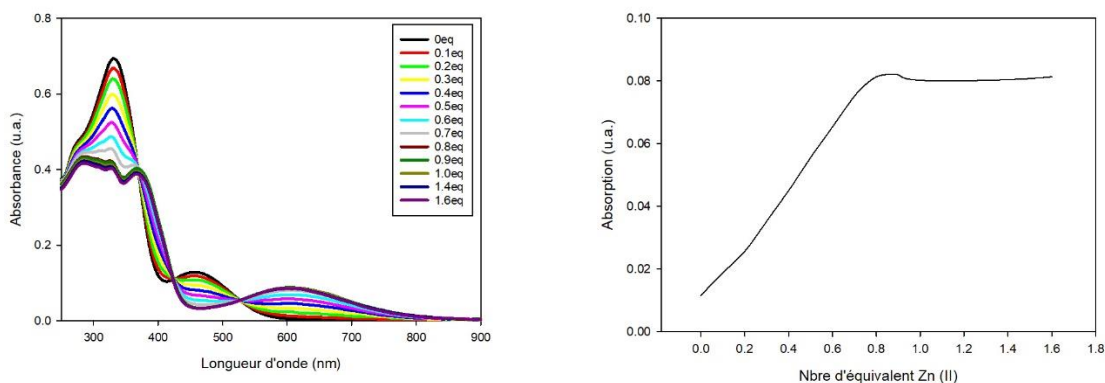


Figure 35 : Titration de **L10** par Zn (II) (à gauche), Courbe A = f (nbre eq Zn (II)) (à droite)

En conclusion, Les deux ligands iminopyridines fonctionnalisés **L11** et **L12** initialement visés ont été obtenus avec de très bons rendements. L'étude de la complexation suivie par absorption UV-Visible permet de confirmer que les complexes hélicates triple brin visés peuvent être obtenus avec les mêmes stœchiométries que les hélicates modèles.

4.2.5. Synthèse des métallohélicates

Les ligands **L11** et **L12** ont été utilisés dans des réactions de complexation avec des sels métalliques différents tels que des perchlorates ou des chlorures métalliques afin d'obtenir les métallohélicates triples brins visés. L'hélicate **C47** de Fe(II) à base de **L11** est obtenu par réaction à température ambiante du ligand dissout dans du DCM avec du Fe(ClO₄)₂ dissout dans l'ACN en respectant le ratio 3 : 2 ligand : métal (Figure 36). La solution prend une couleur bleue très intense caractéristique des complexes octaédriques tris-iminopyridine de Fe(II). L'hélicate **C47** est ensuite obtenu sous forme de cristaux foncés après évaporation lente du milieu réactionnel avec un rendement de 50 %. L'hélicate de Zn(II) **C48** à base de **L11** est obtenu dans les mêmes conditions que l'hélicate **C47** en utilisant du Zn(ClO₄)₂ comme source métallique. Le produit se présente sous forme de cristaux également de couleur sombre et est obtenu avec un rendement de 53 %.

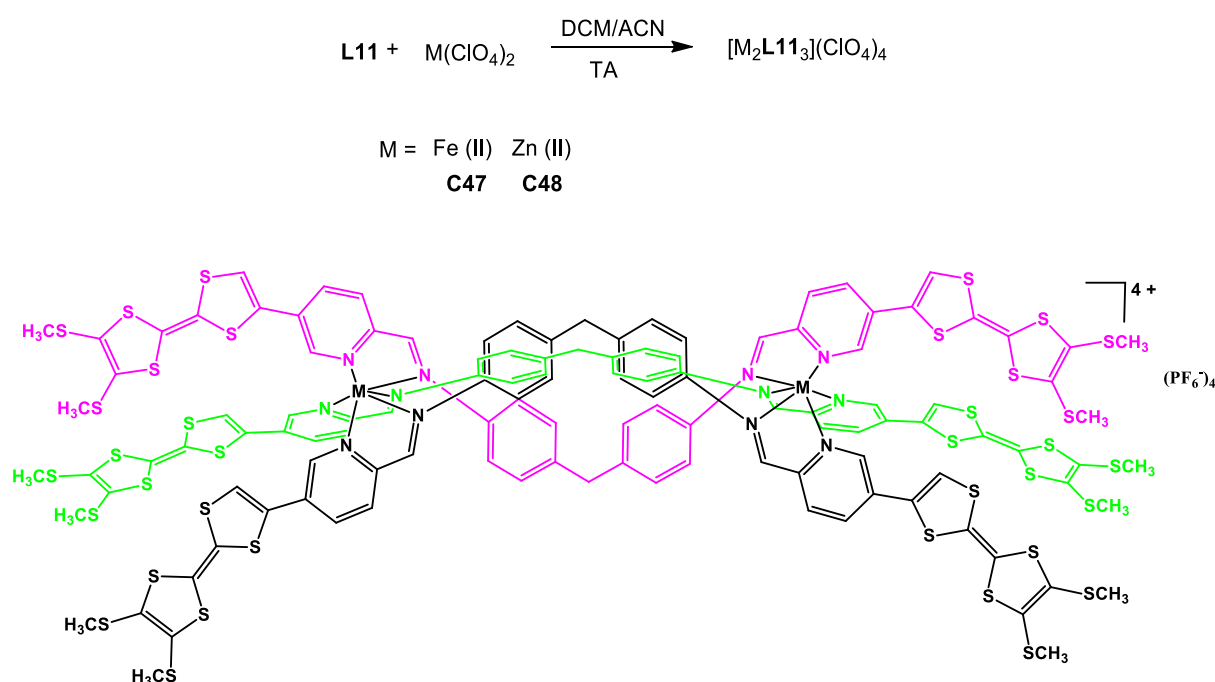


Figure 36 : Synthèse des complexes **C47** et **C48** à base de **L11** (en haut) et structure générales des métallohélicates **M = Fe(II) C47** et **M = Zn(II) C48**.

Notons que les cristaux de l'hélicate **C48** étaient de qualité suffisante en vue d'analyses par diffraction des rayons X. Bien que les complexes cristallisent relativement facilement dans le mélange DCM/ACN, ils ont tendance à perdre très rapidement leur cristallinité une fois sorti du mélange de solvant. En effet, la présence de cavités dans ces complexes laisse penser que la formule complète de l'espèce cristallisée est celle d'un solvate avec du DCM, qui lors de la désolvatation brise la structure cristalline. De plus, ce genre de composé a une forte tendance à montrer une faible diffraction.²⁵

Néanmoins, l'analyse par diffraction des rayons X a révélé que l'hélicate **C48** cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace *C2/c* avec la moitié de la molécule en tant que fragment indépendant où la partie méthylène-diphénylamine joue le rôle de centre d'inversion (Figure 37).

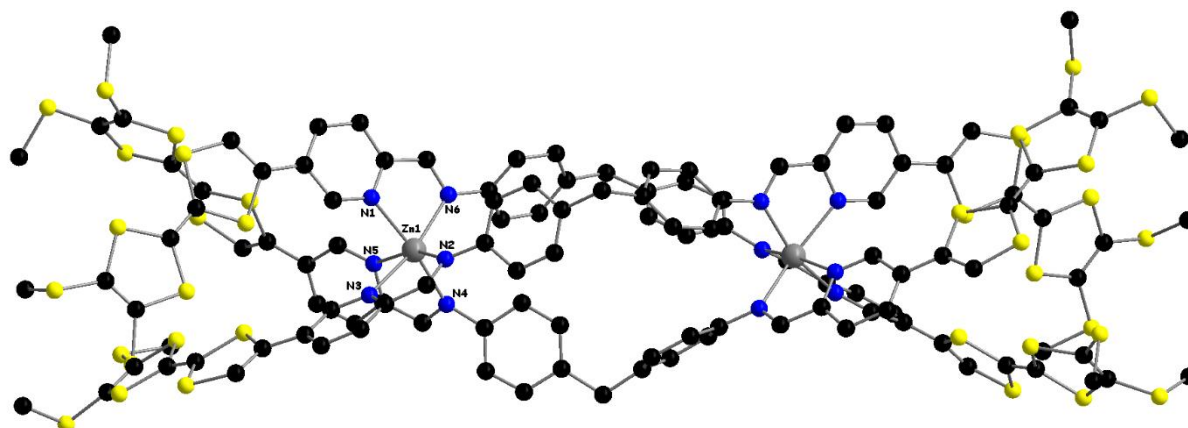


Figure 37 : Structure cristalline du métallohélicate dinucléaire de Zn(II) **C48**.

L'environnement de coordination du cation métallique de Zn(II) est formé par les atomes d'azote des fragments iminopyridine des ligands entraînant la formation d'un environnement octaédrique déformé. Les distances axiales Zn-N sont de 2,1726(81), 2,2626(77) Å tandis que les distances équatoriales sont de l'ordre de 2,1624(92)-2,1859(84) Å. Les angles *cis* et *trans* s'étendent de 77-103° et 159-166° respectivement. La maille contient le long de l'axe a de grandes cavités accessibles aux solvants ($V = 4454 \text{ \AA}^3$) (Figure 38). Le volume de la maille étant de 16190 \AA^3 , cette dernière est donc composée à 28 % de vide.

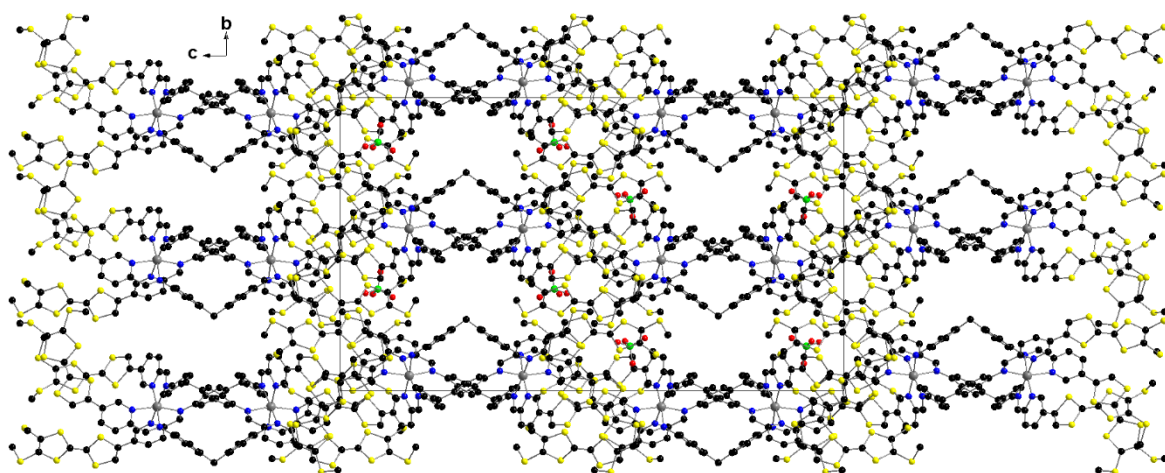


Figure 38 : Maille du complexe **C48** le long de l'axe a.

Des interactions phényle-H ont été trouvés entre les cycles aromatiques des groupements méthylène diphénylamine (Figure 39), les protons des phényles du pont se trouvant dans le cône de blindage d'autres noyaux aromatiques montrent des signaux RMN déplacés vers des plus hauts champs (*vide infra*).

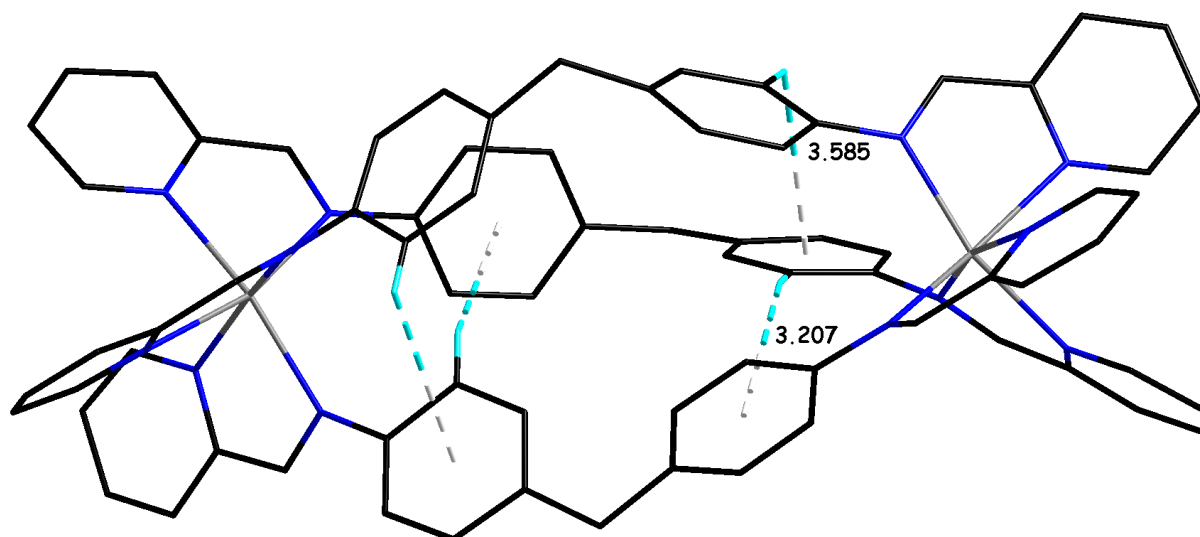
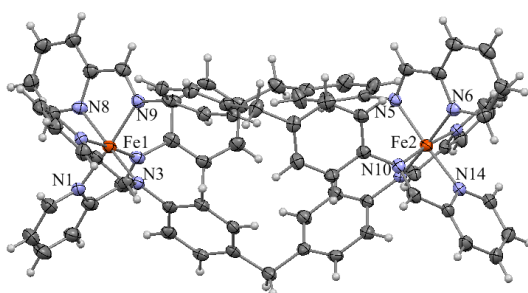


Figure 39 : Interactions au sein du complexe **C48**, les fragments TTF sont retirés pour plus de clarté.

Les distances Métal-Métal dans l'hélicate Zn(II) **C48** sont comparables aux distances métal-métal observée dans d'autres composés de Fe(II) relativement similaires ce qui indique qu'ils possèdent des structures très proches (Figure 40).⁵⁰



| Hélice | Distance Métal-Métal (Å) |
|------------|--------------------------|
| Y | 11,246(2) Å |
| C48 | 11,881(7) Å |

Figure 40 : Structures hélicoïdales de Fe(II) **Y** (en haut) similaires à la structure de **C48**.

Le ligand **L12** étant très peu soluble, il a été décidé de préparer des métallohélicates avec des ions hexafluorophosphatés comme contre ions car ce genre de complexes présente généralement une meilleure solubilité que leurs analogues avec des contre ions perchlorates.

Ainsi l'hélicate **C49** a été obtenu par réaction du ligand **L12** dissout dans du DCM auquel est ajouté une solution méthanolique de FeCl₂ en respectant le ratio ligand : métal 3 : 2 (Figure 41). Après quelques minutes, sous agitation à température ambiante, une solution méthanolique saturée de NH₄PF₆ est ajoutée jusqu'à précipitation. Le solide résultant est filtré sous vide puis lavé au méthanol et à l'éther diéthylique. L'hélicate attendu **C49** est obtenu sous la forme d'une poudre verte avec un rendement de 80 %.

L'hélicate **C50** est obtenu selon le même procédé, à une solution de **L12** dans du DCM est ajouté une solution méthanolique de ZnCl₂ en respectant le ratio ligand : métal 3 : 2. Après quelques minutes sous agitation, à température ambiante, une solution saturée d'ions PF₆⁻ est ajoutée jusqu'à précipitations du complexe. Après

filtration et lavage au méthanol et à l'éther diéthylique, l'hélicate **C50** est obtenu avec un rendement de 75 % sous la forme d'une poudre jaune pâle.

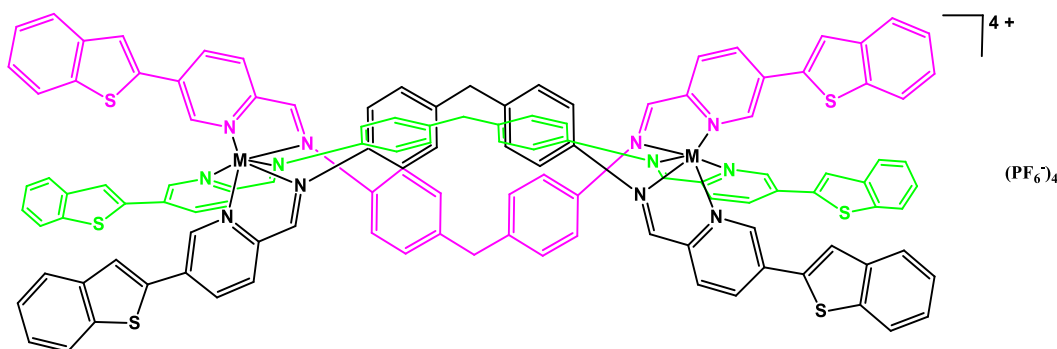
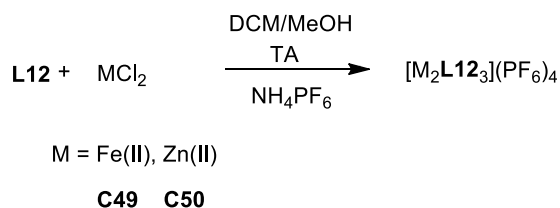


Figure 41 : Synthèse des métallohélicates à base de **L12** (en haut) et structure générale des métallohélicates M = Fe(II) **C49** et M = Zn(II) **C50**.

4.2.6. Absorption UV-Visible

L'absorption UV-Visible du ligand **L11** a été mesurée à une concentration de 1.10^{-5} mol/L dans un mélange ACN/DCM 1/1 et les absorptions UV-Visible des hélicates **C47** et **C48** à des concentrations de $3,8.10^{-6}$ mol/L dans de l'ACN (Figure 42). Le ligand **L11** présente deux bandes d'absorption, une première bande intense dans l'UV à $\lambda = 327$ nm correspondant à un mélange de transition de type n-n* et n-n* centrées sur le ligand. Une bande d'absorption plus large et de moindre intensité à $\lambda = 458$ nm qui correspond à une transition à transfert de charge intramolécule du fragment TTF vers la partie imino-pyridine que l'on retrouve dans les ligands N-donneur à base de TTF.⁵⁸⁻⁶⁰ Les hélicates **C47** et **C48** présentent, quant à eux, un spectre d'absorption légèrement différent de celui de **L11** libre. Ainsi, l'hélicate **C47** présente deux bandes d'absorption de forte intensité dans l'UV à $\lambda = 303$ et $\lambda = 327$ nm. Alors que l'hélicate **C48** montre lui des bandes à $\lambda = 284$, $\lambda = 307$, 328 et $\lambda = 358$ nm. Ces bandes d'absorption sont attribuables à des transitions centrées sur le ligand de type n-n* et n-n*. Cette structuration du spectre dans la région UV est liée à une isomérisation trans-cis des groupes imino-pyridines et à une rigidification du système suite à la coordination au centre métallique. De plus, les hélicates **C47** et **C48** montrent une bande d'absorption de faible intensité respectivement à $\lambda = 599$ et $\lambda = 575$ nm. Dans le cas de l'hélicate **C48** de Zn(II) (métal d^{10}), cette bande correspond purement à une transition à transfert de charge intramolécule qui a subi un déplacement bathochrome à la suite de la coordination. En revanche dans le cas du complexe de Fe(II) (métal d^6) cette bande correspond à un mélange de diverses transitions tels qu'un transfert de charge ICT, transition d-d mais également transition à transfert de charge MLCT d-n*.^{50, 52} Finalement, la coordination au centre métallique qui accentue le caractère accepteur de l'unité de coordination

par un effet d'attraction de la densité électronique à cause de son caractère acide de Lewis engendre un déplacement bathochrome de la bande à transfert de charge ICT. Ce phénomène a été également observé dans le cas des ligands terpyridiniques à base de TTF présentées dans le chapitre deux de cette thèse.

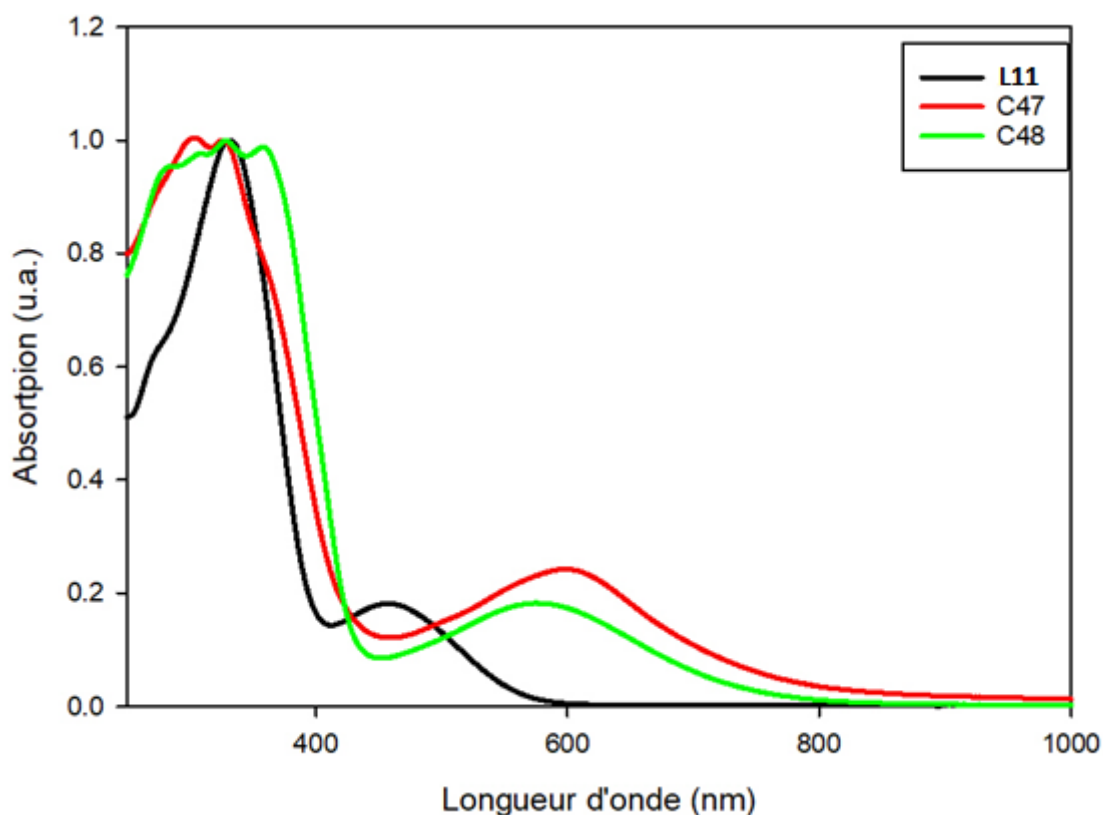


Figure 42 : Spectres d'absorption UV-Visible de **L11** et des hélicates **C47** et **C48**.

Le tableau 3 résume les données spectroscopiques de **L11** et des complexes associés **C47** et **C48**.

| Composé | λ (nm) | ϵ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$) |
|------------|----------------|---------------------------------------|
| L11 | 327 | 64670 |
| | 458 | 11830 |
| C47 | 303 | 109100 |
| | 327 | 108600 |
| | 599 | 26180 |
| C48 | 284 | 121500 |
| | 307 | 124300 |
| | 328 | 127300 |
| | 358 | 125800 |
| | 575 | 23220 |

Tableau 3 : Données spectroscopiques caractéristiques de **L11** et des hélicates **C47** et **C48**.

Les spectres d'absorption UV-Visible du ligand **L12** ont été mesurés à une concentration de $1,25 \cdot 10^{-5}$ mol/L et les hélicates **C49** et **C50** ont été mesurés à des concentrations de $3,8 \cdot 10^{-6}$ mol/L dans l'ACN (Figure 43). Le ligand **L12** montre deux bandes d'absorption dans l'UV à $\lambda = 273$ et $\lambda = 358$ nm qui correspondent à des transitions de type transition $n-n^*$ et $n-n^*$. L'hélicate **C49** possède des bandes d'absorption situées à $\lambda = 257$, $\lambda = 285$ et $\lambda = 376$ nm qui correspondent à des transitions de type $n-n^*$ et $n-n^*$ localisées sur le ligand. Il présente également des absorptions dans le visible qui s'étalent de $\lambda = 460$ nm à $\lambda = 650$ nm. Celles-ci correspondent à un mélange de transitions centrées sur le métal de type $d-d$ et transitions à transfert de type MLCT que l'on retrouve couramment dans les complexes de Fe(II) octaédriques à base de ligands N-donneurs. L'hélicate de Zn(II) **C50** montre une absorption majoritairement localisée sur l'UV avec des maximums situés à $\lambda = 252$, $\lambda = 287$ et $\lambda = 380$ nm. Finalement la coordination au centre métallique provoque, comme pour le ligand **L11**, un déplacement bathochrome de la bande d'absorption à $\lambda = 358$ nm du ligand **L12** libre.

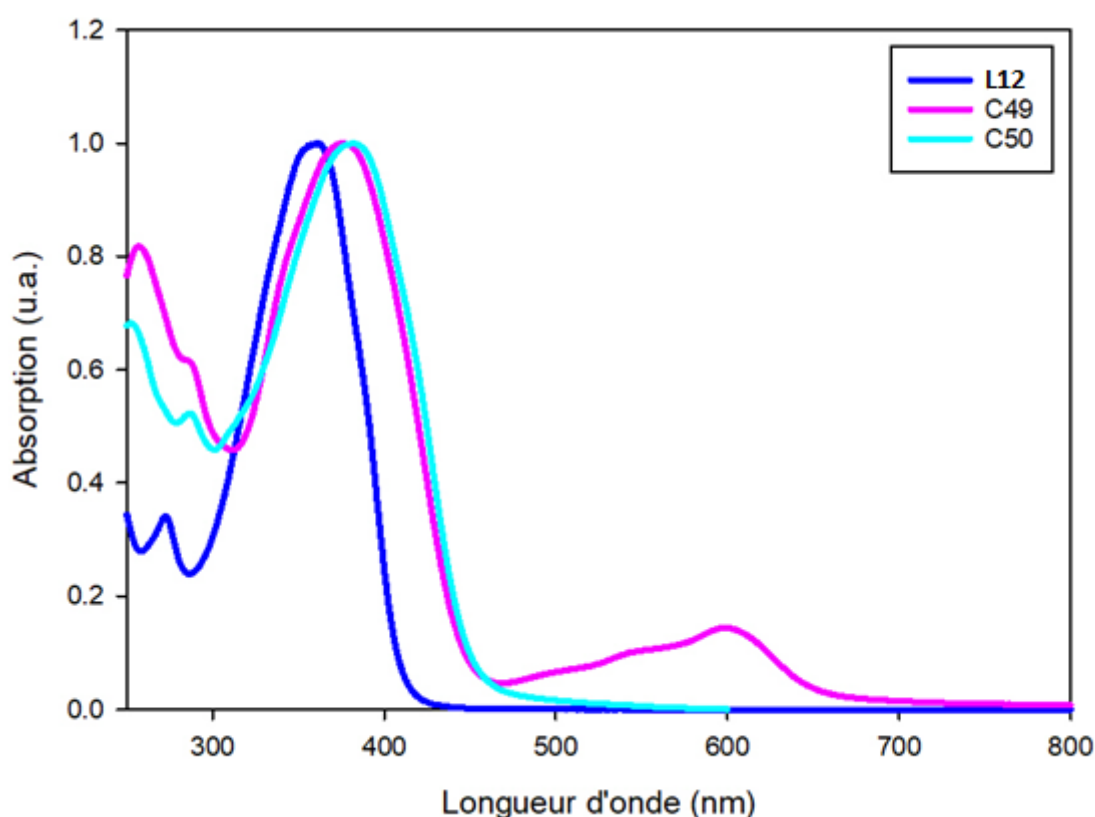


Figure 43 : Spectres d'absorption des dérivés à base de **L12**.

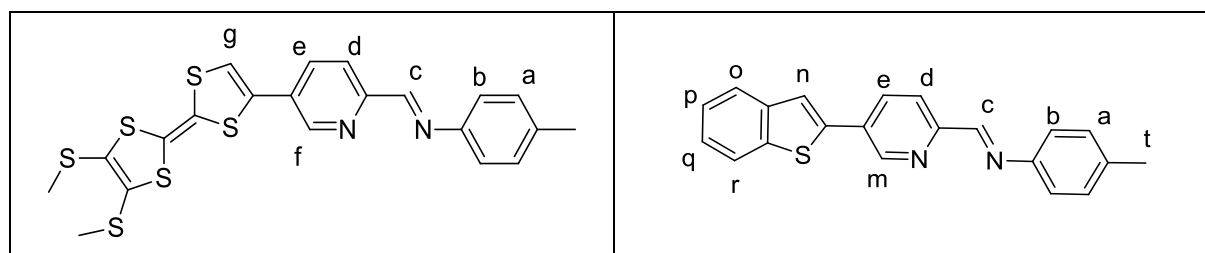
Les données spectroscopiques des complexes sont résumées dans le tableau 4.

| Composé | λ (nm) | ϵ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$) |
|------------|----------------|---------------------------------------|
| L12 | 273 | 27600 |
| | 358 | 80960 |
| C49 | 257 | 165600 |
| | 285 | 124900 |
| | 376 | 202400 |
| | 600 | 29140 |
| C50 | 252 | 107800 |
| | 287 | 82610 |
| | 380 | 157800 |

Tableau 4 : Données spectroscopiques de **L11** et complexes **C49** et **C50**.

4.2.7. RMN 1H et RMN DOSY

Les structures des métallohélicates ont été étudiées par RMN 1H et par RMN 1H DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) ce qui permet de donner une idée des effets électroniques subits par le ligand suite à sa coordination à un centre métallique, de voir le nombre d'espèces présentes en solution et d'apprécier la stabilité de ces complexes en solution. La figure 44 montre les demi-structures des ligands et la dénomination des différents protons.

Figure 44 : Demi-structures des ligand **L11** (à gauche) et **L12** (à droite)

Les hélicates **C47** à base de Fe(II) et **C48** à base de Zn(II) présentent des spectres RMN différents. Dans le cas de l'hélicate de Fe(II) **C47**, le signal du proton de l'imine noté **c** passe de 8,6 ppm à 8,9 ppm, ce qui constitue un indicateur de la complexation (Figure 45). En revanche, dans le cas de l'hélicate **C48**, le signal correspondant au proton de l'imine **c** situé à 8,6 ppm ne semble pas être affecté par la coordination au centre métallique. Ensuite, les spectres RMN montrent que les signaux des protons aromatiques de l'espaceur **a** et **b** (dans **C47** 6,66 ppm et 6,99 ppm, dans **C48** 6,38 ppm et 6,99 ppm) sont blindés comparés à ceux du ligand libre (7,25 ppm) ceci pouvant être expliqué par la présence d'interactions de type π -stacking visibles dans la structure cristalline. Les protons aromatiques de l'espaceur ne sont pas blindés de la même façon dans les hélicates de Fe(II) et de Zn(II), ceci indique que les interactions de type π -stacking sont plus faibles au sein du complexe de Zn(II). Ensuite, il faut noter que le signal du proton TTF **g** est déblindé dans les deux cas, 7,22 ppm dans l'hélicate **C47** de Fe(II) et 7,27 ppm dans l'hélicate **C48** de Zn(II), comparé au ligand libre à 6,75 ppm. Cet effet est directement lié à l'influence du métal sur la densité électronique du ligand à la suite de la complexation (caractère acide de Lewis). Les proton **d** et **e** sont eux aussi déblindés comparés au ligand libre.

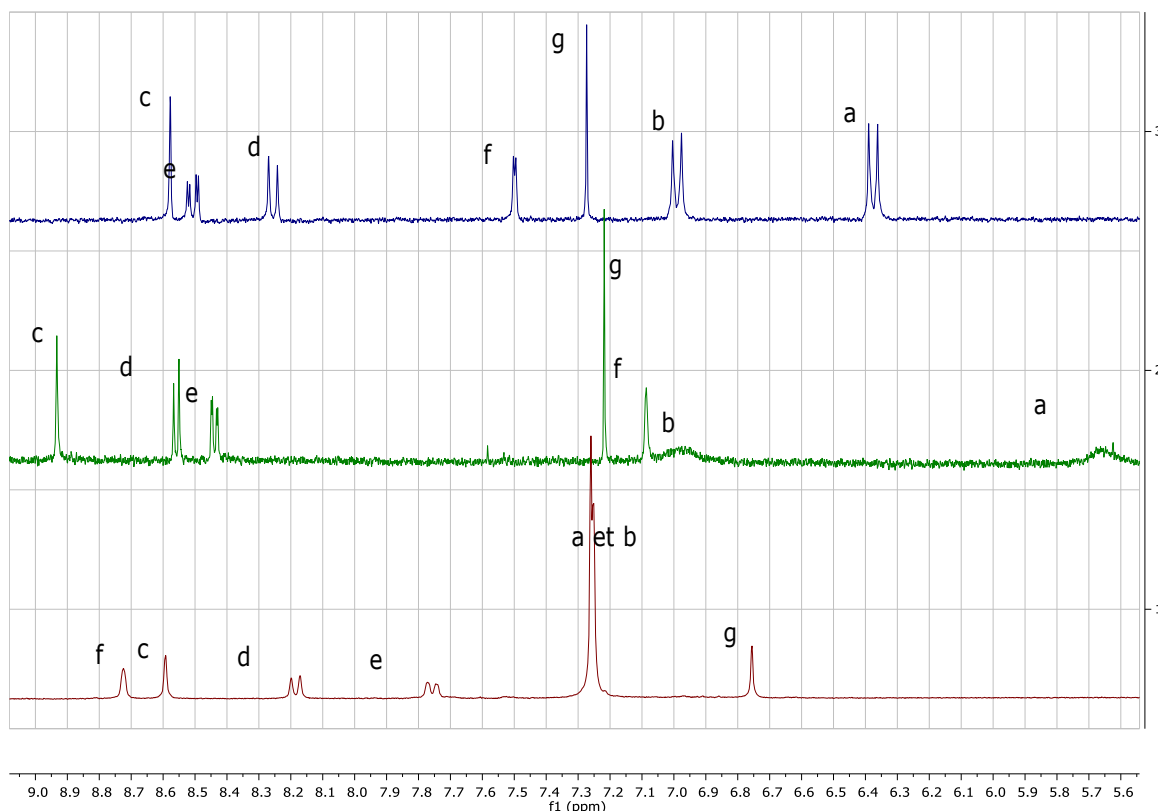
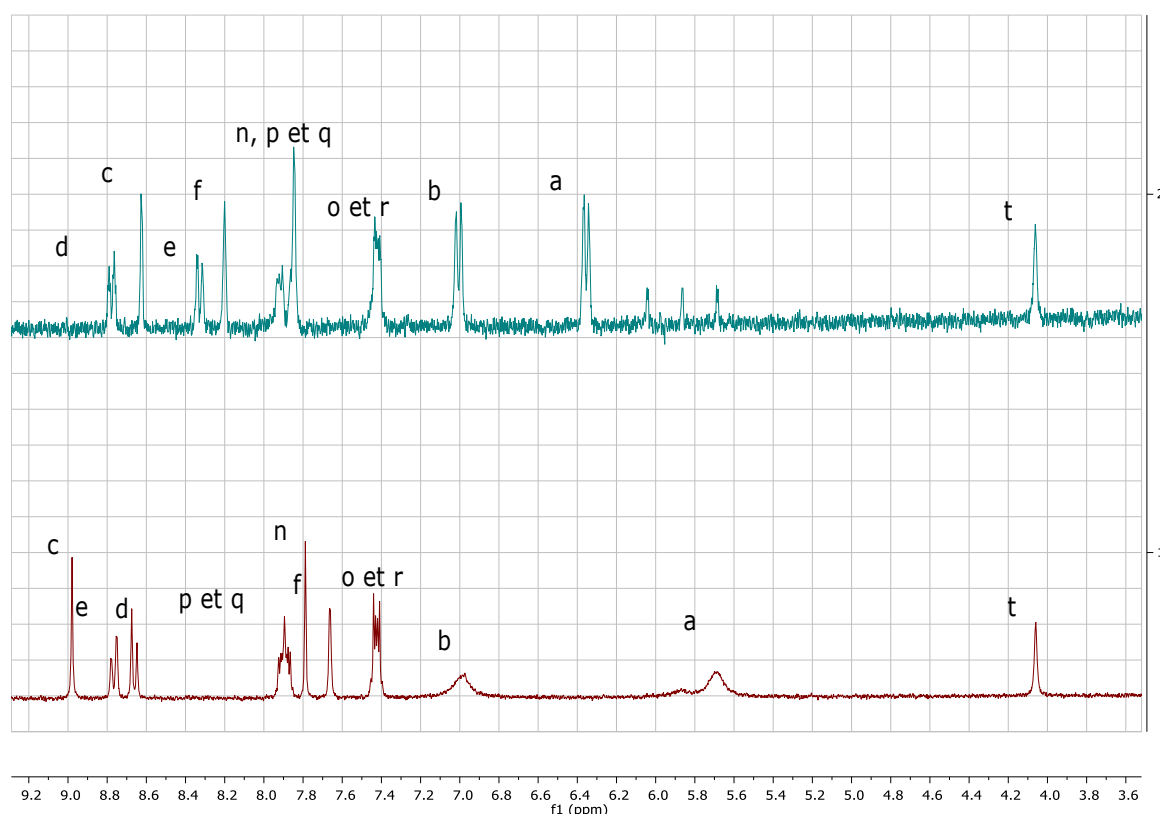


Figure 45 : RMN ^1H de **L11** (en rouge) dans CDCl_3 , **C47** (en vert) et **C48** (en bleu) dans CD_3CN .

La solubilité du ligand **L12** étant faible dans les solvants usuels, seule la comparaison entre l'hélicate **C49** de Fe(II) et l'hélicate **C50** de Zn(II) est faite (Figure 46). Dans l'hélicate de Fe(II) les protons aromatiques **a** sont à 5,68 ppm tandis que dans l'hélicate **C50** de Zn(II) ils sont à 6,35 ppm. Les protons **b** possèdent dans les deux cas le même déplacement chimique à 6,99 ppm, ce qui est également le cas dans les hélicates à base de TTF. Les protons **e** et **c** sont plus blindés dans l'hélicate de **C50** que dans l'hélicate **C49** alors que le proton **d** est plus déblindé dans l'hélicate **C50**. Le proton **n** présente un faible dé-blindage dans l'hélicate **C50** comparé à l'hélicate **C49**. Pour finir les protons **p**, **q**, **r** et **o** du benzothiophène et les protons méthylénique **t** de l'espaceur ne sont pas affectés par la complexation au centre métallique.


 Figure 46 : RMN ^1H de **C49** (en rouge) et **C50** (en bleu) dans CD_3CN .

Le ligand **L11** à base de TTF ainsi que tous les hélicates ont fait l'objet d'étude RMN DOSY ^1H . La faible solubilité du ligand **L12** ne permet pas la réalisation de cette mesure. Ainsi, le spectre du ligand **L11** a été mesuré dans le CDCl_3 et les spectres des hélicates associés dans le CD_3CN . Cette technique permet d'obtenir des informations sur le nombre et la taille des objets présents en solution.^{61, 62} C'est un outil très utilisé dans le domaine de la chimie supramoléculaire, dans l'étude des polymères notamment pour déterminer les poids moléculaires.⁶³⁻⁶⁶ Le coefficient obtenu grâce à cette technique permet ensuite d'obtenir le rayon hydrodynamique correspondant en utilisant la relation de Stokes-Einstein (Equation 1).

$$D = \frac{kT}{(6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_H)}$$

Equation 1 : Equation de Stokes-Einstein, D représente le coefficient de diffusion du soluté, k la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité du solvant et r_H le rayon hydrodynamique du soluté.

L'analyse de **L11** par RMN ^1H DOSY en solution montre un objet de petite taille avec un rayon hydrodynamique de $6,72 \text{ \AA}$ avec un coefficient de diffusion de $5,70 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est cohérent avec les tailles de ligand similaires décrits dans la littérature.⁵⁰ Tous les signaux de protons dans les spectres de **C47-C50** affichent les mêmes coefficients de diffusion (D) indiquant qu'une seule espèce est présente en solution (Figure 47). Les complexes **C47-C50** montrent des coefficients de diffusion $D = 4,76-6,24 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ avec des rayons hydrodynamiques (r_H) de $10,20$ à $13,37 \text{ \AA}$. Les rayons r_H des hélicates de Zn(II) et Fe(II) sont beaucoup plus

importants que celui du ligand **L11** ce qui atteste que les hélicates gardent en solution les structures observées à l'état solide.

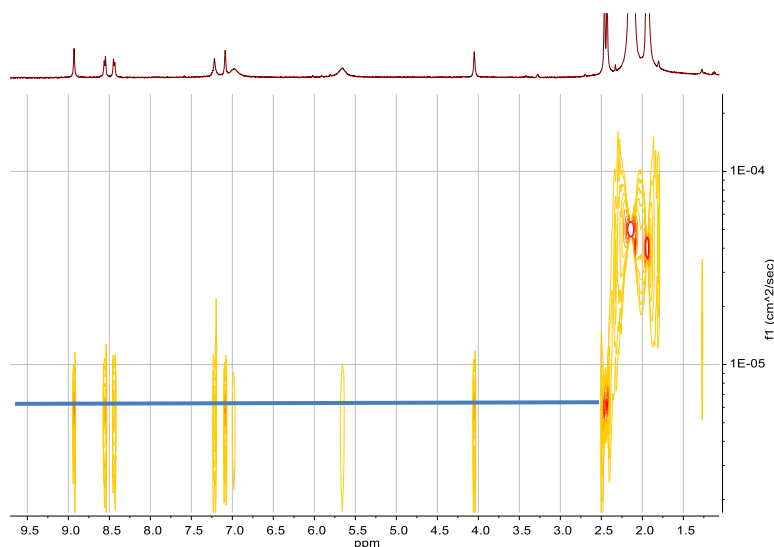


Figure 47 : Spectre ^1H RMN DOSY dans CD_3CN obtenu pour l'hélicate **C47**.

Il est intéressant de noter que le ligand non fonctionnalisé **L10** présente un rayon plus petit que le ligand **L11** fonctionnalisé par le TTF ce qui semble cohérent lorsque l'on regarde les structures des deux ligands en question. Par conséquent, l'hélicate de Fe(II) préparé à partir de ce ligand est plus petit que les complexes de Fe(II) obtenus à partir de **L11** et **L12**. Les complexes de Fe(II), **C47** et **C49** bien que préparés à partir de ligand différents (un à base de TTF l'autre à base de BT) possèdent des coefficients de diffusion et par conséquent des rayons hydrodynamiques identiques. Le constat est identique dans le cas des complexes de Zn(II) **C48** et **C50**.

| Molécule | Coefficient de diffusion ($\times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) | Rayon hydrodynamique (\AA) |
|--------------|--|---------------------------------------|
| L10 | 12,9 (CD_3CN) | 4,93 |
| HelFe | 6,9 (CD_3CN) | 9,22 |
| L11 | 5,70 (CDCl_3) | 6,72 |
| C47 | 6,24 (CD_3CN) | 10,20 |
| C48 | 4,76 (CD_3CN) | 13,37 |
| C49 | 6,24 (CD_3CN) | 10,20 |
| C50 | 4,76 (CD_3CN) | 13,37 |

Tableau 5 : Coefficients de diffusion et rayons hydrodynamiques obtenus par ^1H DOSY à 298 K.

4.2.8. Voltampérométrie cyclique

Une étude électrochimique des hélicates **C47** et **C48** à base du ligand **L11** a été réalisée dans un mélange de solvant DCM/ACN (3/1, v/v) à une concentration de $8,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en utilisant le perchlorate de tétrabutylammonium (TBAClO_4) 0.1M comme électrolyte support (Figure 48).

Dans les trois cas, deux vagues d'oxydation réversibles sont visibles, celles-ci correspondent aux oxydations successives du TTF présent dans la structure du ligand en radical cation ($\text{TTF}^{+\bullet}$) puis en dication (TTF^{2+}). Les deux TTF à chacune des extrémités du ligand se comportent de façon indépendante, en effet, la conjugaison est stoppée au niveau du pont méthylène ($-\text{CH}_2-$). Ainsi la première vague correspond à la formation d'une espèce ($\text{TTF}^{+\bullet}$)₂ puis (TTF^{2+})₂. Il est intéressant de noter que la première vague d'oxydation n'est pas affectée par la complexation puisque pour chacun des hélicates le potentiel de première oxydation $E_1^\circ = 0,08$ à $0,09$ V. En revanche, le deuxième potentiel d'oxydation est déplacé vers de plus bas potentiel (déplacement cathodique) dans le cas des complexes ($E_2^\circ = 0,33$ V) comparé au ligand libre ($E_2^\circ = 0,37$ V). Il faut aussi noter que les potentiels du ligand libre **L11** et des complexes associés de Fe(II) (**C47**) et Zn(II) (**C48**) montrent un déplacement anodique comparé au TTF non fonctionnalisé et aux ligands **L1**, **L2** et **L3**. Les potentiels restent accessibles ce qui montre que les ligands conservent un bon pouvoir n-donneur. Les données spectroscopiques (énergie des bandes à transfert de charge plus basse dans le ligand iminopyridine que les ligands terpyridine) et les données électrochimiques (potentiel de première d'oxydation plus haut dans le cas du ligand iminopyridine) tendent à montrer que le fragment iminopyridine possède un caractère accepteur plus grand que le fragment terpyridine.

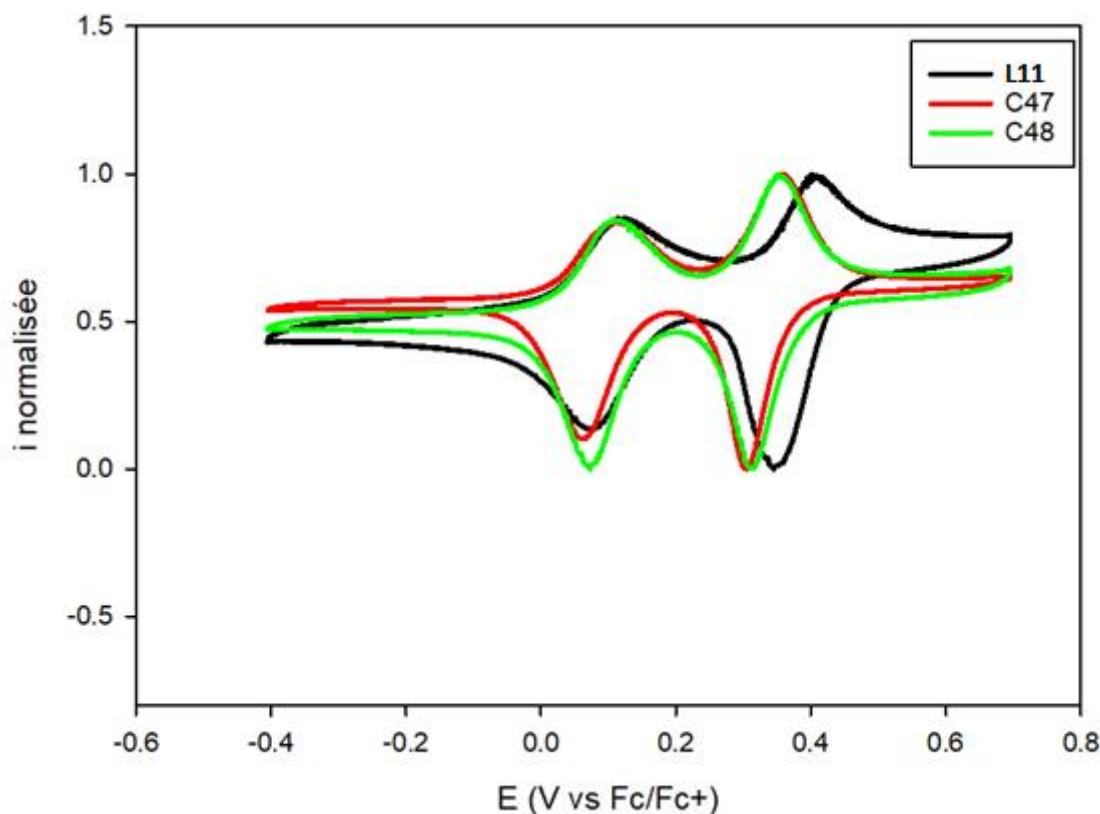


Figure 48 : Voltammogramme cyclique de **L11**, **C47** et **C48** DCM/ACN, Bu_4NPF_6 (0,1M) / Fc Pt, $v = 100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Le tableau 6 résume les différentes données obtenues par voltampérométrie cyclique pour le ligand **L11** et les hélicates **C47** de Fe(II) et **C48** de Zn(II).

| Composé | E^{o1} (V) | E^{o2} (V) |
|------------|--------------|--------------|
| TTF | -0.03 | -0.26 |
| L11 | 0.09 | 0.37 |
| C47 | 0.09 | 0.33 |
| C48 | 0.08 | 0.33 |

 Tableau 6 : Valeurs des potentiels red/ox de **L11**, **C47** et **C48**.

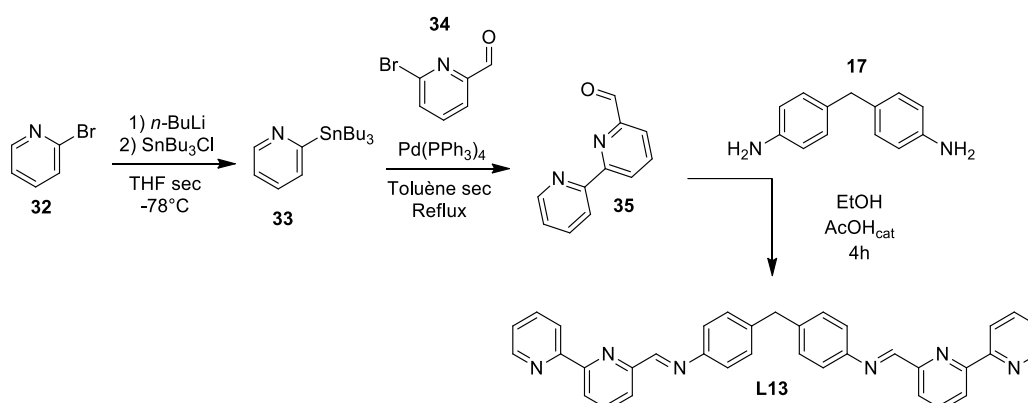
4.3. Hélicates doubles brins non fonctionnalisés

4.3.1. Synthèse du ligand

Les descriptions qui suivent constituent un ensemble de résultats préliminaires en vue de préparer des hélicates doubles brins à base de ligand iminobipyridine qui est une famille de ligand qui n'a pour le moment pas été décrite dans la littérature. De plus, le groupe iminobipyridine est une unité de coordination tridentate, elle va donc nous permettre d'obtenir des métallohélicates doubles brins en utilisant des métaux tels que le Fe(II) ou le Zn(II).

Ainsi, le ligand **L13** est préparé par une réaction de condensation entre la 4,4'-méthylènedianiline **17** qui joue le rôle d'espaceur et la 2,2'-bipyridine-6-carbaldehyde **35**, le fragment aldéhyde n'étant pas commerciale il a donc été préparé en deux étapes de synthèse (Figure 49).

La première étape est une réaction d'échange halogène-métal sur le composé **32** à basse température permettant de préparer un sel lithié qui réagit ensuite sur le chlorure de tributylétain pour donner la 2-tributylstannyl-pyridine **33** avec un rendement quasi quantitatif. La seconde étape est une réaction de couplage de Stille catalysé par $[Pd(PPh_3)_4]$ entre le stannyl **33** et la 6-Bromopyridine-2-carboxaldéhyde **34** à reflux dans le toluène durant une nuit. La bipyridine **35** cible est obtenue sous la forme d'un solide légèrement jaune avec un rendement de 95 %. Pour terminer, deux équivalents de l'aldéhyde **35** réagissent avec la 4,4'-méthylènedianiline **17** dans l'EtOH à reflux durant 4 h en présence d'une quantité catalytique d'AcOH. Le ligand **L13** visé est alors obtenu sous la forme d'un solide blanc crème avec un rendement de 77 %


 Figure 49 : Synthèse du ligand bis-iminobipyridine **L13**.

4.3.2. Titration UV-Visible

La stœchiométrie de ces hélicates a été mise en évidence par dosage d'une solution du ligand **L13** à $5 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ par ajout d'une solution de Fe^{II}Cl₂ (Figure 50). Lors des additions successives les bandes d'absorption situées dans l'UV, comme observé lors des titrations précédemment présentées, perdent en intensité tandis que les deux bandes d'absorption dans le visible propre au complexe de Fe(II) (bande MLCT, *d-d*) gagnent en intensité jusqu'à une saturation à un équivalent ce qui correspond bien à un ratio métal :ligand 1 : 1. La présence d'un point isobestique vers $\lambda = 350$ nm montre qu'une seule espèce se forme lors de ce dosage.

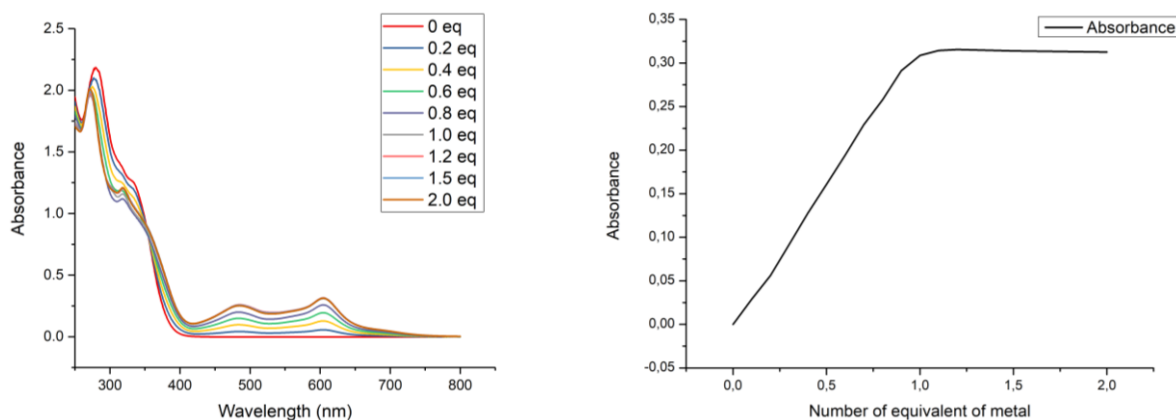


Figure 50 : Titration UV-Visible typique hélicate double brin (à gauche) et courbe $A = f(\text{eq Fe})$ à $\lambda = 605$ nm (à droite).

4.3.3. Synthèse des métallohélicates

L'obtention de ce ligand iminobipyridine **L13** a permis par la suite de préparer des métallohélicates double brin par réaction entre le ligand et un sel métallique de FeCl₂ ou ZnCl₂ dans le MeOH à température ambiante (Figure 51). L'ajout d'ion hexafluorophosphate permet de faire précipiter le complexe sous sa forme accompagnée d'anion PF₆⁻. Ainsi l'hélicate de Fe(II) a été obtenu sous la forme d'une poudre bleue avec un rendement de 65 % et l'hélicate de Zn(II) a été obtenu sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 58 %.

Chapitre 5 : Les métallohélicates pour l'optique non linéaire

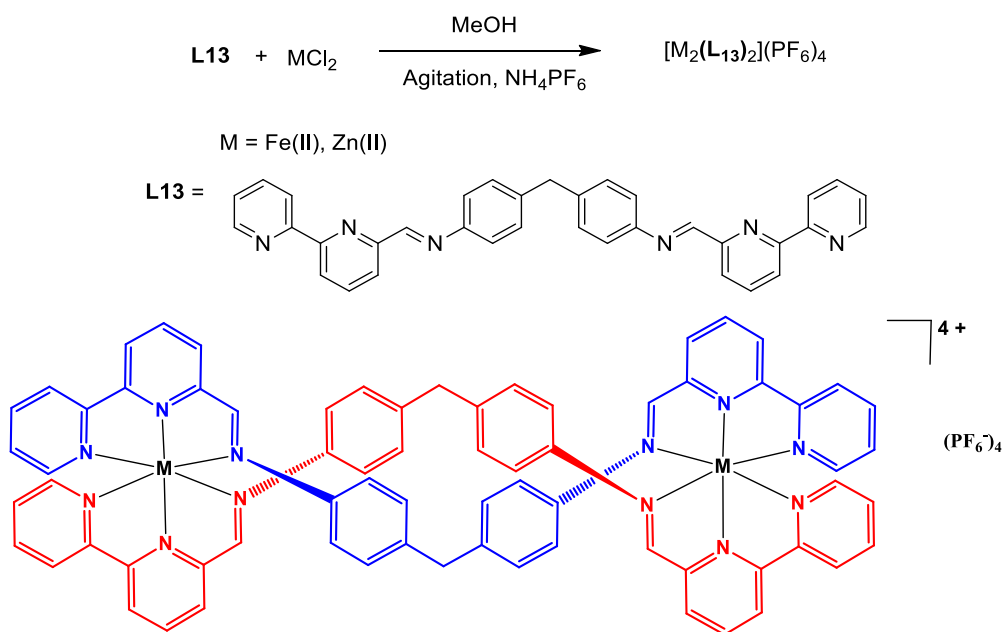


Figure 51 : Synthèse des hélicates double brin de Fe(II) et Zn(II) (en haut) et structure des métallohélicates (en bas).

Plusieurs tentatives d'obtention de cristaux pour analyse de la structure par diffractions des rayons X ont été réalisées, notamment en préparant les complexes de Fe(II) et Zn(II) en utilisant différents contre ions tels que les ions hexafluorophosphates ou tétrafluoroborates (Figure 52). Plusieurs méthodes de cristallisation comme l'évaporation lente, la diffusion liquide-gaz, la diffusion liquide-liquide ont été tentées sans donner de résultats.

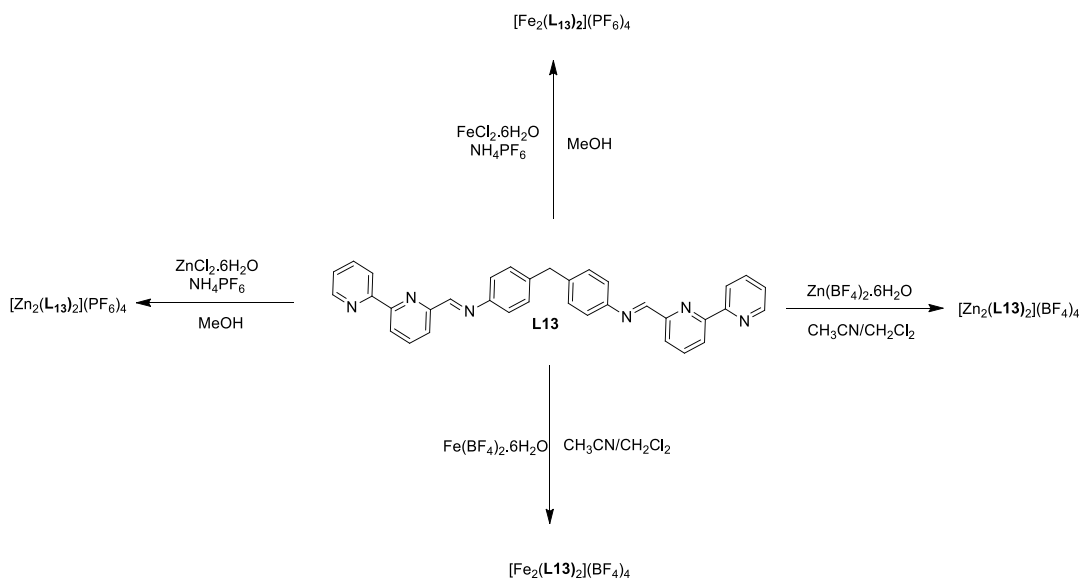


Figure 52 : Utilisation de différents sels métalliques pour l'obtention de cristaux pour analyse par diffraction des rayons X.

4.3.4. Absorption UV-Visible

Le spectre d'absorption UV-visible du ligand **L13** a été réalisé dans le DCM à une concentration de 5.10^{-5} mol.L⁻¹ et l'absorption UV-visible des métallohélicates correspondants a été mesurée dans un mélange DCM/ACN (1/1 (v/v) a une concentration de 2.10^{-5} mol.L⁻¹ (Figure 53).

Le spectre d'absorption du ligand montre deux bandes d'absorption dans l'UV à $\lambda = 280$ et $\lambda = 345$ nm ce qui correspond à des transitions de type n-n* et n-n intra ligands. Dans le cas des hélicates de Fe(II) et Zn(II) ces bandes d'absorption sont plus étroites. En effet, la complexation induit un changement conformationnel du ligand et réduit également les degrés de liberté de celui-ci. Il faut noter que dans le cas de l'hélicate de Zn(II) une des bandes d'absorption subit un déplacement bathochrome. Dans le cas du complexe de Fe(II) deux nouvelles bandes d'absorption sont présentes à $\lambda = 480$ et $\lambda = 605$ nm. Ces deux bandes correspondent à des transitions de type d-d (métal d⁶) et MLCT, bandes qui sont responsables de la couleur bleue intense du complexe.

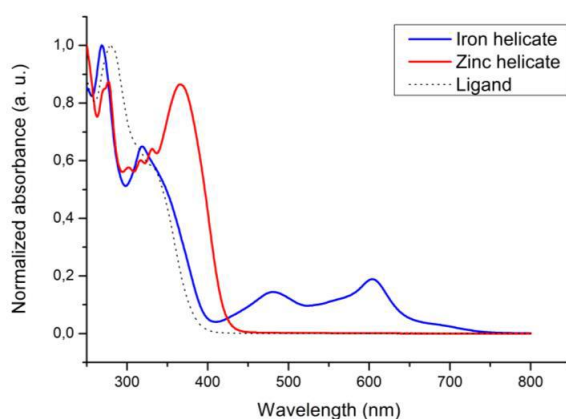


Figure 53 : Spectre d'absorption UV-visible du ligand **L13** et des hélicates de Zn(II) et de Fe(II).

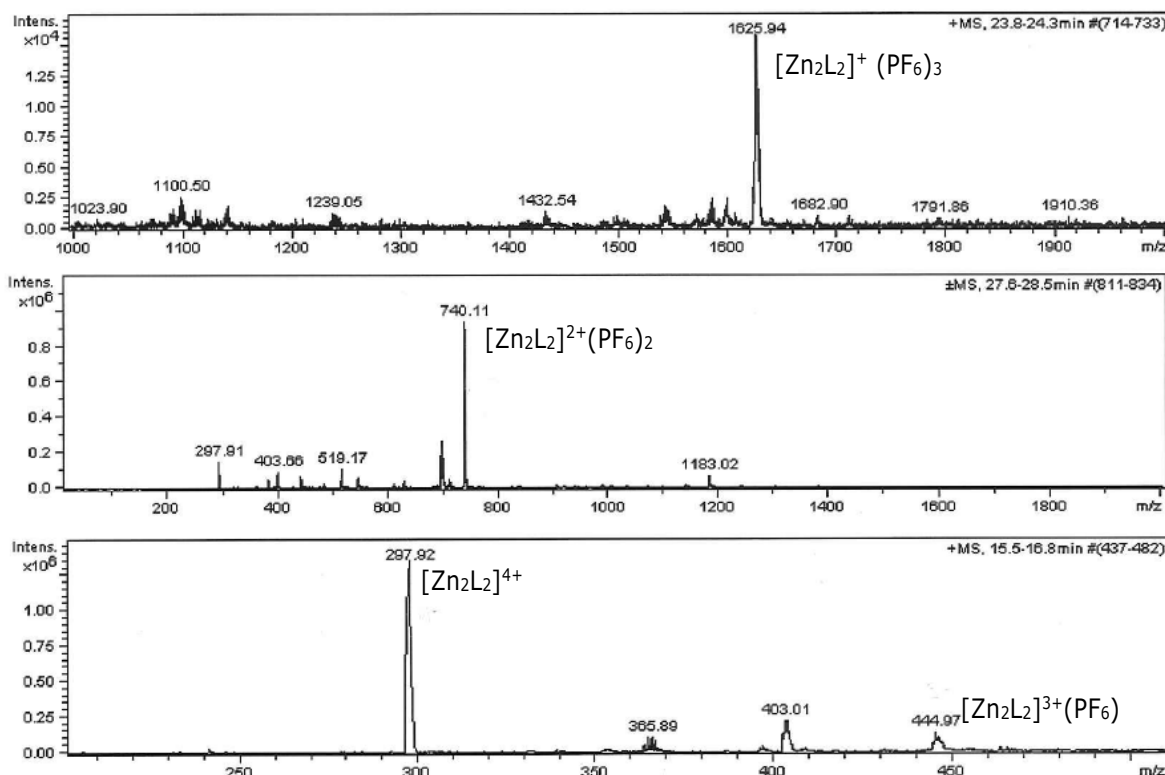
4.3.5. Spectrométrie de masse

Les hélicates double brins de Fe(II) et Zn(II) sont caractérisés à l'aide de la méthode d'ionisation par électrospray (ElectroSpray Ionisation-Mass Spectrometry, ESI-MS). Ainsi l'analyse montre des signaux m/z correspondant à la perte d'un, deux, trois ou quatre contre ions hexafluorophosphate (Tableau 7).

| | | Métal | |
|----------------------------|-----------------|---------|---------|
| | | Fe(II) | Zn(II) |
| Charge du complexe détecté | $[M_2L_2]^+$ | 1612,88 | 1625,94 |
| | $[M_2L_2]^{2+}$ | 734,04 | 740,11 |
| | $[M_2L_2]^{3+}$ | 440,99 | 444,97 |
| | $[M_2L_2]^{4+}$ | 294,47 | 297,92 |

Tableau 7 : Données récoltées par spectrométrie de masse.

La figure 54 montre le spectre de masse obtenu dans le cas de l'hélicate de Zn(II).


 Figure 54 : Spectre de masse de l'hélicate double brin Zn_2L_2 .

4.3.6. Etudes des propriétés ONL

Les hélicates de Fe(II) et de Zn(II) à base du ligand **L13** nommés respectivement HelFe et HelZn ont fait l'objet d'études ONL sur films minces préparés par spin coating en utilisant le PMMA comme matrice polymérique. Les configurations expérimentales utilisées sont les mêmes que celles décrites précédemment. Aucune réponse n'a été observée en SHG que ce soit avant ou après la technique de corona poling qui permet de briser la symétrie. La forte dépendance à la symétrie de la SHG et le fait que les hélicates possèdent potentiellement des structures symétriques peuvent être la cause de la non-activité ONL du second ordre. Les mesures de THG permettant de déterminer la susceptibilité non linéaire ont été réalisées et calculées en utilisant le modèle de Kubodera-Kobayashi et en utilisant la silice comme matériau de référence (Figure 55).

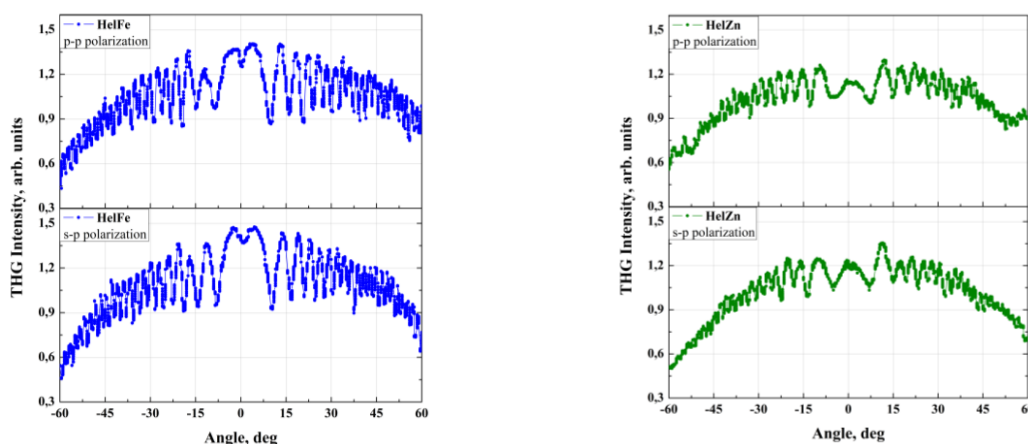


Figure 55 : Mesure de THG des hélicates HelFe (à gauche en bleu) et HelZn (à droite en vert).

La première chose qu'il faut noter est que, comme pour les hélicates triple brin à base d'iminopyridine, les deux hélicates double brin montrent des susceptibilités non linéaires du troisième ordre supérieures à celle du matériau de référence (Tableau 8). Ensuite, on peut voir que la valeur de $\chi^{(3)}$ ne dépend pas de la polarisation du faisceau exciteur. Pour finir, l'hélicate de Zn(II) (HelZn) montre une susceptibilité non linéaire du troisième ordre supérieure à celle de l'hélicate Fe(II) HelFe.

| | $\chi^{(3)}, 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ | |
|---------|---|-------|
| | P | S |
| HelFer | 10,36 | 10,29 |
| HelZinc | 13,38 | 13,59 |
| Sillice | 2,00 | |

Tableau 8 : Valeurs caractéristiques de susceptibilité non-linéaire du troisième ordre des différents hélicates

La comparaison des valeurs de susceptibilité non linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$ montre que l'hélicate triple brin de Fe(II) ($\chi^{(3)} = 15,38 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$) est plus efficace dans la génération de la troisième harmonique que l'hélicate double brin de Fe(II) ($\chi^{(3)} = 10,36 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$). Une tendance similaire est observée dans le cas des hélicates de Zn(II). En effet, la susceptibilité non linéaire du troisième ordre de l'hélicate triple brin de Zn(II) ($\chi^{(3)} = 14,98 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$) est légèrement supérieure à celle de l'hélicate double brin de Zn(II) ($\chi^{(3)} = 13,38 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$). Cette étude préliminaire nous montre clairement que les hélicates triple brins présentent des réponses ONL plus importantes que les hélicates double brins. Ceci est peut-être la cause de la présence de trois ligands (brins) au sein des hélicates triple brins.

4.4. Hélicates double brins fonctionnalisés

4.4.1. Synthèse des ligands

Comme pour les hélicates triple brins, nous nous sommes intéressés à la préparation double brins fonctionnalisés avec des groupements électroactifs ou photoactifs. Pour cela, nous avons commencé par la synthèse de la 2,2'-bipyridine fonctionnalisable en position 5 par un substituant bromo. Cette bromobipyridine n'étant pas décrite dans la littérature, nous avons dû mettre en place une stratégie de synthèse représentée par le schéma rétrosynthétique ci-dessous (Figure 56).

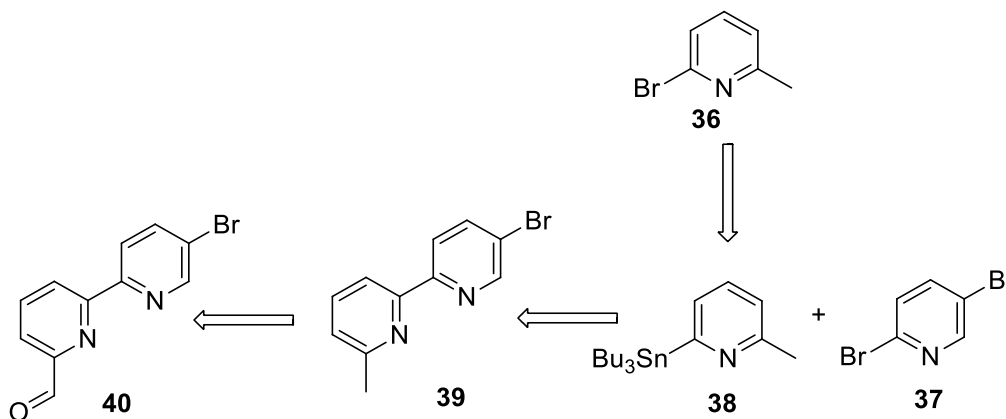


Figure 56 : Schéma rétrosynthétique de la stratégie adoptée.

La première étape est la préparation d'un dérivé stannylé **36** qui se fait par échange halogène-métal sur le composé **38** à basse température en utilisant le *n*-BuLi permettant d'obtenir un sel de lithium qui est ensuite piégé par du ClSnBu_3 (Figure 57). A l'issue de cette réaction, le produit **38** est obtenu sous la forme d'une huile incolore avec un rendement quantitatif. L'étape suivante est une réaction de couplage de Stille dans le toluène entre les composés **37** et **38** à reflux en présence d'une quantité catalytique de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$. Après purification par colonne sur gel de silice, la bromobipyridine intermédiaire **39** est obtenue avec un rendement de 96 % sous la forme d'une poudre blanche.

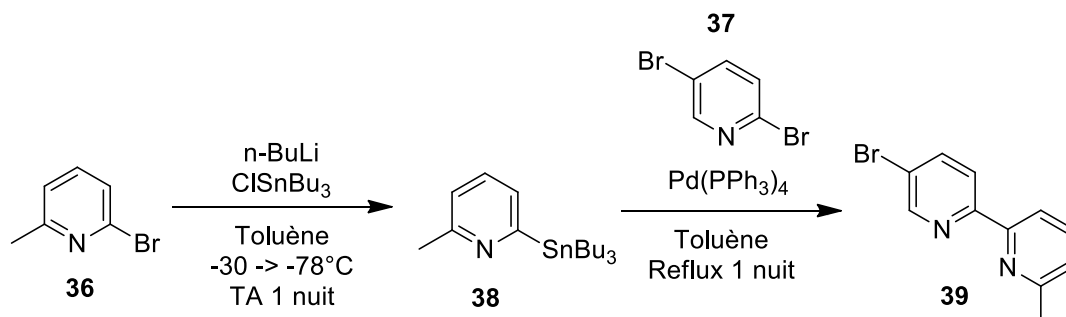


Figure 57 : Synthèse du précurseur **39** pour l'élaboration des ligands bis-tridentates.

Cet intermédiaire bipyridinique **39** possède un groupement méthyl, dit allylique, qui donne la possibilité de réaliser des réactions d'oxydation de Riley par le SeO_2 ce qui permet d'obtenir des groupes alcool ou aldéhyde.^{67, 68}

Des monocristaux de ce composé **39**, sous forme d'aiguilles, ont pu être obtenus par évaporation lente de dichlorométhane et ont été étudiés par diffraction des rayons X. Ainsi, le composé **39** cristallise dans un système triclinique *P*-1 avec une molécule entière comme fragment indépendant. Les atomes d'azote sont en position *trans* l'un de l'autre comme dans bon nombre de ligands libres à base de pyridines (Figure 58). L'angle entre les deux plans formés par les cycles pyridine est de 1,27°, ce qui montre que ce composé bipyridine est plan. De plus des liaisons hydrogène ont été identifiées entre les pyridines et les hydrogènes adjacents, ce qui explique la planéité de la molécule ($d_{N-H} = 2,51/2,569/2,588 \text{ \AA}$).

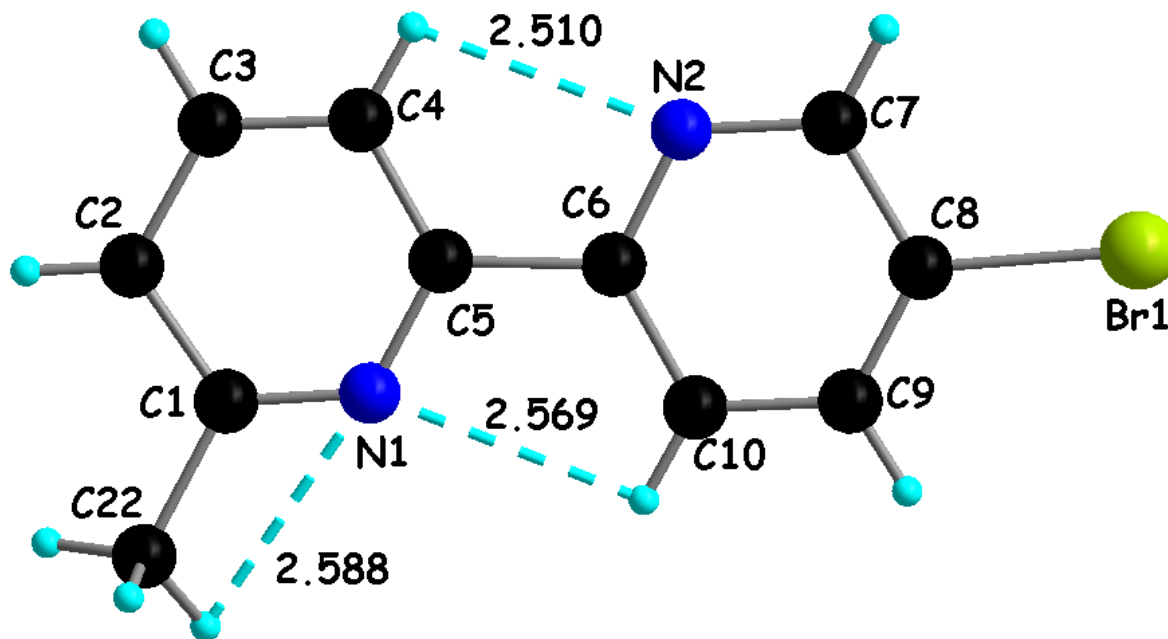


Figure 58 : Structure du composé **39** obtenue par diffraction des rayons X.

Des interactions π - π ont été identifiées entre les cycles pyridines des différentes molécules (3,714 et 3,657 Å) (Figure 59).

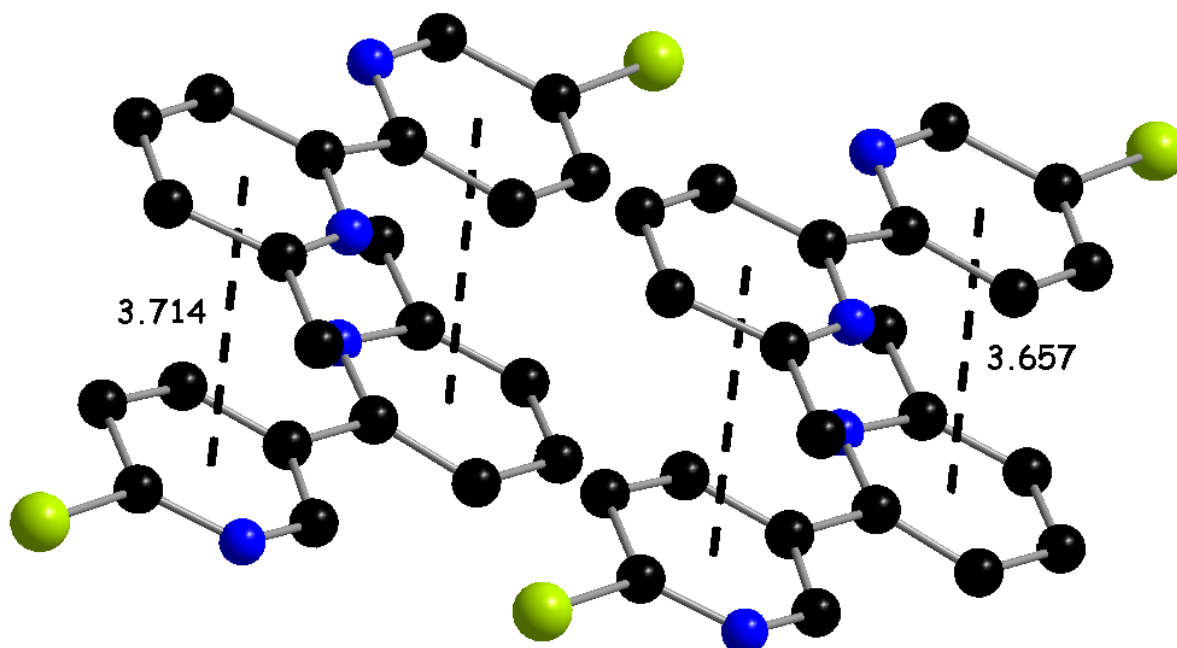


Figure 59 : Interactions n-n entre les fragments pyridines.

Le dérivé bipyridinique **39** est ensuite dissout dans le diglyme en présence de SeO_2 à reflux durant deux jours (Figure 60). Le produit **40** est ensuite isolé par chromatographie sur gel de silice sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 47 %.

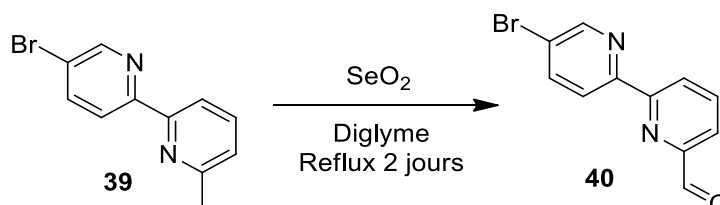


Figure 60 : Préparation de la bromobipy-aldéhyde cible par oxydation de Riley d'un groupe methyl allylique.

La bromobipy-aldéhyde **40** a pu être obtenue sous forme de cristaux blancs, analysables par diffraction des rayons X, par évaporation lente d'une solution de DCM. La molécule **40** cristallise dans un système monoclinique $I2/a$. Comme précédemment indiqué pour le composé **39**, les atomes d'azotes sont en position *trans* l'un de l'autre. De plus, l'angle formé par les deux cycles pyridines est de $6,97^\circ$ ce qui montre que la molécule est plane, cette planéité est sans doute liée à la présence des liaisons hydrogène intramoléculaires (Figure 61).

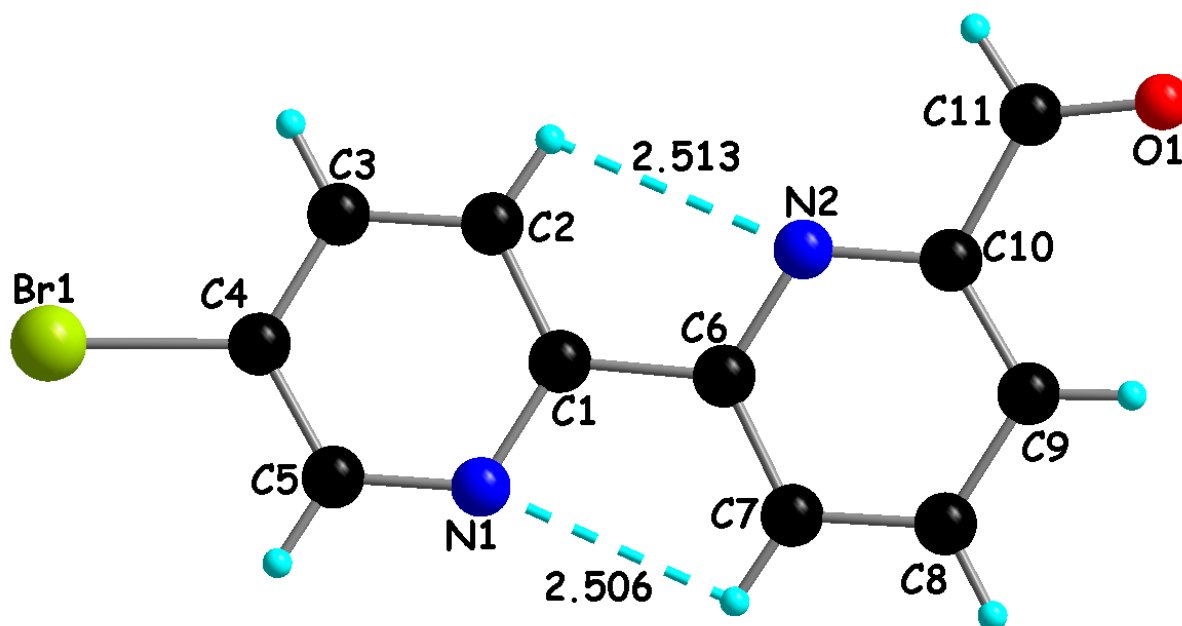


Figure 61 : Structure de l'intermédiaire 40 obtenue par diffraction des rayons X

Des interactions de type π - π ont été identifiées entre les cycles pyridines des différentes molécules (3,892 Å), des liaisons hydrogène sont également visible entre les différents fragments bipyridines (2,574 Å) (Figure 62).

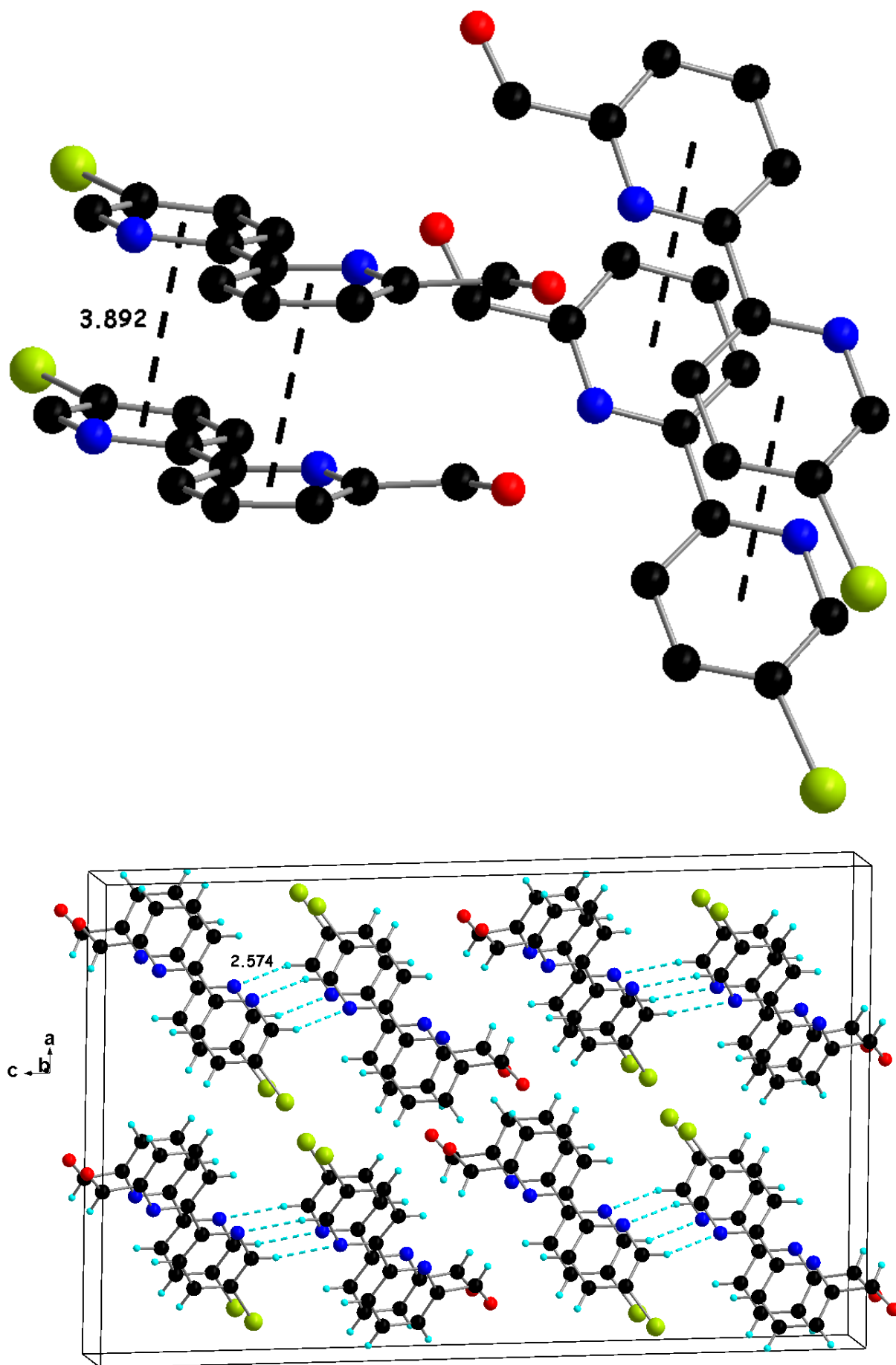


Figure 62 : Interactions n-n intermoléculaire et liaisons hydrogène.

L'obtention de cet intermédiaire **40** a permis par la suite de préparer les bipyridines fonctionnalisées par le TTF **41** et le benzothiophène **42**. La fonctionnalisation s'est faite par réaction de couplage de Stille, c'est-à-dire par réaction entre la bipyridine bromée **40** et un dérivé stannylé (**TTFsSn** ou **BTSn**) par l'intermédiaire d'un catalyseur au palladium (Figure 63).

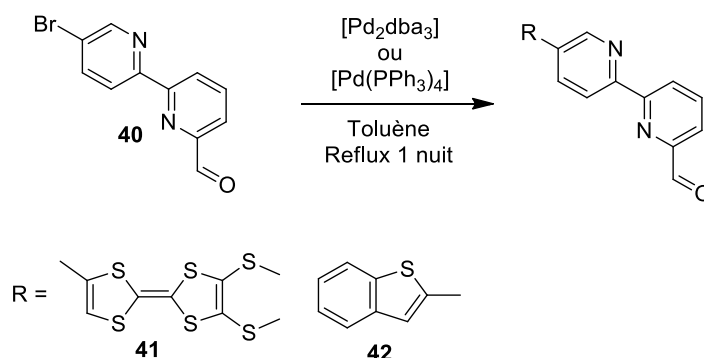


Figure 63 : Synthèse des intermédiaires fonctionnalisés pour la préparation des ligands

Le dérivé **41** a été obtenu en utilisant le $[Pd_2dba_3]$ comme catalyseur à reflux dans le toluène puis est isolé par chromatographie sur gel de silice sous la forme d'une poudre de couleur bordeaux avec un rendement de 85 %. L'évaporation lente de DCM a permis l'obtention de monocristaux analysables par diffraction des rayons X. Le composé cristallise dans un système monoclinique $P2_1/c$. Les atomes d'azotes des pyridines sont en position *trans* l'un de l'autre comme nous avons précédemment pu l'observer dans les structures des précédents dérivés **39** et **40** (Figure 64). L'angle entre les plans formés par le fragment TTF et les pyridines est de $7,31^\circ$.

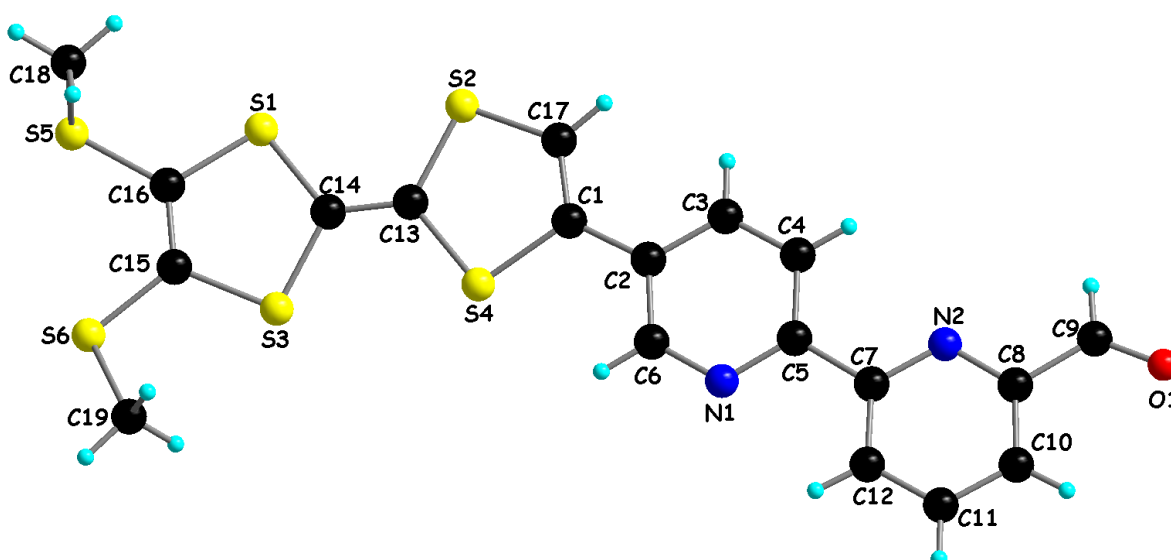


Figure 64 : Structure obtenue par diffraction des rayons X

Le dérivé **42** a pu lui être obtenu par catalyse à l'aide de $[Pd(PPh_3)_4]$ à reflux dans le toluène. Le composé **42** visé est obtenu par simple filtration sur fritté du milieu réactionnel sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 73 %.

Des monocristaux du composé ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de DCM et ont été analysés par diffraction des rayons X. Le dérivé cristallise dans un système de symétrie monoclinique $P2_1/c$. L'angle entre les plans formés par le fragment bipyridine et par le fragment benzothiophène est de $14,61^\circ$ (Figure 65). On peut également noter que comme précédemment, les atomes d'azotes sont en position *trans* l'un de l'autre.

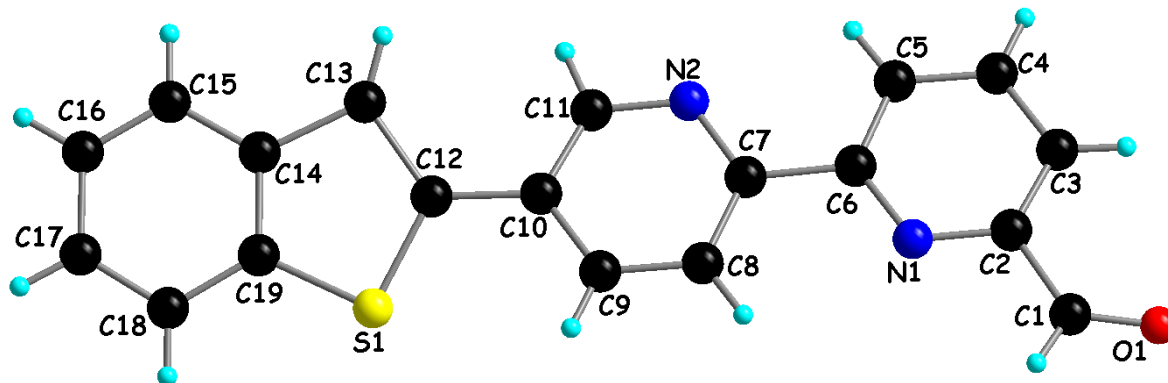


Figure 65 : Structure obtenue par diffraction des rayons X.

Des interactions n-n entre les différents fragments ont été mises en évidence ($3,778/3,855/3,984 \text{ \AA}$) (Figure 66).

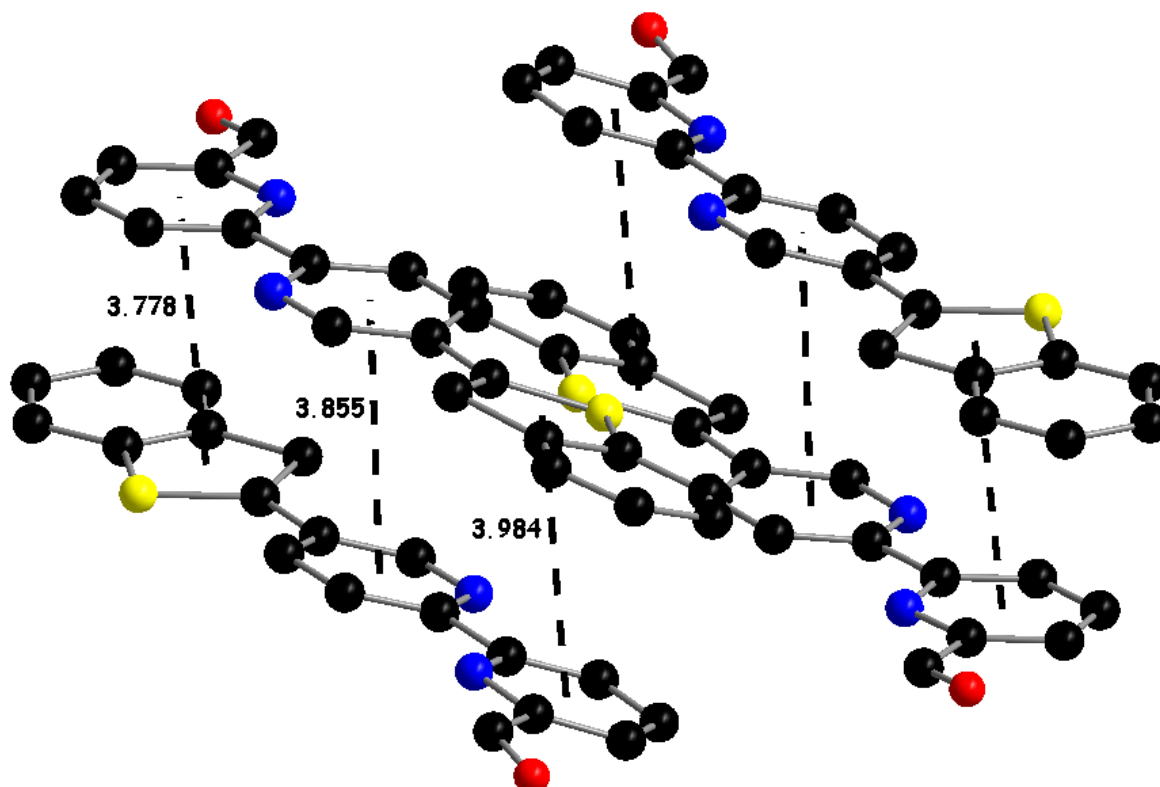


Figure 66 : Interactions n-n

Les ligands **L14** à base de TTF et **L15** à base de benzothiophène ont été préparés par la méthode classique de condensation pour l'obtention des bases de Schiff (Figure 67). Le dérivé aldéhyde **41** ou **42** (2 équivalents) réagit

avec la 4,4'-méthylènedianiline à reflux dans l'EtOH en présence d'une quantité catalytique d'acide acétique. Après une nuit sous agitation le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante laissant apparaître un précipité. Les solides sont alors filtrés sous vide, lavés au MeOH puis à l'éther diéthylique. Le ligand **L14** est obtenu sous la forme d'un solide rouge avec un rendement de 90 % et le ligand **L15** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 95 %.

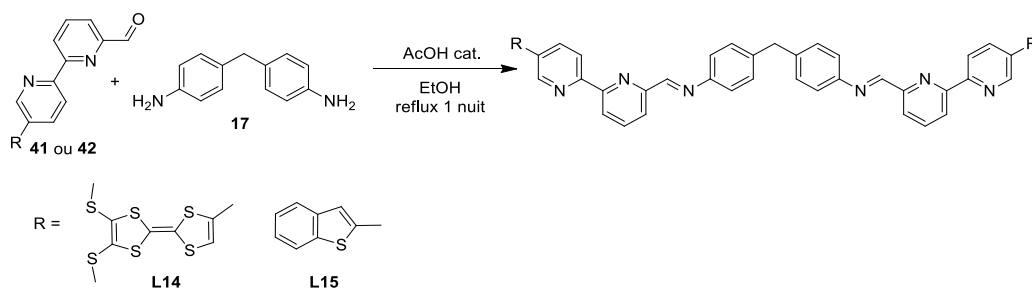


Figure 67 : Synthèse des ligands **L12** et **L13**.

4.4.2. Titration UV-Visible

En vue d'identifier la stœchiométrie des complexes à base de **L14** des titrations par ajout de sels métalliques ont été réalisées. Dans un premier temps, une solution de **L14** à une concentration de $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L a été dosée par ajout progressif de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ (Figure 68). Lors de ce dosage par le $\text{Fe}(\text{II})$, deux points isobestiques sont visibles à $\lambda = 349$ et $\lambda = 470$ nm qui attestent de la transformation d'un produit A en produit B. Une saturation aux alentours de 1 équivalent de sel métallique démontre la formation d'un édifice de stœchiométrie 1 : 1 métal : ligand.

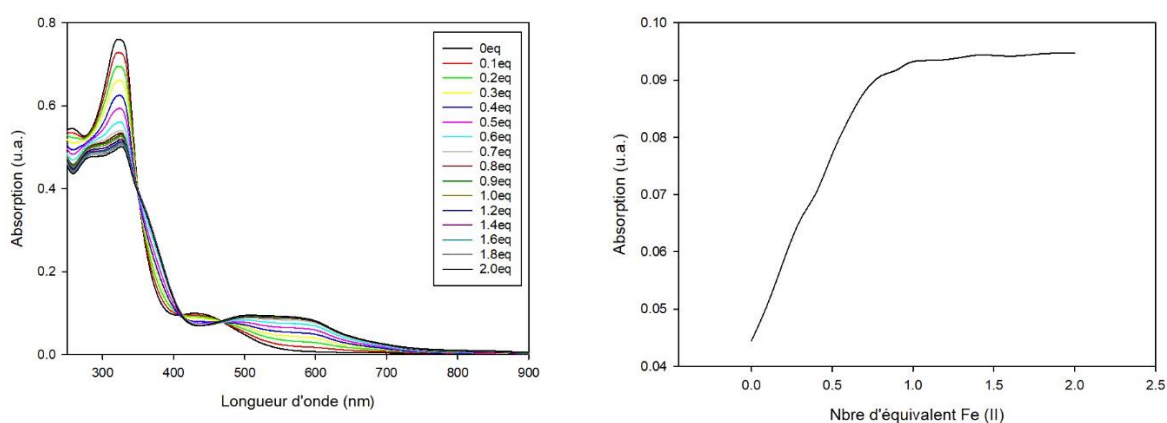


Figure 68 : Titration de **L12** par $\text{Fe}(\text{II})$ (à gauche), Courbe A = f (nbre eq $\text{Fe}(\text{II})$) (à droite).

Une solution du ligand **L14** de concentration $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L a également été dosée par ajout successif de $\text{Zn}(\text{II})$ sous forme de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$. Tout comme dans le cas de la formation du complexe précédent à base de $\text{Fe}(\text{II})$, le spectre d'absorption montre deux points isobestiques à $\lambda = 426$ et $\lambda = 484$ nm, cette fois également l'ajout

progressif de métal engendre la formation d'un composé B à partir d'un composé A (Figure 69). La saturation apparaissant autour de 1 équivalent de métal ajouté confirme la stœchiométrie d'un complexe 1 : 1 métal : ligand.

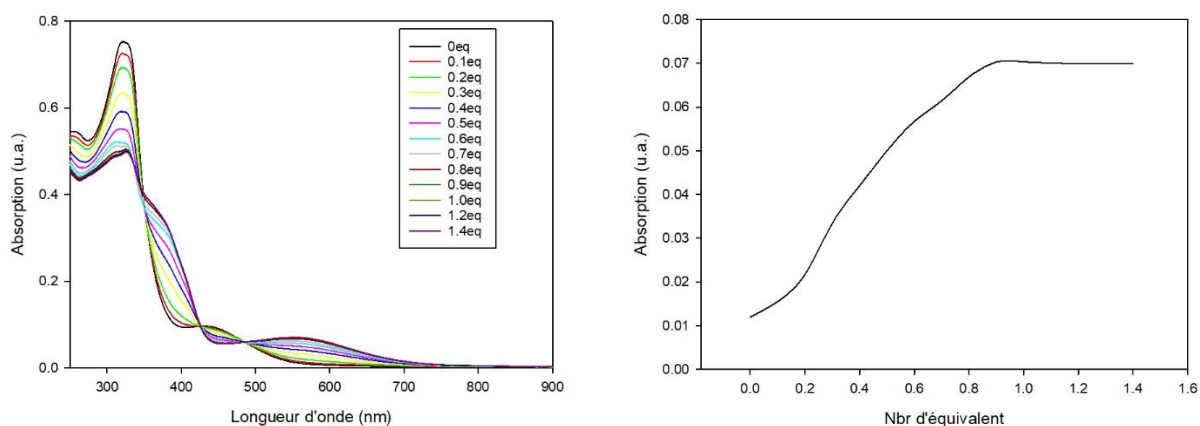


Figure 69 : Titration de **L14** par Zn (II) (à gauche), Courbe A = f (nbre eq Zn (II)) (à droite).

Notons que la faible solubilité du ligand **L15** ne permet pas de réaliser un dosage dans de bonnes conditions, mais il est prévisible d'avoir les mêmes stœchiométries que pour le ligand **L14**.

4.4.3. Absorption UV-Visible des ligands **L14** et **L15**.

L'étude spectroscopique des deux ligands a été réalisée à température ambiante dans le DCM. Les spectres d'absorption des ligands **L14** et **L15** ont été mesurés dans le DCM à une concentration de $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Figure 70). Le spectre du ligand **L14** montre deux bandes d'absorption, une première dans l'UV à $\lambda = 321 \text{ nm}$ qui correspond à un mélange de transition de type $n \rightarrow n^*$ et $n \rightarrow \pi^*$. Une seconde bande large dans le visible s'étalant de $\lambda = 400$ à 500 nm correspond à une bande à un transfert de charge intramoléculaire (ICT), bande signature de ligand à base de TTF qui représente le transfert de la densité électronique du fragment donneur TTF vers le fragment accepteur bipyridine. Dans le cas du ligand **L15**, le spectre d'absorption présente deux bandes d'absorption à $\lambda = 267$ et $\lambda = 340 \text{ nm}$. Globalement, pour un fragment donneur identique les spectres des ligands iminopyridine (**L10** et **L11**) et iminobipyridine (**L14** et **L15**) sont structurés de la même façon.

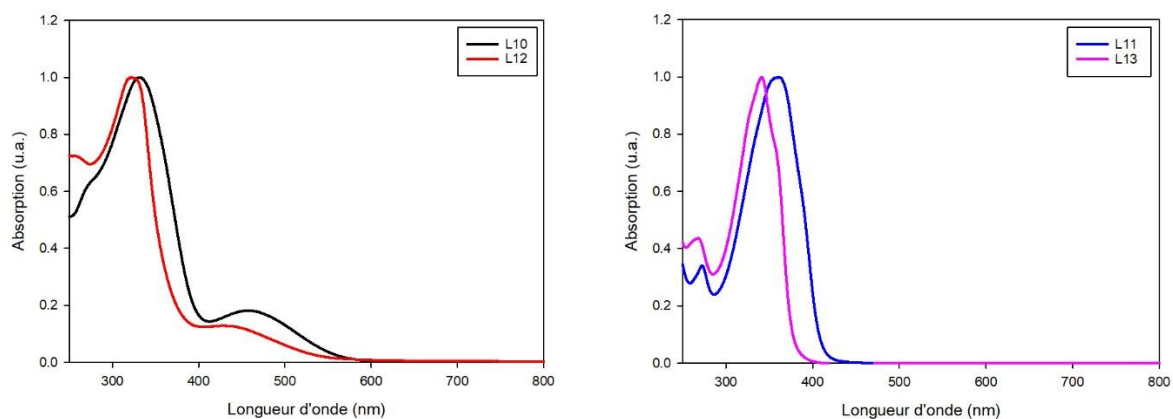


Figure 70 : Spectres d'absorption de **L10** et **L14** (à gauche) et **L11** et **L15** (à droite).

Dans le tableau 9 sont résumées les données spectroscopiques des ligands **L14** et **L15**.

| Composé | λ (nm) | ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$) |
|------------|----------------|---------------------------------|
| L10 | 327 | 64669 |
| | 458 | 11826 |
| L11 | 273 | 27600 |
| | 358 | 80960 |
| L14 | 321 | 99520 |
| | 440 | 11920 |
| L15 | 267 | 55760 |
| | 340 | 127440 |

Tableau 9 : Données spectroscopiques des ligands **L14** et **L15**.

4.4.4. Voltampérométrie cyclique

Le ligand à base de TTF **L14** a fait l'objet de mesures électrochimiques par voltampérométrie cyclique dans un mélange DCM/ACN (9/1 v/v) à des concentrations de $0,5.10^{-3}$ mol/L utilisant le TBAPF₆ 0.1M comme électrolyte support (Figure 71). Les potentiels d'oxydation du ligand **L12** sont de $E_1^\circ = 0,05$ V et $E_2^\circ = 0.41$ V. Les valeurs des potentiels d'oxydations du ligand **L14** sont plus élevés que pour le TTF non fonctionnalisé à cause de la présence du fragment électroattracteur bipyridinique au sein de **L14**. L'accessibilité des potentiels d'oxydation du ligand **L14**, montre qu'il possède toujours un bon un pouvoir n-donneur. Il faut remarquer que comparé à son analogue iminopyridine (**L10**), le ligand **L14** montre un léger déplacement cathodique des potentiels d'oxydation. Les données spectroscopiques et les données électrochimiques collectées laisse apparaître que le fragment iminopyridine est meilleur accepteur d'électrons que le fragment iminobipyridine ou que terpyridine (cf. chapitre concernant les ligands TTF terpyridine).

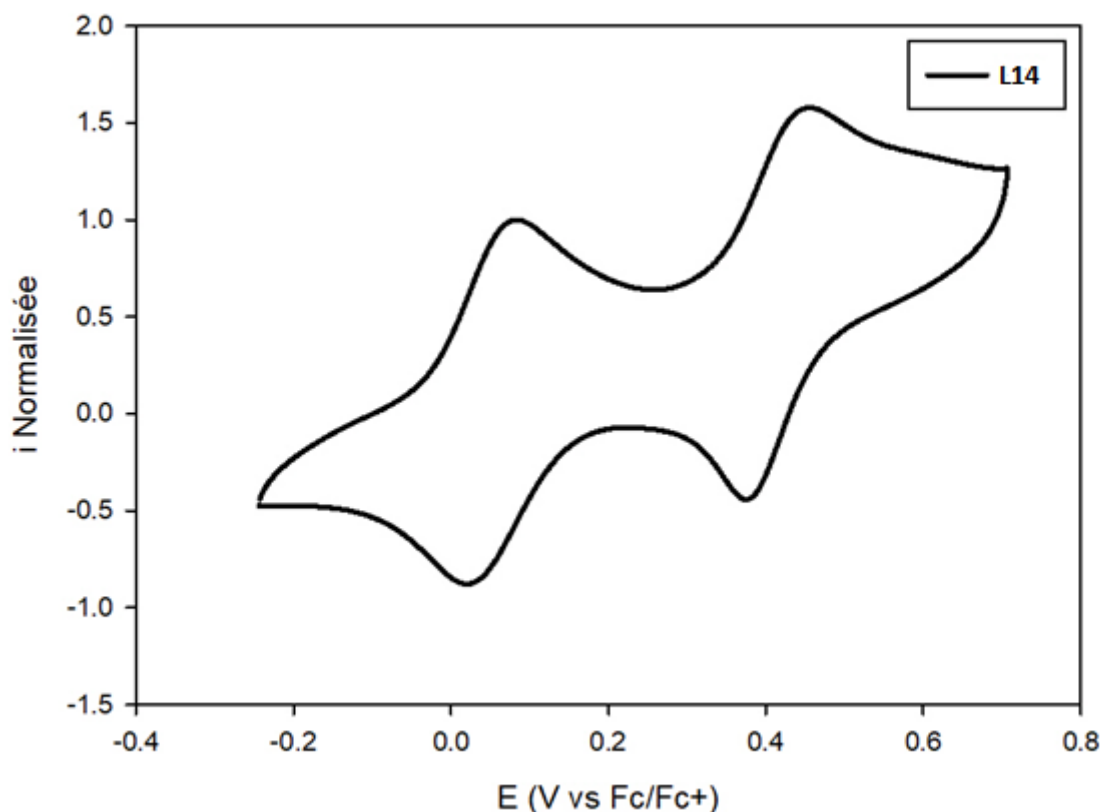


Figure 71 : Voltammogramme cyclique de **L14** DCM/ACN (9/1, v/v) Bu₄NPF₆ (0,1M) / Fc Pt, $v = 100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Le tableau 10 répertorie les valeurs de potentiel d'oxydation E_1° et E_2° obtenus par voltampérométrie cyclique pour le ligand **L14**.

| Composé | E^{o1} (V) | E^{o2} (V) |
|------------|--------------|--------------|
| TTF | -0.03 | -0.26 |
| L10 | 0.09 | 0.37 |
| L14 | 0.05 | 0.41 |

Tableau 10 : Valeurs des potentiels red/ox de **L14**. Les potentiels du TTF et de L10 ont été ajoutés pour comparaison.

5. Conclusion

Dans un premier temps il a été démontré, que les structures métallosupramoléculaires hélicoïdales discrètes appelées métallohélicates constituent d'excellents candidats pour l'optique non linéaire. En effet, les hélicates triple brins et double brins ont montrés des susceptibilités non linéaires d'ordre trois beaucoup plus importantes que la référence et rivalisent avec des matériaux à base de complexes de coordination.

A la suite de cela, des ligands iminopyridine fonctionnalisés par une unité électro-active (TTF) ou photo-active (BT) ont été préparés. Ces derniers ont été étudiés d'un point de vue spectroscopique et électrochimique. Ces ligands ont permis la préparation de métallohélicate de Fe(II) et Zn(II) étudiés par RMN, spectroscopie UV-Visible

et par électrochimie. Il a été montré que le caractère acide de Lewis des centres métalliques augmente le caractère accepteur du fragment de coordination iminopyridine. Il a également été démontré à l'aide des techniques RMN ^1H DOSY et diffraction des rayons X que la structure observée à l'état solide est stable et garde donc sa forme en solution. Les études des propriétés ONL de ces nouveaux métallohélicates électro ou photoactifs sont en cours d'études.

Ensuite, une nouvelle stratégie de synthèse pour obtenir de nouveaux dérivés bipyridiniques a été présentée. Puis des ligands iminobipyridine multifonctionnels ont pu être préparés et étudiés par spectroscopie UV-Visible et par électrochimie. Des études de titrations ont montré qu'il est possible d'obtenir des métallohélicates double brins respectant le ratio métal :ligand 1:1. Il a aussi pu être constaté lors des titrations que la coordination au centre métallique provoquait un déplacement bathochrome du spectre d'absorption UV-Visible à cause du caractère acide de Lewis du métal.

Les données récoltées en absorption UV-Visible cumulées aux données obtenues par électrochimie sont des éléments de preuves qui tendent à montrer que le fragment iminopyridine est un meilleur accepteur que le fragment iminobipyridine.

Finalement, les propriétés optiques et électrochimiques des ligands et des hélicates correspondants indiquent qu'ils sont de bons candidats pour l'ONL.

6. Références bibliographiques

1. Lehn, J., Cryptates: inclusion complexes of macropolycyclic receptor molecules. In *Chemistry for the Welfare of Mankind*, Elsevier: 1979; pp 871-892.
2. Hosseini, M. W.; De Cian, A., Crystal engineering: molecular networks based on inclusion phenomena. *Chemical Communications* **1998**, (7), 727-734.
3. Aakeröy, C. B., Crystal engineering: strategies and architectures. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **1997**, 53 (4), 569-586.
4. Arnaud, A.; Belleney, J.; Boué, F.; Bouteiller, L.; Carrot, G.; Wintgens, V., Aqueous supramolecular polymer formed from an amphiphilic perylene derivative. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43 (13), 1718-1721.
5. Wan, C.-Q.; Chen, X.-D.; Mak, T. C., Supramolecular frameworks assembled via intermolecular lone pair-aromatic interaction between carbonyl and pyridyl groups. *CrystEngComm* **2008**, 10 (5), 475-478.
6. Atwood, J. L., *Comprehensive supramolecular chemistry II*. Elsevier: 2017.
7. Fujita, M., Supramolecular self-assembly of finite and infinite frameworks through coordination. *Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan* **1996**, 54 (11), 953-963.
8. Lawrence, D. S.; Jiang, T.; Levett, M., Self-assembling supramolecular complexes. *Chemical reviews* **1995**, 95 (6), 2229-2260.
9. Brunsveld, L.; Folmer, B., EW meijer, and RP Sijbesma. *Chem. Rev* **2001**, 101 (4071), 2.
10. Chanut, N.; Ghoufi, A.; Coulet, M.-V.; Bourrelly, S.; Kuchta, B.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L., Tailoring the separation properties of flexible metal-organic frameworks using mechanical pressure. *Nature communications* **2020**, 11 (1), 1-7.
11. Paneerselvam, A. P.; Mishra, S. S.; Chand, D. K., Linear and circular helicates: A brief review. *Journal of Chemical Sciences* **2018**, 130 (7), 1-18.
12. Peurifoy, S. R.; Guzman, C. X.; Braunschweig, A. B., Topology, assembly, and electronics: three pillars for designing supramolecular polymers with emergent optoelectronic behavior. *Polymer Chemistry* **2015**, 6 (31), 5529-5539.
13. Breault, G. A.; Hunter, C. A.; Mayers, P. C., Supramolecular topology. *Tetrahedron* **1999**, 55 (17), 5265-5293.
14. Dietrich-Buchecker, C.; Colasson, B. X.; Sauvage, J.-P., Molecular knots. *Templates in Chemistry II* **2005**, 261-283.
15. Li, G.; Zhou, Z.; Yuan, C.; Guo, Z.; Liu, Y.; Zhao, D.; Liu, K.; Zhao, J.; Tan, H.; Yan, X., Trackable Supramolecular Fusion: Cage to Cage Transformation of Tetraphenylethylene-Based Metalloassemblies. *Angewandte Chemie* **2020**, 132 (25), 10099-10103.
16. White, N. G., A Rapid and Straightforward Supramolecular Self-Assembly Experiment To Prepare and Characterize a Triple Helicate Complex. *Journal of Chemical Education* **2018**, 95 (4), 648-651.
17. Denti, G.; Campagna, S.; Serroni, S.; Ciano, M.; Balzani, V., Decanuclear homo- and heterometallic polypyridine complexes: syntheses, absorption spectra, luminescence, electrochemical oxidation, and intercomponent energy transfer. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114 (8), 2944-2950.
18. Lehn, J.-M.; Rigault, A.; Siegel, J.; Harrowfield, J.; Chevrier, B.; Moras, D., Spontaneous assembly of double-stranded helicates from oligobipyridine ligands and copper (I) cations: structure of an inorganic double helix. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1987**, 84 (9), 2565-2569.
19. Goetz, S.; Kruger, P. E., A new twist in anion binding: metallo-helicate hosts for anionic guests. *Dalton Transactions* **2006**, (10), 1277-1284.
20. Lehn, J.-M., *La chimie supramoléculaire: concepts et perspectives*. De Boeck Supérieur: 1997.
21. Steed, J. W.; Atwood, J. L., *Supramolecular chemistry*. John Wiley & Sons: 2013.
22. Dietrich, B.; Viout, P.; Lehn, J.-M., Macrocyclic chemistry: aspects of organic and inorganic supramolecular chemistry. *Acta Cryst* **1993**, 49, 1074.
23. Le Bozec, H.; Renouard, T., Dipolar and Non-Dipolar Pyridine and Bipyridine Metal Complexes for Nonlinear Optics. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, 2000 (2), 229-239.
24. Khammar, F.; Kerasidou, A. P.; Iliopoulos, K.; Savel, P.; Akdas-Kilig, H.; Hamaizi, Y.; Fillaut, J.-L.; Sahraoui, B., Effect of metal complexation on the nonlinear optical response of a conjugated ligand. *JOSA B* **2014**, 31 (7), 1555-1560.
25. Piguet, C.; Bernardinelli, G.; Hopfgartner, G., Helicates as versatile supramolecular complexes. *Chemical reviews* **1997**, 97 (6), 2005-2062.
26. Greenwald, M.; Wessely, D.; Goldberg, I.; Cohen, Y., Bis (bipyridine)-phenanthroline double-stranded helicates of the metals: zinc (II), silver (I) and copper (I) helicates. *New Journal of Chemistry* **1999**, 23 (3), 337-344.

27. Baum, G.; Constable, E. C.; Fenske, D.; Housecroft, C. E.; Kulke, T.; Neuburger, M.; Zehnder, M., Regio- and diastereo-selective formation of dicopper (I) and disilver (I) double helicates with chiral 6-substituted 2, 2': 6', 2''-terpyridines. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, (6), 945-959.
28. Ziessel, R., Schiff-based bipyridine ligands. Unusual coordination features and mesomorphic behaviour. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, 216, 195-223.
29. Dietrich-Buchecker, C. O.; Marnot, P. A.; Sauvage, J.-P.; Kirchoff, J. R.; McMillin, D. R., Bis (2, 9-diphenyl-1, 10-phenanthroline) copper (I): a copper complex with a long-lived charge-transfer excited state. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, (9), 513-515.
30. Lehn, J., SYNTHESIS AND METAL COMPLEXES OF A CONFORMATIONALLY RESTRICTED QUATERPYRIDINE. CRYSTAL STRUCTURE OF ITS DIMERIC DINUCLEAR CU (I) COMPLEX, (CU₂ (PQP) 2) 2+. **1983**.
31. Ziessel, R.; Suffert, J., Unexpected copper (I) complexation behaviour observed in the synthesis of novel polynuclear chromium (0)-copper (I) complexes. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1990**, (16), 1105-1107.
32. Blay, G.; Climent, E.; Fernandez, I.; Hernández-Olmos, V.; Pedro, J. R., Enantioselective Henry reaction catalyzed with copper (II)-iminopyridine complexes. *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, 18 (13), 1603-1612.
33. Hasenknopf, B.; Lehn, J. M., Trinuclear Double Helicates of Iron (II) and Nickel (II): Self-assembly and resolution into helical enantiomers. *Helvetica chimica acta* **1996**, 79 (6), 1643-1650.
34. Hannon, M.; Painting, C., An inexpensive approach to supramolecular architecture. *Chemical Communications* **1997**, (18), 1807-1808.
35. Malina, J.; Hannon, M. J.; Brabec, V., Recognition of DNA bulges by dinuclear iron (II) metallosupramolecular helicates. Wiley Online Library: 2014.
36. Malina, J.; Hannon, M. J.; Brabec, V., Iron (II) supramolecular helicates condense plasmid DNA and inhibit vital DNA-related enzymatic activities. *Chemistry—A European Journal* **2015**, 21 (31), 11189-11195.
37. Frimmel, F. H.; Huber, S. A.; Gremm, T., The role of organic matter in natural aquatic systems: analytical constraints. *Chemistry and Ecology* **1993**, 8 (3), 153-169.
38. Willner, A. E.; Byer, R. L.; Chang-Hasnain, C. J.; Forrest, S. R.; Kressel, H.; Kogelnik, H.; Tearney, G. J.; Townes, C. H.; Zervas, M. N., Optics and photonics: Key enabling technologies. *Proceedings of the IEEE* **2012**, 100 (Special Centennial Issue), 1604-1643.
39. Iliopoulos, K.; Guezguez, I.; Kerasidou, A. P.; El-Ghayoury, A.; Branzea, D.; Nita, G.; Avarvari, N.; Belmabrouk, H.; Couris, S.; Sahraoui, B., Effect of metal cation complexation on the nonlinear optical response of an electroactive bisiminopyridine ligand. *Dyes and Pigments* **2014**, 101, 229-233.
40. Szukalski, A.; Ayadi, A.; Haupa, K.; El-Ghayoury, A.; Sahraoui, B.; Mysliwiec, J., All-Optical Switching and Two-States Light-Controlled Coherent-Incoherent Random Lasing in a Thiophene-Based Donor-Acceptor System. *ChemPhysChem* **2018**, 19 (13), 1605-1616.
41. Virkki, M.; Tuominen, O.; Forni, A.; Saccone, M.; Metrangolo, P.; Resnati, G.; Kauranen, M.; Priimagi, A., Halogen bonding enhances nonlinear optical response in poled supramolecular polymers. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, 3 (13), 3003-3006.
42. Đorđević, L.; Marangoni, T.; De Leo, F.; Papagiannouli, I.; Aloukos, P.; Couris, S.; Pavoni, E.; Monti, F.; Armaroli, N.; Prato, M., [60] Fullerene-porphyrin [n] pseudorotaxanes: self-assembly, photophysics and third-order NLO response. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, 18 (17), 11858-11868.
43. Prasad, A.; Kalainathan, S.; Meenakshisundaram, S., Supramolecular architecture of third-order nonlinear optical ammonium picrate: crystal growth and DFT approach. *Optik* **2016**, 127 (15), 6134-6149.
44. Zheng, Z.; Yu, Z.-P.; Yang, M.-D.; Jin, F.; Ye, L.-N.; Fang, M.; Zhou, H.-P.; Wu, J.-Y.; Tian, Y.-P., Silver (I) supramolecular complexes generated from isophorone-based ligands: crystal structures and enhanced nonlinear optical properties through metal complexation. *Dalton Transactions* **2014**, 43 (3), 1139-1150.
45. Collini, E., Cooperative effects to enhance two-photon absorption efficiency: intra-versus inter-molecular approach. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14 (11), 3725-3736.
46. Spano, F. C.; Mukamel, S., Excitons in confined geometries: Size scaling of nonlinear susceptibilities. *The Journal of chemical physics* **1991**, 95 (10), 7526-7540.
47. Spano, F. C., Fermion excited states in one-dimensional molecular aggregates with site disorder: nonlinear optical response. *Physical review letters* **1991**, 67 (24), 3424.
48. Bie, H.-Y.; Yu, J.-H.; Xu, J.-Q.; Lu, J.; Li, Y.; Cui, X.-B.; Zhang, X.; Sun, Y.-H.; Pan, L.-Y., Synthesis, structure and non-linear optical property of a copper (II) thiocyanate three-dimensional supramolecular compound. *Journal of molecular structure* **2003**, 660 (1-3), 107-112.
49. Cardo, L.; Nawroth, I.; Cail, P. J.; McKeating, J. A.; Hannon, M. J., Metallo supramolecular cylinders inhibit HIV-1 TAR-TAT complex formation and viral replication in cellulose. *Scientific reports* **2018**, 8 (1), 1-7.
50. Vellas, S. K.; Lewis, J. E.; Shankar, M.; Sagatova, A.; Tyndall, J. D.; Monk, B. C.; Fitchett, C. M.; Hanton, L. R.; Crowley, J. D., [Fe₂L₃] 4+ cylinders derived from bis (bidentate) 2-Pyridyl-1, 2, 3-triazole "click" ligands: synthesis, structures and exploration of biological activity. *Molecules* **2013**, 18 (6), 6383-6407.

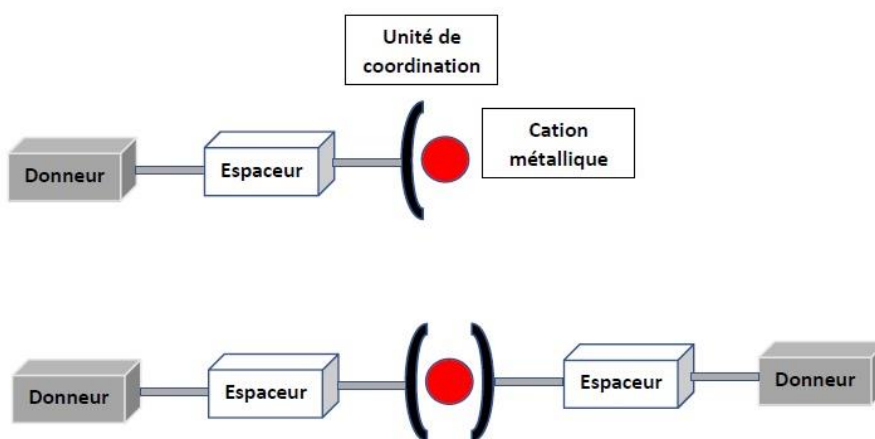
51. Howson, S. E.; Bolhuis, A.; Brabec, V.; Clarkson, G. J.; Malina, J.; Rodger, A.; Scott, P., Optically pure, water-stable metallo-helical 'flexicate' assemblies with antibiotic activity. *Nature chemistry* **2012**, 4 (1), 31-36.
52. Howson, S. E.; Allan, L. E.; Chmel, N. P.; Clarkson, G. J.; van Gorkum, R.; Scott, P., Self-assembling optically pure Fe (A-B) 3 chelates. *Chemical communications* **2009**, (13), 1727-1729.
53. Waszkowska, K.; Cheret, Y.; Zawadzka, A.; Korcala, A.; Strzelecki, J.; El-Ghayoury, A.; Migalska-Zalas, A.; Sahraoui, B., Photoluminescence and nonlinear optical properties of triple stranded helicates based metallo-supramolecular architectures. *Dyes and Pigments* **2021**, 186, 109036.
54. Ono, T.; Ishihama, K.; Taema, A.; Harada, T.; Furusho, K.; Hasegawa, M.; Nojima, Y.; Abe, M.; Hisaeda, Y., Dinuclear Triple-Stranded Helicates Composed of Tetradentate Ligands with Aluminum (III) Chromophores: Optical Resolution and Multi-color Circularly Polarized Luminescence Properties. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, 60 (5), 2614-2618.
55. Pascu, G. I.; Hotze, A. C.; Sanchez-Cano, C.; Kariuki, B. M.; Hannon, M. J., Dinuclear ruthenium (II) triple-stranded helicates: luminescent supramolecular cylinders that bind and coil DNA and exhibit activity against cancer cell lines. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46 (23), 4374-4378.
56. Steimecke, G.; Sieler, H.; Kirmse, R.; Hoyer, E., Phosphorus Sulfur Relat. *Elem* **1979**, 7, 49.
57. Chesney, A.; Bryce, M. R.; Green, A.; Lay, A. K.; Yoshida, S.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A.; Fabre, J.-M.; Javidan, A.; Binet, L., Novel conjugated donor- π -acceptor molecules based on 1, 3-diselenol-2-ylidene units. *Tetrahedron* **1998**, 54 (43), 13257-13266.
58. Nita, G.; Branzea, D.; Pop, F.; El-Ghayoury, A.; Avarvari, N., Electroactive bisiminopyridine ligands: synthesis and complexation studies. *Crystals* **2012**, 2 (2), 338-348.
59. Chahma, M. h.; Hassan, N.; Alberola, A.; Stoeckli-Evans, H.; Pilkington, M., Preparation and Coordination Complex of the First Imine-Bridged Tetrathiafulvalene- Pyridine Donor Ligand. *Inorganic chemistry* **2007**, 46 (10), 3807-3809.
60. Andreu, R.; Malfant, I.; Lacroix, P. G.; Cassoux, P., New Tetrathiafulvalene- π -Spacer-Acceptor Derivatives: Synthesis, Crystal Structure, Optical and Electrochemical Properties. *European Journal of Organic Chemistry* **2000**, 2000 (5), 737-741.
61. Macchioni, A.; Ciancaleoni, G.; Zuccaccia, C.; Zuccaccia, D., Determining accurate molecular sizes in solution through NMR diffusion spectroscopy. *Chemical Society Reviews* **2008**, 37 (3), 479-489.
62. Cohen, Y.; Avram, L.; Frish, L., Diffusion NMR spectroscopy in supramolecular and combinatorial chemistry: an old parameter—new insights. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44 (4), 520-554.
63. Giuseppone, N.; Schmitt, J. L.; Allouche, L.; Lehn, J. M., DOSY NMR experiments as a tool for the analysis of constitutional and motional dynamic processes: implementation for the driven evolution of dynamic combinatorial libraries of helical strands. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47 (12), 2235-2239.
64. Allouche, L.; Marquis, A.; Lehn, J. M., Discrimination of Metallo-supramolecular Architectures in Solution by Using Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY) Experiments: Double-Stranded Helicates of Different Lengths. *Chemistry—A European Journal* **2006**, 12 (28), 7520-7525.
65. Mazarin, M.; Viel, S.; Allard-Breton, B.; Thevand, A.; Charles, L., Use of Pulsed Gradient Spin- Echo NMR as a Tool in MALDI Method Development for Polymer Molecular Weight Determination. *Analytical chemistry* **2006**, 78 (8), 2758-2764.
66. Chen, A.; Wu, D.; Johnson Jr, C. S., Determination of molecular weight distributions for polymers by diffusion-ordered NMR. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117 (30), 7965-7970.
67. Riley, H. L.; Morley, J. F.; Friend, N. A. C., 255. Selenium dioxide, a new oxidising agent. Part I. Its reaction with aldehydes and ketones. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1932**, 1875-1883.
68. Beer, P. D.; Szemes, F.; Passaniti, P.; Maestri, M., Luminescent Ruthenium (II) Bipyridine- Calix [4] arene complexes as receptors for lanthanide cations. *Inorganic chemistry* **2004**, 43 (13), 3965-3975.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Cette thèse de doctorat avait pour objectifs la conception et la préparation de ligands multifonctionnels à base d'unités électro- et/ou photo-actives afin de préparer des complexes métalliques actifs en Optique Non Linéaire (ONL).

La première partie de cette thèse se concentrait sur la préparation de ligands tridentates de type *push-pull* à base de terpyridine permettant d'obtenir par la suite des complexes mononucléaires symétriques ou dissymétriques en utilisant des métaux de transition tels que le zinc(II), fer(II) ou ruthénium(II) (Figure 1).



Dans un premier temps, une série de trois ligands terpyridiniques électro-actifs à base de TTF par connection directe à l'unité de coordination ou par le biais d'un *espaceur* (thiophène ou phényle) a été préparée (Figure 2). Ces ligands ont ensuite été complexés à des cations métalliques tels que le zinc(II), le fer(II) ou le ruthénium(II) permettant l'obtention de complexes homoleptiques et hétéroleptiques. L'étude de ces complexes par absorption UV-Visible, électrochimie ainsi que des calculs théoriques ont permis de montrer l'effet de la coordination sur les propriétés physicochimiques. Ensuite la mesure des paramètres ONL par différentes techniques telles que la génération de la troisième harmonique et le Z-scan ont permis de mettre en évidence l'effet positif de la coordination du ligand à un centre métallique sur la réponse ONL.

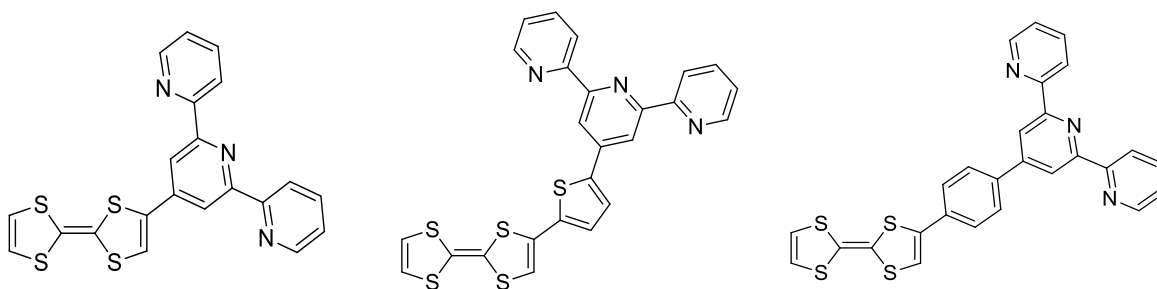


Figure 2 : Structures des ligands TTF-Terpy cibles.

Dans un second temps, une série de quatre ligands terpyridiniques photo-actifs à base de Phényl-thiophène ou de Benzothiophène a été préparée (Figure 3). Ces ligands ont été complexés à des cations métalliques tels que le zinc(II) et le ruthénium(II). L'étude par absorption UV-Visible et par émission à température ambiante a permis d'apprécier l'effet de la coordination sur les propriétés photophysiques des ligands. Le calcul des rendements quantiques de fluorescence a montré que la coordination des ligands à un centre métallique zinc(II) permet une augmentation importante de la luminescence par effet CHEF pour ce type de ligand. Et il a été montré grâce à des mesures d'absorption UV-Visible, d'émission et de calculs théoriques que la coordination au ruthénium(II) permettait le passage de la fluorescence (ligand libre) à la phosphorescence (ligand complexé). Ces études ont été complétées par la mesure de paramètres ONL notamment par les techniques de génération de troisième harmonique et Z-scan ce qui a permis de mettre en avant l'effet positif de la coordination sur la réponse ONL.

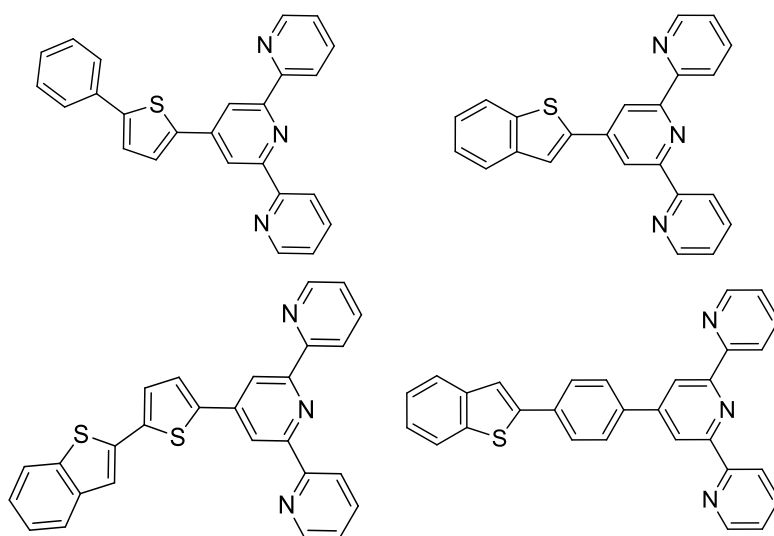


Figure 3 : Structures des ligands PT-Terpy et BT-Terpy cibles.

Deux ligands photoactifs à base de phénylthiophène (PT) ou benzothiophène (BT) contenant des systèmes π -conjugués allongés par la mise en place d'une double liaison ont été préparés (Figure 4). Puis utilisés pour former des complexes de coordination de zinc(II) et ruthénium(II). Les composés à base de phénylthiophène sont actuellement à l'étude. En revanche, les dérivés à base de benzothiophène ont été étudiés par la méthode de l'effet Kerr optique ce qui a permis de mettre en évidence l'habilité de ces composés à générer de la biréfringence photo-induite.

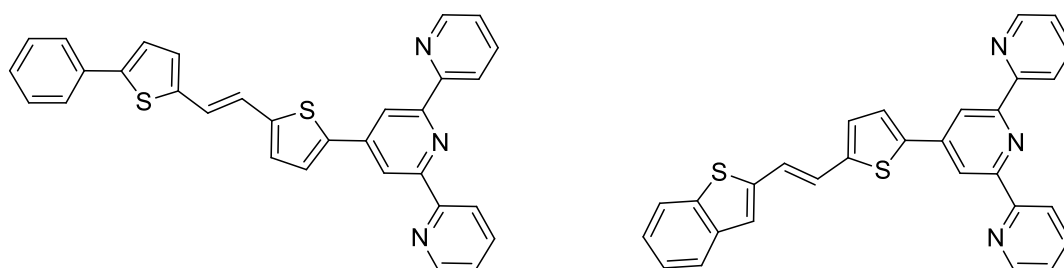


Figure 4 : Structures des ligands diaryléthène à base de phényle-thiophène et benzothiophène.

Il serait désormais intéressant d'exploiter la possibilité d'oxydation du TTF afin de préparer des composés notamment par électro-cristallisation qui permettrait de moduler les propriétés physicochimiques des dérivés. Concernant les dérivés photo-actifs il serait intéressant de réaliser des études de luminescence à basse température notamment pour les complexes de ruthénium(II) qui montrent une faible phosphorescence à température ambiante. Les études concernant l'effet Kerr optique sur les complexes de coordination apparaissent prometteuses, c'est pourquoi ces études mériteraient d'être approfondies et complétées notamment par des calculs théoriques.

La deuxième partie de la thèse consistait à préparer des ligands bis-bidentate à base d'imino-pyridines d'une part et bis-tridentate à base d'imino-bipyridine d'autre part pour préparer respectivement des métallo-hélicates triple brin et des métallo-hélicates double brin en utilisant comme métaux le fer(II) ou le zinc(II). Des résultats obtenus au laboratoire sur des hélicates non-fonctionnalisés ont permis de montrer que ces structures discrètes de type métallo-hélicates triple brin sont de potentiels bons candidats pour l'ONL. Une série de deux ligands iminopyridine a été préparée (Figure 5). Les études en absorption UV-Visible, titration et RMN DOSY ont montrées l'effet amplificateur sur le transfert de charge de la coordination à un centre métallique, la bonne stœchiométrie des complexes et également leur stabilité en solution mais aussi à l'état solide.

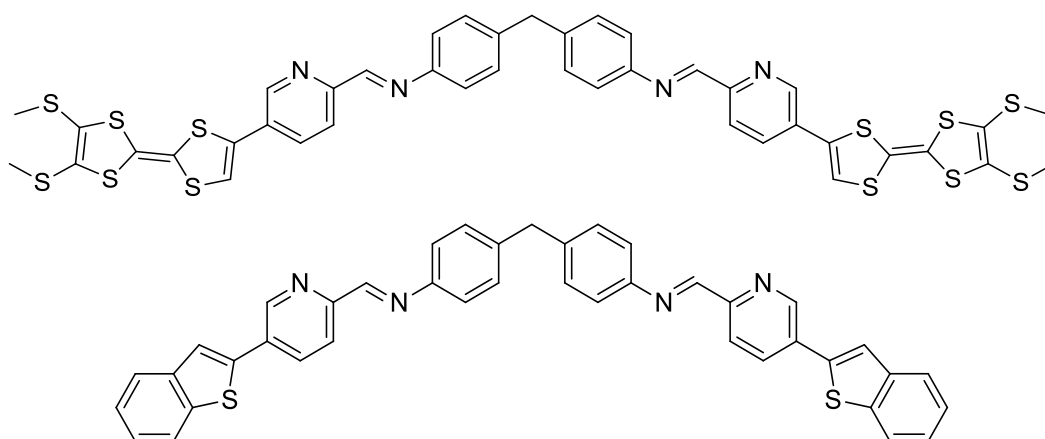


Figure 5 : Structures des ligands imino-pyridine fonctionnalisés par TTF et benzothiophène.

Des résultats préliminaires ont montré qu'il était possible de préparer des métallo-hélicates double brin non fonctionnalisés par la coordination d'un ligand imino-bipyridine à deux centre métalliques de fer(II) ou zinc(II). De plus, des mesures de génération de troisième harmonique ont montrés que ces derniers permettaient d'obtenir des matériaux ONL-actifs. Ces résultats ont donc motivé la préparation d'une série de deux ligands fonctionnalisés par une unité électro- ou photo-active (Figure 6). Ces derniers ont été obtenus et caractérisés et la titration par des cations métallique de fer(II) et zinc(II) de ces derniers permet de mettre en évidence la possibilité d'obtenir des complexes de stœchiométrie 1 : 1 métal/ligand. La caractérisation par absorption UV-Visible a également pu mettre en évidence le meilleur caractère accepteur de l'unité iminopyridine comparé à l'imino-bipyridine.

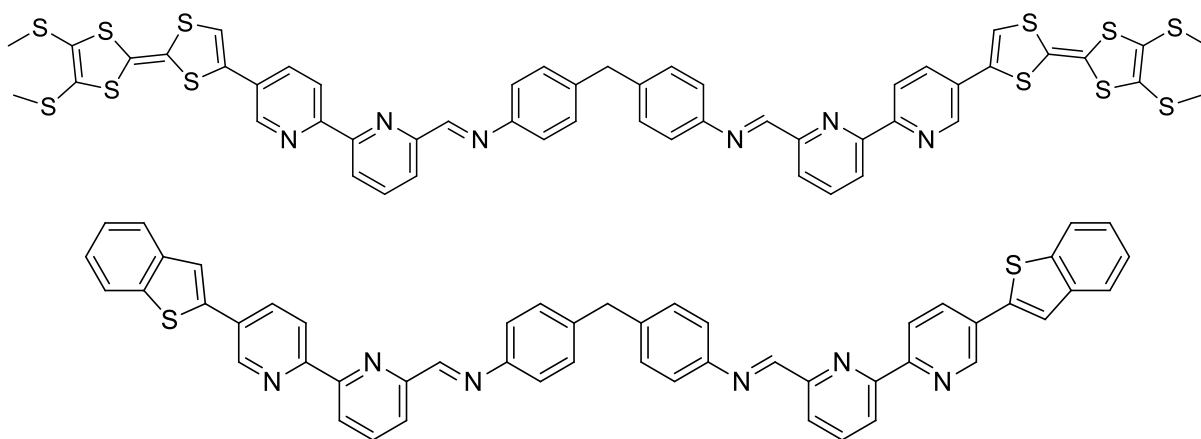


Figure 6 : Structures des ligands imino-bipyridine fonctionnalisés par TTF et benzothiophène.

Les hélicates triples brin fonctionnalisés devront désormais faire l'objet de mesures des paramètres ONL. De plus, ces composés présentent une chiralité hélicoïdale, il serait donc intéressant de procéder à la résolution des énantiomères afin de réaliser des études photophysiques sur chacun des énantiomères. La préparation des hélicates double brin par emploi de ligand iminobipyridine devra être poursuivie en vue de les caractériser par absorption UV-Visible et RMN DOSY. Par la suite la mesure des différents paramètres ONL devra être faite.

Experimental Part

General Informations

All reagents and chemicals from commercial sources were used without further purification. Solvents were dried and purified using standard techniques. Column chromatography was performed with analytical-grade solvents using Aldrich silica gel (technical grade, pore size 60 Å, 230-400 mesh particle size). Flexible plate ALUGRAM® Xtra SIL G UV254 from MACHEREY-NAGEL were used for TLC. Compounds were detected by UV irradiation (Bioblock Scientific) or staining with iodine, unless otherwise stated.

NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE III 300 (^1H , 300 MHz, ^{13}C , 75 MHz) or a Bruker AVANCE DRX500 (^1H , 500 MHz, ^{13}C , 125 MHz). Chemical shifts are given in parts per million (ppm) relative to TMS and coupling constants J in Hertz (Hz).

High Resolution Mass Spectrometry (HRMS) was performed with JEOL JMS-700 B/E

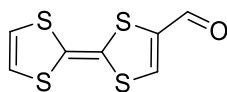
UV-Visible absorption spectra were recorded at room temperature on a Perkin Elmer 950 spectrometer or Shimadzu UV-1800 spectrometer.

X-Ray Diffraction : Single crystals of the compounds were mounted on glass fiber loops using viscous hydrocarbon oil to coat the crystal and then transferred directly to cold nitrogen stream for data collection. Data collection were mostly performed at 150 K on an Agilent Supernova with CuK α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). The structures were solved by direct methods with SIR97 program and refined against all F_2 values with SHELXL-97 program using WinGX graphical user interface.

Electrochemical measurements were performed using biologic SP-150 potentiostat with positive feedback compensation. Samples were dissolved in HPLC grade solvents. Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (0,1 M as supporting electrolyte) was purchased from Sigma-Aldrich and recrystallized prior to use. Experiments were carried in one-compartment cell equipped with platinum working microelectrode ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) and a platinum wire counter electrode. A silver ref electrode was used as pseudo-reference and checked against ferrocene/ferrocenium couple (Fc/Fc^+) before and after each experiment.

Experimental Section

[2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-carbaldehyde (1)

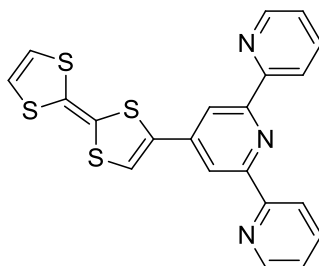


In a Schlenk tube under argon, tetrathiafulvalene (1 g, 4.9 mmol) was dissolved by 100 mL of dry diethylether and cooled down to -78 °C. 1 M solution of LDA was added dropwise (5.8 mL, 5.8 mmol) to the reaction mixture. After 45 min of stirring at -78 °C a yellow suspension can be observed and 2 mL of N-methylformanilide (2.18 g, 16 mmol) were added. The solution was kept under stirring for 45 min more at -78 °C. After going back to room temperature reaction media was diluted by 100 mL of diethylether and 100 mL of 10 % of aqueous HCl. The organic phase was washed by 10 % of aqueous HCl (3 X 100 mL) then by H₂O (3 X 100 mL). The organic solution was dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The product was purified over NEt₃ treated silica column using DCM/PE (1/1 v/v) as eluent. The desired compound was obtained with 90 % yield as a red powder (1 g).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.44 (s, 1H), 7.41 (s, 1H), 6.34 (d, 2H).

Solubility : Et₂O, DCM

4'-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L1)



In a round bottom flask 2-acetylpyridine (984 mg, 7.8 mmol) was diluted in 36 mL of absolute ethanol. Then formylTTF **1** (910 mg, 3.92 mmol), tBuOK (873 mg, 7.8 mmol) and 14.2 mL of ammonia solution were added. The reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature. The resulting precipitate was filtered over sintered glass and successively washed by cold water and cold diethyl ether. The product was then purified on silica column treated by NEt₃ using DCM as eluent. Product was obtained as a deep orange powder with 28 % yield (478 mg).

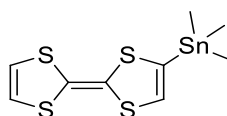
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.71 (d, *J*= 4.5 Hz, 2 H), 8.64 (d, *J*= 8.0 Hz, 2 H), 8.48 (s, 2 H), 7.90 (t, *J*₁₂= 8.0 Hz, 2 H), 7.39 (dd, *J*₁₂= 4.5, *J*₁₃= 7.5 Hz, 2 H), 7.20 (s, 1 H), 6.41 (d, *J*= 2.0 Hz, 2 H).

MALDI-TOF MS : *m/z*= 435.0 (calcd : 435.6)

HR-MS (M) for C₂₁H₁₃N₃S₄ : 434.9982 (calcd : 434.9992)

Solubility : DCM, THF

[2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yltrimethylstannane (2)

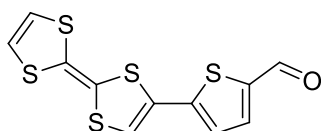


In a Schlenk tube under argon, to a solution of tetrathiafulvalene (500 mg, 2.45 mmol) in dry diethylether (20 mL) was added dropwise 2.7 mL of LDA 1M in hexane (288 mg, 2.7 mmol) at -78 °C and stirred for 1 h. Then, trimethyltin chloride (928 mg, 4.66 mmol) was added dropwise. After 1 h stirring at -78 °C the solution was slowly warmed to room temperature and stirred overnight. Then, a saturated solution of NaF (60 mL) was added, the resulting mixture was stirred during 2 h. After, the reaction mixture was extracted two times with ethyl acetate (80 mL) and the combined organic extracts were washed with distilled water. The organic phase was finally dried over MgSO₄ and evaporated to give an orange brown oil with 77 % conversion. This product was used for coupling without any purification.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 6.29 (s, 1H), 6.28 (s, 1H), 6.15 (s, 1H), 0.34 (s, 9H).

Solubility : DCM, THF, toluene

5-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)thiophene-2-carbaldehyde (3)



In a Schlenk tube under argon, compound **2** (1.26 g, 3.43 mmol) and 5-bromo-2-thiophenecarboxaldehyde (655 mg, 3.43 mmol) were dissolved in dry toluene (20 mL) and Pd(PPh₃)₄ (316 mg, 0.274 mmol) was added. The reaction mixture was heated for 48 h at 110 °C. After evaporation of solvent under reduced pressure, the obtained residue was then passed over a silica gel column chromatography using a gradient of eluent pentane/dichloromethane (3:1, v/v). After solvent evaporation, a purple solid was obtained with 72 % yield (776 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.86 (s, 1H), 7.64 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.05 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 6.72 (s, 1H), 6.35 (s, 2H).

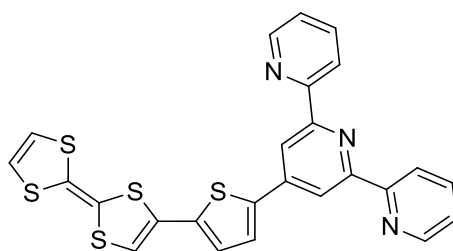
¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃) δ 182.63(1C), 143.90(1C), 142.47(1C), 136.92(1C), 128.45(1C), 126.18(1C), 119.20(1C), 118.73(1C), 118.72(1C), 114.75(1C), 107.02(1C).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₁₁H₆OS₅: [M+H] 313.8 (calcd : 313.9)

HR-MS (M) for C₁₁H₆OS₅: [M+H] 313.9028 (calcd : 313.9022)

Solubility : DCM, THF, toluene

4'-(5-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (**L2**)



In a round bottom flask 2-acetylpyridine (305 mg, 2,46 mmol) was dilute in 12 mL of absolute ethanol. Then **3** (300 mg, 1,25 mmol), ^tBuOK (283 mg, 2,51 mmol) were added. And 4,7 mL of ammonia solution was added. The reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature. The resulting precipitate was filtered over sintered glass and successively washed by cold water and cold diethyl ether. The product was then purified on silica column treated by NEt₃ using PE/DCM (1/1 v/v) as eluent. Product was obtained as a deep orange powder with 20 % yield (129 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.76 – 8.72 (m, 2H), 8.66 – 8.62 (m, 4H), 7.88 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 2H), 7.66 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.41 – 7.33 (m, 2H), 7.05 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 6.55 (s, 1H), 6.35 (s, 2H).

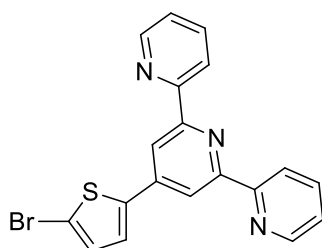
¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 156.51(2C), 156.22(2C), 149.36(2C), 142.86(1C), 141.74(1C), 136.95(2C), 136.58(1C), 129.17(1C), 126.83(1C), 126.42(1C), 124.07(2C), 121.49(2C), 119.25(1C), 119.18(1C), 117.13(2C), 114.81(1C), 113.57(1C), 108.41(1C).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₂₅H₁₅N₃S₅: [M+H] 517.0 (calcd : 517.0)

HR-MS (M) for C₂₅H₁₅N₃S₅: [M+H] 516.9876 (calcd : 517.7317)

Solubility : DCM, THF

4'-(5-bromothiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (**Lint2**)



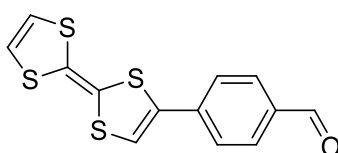
2-Acetylpyridine (5.07 g, 41.9 mmol) was added dropwise to a solution of ^tBuOK (4.70 g, 41.9 mmol) in dry THF (200 mL) under nitrogen atmosphere and stirred at room temperature for 30 min. To this creamy yellow suspension, 5-bromothiophene-2-carbaldehyde (4.00 g, 20.9 mmol) in 20 mL dry THF was added and stirred for 16 h at room temperature. An excess of NH₄OAc (21.34 g) in 2:1 EtOH/AcOH (60 mL) was added and the reaction

mixture was heated to reflux for 6 h. Then it was cooled to room temperature, poured onto crushed ice and diluted with deionized water to give a pale-yellow precipitate that was collected by filtration. The remaining filtrate was extracted with CHCl_3 , extract was dried over MgSO_4 . The removal of the organic solvent gave brown oil which was combined with the pale yellow solid and purified by alumina column chromatography eluted with a mixed solvent of PE/AcOEt (9/1). Product was obtained as a white powder with 30 % yield (2.5 g).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.73 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 8.64 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.60 (s, 2H), 7.88 (td, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 7.36 (ddd, $J = 7.5, 4.8, 1.1$ Hz, 2H), 7.13 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H).

Solubility : DCM, THF

4-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)benzaldehyde (**4**)



In a Schlenk tube under argon, compound **2** (1.26 g, 3.43 mmol) and 4-bromobenzaldehyde (655 mg, 3.43 mmol) were dissolved in dry toluene (20 mL) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (316 mg, 0.274 mmol) was added. The reaction mixture was heated for 48 h hours at 110 °C. After evaporation of the solvent under reduced pressure, the obtained residue was then passed over a silica gel column chromatography using a gradient of eluent pentane/dichloromethane (3:1, v/v). After solvent evaporation, a brown solid was obtained with 78 % yield (825 mg).

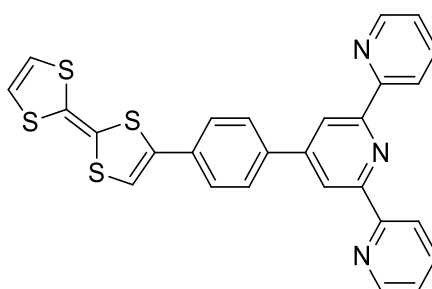
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 10.0 (s, 1H), 7.87 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 2H), 7.54 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 2H), 6.75 (s, 1H), 6.35 (s, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (76 MHz, CDCl_3) δ 191.33(1C), 137.89(1C), 135.77(1C), 135.05(1C), 130.40(2C), 126.68(2C), 119.25(1C), 119.19(1C), 117.55(1C), 113.27(1C), 107.83(1C).

MS (MALDI-TOF): m/z For $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_5$: [M+H] 308.0 (calcd : 308.5)

Solubility : DCM, THF, toluene

4'-(4-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (L3)



In a round bottom flask 2-acetylpyridine (305 mg, 2.46 mmol) was diluted in 12 mL of absolute ethanol. Then **4** (300 mg, 1.25 mmol), ^tBuOK (283 mg, 2.51 mmol) and 4.7 mL of ammonia solution were added. The reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature. The resulting precipitate was filtered over sintered glass and successively washed by cold water and cold diethyl ether. The product was then purified on silica column treated by NEt₃ using PE/DCM (1/1 v/v) as eluent. Product was obtained as a deep orange powder with 21 % yield (134 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.74 (m, 4H), 8.68 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.93 – 7.85 (m, 4H), 7.54 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.40 – 7.33 (m, 2H), 6.64 (s, 1H), 6.35 (s, 2H).

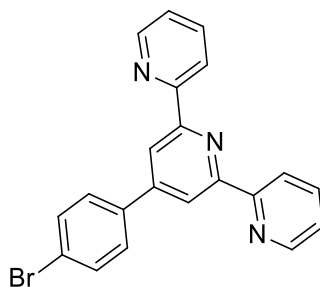
¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃) δ 156.28(2C), 156.20(2C), 149.30(2C), 138.45(1C), 137.05(2C), 135.65(1C), 134.29(1C), 133.16(1C), 127.88(2C), 126.83(2C), 124.05(2C), 121.53(2C), 119.26(1C), 119.18(1C), 118.72(2C), 114.60(1C), 112.10(1C), 108.98(1C).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₂₅H₁₅N₃S₅: [M+H]⁺ 511,1 (calcd : 511.7)

HR-MS (M) for C₂₇H₁₇N₃S₄: [M+H]⁺ 511.0298. (calcd : 511.0305)

Solubilité : DCM, THF

4'-(4-bromophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (Lint3)



2-Acetylpyridine (5.24 g, 43.2 mmol) was added dropwise to a solution of ^tBuOK (4.86 g, 43.2 mmol) in dry THF (200 mL) under nitrogen atmosphere and stirred at room temperature for 30 min. To this creamy yellow suspension, 4-bromophenylcarbaldehyde (4.00 g, 21.6 mmol) in 20 mL dry THF was added and stirred for 16 h at room temperature. An excess of NH₄OAc (22.05 g) in 2:1 EtOH/AcOH (60 mL) was added and the reaction mixture was heated to reflux for 6 h. Then it was cooled to room temperature, poured onto crushed ice and

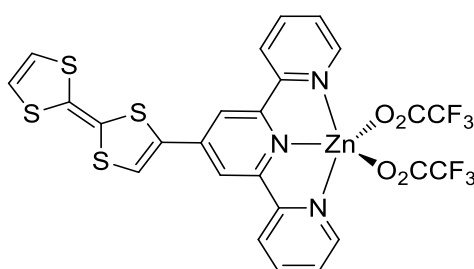
diluted with deionized water to give a pale yellow precipitate that was collected by filtration. The remaining filtrate was extracted with CHCl_3 , extract was dried over MgSO_4 . The removal of the organic solvent gave brown oil which was combined with the pale yellow solid and purified by alumina column chromatography eluted with a mixed solvent of PE/AcOEt (9/1). Product was obtained as a white powder with 33 % yield (2.5 g).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.73 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H), 8.71 (s, 1H), 8.68 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.89 (td, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.64 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.37 (ddd, $J = 7.5, 4.8, 1.0$ Hz, 1H).

Solubility : DCM, THF

Bis-trifluoroacetato-4'-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II)

[ZnL1(O₂CCF₃)₂] (C1)



In a round bottom flask ligand **L1** (50 mg, 0.12 mmol) was dissolved in 50 mL of DCM, 25 ml ethanolic solution of $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$ (46 mg, 0.12 mmol) was added. Solution was heated to 30 °C for 1 h. Then solution was concentrated and filtered through a sintered glass. The resulting precipitate was washed by cold DCM and cold ethanol. Complex **C1** was obtained as a red powder with 73 % yield (63 mg).

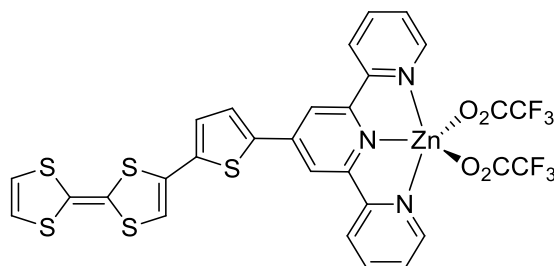
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz,) :

MS (MALDI-TOF): m/z For $\text{C}_{25}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_4\text{Zn}$: $[\text{M}-\text{O}_2\text{CCF}_3]^+$ 611.9 (calcd : 614.0)

HRMS (EI): m/z For $\text{C}_{25}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_4\text{Zn}$: $[\text{M}-\text{O}_2\text{CCF}_3]^+$ 611.9138 (calcd : 611.9134)

Solubility : MeOH, DMSO

Bis-trifluoroacetato4'-(5-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) [ZnL2(O2CCF3)2] (C2)



In a round bottom flask ligand **L2** (100 mg, 0.19 mmol) was dissolved in 50 mL of DCM, 25 mL ethanolic solution of [Zn(O₂CCF₃)₂] (77 mg, 0.19 mmol) was added. Solution was heated to 30 °C for 1 h. Then, the solution was concentrated and filtered through a sintered glass. The resulting precipitate was washed by cold DCM and cold ethanol. Complex **C2** was obtained as a red powder with 62 % yield (95 mg).

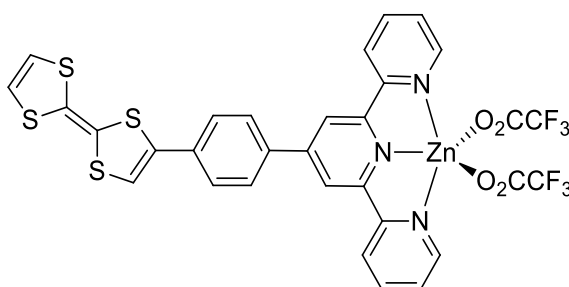
¹H NMR (300 MHz, Acetone-*d*₆) δ 8.87 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H), 8.47 (s, 2H), 8.38 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.00 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.90 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.81 – 7.69 (m, 2H), 6.98 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 6.87 (s, 1H), 6.72 (s, 2H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₂₉H₁₅F₆N₃O₄S₅Zn : [M-O₂CCF₃]⁺ 693.9 (calcd : 696.1)

HRMS (EI): m/z For C₂₉H₁₅F₆N₃O₄S₅Zn: [M- O₂CCF₃]⁺ 693.8988 (calcd : 693.9011)

Solubility : DCM, DMSO

Bis-Trifluoroacetato4'-(4-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) [ZnL3(O2CCF3)2] (C3)



In a round bottom flask ligand **L3** (100 mg, 0.19 mmol) was dissolved in 50 mL of DCM, 25 mL ethanolic solution of [Zn(O₂CCF₃)₂] (77 mg, 0.19 mmol) was added. Solution was heated to 30 °C for 1 h. Then, this solution was concentrated and filtered through a sintered glass. The resulting precipitate was washed by cold DCM and cold ethanol. Complex **C3** was obtained as a red powder with 84 % yield (128 mg).

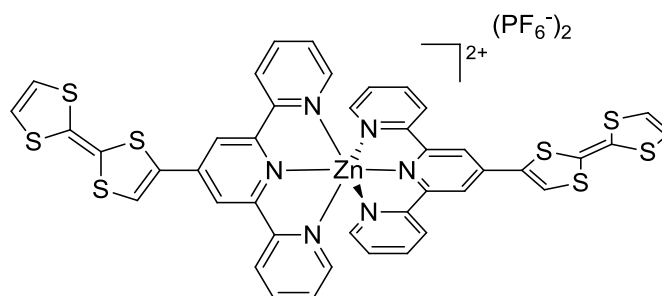
¹H NMR (300 MHz, Acetone-*d*₆) δ 9.00 (s, 2H), 8.97 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H), 8.79 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.29 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.22 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.92 – 7.83 (m, 2H), 7.69 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.27 (s, 1H), 6.70 (s, 2H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₃₁H₁₇F₆N₃O₄S₄Zn : [M- O₂CCF₃]²⁺ 688.0 (calcd : 690.1)

HRMS (EI): m/z For C₃₁H₁₇F₆N₃O₄S₄Zn: [M- O₂CCF₃]⁺ 687.9444 (calcd : 687.9447)

Solubility : DCM, DMSO

Bis4'-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) hexafluorophosphate
[Zn(L1)₂](PF₆)₂ (C4)



In a round bottom flask ligand **L1** (100 mg, 0.24 mmol) was dissolved in 50 mL of DCM, 25 mL ethanolic solution of [Zn(O₂CCF₃)₂] (46 mg, 0.12 mmol) was added. Solution was heated to 30 °C for 2 h. Excess of NH₄PF₆ was added and the reaction mixture was kept under stirring at 30 °C for 1 h. This solution was concentrated and filtered through a sintered glass. The resulting precipitate was washed by cold DCM and cold ethanol. Complex **C4** was obtained as a red powder with 60 % yield (88 mg).

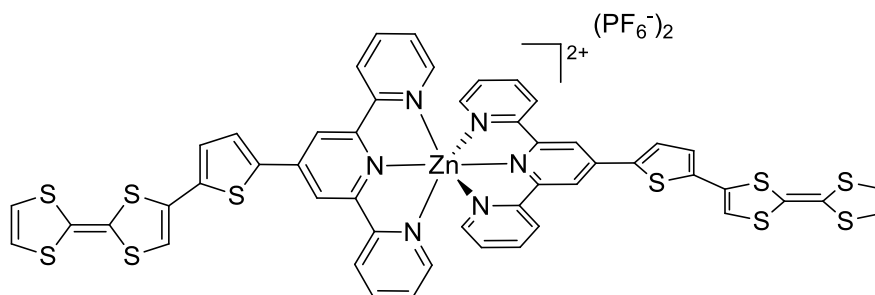
¹H NMR (300 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 8.63 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 8.57 (s, 4H), 8.15 (td, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 4H), 7.86 (s, 2H), 7.77 (d, *J* = 4.9 Hz, 4H), 7.45 – 7.31 (m, 4H), 6.59 (s, 4H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₄₂H₂₆F₁₂N₆P₂S₈Zn: [M-2PF₆]²⁺ 934.9 (calcd : 936.6)

HRMS (EI): m/z For C₂₅H₁₃F₆N₃O₄S₄Zn: [M-2PF₆]²⁺ 936.9138 (calcd : 936.9265)

Solubility : ACN, acetone

Bis4'-(5-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II)
hexafluorophosphate [Zn(L2)₂](PF₆)₂ (C5)



In a round bottom flask ligand **L2** (100 mg, 0.19 mmol) was dissolved in 50 mL of DCM, 25 mL ethanolic solution of [Zn(O₂CCF₃)₂] (38 mg, 0.9 mmol) was added. Solution was heated to 30 °C for 2 h and excess of NH₄PF₆ was added. Reaction mixture was kept under stirring at 30 °C for 1 h. Then, the solution was concentrated and filtered through a sintered glass. The resulting precipitate was washed by cold DCM and cold ethanol. Complex **C5** was obtained as a red powder with 31 % yield (38 mg).

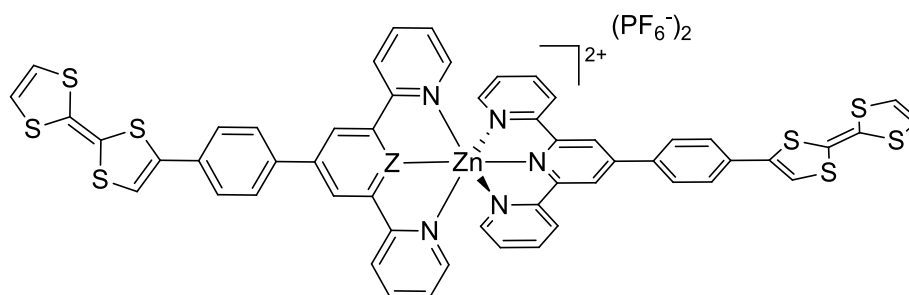
¹H NMR (300 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 8.81 (s, 4H), 8.69 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 8.20 – 8.09 (m, 6H), 7.82 (d, *J* = 5.0 Hz, 4H), 7.50 – 7.33 (m, 6H), 7.01 (s, 2H), 6.55 (s, 4H).

MS (MALDI-TOF): *m/z* For C₅₀H₃₀F₁₂N₆P₂S₁₀Zn : [M-2PF₆]²⁺ 1097.9 (calcd : 1100.8)

HRMS (EI): *m/z* For C₅₀H₃₀F₁₂N₆P₂S₁₀Zn: [M- 2PF₆]²⁺ 1097.9036 (calcd : 1097.9025)

Solubility : ACN, acetone

Bis4'-(4-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II)
hexafluorophosphate [Zn(L3)₂](PF₆)₂ (C6)



In a round bottom flask ligand **L3** (100 mg, 0.24 mmol) was dissolved in 50 mL of DCM, 25 mL ethanolic solution of [Zn(O₂CCF₃)₂] (78 mg, 0.12 mmol) was added. Solution was heated to 30 °C for 2 h. Excess of NH₄PF₆ was added and the reaction mixture was kept under stirring at 30 °C for 1 h. Then, the solution was concentrated and

filtered through a sintered glass. The resulting precipitate was washed by cold DCM and cold ethanol. Complex **C6** was obtained as a red powder with 71 % yield (116 mg).

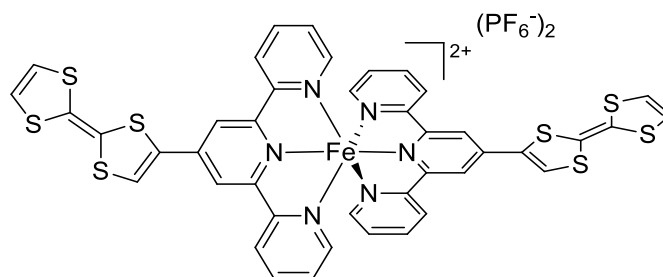
¹H NMR (300 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 8.98 (s, 4H), 8.71 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 8.31 – 8.08 (m, 8H), 7.88 – 7.73 (m, 8H), 7.40 (dd, *J* = 7.4, 5.0 Hz, 4H), 7.11 (s, 2H), 6.54 (s, 4H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₅₄H₃₄F₁₂N₆P₂S₈Zn : [M-2PF₆]²⁺ 1086.0 (calcd : 1074.8)

HRMS (EI): m/z For C₅₀H₃₀F₁₂N₆P₂S₁₀Zn: [M- 2PF₆]²⁺ 1085.9897 (calcd : 1071.9871)

Solubility : ACN, acetone

Bis4'-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)-2,2':6',2''-terpyridineiron(II) hexafluorophosphate
[Fe(L1)₂](PF₆)₂ (C7)



To a solution of ligand **L1** (25 mg, 0.06 mmol) in CH₂Cl₂ (4 mL) was added a solution of FeCl₂·4H₂O (5.7 mg, 0.03 mmol) in methanol (5 mL). The color of the reaction solution turned to purple-blue immediately. After the mixture had been stirred at room temperature for 30 min, NH₄PF₆ powder was added and the reaction mixture was kept under stirring for additional 30 min. The resultant blue precipitate was filtered and washed with methanol to give complex **C7** as a blue-violet solid 62 % (22 mg).

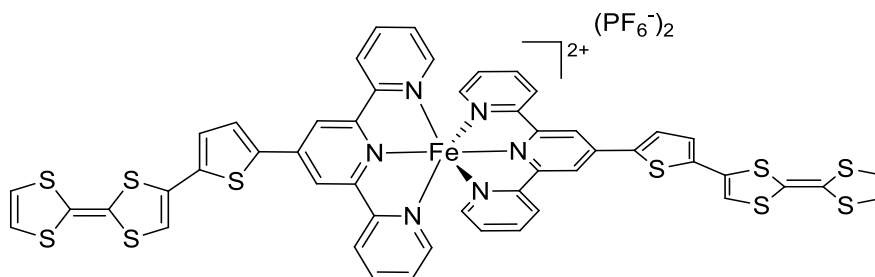
¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 8.80 (s, 4H), 8.56 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.95 – 7.84 (m, 6H), 7.09 (m, 8H), 6.61 (s, 4H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₄₂H₂₆F₁₂N₆P₂FeS₈ : [M-2PF₆]²⁺ 926.0 (calcd : 927.1)

HRMS (EI): m/z For C₅₀H₃₀F₁₂N₆P₂S₁₀Zn: [M- 2PF₆]²⁺ 925.9334 (calcd : 925.9323)

Solubility : ACN, acetone

Bis4'-(5-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridineiron(II)
hexafluorophosphate [Fe(L2)₂](PF₆)₂ (C8)



To a solution of ligand **L2** (50 mg, 0.1 mmol) in CH₂Cl₂ (4 mL) was added a solution of FeCl₂·4H₂O (9.6 mg, 0.05 mmol) in methanol (5 mL). The color of the reaction solution turned to blue immediately. After the mixture had been stirred at room temperature for 30 min, NH₄PF₆ powder was added and the reaction mixture was kept under stirring for additional 30 min. The resultant blue precipitate was filtered and washed with methanol to give complex **C8** as a blue-violet solid 65% (44 mg).

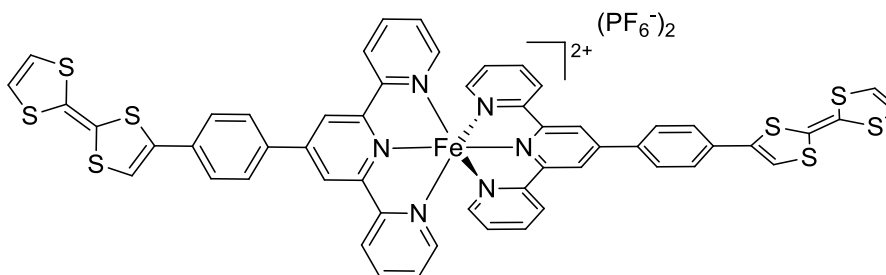
¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 9.03 (s, 4H), 8.60 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 8.20 (s, 2H), 7.95 – 7.86 (m, 4H), 7.44 (s, 2H), 7.19 (d, *J* = 5.9 Hz, 4H), 7.12 – 7.05 (m, 4H), 7.01 (s, 2H), 6.56 (s, 4H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₅₀H₃₀F₁₂N₆P₂FeS₁₀: [M-2PF₆]²⁺ 1089.9 (calcd : 1091.3)

HRMS (EI): m/z For C₅₀H₃₀F₁₂N₆P₂FeS₁₀: [M- 2PF₆]²⁺ 1089.9083 (calcd : 1089.9083)

Solubility : ACN, acetone

Bis4'-(4-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridineiron(II)
hexafluorophosphate [Fe(L3)₂](PF₆)₂ (C9)



To a solution of ligand **L3** (50 mg, 0.1 mmol) in CH₂Cl₂ (4 mL) was added a solution of FeCl₂·4H₂O (9.7 mg, 0.05 mmol) in methanol (5 mL). The color of the reaction solution turned to violet immediately. After the mixture had been stirred at room temperature for 30 min, NH₄PF₆ powder was added and the reaction mixture was kept under stirring for additional 30 min. The resultant violet precipitate was filtered and washed with methanol to give complex **C9** as a blue-violet solid 60 % (41 mg).

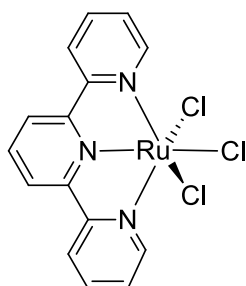
¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 9.19 (s, 4H), 8.61 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H), 8.35 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 8.00 – 7.82 (m, 8H), 7.18 (d, *J* = 4.9 Hz, 4H), 7.12 – 7.02 (m, 6H), 6.55 (s, 4H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₅₄H₃₄F₁₂N₆P₂FeS₈: [M-2PF₆]²⁺ 1078.0 (calcd : 1079.3)

HRMS (EI): m/z For C₅₄H₃₄F₁₂N₆P₂FeS₈: [M- 2PF₆]²⁺ 1077.9954 (calcd : 1077.9960)

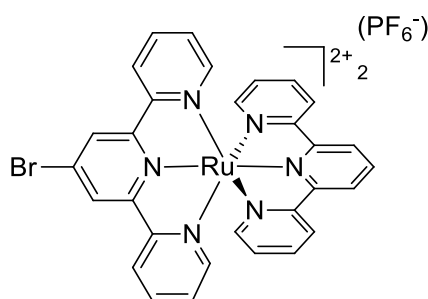
Solubility : ACN, acetone

2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II) trichloride [RuTerpy]Cl₃



In a 200-mL round-bottom flask containing absolute ethanol (125 mL) were added RuCl₃·6H₂O (262 mg, 1,00 mmol) and 2,2':6',2''-terpyridine (233 mg, 1,00 mmol). Then, the reaction mixture was heated at reflux for 3 h while vigorous magnetic stirring was maintained. After, the reaction was cooled to room temperature, and the resulting brown powder was. The product was washed with 3 X 30-mL portions of absolute ethanol followed by 3 X 30-mL portions of Et₂O and air-dried. Compound was obtained as a brown powder with 88 % yield (388 mg).

Terpyridine4'-bromo-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II) hexafluorophosphate [RuLint1Terpy](PF₆)₂ (A)



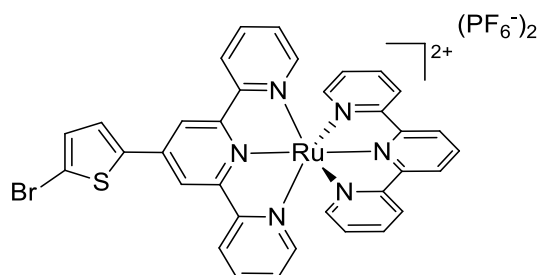
4-Bromo-2,2';6',2''-terpyridine (52 mg, 0.166 mmol) and RuCl₃(tpy) (73 mg, 0.165 mmol) were suspended in EtOH (20 mL). N-ethyl-morpholine few drops were added into the suspension and the reaction mixture was refluxed overnight. The reaction mixture was cooled to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The residual black solid was chromatographed on silica gel eluted with a mixed solvent of acetone/H₂O (8/2) then acetone/1%w NH₄PF₆(aq (8/2). The orange-red fraction was collected and acetone was

evaporated. The resulting orange-red solid suspended in water was filtrated over filter washed by water. Product was obtained as orange-red solid in 30 % yield (48 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 8.74 (m, 5H), 8.47 (d, 2H), 8.41 (m, 3H), 7.92 (m, 3H), 7.32 (m, 3H), 7.16 (m, 5H).

Solubility : ACN, acetone

Terpyridine4'-(5-(bromothiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II) hexafluorophosphate [RuLint2Terpy](PF₆)₂ (B)

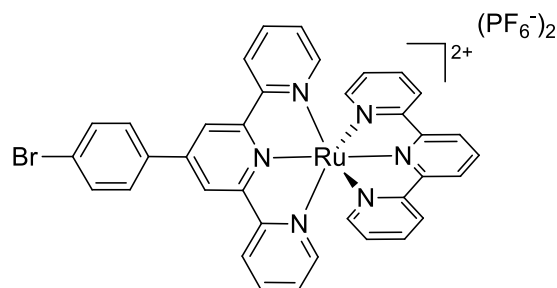


Bromothiophene-terpyridine (90 mg, 0.226 mmol) and RuCl₃(tpy) (100 mg, 0.226 mmol) were suspended in EtOH (33 mL). Few drops N-ethyl-morpholine were added into the suspension and the reaction mixture was refluxed overnight. The reaction mixture was cooled to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The residual black solid was chromatographed on silica gel eluted with a mixed solvent of acetone/H₂O (8/2) then acetone/NH₄PF₆aq (8/2). The orange-red fraction was collected and acetone was evaporated. The resulting orange-red solid suspended in water was filtrated over filter. Product was obtained as orange-red solid with 50 % yield (115 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 8.83 (s, 2H), 8.75 (d, 2H, J=8.2 Hz), 8.63 (d, 2H, J=7.9 Hz), 8.49 (d, 2H, J=7.8 Hz), 8.41 (t, 1H, J=8.2 Hz), 7.96 (d, 1H, J=3.9 Hz), 7.94 (td, 2H, J=7.8, 1.3 Hz), 7.92 (td, 2H, J=8.0, 1.4 Hz), 7.46 (d, 1H, J=3.9 Hz), 7.41 (d, 2H, J=5.5 Hz), 7.34 (d, 2H, J=5.5 Hz), 7.17 (m, 2H), 7.16 (m, 2H).

Solubility : ACN, acetone

Terpyridine4'-(4-bromophenyl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II) hexafluorophosphate
[RuL13Terpy](PF₆)₂ (C)

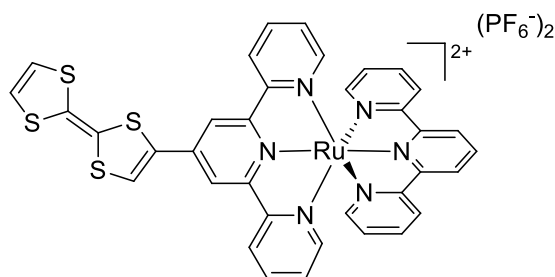


Bromophenylterpyridine (88 mg, 0.226 mmol) and RuCl₃(tpy) (100 mg, 0.226 mmol) were suspended in EtOH (33 mL). Few drops of N-ethyl-morpholine were added into the suspension and the reaction mixture was refluxed overnight. The reaction mixture was cooled to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The residual black solid was chromatographed on silica gel eluted with a mixed solvent of acetone/H₂O (8/2) then acetone/1%w NH₄PF₆aq (8/2). The orange-red fraction was collected then acetone was evaporated. The resulting orange-red solid suspended in water was filtrated over filter, washed by water. Product was obtained as orange-red solid with 48 % yield (110 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 7.17 (m, 4H), 7.35 (d, J = 5.60 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 5.60 Hz, 2H), 7.93 (m, 6H), 8.11 (d, J = 8.40 Hz, 2H), 8.42 (t, J = 8.40 Hz, 1H), 8.50 (d, J = 8.20 Hz, 2H), 8.63 (d, J = 8.20 Hz, 2H), 8.75 (d, J = 8.40 Hz, 2H), 8.97 (s, 2H)

Solubility : ACN, acetone

Terpyridine4'-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II)
hexafluorophosphate [RuL1Terpy](PF₆)₂ (C10)



In a Schlenk tube under argon, stannyltetrathiafulvalene 2 (29 mg, 0.07 mmol) and [Ru(BrTerpy)Terpy](PF₆)₂ (60 mg, 0.05 mmol) were dissolved in ACN (15 mL). Then [Pd₂(dba)₃] (14 mg, 0.02 mmol) and PPh₃ (25 mg, 0.09 mmol) were added. The reaction mixture was heated for 24 h at 85 °C. After evaporation of solvent under reduced pressure, the obtained residue was then passed over a silica gel column chromatography using first acetone/H₂O (4/1, v/v) to remove most of impurities then using acetone/saturated NH₄PF₆aq (4/1, v/v). After

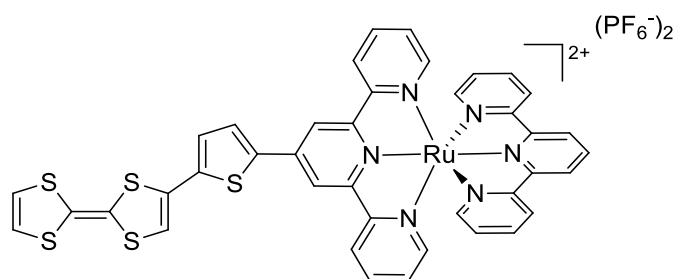
acetone evaporation, a precipitate was formed and filtered off. Complex **C10** was obtained as deep red solid with 82 % yield (43 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 8.74 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.65 (s, 2H), 8.59 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.48 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 8.41 (t, 1H), 8.00 – 7.87 (m, 4H), 7.74 (s, 1H), 7.38 – 7.30 (m, 4H), 7.21 – 7.09 (m, 4H), 6.59 (s, 2H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₃₆H₂₄F₁₂N₆P₂RuS₄: [M-H]⁺ 1059.8 (calcd : 1059.9) ; [M-PF₆]⁺ 914.8 (calcd : 914.9) ; [M-2PF₆]²⁺ 769.9 (calcd : 769.9)

Solubility : ACN, acetone

Terpyridine4'-(5-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II) hexafluorophosphate [RuL2Terpy](PF₆)₂ (**C11**)



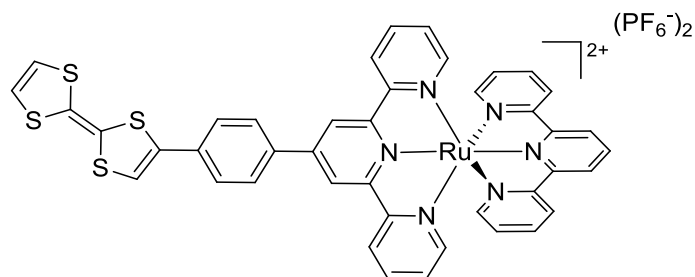
In a Schlenk tube under argon, **L2** (26 mg, 0.07 mmol) and [Ru(BrthiopheneTerpy)Terpy](PF₆)₂ (60m g, 0.05 mmol) were dissolved in ACN (15 mL). Then Pd₂(dba)₃ (14mg, 0.02mmol) and PPh₃ (25 mg, 0.09 mmol) were added. The reaction mixture was heated for 24 h at 85 °C. After evaporation of solvent under reduced pressure, the obtained residue was then passed over a silica gel column chromatography using first acetone/H₂O (4/1 v/v) to remove most of impurities then using acetone/saturated NH₄PF₆aq (4/1 v/v). After acetone evaporation a precipitate was formed and filtered off. Complex **C11** was obtained as deep red solid was obtained with 37 % yield (21 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 8.87 (s, 2H), 8.76 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.64 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H) 8.50 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.43 (t, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.10 (d, 4,1 Hz, 1H), 7,94 (s, 2H) ,7.93 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7,43-4.38 (m,3H), 7.35 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 7.18(m,2H), 7.17 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 5.6 Hz, 2H), 6.97 (s,1H), 6.55 (s, 2H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₄₀H₂₆F₁₂N₆P₂RuS₅: [M-PF₆] 997.0 (calcd : 997.0); [M-2PF₆] 851.9 (calcd : 852.1)

Solubility : ACN, acetone

Terpyridine4'-4-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II) hexafluorophosphate [Ru**L3**Terpy](PF₆)₂ (**C12**)



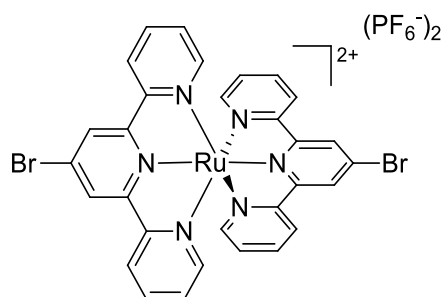
In a Schlenk tube under argon, ligand **L3** (26 mg, 0.07 mmol) and [BrphenylTerpyRuTerpy](PF₆)₂ (60 mg, 0.05 mmol) were dissolved in ACN (15 mL). Then Pd₂(dba)₃ (14 mg, 0.02 mmol) and PPh₃ (25 mg, 0.09 mmol) were added. The reaction mixture was heated for 24 h at 85 °C. After evaporation of solvent under reduced pressure, the obtained residue was then passed over a silica gel column chromatography using first acetone/H₂O (4/1 v/v) to remove most of impurities then using acetone/saturated NH₄PF₆aq (4/1 v/v). After acetone evaporation a precipitate was formed and filtered. Complex **C12** was obtained as deep red solid was obtained with 77 % yield (43 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 9.01 (s, 2H), 8.75 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.64 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.53 – 8.48 (d, 2H), 8.46 – 8.37 (t, 1H), 8.23 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.93 (m, 4H), 7.83 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.40 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H), 7.33 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H), 7.18 (m, 4H), 7.09 (s, 1H), 6.54 (s, 2H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₄₂H₂₈F₁₂N₆P₂RuS₄: [M-H]⁺ 1135.7 (calcd : 1136.0); [M-PF₆]⁺ 990.7 (calcd : 991.0); [M-2PF₆]²⁺ 845.8 (calcd : 846.0)

Solubility : ACN, acetone

Bis4'-4-bromo-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II) hexafluorophosphate [Ru(**Lint1**)₂](PF₆)₂ (**D**)



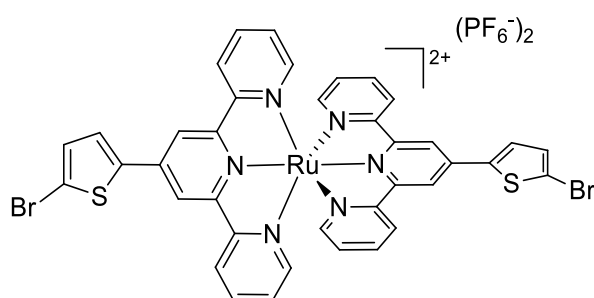
4'-Bromo-2,2';6',2''-terpyridine (80 mg, 0.258 mmol) and RuCl₂(DMSO)₄ (60 mg, 0.124 mmol) were suspended in EtOH (33 mL). Few drops N-ethylmorpholine were added into the suspension and the reaction mixture was refluxed overnight. The reaction mixture was cooled to room temperature and the solvent was removed under

reduced pressure. The residual black solid was chromatographed on silica gel eluted with a mixed solvent of acetone/H₂O (8/2) then acetone/1%w NH₄PF₆(aq (8/2). The orange-red fraction was collected and acetone was evaporated. The resulting orange-red solid suspended in water was filtrated over filter and washed by water. Product was obtained as orange-red solid with 82 % yield (115 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 8.98 (s, 4H), 8.47 (ddd, 4H), 7.93 (td, 4H), 7.38 (ddd, 4H), 7.18 (td, 4H).

Solubility : ACN, acetone

Bis4'-(5-bromothiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II) hexafluorophosphate
[Ru(Lint2)₂](PF₆)₂ (E)



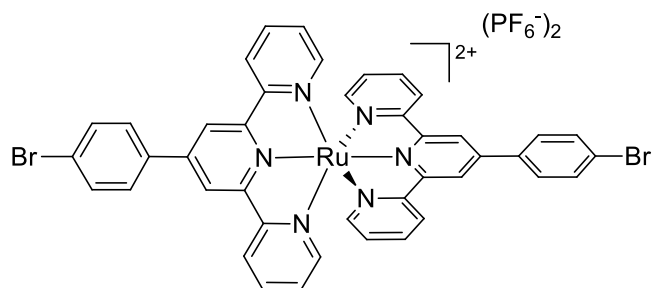
Bromothiophene-terpyridine (163 mg, 0.412 mmol) and RuCl₂(DMSO)₄ (100 mg, 0.206 mmol) were suspended in EtOH (33 mL). The reaction mixture was refluxed overnight. The reaction was cooled to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The residual black solid was chromatographed on silica gel eluted with a mixed solvent of acetone/H₂O (8/2) then acetone/1%w NH₄PF₆aq (8/2). The orange-red fraction was collected and acetone was evaporated. The resulting orange-red solid suspended in water was filtrated over filter. Then washed by water. Product was obtained as orange-red solid with 49 % yield (120 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 8.84 (s, 2H), 8.63 (d, 2H, J=8.1 Hz), 7.96 (d, 1H, J=3.8 Hz), 7.95 (td, 2H, J=7.8, 1.3 Hz), 7.46 (d, 1H, J=3.9 Hz), 7.42 (d, 2H, J=5.5 Hz), 7.19 (m, 2H)

Solubility : ACN, acetone

Bis4'-(4-bromophenyl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II) hexafluorophosphate

[Ru(Lint3)₂](PF₆)₂ (F)



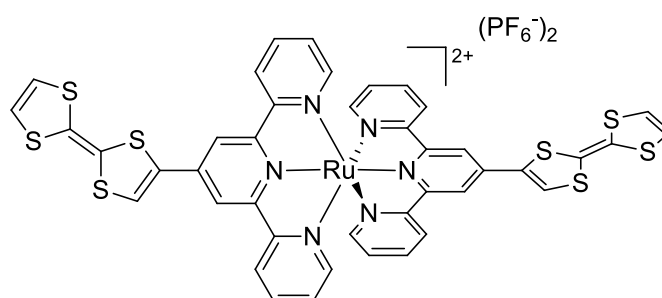
Bromo-phenylterpyridine (160 mg, 0.412 mmol) and RuCl₂(DMSO)₄ (100 mg, 0.206 mmol) were suspended in EtOH (33 mL). The reaction mixture was refluxed overnight. The reaction mixture was cooled to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The residual black solid was chromatographed on silica gel eluted with a mixed solvent of acetone/H₂O (8/2) then acetone/1%w NH₄PF₆aq (8/2). The orange-red fraction was collected and acetone was evaporated. The resulting orange-red solid suspended in water was filtrated over filter, washed by water. Product was obtained as orange-red solid with 46 % yield (113 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 8.98 (s, 4H), 8.63 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 8.12 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.99 – 7.90 (m, 8H), 7.42 (d, J = 4.8 Hz, 4H), 7.23 – 7.11 (m, 4H).

Solubility : ACN, acetone

Bis4'-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II)

hexafluorophosphate [Ru(L1₂)](PF₆)₂ (C13)



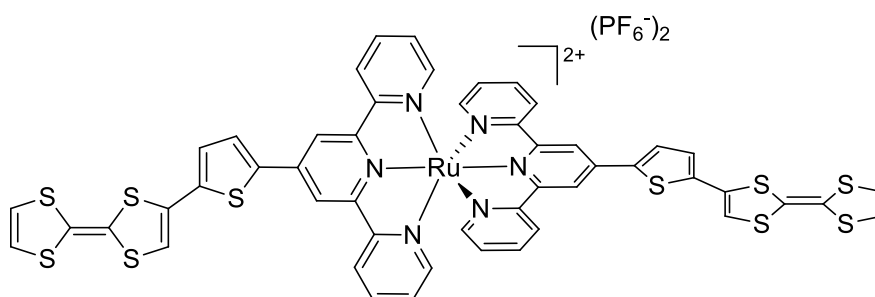
In a Schlenk tube under argon, **2** (55 mg, 0.14 mmol) and [BrTerpy₂Ru](PF₆)₂ (60 mg, 0.05 mmol) were dissolved in ACN (15 mL). Then [Pd₂(dba)₃] (14 mg, 0.02 mmol) and PPh₃ (25 mg, 0.09 mmol) were added. The reaction mixture was heated for 24 h at 85 °C. After evaporation of solvent under reduced pressure, the obtained residue was then passed over a silica gel column chromatography using first acetone/H₂O (4/1 v/v) to remove most of impurities then using acetone/saturated NH₄PF₆aq (4/1 v/v). After acetone evaporation a precipitate was formed and filtered. Complex **C13** was obtained as deep red solid was obtained with 76 % yield (47 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 8.65 (s, 4H), 8.59 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.93 (t, *J* = 7.9 Hz, 4H), 7.74 (s, 2H), 7.36 (d, *J* = 5.6 Hz, 4H), 7.22 – 7.10 (m, 4H), 6.60 (s, 4H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₄₂H₂₆F₁₂N₆P₂RuS₈ : [M-H]⁺ 1261.7 (calcd : 1262.2); [M-PF₆]⁺ 1116.7 (calcd : 1117.3) ; [M-2PF₆]²⁺ 971.8 (calcd : 972.3)

Solubility : ACN, acetone

Bis4'-(5-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II) hexafluorophosphate [Ru(L2)₂](PF₆)₂ (C14)



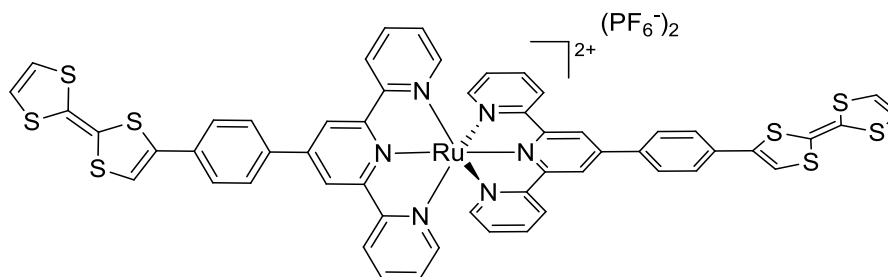
In a Schlenk tube under argon, **2** (47 mg, 0.13 mmol) and [Ru(BrthiopheneTerpy)₂](PF₆)₂ (60 mg, 0.05 mmol) were dissolved in ACN (15 mL). Then [Pd₂(dba)₃] (14 mg, 0.02 mmol) and PPh₃ (25 mg, 0.09 mmol) were added. The reaction mixture was heated for 24 h at 85 °C. After evaporation of solvent under reduced pressure, the obtained residue was then passed over a silica gel column chromatography using first acetone/H₂O (4/1 v/v) to remove most of impurities then using acetone/saturated NH₄PF₆aq (4/1 v/v). After acetone evaporation a precipitate was formed and filtered off. Complex **C14** was obtained as deep red solid was obtained with 27 % yield (19 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 8.87 (s, 2H), 8.64 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.10 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 7.94 (s, 2H), 7.43 – 7.38 (m, 3H), 7.18 (m, 2H), 6.97 (s, 1H), 6.55 (s, 2H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₅₀H₃₀F₁₂N₆P₂RuS₁₀: [M-PF₆] 1280.5 (calcd : 1281.5)

Solubility : ACN, acetone

Bis(4'-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II) hexafluorophosphate [Ru(L3)₂](PF₆)₂ (C15)



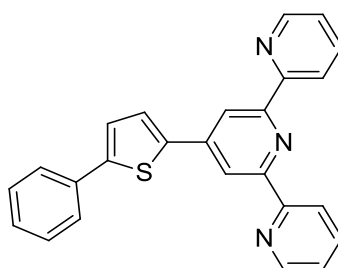
In a Schlenk tube under argon, **2** (47 mg, 0.13 mmol) and [Ru(BrthiopheneTerpy)₂Ru](PF₆)₂ (60 mg, 0.05 mmol) were dissolved in ACN (15 mL). Then [Pd₂(dba)₃] (14 mg, 0.02 mmol) and PPh₃ (25 mg, 0.09 mmol) were added. The reaction mixture was heated for 24 h at 85 °C. After evaporation of solvent under reduced pressure, the obtained residue was then passed over a silica gel column chromatography using first acetone/H₂O (4/1 v/v) to remove most of impurities then using acetone/saturated NH₄PF₆aq (4/1 v/v). After acetone evaporation a precipitate was formed and filtered. Compound was obtained as deep red solid was obtained with 69 % yield (48 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 8.87 (s, 7H), 8.64 (d, *J* = 8.5 Hz, 8H), 8.10 (d, *J* = 4.1 Hz, 4H), 7.94 (s, 8H), 7.43 – 7.38 (m, 13H), 7.18 (s, 8H), 6.97 (s, 4H), 6.55 (s, 7H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₅₄H₃₄F₁₂N₆P₂RuS₈: [M-H]⁺ 1413.6 (calcd : 1414.4); [M-PF₆]⁺ 1268.7 (calcd : 1269.4); [M-2PF₆]²⁺ 1124.7 (calcd : 1124.5)

Solubility : ACN, acetone

4'-(5-phenylthiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L4)



In a Schlenk tube under argon, a solution of tBuOK (1.2 g, 10.6 mmol) in dry THF (50 mL) was stirred for 30 min. Then, 2-acetylpyridine (1.3 g, 10.6 mmol) was added dropwise to the solution and stirred for 30 min. By this time, a solution of phenylthiophene carboxaldehyde (1 g, 5.3 mmol) in dry THF (10 mL) under argon was prepared and was added to the previous solution. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. A solution of ammonium acetate (5.4 g, 70.1 mmol) in absolute ethanol (8 mL) and glacial acetic

acid (4 mL) was prepared then added to the reaction mixture and the solution was heated to reflux (90 °C) for 6 h. After cooling to room temperature, the solution was poured into ice water. The resulting precipitate was filtered over sintered glass, washed first by water then by methanol and dried under vacuum. Solid was passed over alumina column chromatography using a gradient of eluent hexane/ethyl acetate (5/1, v/v). After solvent evaporation ligand **L4** was obtained as beige solid with 30 % yield (620 mg).

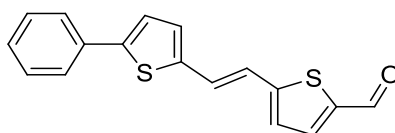
¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.75 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 8.71 (s, 2H), 8.66 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.88 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 2H), 7.77 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.69 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.49 – 7.29 (m, 6H).

¹³C NMR (76 MHz, Chloroform-*d*) δ 156.22 (2C), 156.19 (2C), 149.29 (2C), 146.15 (1C), 143.42 (1C), 140.99 (1C), 137.01 (2C), 134.09 (1C), 129.15 (2C), 128.15 (1C), 126.94 (1C), 125.99 (2C), 124.36 (1C), 124.06 (2C), 121.48 (2C), 116.87 (2C).

HRMS (FAB+): m/z calcd. For C₂₅H₁₇N₃S: [M+H] 391.1139 (calcd : 391.1143)

Solubility : DCM, THF, chloroform

(E)-5-(2-(5-phenylthiophen-2-yl)vinyl)thiophene-2-carbaldehyde (**10**)



In a Schlenk tube under argon, (E)-2-phenyl-5-(2-(thiophen-2-yl)vinyl)thiophene (2.4 g, 8.95 mmol) was dissolved by 200 mL of dry THF and cooled down to -78 °C. 1 M solution of LDA was added dropwise (10.7 mL, 10.74 mmol) to the reaction mixture. After 45 min of stirring at -78 °C, 3.57 mL of N-methylformanilide (3.91 g, 28.9 mmol) were added. The solution was kept under stirring for additional 45 min at -78 °C. After going back to room temperature, reaction media was diluted by THF (100 mL) and of 10 % of aqueous HCl (100 mL). The organic phase was washed by 10 % of aqueous HCl (3 X 100 mL) then by H₂O (3 X 100 mL). The organic solution was dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The product was purified over silica column using DCM/PE (1/1, v/v) as eluent. The desired compound **10** was obtained with 50 % yield as a yellow green powder (1.3 g).

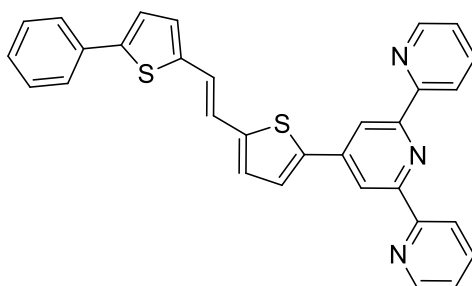
¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.48 (s, 1H), 7.63 – 7.57 (m, 1H), 7.46 – 7.35 (m, 4H), 7.29 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.23 – 7.13 (m, 3H), 7.02 – 6.97 (m, 1H), 6.92 – 6.85 (m, 1H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃) δ 182.60(1C), 152.23(1C), 145.21(1C), 141.56(1C), 140.73(1C), 137.43(1C), 133.98(1C), 129.64(1C), 129.16(2C), 128.20(1C), 126.56(1C), 126.06(1C), 125.92(2C), 124.07(1C), 120.17(1C).

HRMS (EI): m/z For C₁₇H₁₂OS₂: [M+H]⁺ 296.0324 (calcd : 296.0330)

Solubility : DCM, CHCl₃, THF

(E)-4'-(5-(2-(5-phenylthiophen-2-yl)vinyl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L5)



In a Schlenk tube, aldehyde **10** (1 g, 3.37 mmol), 2-acetylpyridine (899 mg, 7.42 mmol) and tBuOK (908 mg, 9.45 mmol) were mixed in absolute EtOH (40 mL) and 15 mL of NH₄OH (30-33 % in water). The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 days. Then, formed precipitate containing desired product was filtered under vacuum. The crude was purified by silica column using first PE/DCM (1/1, v:v) and then pure DCM as eluent. The desired ligand **L5** was obtained as an orange powder with 35 % yield (589 mg).

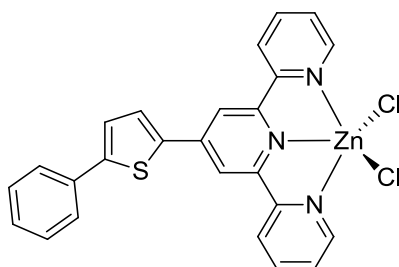
¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.78 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H), 8.75 (s, 2H), 8.70 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.94 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.77 (d, *J* = 3.8 Hz 1H), 7.62 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.48 – 7.35 (m, 4H), 7.31 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.18 – 7.09 (m, 2H), 7.09 – 7.01 (m, 2H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 156.41(2C), 156.39(2C), 149.35(2C), 144.44(1C), 143.93(1C), 143.33(1C), 141.83(1C), 140.66(1C), 136.92(2C), 134.44(1C), 129.12(2C), 127.96(1C), 127.88(1C), 127.4(1C), 126.70(1C), 125.93(2C), 123.99(2C), 123.96(1C), 122.94(1C), 121.49(2C), 121.28(1C), 117.04(2C).

HRMS (FAB+): m/z calcd. For C₃₁H₂₁N₃S₂: [M+H]⁺ 499.1163 (calcd : 499.1177)

Solubility : DCM, THF

Dichloro4'-(5-phenylthiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) [ZnL4Cl₂] (C16)



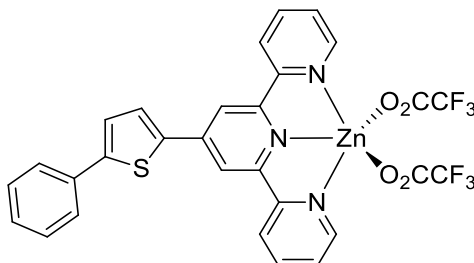
In an Erlenmeyer flask, ligand **L4** (30 mg, 0.07 mmol) was dissolved in DCM (10 mL). Then 5 mL of methanolic solution of zinc(II) chloride (10.4 mg, 0.07 mmol) was added to the solution. The resulting yellow solution was stirred during 30 min. Pale yellow precipitate was obtained by addition of diethyl ether to the reaction mixture. Then it was filtered over filter paper and washed by a few milliliters of cold DCM. Complex **C16** was obtained as a pale yellow powder with 77 % yield (28 mg).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.99 – 8.89 (m, 5H), 8.84 (d, *J* = 4.9 Hz, 3H), 8.41 (s, 1H), 8.34 (t, *J* = 7.7 Hz, 3H), 7.93 – 7.78 (m, 7H), 7.53 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 7.45 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H).

MS (MALDI-TOF): *m/z* For C₂₅H₁₇Cl₂N₃SZn: [M-Cl]⁺ 489.9 (calcd : 492.3)

Solubility : DCM, DMSO

Bistrifluoroacetato4'-(5-phenylthiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) [ZnL4(O₂CCF₃)₂] (C17)



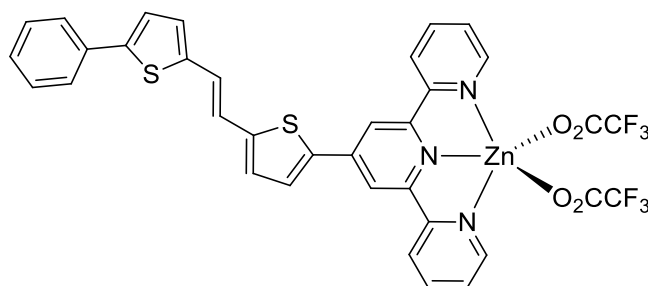
A solution of ligand **L4** (130 mg, 0.3 mmol) in EtOH (50 mL) was added to a solution of Zn(CF₃CO₂)₂.xH₂O (109 mg, 0.3 mmol) in EtOH (25 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h. Removal of the solvent under vacuum afforded a yellow powder, which was dissolved in CH₂Cl₂ and precipitated by addition of n-pentane at room temperature, giving the desired complex **C17** as a yellow powder with 79 % yield (161 mg).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.99 – 8.89 (m, 5H), 8.84 (d, *J* = 4.9 Hz, 3H), 8.41 (s, 1H), 8.34 (t, *J* = 7.7 Hz, 3H), 7.93 – 7.78 (m, 7H), 7.53 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 7.45 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H).

MS (MALDI-TOF): *m/z* For C₂₇H₁₇F₆N₃O₄SZn: [M-O₂CCF₃]⁺ 567.9 (calcd : 569.9)

Solubility : DCM, DMSO

Bistrifluoroacetato(E)-4'-(5-(2-(5-phenylthiophen-2-yl)vinyl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) [ZnL5(O₂CCF₃)₂] (C18)



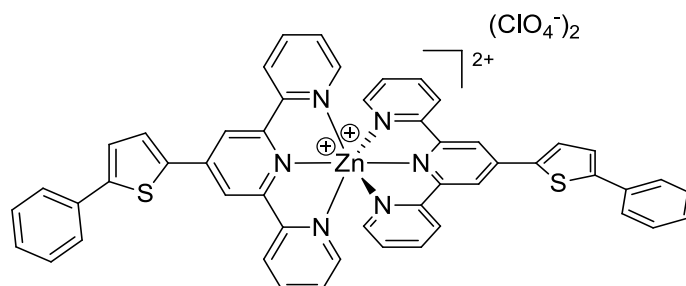
A solution of ligand **L5** (100 mg, 0.2 mmol) in EtOH (50 mL) was added to a solution of Zn(CF₃CO₂)₂.xH₂O (80 mg, 0.2 mmol) in EtOH (25 mL). The reaction mixture was stirred at 60 °C. Removal of the solvent under vacuum afforded an orange powder, which was dissolved in CH₂Cl₂ and precipitated by addition of n-pentane at room temperature, giving desired complex as an orange powder with 60 % yield (94 mg).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.72 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 7.73 – 7.56 (m, 6H), 7.50-7.32 (m, 4H), 7.34 – 7.23 (m, 6H), 7.02 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 6.72 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H), 6.50 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H).

HRMS (FAB+): m/z calcd. For $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{F}_3\text{S}_2\text{Zn}$: $[\text{M}-\text{O}_2\text{CCF}_3]^+$ 676.0313 (calcd : 676.0319)

Solubility : DCM, CHCl_3

Bis4'-(5-phenylthiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) perchlorate $[\text{ZnL}_4\text{Zn}](\text{ClO}_4)_2$ (C19)



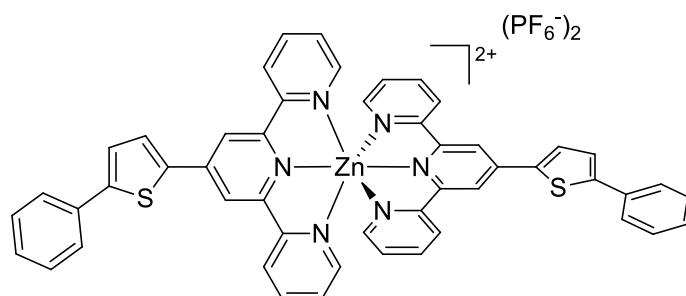
In an Erlenmeyer flask, ligand **L4** (30 mg, 0.07 mmol) was dissolved in DCM (10 mL). Then solution (5 mL) of zinc(II) perchlorate (20.4 mg, 0.04 mmol) was added. The resulting solution was stirred during 30 min. Yellow precipitate was obtained by addition of diethyl ether to the reaction mixture. Then it was filtered over paper. Complex **C19** was obtained as a yellow powder with 75 % yield (31 mg).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 8.87 (s, 2H), 8.70 (d, $J = 8.1$ Hz 2H), 8.24 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 8.18 (td, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 2H), 7.91-7.81 (m, 2H), 7.73 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 7.62-7.45 (m, 3H), 7.41 (dd, $J = 7.9, 5.5$ Hz, 2H).

MS (MALDI-TOF): m/z For $\text{C}_{50}\text{H}_{34}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2\text{Zn}$: $[\text{M}-\text{ClO}_4]^+$ 944.8 (calcd : 947.8)

Solubility : ACN

Bis4'-(5-phenylthiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) hexafluorophosphate $[\text{ZnL}_4\text{Zn}](\text{PF}_6)_2$ (C20)



A solution of ligand **L4** (100 mg, 0.3 mmol) in EtOH (50 mL) was added to a solution of $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (45 mg, 0.15 mmol) in EtOH (25 mL). The reaction mixture was stirred under reflux overnight. Then an excess of NH_4PF_6 was added and the reaction was kept at reflux under stirring for 1 h. Resulting solid was first filtered under vacuum then washed by MeOH and by Et₂O. The desired complex **C20** was obtained as a yellow powder with 70 % yield (119 mg).

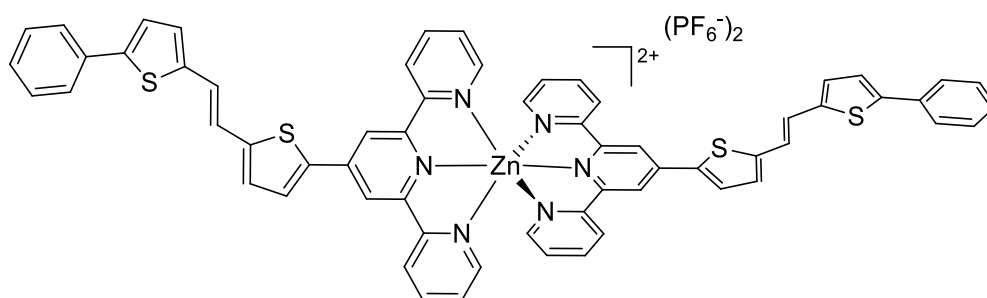
¹H NMR (300 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 8.87 (s, 2H), 8.70 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.24 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 8.18 (td, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 2H), 7.91-7.81 (m, 2H), 7.73 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.62-7.45 (m, 3H), 7.41 (dd, *J* = 7.9, 5.5 Hz, 2H).

MS (MALDI-TOF): *m/z* For C₅₀H₃₄F₆N₆S₂Zn: [M-PF₆]⁺ 993.32 (calcd : 993.3)

Solubility : ACN, acetone

Bis(E)-4'-(5-(2-(5-phenylthiophen-2-yl)vinyl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II)

hexafluorophosphate[ZnL₅]₂(PF₆)₂ (C21)



A solution of ligand **L5** (100 mg, 0.2 mmol) in EtOH/THF (50/10 mL) was added to a solution of Zn(CF₃CO₂)₂.xH₂O (40 mg, 0.1 mmol) in EtOH/THF (25 mL). The reaction mixture was stirred at 60 °C overnight. Then an excess of NH₄PF₆ was added and the mixture was kept at reflux under stirring at 60 °C for 1 h. Resulting solid was first filtered under vacuum then washed by MeOH and by Et₂O. The desired complex **C21** was obtained as an orange powder with 80 % yield (108 mg).

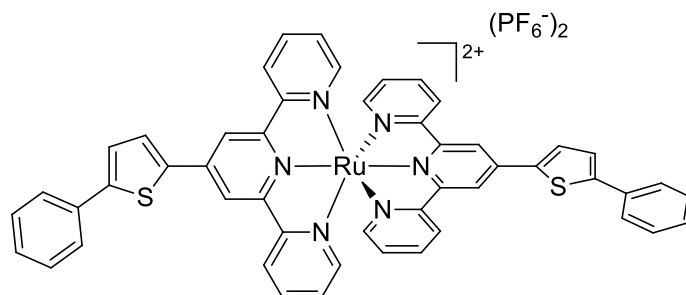
¹H NMR (300 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 8.82 (s, 2H), 8.70 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.23-8.11 (m, 3H), 7.84 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H), 7.71 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.49 – 7.36 (m, 8H), 7.35 – 7.25 (m, 2H).

HRMS (FAB+): *m/z* calcd. For C₆₂H₄₂N₆S₄Zn: [M-2PF₆]²⁺ 1062.1639 (calcd : 1062.1634)

Solubility : ACN, DCM, acetone

Bis4'-(5-phenylthiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II) hexafluorophosphate

[RuL4₂](PF₆)₂ (C22)



A mixture of [Ru(DMSO)₄Cl₂] (50 mg, 0.1 mmol) and ligand **L4** (81 mg, 0.2 mmol) in ethanol (10 mL) was refluxed overnight. The solvent was evaporated and the crude product was purified by silica column using first acetone/H₂O (8/2, v/v) then acetone/NH₄PF₆ aq (1 g/100 mL H₂O) (8/2, v/v). Acetone was evaporated which provoked precipitation of the desired compound. Precipitate was filtered under vacuum washed by water, cold MeOH and by Et₂O. Complex **C22** was obtained as a red powder with 58 % yield as a red solid (68 mg).

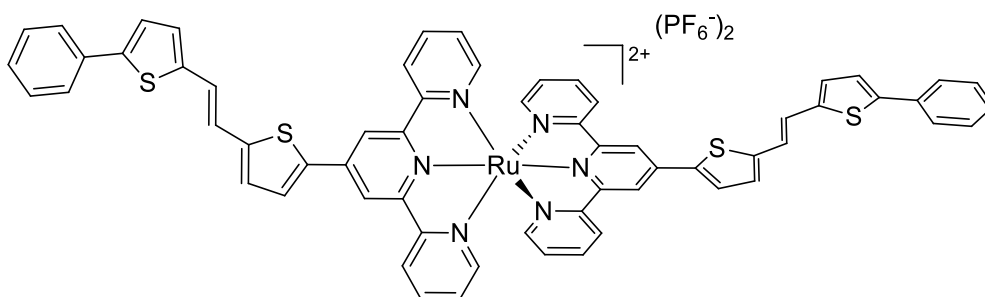
¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 8.93 (s, 4H), 8.66 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 8.18 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 7.96 (t, *J* = 7.9 Hz, 4H), 7.86 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 7.73 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 7.60 – 7.42 (m, 10H), 7.25 – 7.13 (m, 4H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₅₀H₃₄F₁₂N₆P₂RuS₂: [M-PF₆] 1029,10 (calcd : 1029.0) ; [M-2PF₆] 884,13 (calcd : 884.0)

Solubility : ACN, acetone

Bis(E)-4'-(5-(2-(5-phenylthiophen-2-yl)vinyl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II)

hexafluorophosphate [RuL5₂](PF₆)₂ (C23)



A mixture of [Ru(DMSO)₄Cl₂] (48 mg, 0.1 mmol) and ligand **L5** (100 mg, 0.2 mmol) in 10 mL ethanol was refluxed overnight. The solvent was evaporated, and the crude product was purified by silica column using first acetone/H₂O (8/2, v/v) then acetone/NH₄PF₆aq (1 g/100 mL H₂O) (8/2, v/v). Acetone was evaporated which provoked precipitation of the desired compound. Precipitate was filtered under vacuum washed by water, cold MeOH and by Et₂O. Complex **C23** was obtained as a red powder with 65 % yield (90 mg).

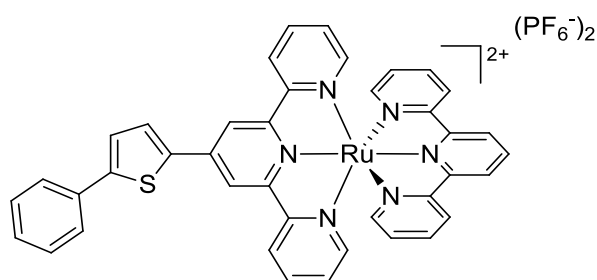
¹H NMR (300 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 8.89 (s, 2H), 8.65 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.11 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.96 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.71 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.48 – 7.29 (m, 9H), 7.27 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 7.19 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H).

HRMS (FAB+): m/z calcd. For C₆₂H₄₂N₆F₆PS₄Ru: [M-PF₆]⁺ 1245.1033 (calcd : 1045.1039)

Solubility : ACN, acetone

Terpyridine4'-(5-phenylthiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II) hexafluorophosphate

[RuL4Terpy](PF₆)₂ (C24)



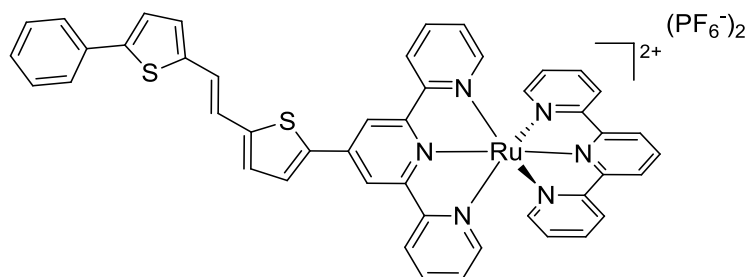
A mixture of [RuTerpyCl₃] (50 mg, 0.11 mmol) and ligand **L4** (44 mg, 0.11 mmol) in 10 mL ethanol with few drops of N-Ethylmorpholine was refluxed overnight. The solvent was evaporated and the crude product was purified by silica column using first acetone/H₂O (8/2, v/v) then acetone/NH₄PF₆aq (1 g/100 mL H₂O) (8/2, v/v). Acetone was evaporated which provoked precipitation of the desired compound. Precipitate was filtered under vacuum washed by water, cold MeOH and by Et₂O. Complex **C24** was obtained as a red powder with 53 % yield (59 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 8.92 (s, 2H), 8.74 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.65 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.49 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.44 – 8.37 (m, 1H), 8.18 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.98 – 7.83 (m, 6H), 7.72 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.59 – 7.41 (m, 5H), 7.34 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 7.18 (dd, *J* = 9.7, 3.6 Hz, 4H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₄₀H₂₈F₁₂N₆P₂RuS : [M-PF₆] 871.1 (calcd : 870.8)

Solubility : ACN, acetone

Terpyridine(E)-4'-(5-(2-(5-phenylthiophen-2-yl)vinyl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridineruhtenium(II) hexafluorophosphate [RuL5Terpy](PF₆)₂ (C25)



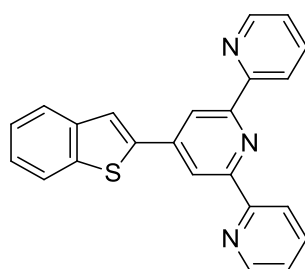
A mixture of [RuTerpyCl₃] (50 mg, 0.11 mmol) and ligand **L5** (44 mg, 0.11 mmol) in 10 mL ethanol with few drops of N-ethylmorpholine was refluxed overnight. The solvent was evaporated and the crude product was purified by silica column using first acetone/H₂O (8/2, v/v) then acetone/NH₄PF₆ aq (1 g/100 mL H₂O) (8/2 v/v). Acetone was evaporated which provoked precipitation of desired compound. The precipitate was filtered under vacuum washed by water, cold MeOH and by Et₂O. The complex **C25** was obtained as a red powder with 44 % yield (54 mg).

¹H NMR (300 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 8.88 (s, 2H), 8.74 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.64 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.49 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.41 (t, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.11 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.93 (q, *J* = 7.3 Hz, 4H), 7.71 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.51 – 7.30 (m, 11H), 7.27 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.17 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H).

HRMS (FAB+): m/z calcd. For C₄₆H₃₂N₆F₆PS₂Ru: [M-PF₆]⁺ 979.0809 (calcd : 979.0821)

Solubility : ACN, acetone

4'-(benzo[b]thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L6)



In a Schlenk tube under argon, a solution of ^tBuOK (1.4 g, 12.3 mmol) in dry THF (50 mL) was stirred for 30 min. Then acetylpyridine (1.5 g, 12.3 mmol) was added dropwise and the solution was stirred for 30 min. By this time, a solution of benzothiophen carboxaldehyde (1 g, 6.1 mmol) in dry THF (10 mL) under argon was prepared and added to the previous solution. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. A solution of ammonium acetate (6.2 g, 81.3 mmol) in absolute ethanol (8 mL) and glacial acetic acid (4 mL) was prepared and added to the reaction mixture and the solution was heated to reflux (90 °C) for 6 h. After cooling to room

temperature, the solution was poured into ice water. The resulting precipitate was filtered over sintered glass, washed first by water then by methanol and dried over vacuum. Solid was passed over alumina column chromatography using a gradient of eluent hexane/ethyl acetate (5/1, v/v). After solvent evaporation, ligand **L6** was obtained as white solid with 31 % yield (691 mg).

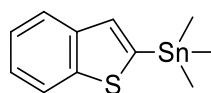
¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.76 (d, *J* = 4.8Hz, 2H), 8.70 (s, 2H), 8.66 (d, *J* = 8.0, 2H), 7.89 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 2H), 7.84 – 7.77 (m, 2H), 7.75 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 7.51 (s, 1H), 7.41 – 7.32 (m, 2H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃) δ 156.31(2C), 156.06(2C), 149.92(1C), 149.33(2C), 143.60(1C), 141.86(1C), 140.43(1C), 140.26(1C), 137.04(2C), 125.43(1C), 124.91(1C), 124.40(1C), 124.14(2C), 122.65(1C), 121.50(2C), 117.88(2C).

HRMS (FAB+): m/z For C₂₃H₁₅N₃S: [M+H]⁺ 365.0989 (calcd : 365.0987)

Solubility : DCM, CHCl₃, THF

Benzo[*b*]thiophen-2-yltrimethylstannane (**BTSn**)

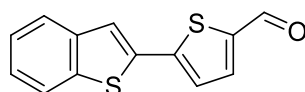


In a Schlenk tube, under argon, to a solution of benzo[*b*]thiophene (500 mg, 3.73 mmol) in dry THF (20 mL) was added dropwise 4.1 mL of LDA (1 M) in hexane (439 mg, 4.1 mmol) at -78 °C and the resulting solution was stirred for 1 h. Then, trimethyltin chloride (1.41 g, 7.08 mmol) was added dropwise. After 1 h stirring at -78 °C, the solution was slowly warmed to room temperature and stirred overnight. Then, a saturated solution of NaF (60 mL) was added and the resulting mixture was stirred during 2 h. After, the reaction mixture was extracted 2 times with ethyl acetate (80 mL), the combined organic extracts were washed with distilled water. The organic phase was finally dried over MgSO₄ and evaporated to give a yellow oil with 100 % conversion. This intermediate **BTSn** was used for coupling reactions without further purification.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.91 – 7.87 (m, 1H), 7.81 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.37 – 7.26 (m, 3H), 0.43 (s, *J* = 2.7 Hz, 9H).

Solubility : DCM, CHCl₃, THF, toluene

5-(benzo[b]thiophen-2-yl)thiophene-2-carbaldehyde (**12**)



In a Schlenk tube, under argon, **BTSn** (1.11 g, 3.73 mmol) and 5-bromo-2-thiophenecarboxaldehyde (712 mg, 3.73 mmol) were dissolved in dry toluene (40 mL) and [Pd(PPh₃)₄] (268 mg, 0.233 mmol) was added. The reaction mixture was heated for 48 h hours at 110 °C. After evaporation of the solvent under reduced pressure, the obtained residue was passed over a silica gel column chromatography using a gradient of eluent pentane/dichloromethane (3/1, v/v). After solvent evaporation, compound **12** was obtained as a yellowish solid with 64 % yield (583 mg).

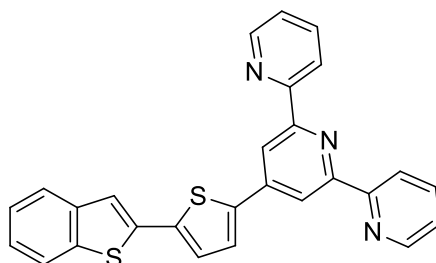
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.90 (s, 1H), 7.84 – 7.76 (m, 2H), 7.72 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.42 – 7.31 (m, 4H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃) δ 182.70(1C), 147.06(1C), 142.79(1C), 140.08(1C), 140.03(1C), 137.26(1C), 135.79(1C), 125.76(1C), 125.68(1C), 125.25(1C), 124.31(1C), 122.69(1C), 122.42(1C).

HRMS (EI): m/z For C₁₃H₈OS₂ : [M+H]⁺ 244.0024 (calcd : 244.0017)

Solubility : DCM, CHCl₃, THF, toluene

4'-(5-(benzo[b]thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (**L7**)



In a Schlenk tube under argon, a solution of *t*BuOK (276 mg, 2.46 mmol) in dry THF (15 mL) was stirred for 30 min. Then 2-acetylpyridine (297 mg, 2.46 mmol) was added dropwise and the solution was stirred for 30 min. By this time, under argon a solution of **12** (300 mg, 1.23 mmol) in dry THF (10 mL) was prepared and added to the previous solution. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. A solution of ammonium acetate (1.25 g, 16.2 mmol) in absolute ethanol (2 mL) and glacial acetic acid (1 mL) was prepared and added to the reaction mixture and the solution was heated to reflux (90 °C) for 6 h. After cooling to room temperature, the solution was poured into ice water. The resulting precipitate was filtered over sintered glass, washed first by water then by methanol and dried over vacuum. Solid was passed over alumina column chromatography using a gradient of eluent hexane/ethyl acetate (5/1, v/v). After solvent evaporation, ligand **L7** was obtained as a white solid with 26 % yield (143 mg).

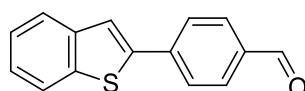
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.79 – 8.73 (m, 2H), 8.70 (s, 2H), 8.66 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.89 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 2H), 7.83 – 7.76 (m, 2H), 7.75 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.41 – 7.29 (m, 5H)

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃) δ 156.29(2C), 156.08(2C), 149.30(2C), 143.00(1C), 141.66(1C), 140.44(1C), 139.43(1C), 139.08(1C), 137.05(2C), 136.94(1C), 126.78(1C), 126.19(1C), 124.95(1C), 124.94(1C), 124.12(2C), 123.78(1C), 122.33(1C), 121.50(2C), 120.54(1C), 116.92(2C).

HRMS (FAB+): m/z For C₂₇H₁₇N₃S₂: [M+H]⁺ 447.1301. (calcd : 447.0864)

Solubility : DCM, CHCl₃, THF

4-(benzo[b]thiophen-2-yl)benzaldehyde (**13**)



In a Schlenk tube under argon, **BTSn** (760 mg, 2.56 mmol) and 4-bromobenzaldehyde (428 mg, 2.33 mmol) were dissolved in dry toluene (20 mL) and [Pd(PPh₃)₄] (268 mg, 0.233 mmol) was added. The reaction mixture was heated for 48 h hours at 110 °C. After evaporation of the solvent under reduced pressure, the obtained residue was passed over a silica gel column chromatography using a gradient of eluent pentane/dichloromethane (3/1, v/v). After solvent evaporation, intermediate **C13** was obtained as a white solid with 86 % yield (477 mg).

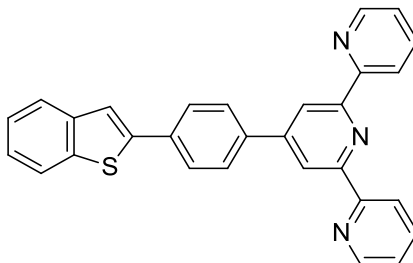
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10.04 (s, 1H), 7.94 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.90 – 7.79 (m, 4H), 7.71 (s, 1H), 7.43 – 7.34 (m, 2H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃) δ 191.61(1C), 142.49(1C), 140.51(1C), 140.17(1C), 140.14(1C), 135.78(1C), 130.53(2C), 126.87(2C), 125.34(1C), 125.00(1C), 124.23(1C), 122.51(1C), 121.81(1C).

HRMS (EI): m/z For C₁₅H₁₀OS: [M+H]⁺ 238.0441. (calcd : 238.0452)

Solubility : DCM, CHCl₃, THF, toluene

4'-(4-(benzo[b]thiophen-2-yl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**L8**)



In a Schlenk tube under argon, a solution of ^tBuOK (283 mg, 2.51 mmol) in dry THF (15 mL) was stirred for 30 min. Then 2-acetylpyridine (305 mg, 2.46 mmol) was added dropwise and the resulting solution was stirred for 30 min. By this time, a solution of **13** (300 mg, 1.25 mmol) in dry THF (10 mL) under argon was prepared and

added to the previous solution. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. A solution of ammonium acetate (1.25 g, 16.2 mmol) in absolute ethanol (2 mL) and glacial acetic acid (1 mL) was prepared and added to the reaction mixture and the solution was heated to reflux (90 °C) for 6 h. After cooling to room temperature, the solution was poured into ice water. The resulting precipitate was filtered over sintered glass wash first by water then by methanol and dried over vacuum. Solid was passed over alumina column chromatography using a gradient of eluent hexane/ethyl acetate (5/1, v/v). After solvent evaporation, ligand **L8** was obtained as a white solid with 22 % yield (121 mg).

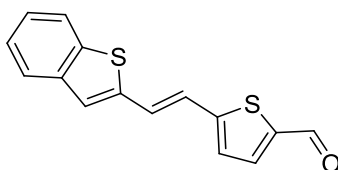
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.79 (s, 2H), 8.75 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H), 8.69 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.00 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.94 – 7.80 (m, 6H), 7.66 (s, 1H), 7.42 – 7.32 (m, 4H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃) δ 156.35(2C), 156.21(2C), 149.57(1C), 149.32(2C), 143.61(1C), 140.83(1C), 139.79(1C), 138.32(1C), 137.07(2C), 135.13(1C), 128.03(2C), 127.05(2C), 124.78(1C), 124.71(1C), 124.05(2C), 123.86(1C), 122.47(1C), 121.55(2C), 120.19(1C), 118.74(2C).

HRMS (FAB+): m/z For C₂₉H₁₉N₃S: [M+H]⁺ 441.1301. (calcd : 441.1300)

Solubility : DCM, CHCl₃, THF

(E)-5-(2-(benzo[b]thiophen-2-yl)vinyl)thiophene-2-carbaldehyde (**15**)



In a Schlenk tube under argon, (E)-2-(2-(thiophen-2-yl)vinyl)benzo[b]thiophene (1.5 g, 6.2 mmol) was dissolved by 100 mL of dry THF and cooled down to -78 °C. 1 M solution of LDA was added dropwise (7.43 mL, 7.43 mmol) to the reaction mixture. After 45 min of stirring at -78 °C, 2.47 mL of N-methylformanilide (2.70 g, 19.9 mmol) were added. The solution was kept under stirring for additional 45 min at -78 °C. After going back to room temperature, reaction media was diluted by THF (100 mL) and of 10 % of aqueous HCl (100 mL). The organic phase was washed by 10% of aqueous HCl (3 X 100 mL) then by H₂O (3 X 100 mL). The organic solution was dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The product was purified over silica column using DCM/PE (1/1, v/v) as eluent. The desired compound **15** was obtained with 45 % yield as a yellow green powder (754 mg).

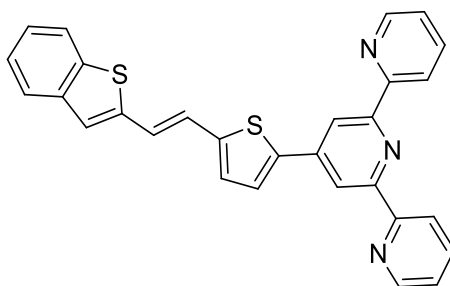
¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 9.87 (s, 1H), 7.80 – 7.70 (m, 2H), 7.67 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.43 – 7.28 (m, 4H), 7.18 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.08 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃) δ 182.68(1C), 151.56(1C), 142.10(1C), 141.35(1C), 140.08(1C), 139.51(1C), 137.30(1C), 127.22(1C), 126.44(1C), 125.67(2C), 124.95(1C), 124.05(1C), 122.74(1C), 122.46(1C).

HRMS (EI): m/z For C₁₅H₁₀OS₂: [M+H]⁺ 270.0167 (calcd : 270.0173)

Solubility : DCM, CHCl₃, THF

(E)-4'-(5-(2-(benzo[b]thiophen-2-yl)vinyl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L9)



In a round bottom flask 2-acetylpyridine (542 mg, 4.48 mmol) was diluted in absolute ethanol (21 mL). Then 15 (550 mg, 2.03 mmol), ^tBuOK (547 mg, 5.70 mmol) were added. And ammonia solution (8.1mL) was added. The reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature. The resulting precipitate was filtered over sintered glass and successively washed by cold water and cold diethyl ether. The product was then purified on silica column treated by NEt₃ using PE/DCM (1/1 v/v) as eluent. Ligand **L9** was obtained as a yellow powder with 32 % yield (307 mg).

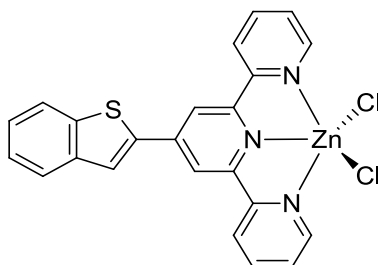
¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.76 (d, *J* = 4.8, Hz, 2H), 8.71 (s, 2H), 8.67 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.90 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 2H), 7.82 – 7.67 (m, 3H), 7.39 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H), 7.34 – 7.29 (m, 2H), 7.27 (s, 1H) 7.24 (d, *J* = 14.5 Hz, 1H), 7.14 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.10 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃) δ 156.25(2C), 156.12(2C), 149.29(2C), 143.83(1C), 143.13(1C), 142.29(1C), 141.06(1C), 140.32(1C), 139.17(1C), 137.02(2C), 128.20(1C), 126.69(1C), 125.08(1C), 124.76(1C), 124.59(2C), 124.09(1C), 123.95(1C), 123.68(2C), 123.19(1C), 122.37(1C), 121.47(2C), 116.93(2C).

HRMS (EI): m/z For C₂₉H₁₉N₃S₂: [M+H]⁺ 473.1014. (calcd : 473.1020)

Solubility : DCM, CHCl₃, THF

dichloro4'-(benzo[b]thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) [ZnL6Cl₂] (C25)



In an Erlenmeyer flask, ligand **L6** (40 mg, 0.11 mmol) was dissolved in DCM 10 mL. Then 5 mL of methanolic solution of zinc(II) chloride (14.9 mg, 0.11 mmol) were added. The resulting white solution was stirred during 30

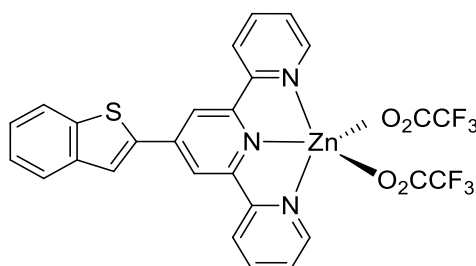
min. White precipitate was obtained by addition of diethyl ether to the reaction mixture. Then it was filtered over filter paper and dried by air. Complex **C25** was obtained as a white powder with 77 % yield (42 mg).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.00 (s, 2H), 8.91 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.84 (s, 2H), 8.71 (s, 1H), 8.30 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.14 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 8.05 – 7.95 (m, 1H), 7.92 – 7.81 (m, 2H), 7.59 – 7.47 (m, 2H).

MS (MALDI-TOF): *m/z* For C₂₃H₁₅Cl₂N₃SZn: [M-Cl]⁺ 466.3 (calcd : 466.3)

Solubility : DCM (poorly), DMSO

Bis-trifluoroacetato4'-(benzo[*b*]thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) [ZnL6(O₂CCF₃)₂] (**C26**)



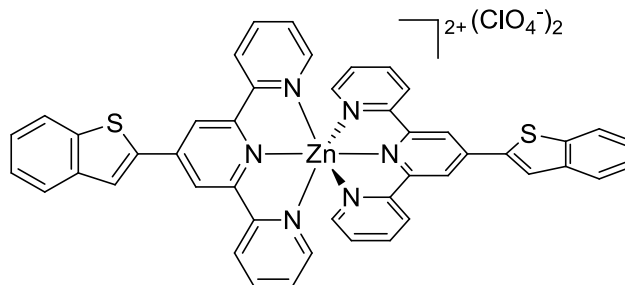
A solution of ligand **L6** (80 mg, 0.2 mmol) in EtOH (50 mL) was added to a solution of Zn(CF₃CO₂)₂.xH₂O (71.5 mg, 0.2 mmol) in EtOH (25 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 1h. Removal of the solvent under vacuum afforded a white powder, which was dissolved in CH₂Cl₂ and precipitated by addition of n-pentane at room temperature, giving the desired complex **C26** as a white powder with 76 % yield (111 mg).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.00 (s, 2H), 8.91 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.84 (s, 2H), 8.71 (s, 1H), 8.30 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.14 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 8.05 – 7.95 (m, 1H), 7.92 – 7.81 (m, 2H), 7.59 – 7.47 (m, 2H).

MS (MALDI-TOF): *m/z* For C₂₈H₁₈F₆N₃O₄SZn: [M-O₂CCF₃]⁺ 543.9 (calcd : 543.8)

Solubility : DCM, DMSO

Bis4'-(benzo[*b*]thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) perchlorate[ZnL6₂](ClO₄)₂ (**C27**)



In an Erlenmeyer flask, ligand **L6** (40 mg, 0.11 mmol) was dissolved in 10 mL of DCM. Then Zn(II) perchlorate (20.4 mg, 0.05 mmol) in ACN (5 mL) was added to the solution. The resulting solution was stirred during 30 min.

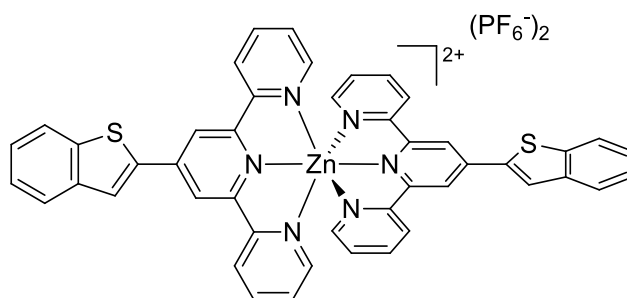
White precipitate was obtained by addition of diethyl ether to the reaction mixture. Then it was filtered over filter paper and dried by air. Complex **C27** was obtained as a yellow powder with 75 % yield (40 mg).

¹H NMR (300 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 8.93 (s, 2H), 8.71 (d, *J* = 8.1, 2H), 8.52 (s, 1H), 8.19 – 8.04 (m, 4H), 7.87-7.78 (m, 2H), 7.61 – 7.50 (m, 2H), 7.38 (ddd, *J* = 7.6, 5.1, 1.0 Hz, 2H).

MS (MALDI-TOF): *m/z* For C₄₆H₃₀Cl₂N₆O₈S₂Zn: [M-ClO₄]⁺ 895.7 (calcd : 895.7)

Solubility : ACN

Bis4'-(benzo[*b*]thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) hexafluorophosphate[ZnL6₂](PF₆)₂ (**C28**)



A solution of **L6** (100 mg, 0.27 mmol) in EtOH/THF (50/10 mL) was added to a solution of Zn(CF₃CO₂)₂.xH₂O (54.6 mg, 0.14 mmol) in EtOH/THF (25/5 mL). The reaction mixture was stirred at 60 °C overnight. Then an excess of NH₄PF₆ was added the reaction was kept at reflux under stirring at 60 °C for 1 h. Resulting solid was first filtered under vacuum then washed by MeOH and by Et₂O, desired complex **C28** was obtained as a white powder with 79 % yield (117 mg).

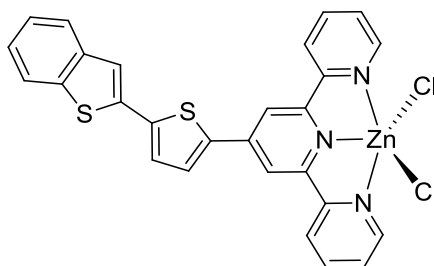
¹H NMR (300 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 8.93 (s, 2H), 8.71 (dt, *J* = 8.1, 1.0 Hz, 2H), 8.52 (s, 1H), 8.19 – 8.04 (m, 4H), 7.83 (ddd, *J* = 5.1, 1.6, 0.8 Hz, 2H), 7.61 – 7.50 (m, 2H), 7.38 (ddd, *J* = 7.6, 5.1, 1.0 Hz, 2H).

MS (MALDI-TOF): *m/z* For C₄₆H₃₀F₁₂N₆P₂S₂Zn: [M-PF₆]⁺ 941.3 (calcd : 941.2)

Solubility : ACN, acetone

Dicloro4'-(5-(benzo[b]thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) [ZnL7Cl₂]

(C29)



In an Erlenmeyer flask, ligand **L7** (15 mg, 0.03 mmol) was dissolved in 10 mL of DCM. Then, 15 mL of methanolic solution of zinc(II) chloride (4.5 mg, 0.03 mmol) were added. The resulting yellow solution was stirred during 30 min. Yellow precipitate was obtained by addition of diethyl ether to the reaction mixture. Then it was filtered over filter paper and dried by air. Complex **C29** was obtained as a yellow powder with 65 % yield (13 mg).

Solid was dissolved in dichloromethane then yellow crystals suitable for X-Ray diffraction were obtained by slow evaporation.

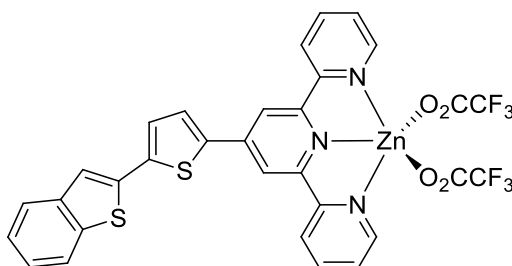
¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 9.03 – 8.92 (m, 4H), 8.85 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H), 8.43 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 8.35 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 8.04 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.90 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.79 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.47 – 7.40 (m, 2H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₂₇H₁₇Cl₂N₃S₂Zn: [M-Cl]⁺ 545.9 (calcd : 548.4)

Solubility : DCM, DMSO

Bistrifluoroacetato4'-(5-(benzo[b]thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II)

[ZnL7(O₂CCF₃)₂] (C30)



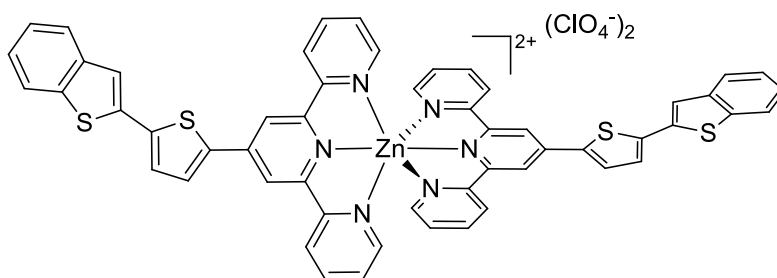
A solution of **L7** (38 mg, 0.08 mmol) in EtOH (50 mL) was added to a solution of Zn(CF₃CO₂)₂.xH₂O (31.9 mg, 0.08 mmol) in EtOH (25 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h. Removal of the solvent under vacuum afforded a red powder, which was dissolved in CH₂Cl₂ and precipitated by addition of n-pentane at room temperature, giving desired complex **C30** as a yellow powder in 69 % yield (43 mg).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.95 – 8.80 (m, 6H), 8.38 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 8.30 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.08 – 7.98 (m, 1H), 7.96 – 7.82 (m, 4H), 7.73 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.48 – 7.39 (m, 2H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₃₁H₁₇F₆N₃O₄S₂Zn: [M-O₂CCF₃]⁺ 623.8 (calcd : 626.0)

Solubility : DCM, DMSO

Bis4'-(5-(benzo[*b*]thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) perchlorate
[ZnL7₂](ClO₄)₂ (C31)



In an Erlenmeyer flask, ligand **L7** (10 mg, 0.02 mmol) was dissolved in 10 mL of DCM. Then solution of zinc(II) perchlorate (4.1 mg, 0.01 mmol) in 5 mL ACN was added. The resulting yellow solution was stirred during 30 min. Yellow precipitate was obtained by addition of diethyl ether to the reaction mixture. Then it was filtered over filter paper and dried by air. Complex **C31** was obtained as a yellow powder with 60 % yield (8 mg).

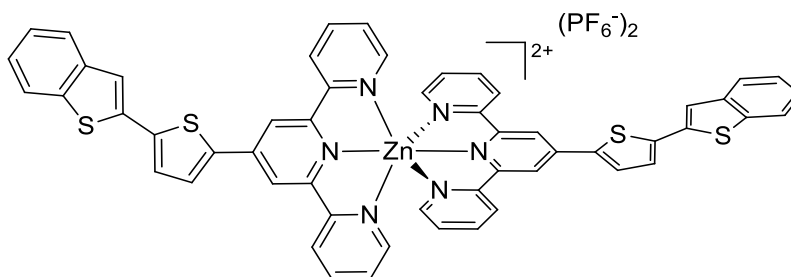
Slow evaporation of reaction media conducted to suitable yellow crystals of complex for X-ray diffraction.

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 8.87 (s, 4H), 8.73 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 8.24 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 8.18 (td, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 4H), 8.00 – 7.90 (m, 4H), 7.85 (d, *J* = 4.4 Hz, 4H), 7.81 (s, 2H), 7.70 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 7.49 – 7.38 (m, 8H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₅₄H₃₄Cl₂N₆O₈S₄Zn: [M-ClO₄]⁺ 1056.9 (calcd : 1060.0)

Solubility : ACN

Bis4'-(5-(benzo[b]thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II)
hexafluorophosphate [ZnL7₂](PF₆)₂ (C32)



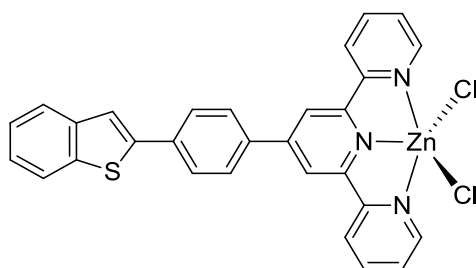
A solution of ligand **L7** (100 mg, 0.26 mmol) in EtOH/THF (50/10 mL) was added to a solution of Zn(CF₃CO₂)₂.xH₂O (45.2 mg, 0.11 mmol) in EtOH/THF (25 /5 mL). The reaction mixture was stirred at 60 °C overnight. Then an excess of NH₄PF₆ was added and the solution was kept at reflux under stirring at 60 °C for 1 h. Resulting solid was first filtered under vacuum then washed by MeOH and dried by Et₂O, desired complex **C32** was obtained as an orange powder with 75 % yield (104 mg).

¹H NMR (300 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 8.87 (s, 2H), 8.73 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.24 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 8.19 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.03 – 7.88 (m, 2H), 7.85 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H), 7.82 (s, 1H), 7.71 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.51 – 7.36 (m, 4H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₅₄H₃₄F₁₂N₆P₂S₄Zn: [M-PF₆]⁺ 1105.5 (calcd : 1105.5), [M-2PF₆]²⁺ 960.5 (calcd : 960.5)

Solubility : ACN, acetone

dichloro4'-(4-(benzo[b]thiophen-2-yl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) [ZnL8Cl₂] (C33)



In an Erlenmeyer flask, ligand **L8** (25 mg, 0.05 mmol) was dissolved in 10 mL of DCM. Then 5 mL of methanolic solution of zinc(II) chloride (7.72 mg, 0.05 mmol) were added. The resulting yellow solution was stirred during 30 min. Yellow precipitate was obtained by addition of diethyl ether to the reaction mixture. Then it was filtered over filter paper and dried by air. Complex **C33** was obtained as a yellow powder with 72 % yield (23 mg).

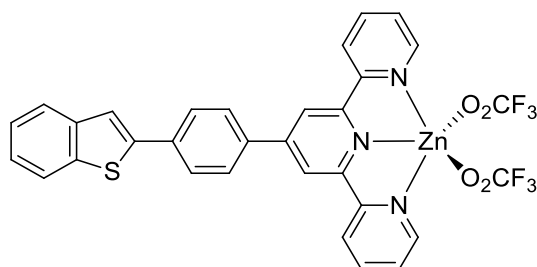
¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.17 (s, 1H), 8.99 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.86 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H), 8.47 – 8.30 (m, 2H), 8.15 (s, 1H), 8.12 – 8.00 (m, 2H), 7.97 – 7.84 (m, 2H), 7.49 – 7.38 (m, 1H).

MS (MALDI-TOF): *m/z* For C₂₉H₁₉Cl₂N₃S₂Zn: [M-Cl]⁺ 542.4 (calcd : 542.4)

Solubility : DCM, DMSO

Bis-trifluoroacetato4'-(4-(benzo[*b*]thiophen-2-yl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II)

[ZnL8(O₂CCF₃)₂] (C34)



A solution of ligand **L8** (30 mg, 0.06 mmol) in EtOH (50 mL) was added to a solution of Zn(CF₃CO₂)₂.xH₂O (22 mg, 0.06 mmol) in EtOH (25 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. Removal of the solvent under vacuum afforded a yellow powder, which was dissolved in CH₂Cl₂ and precipitated by addition of n-pentane at room temperature, giving the desired complex **C34** as a yellow powder in 70 % yield (33 mg).

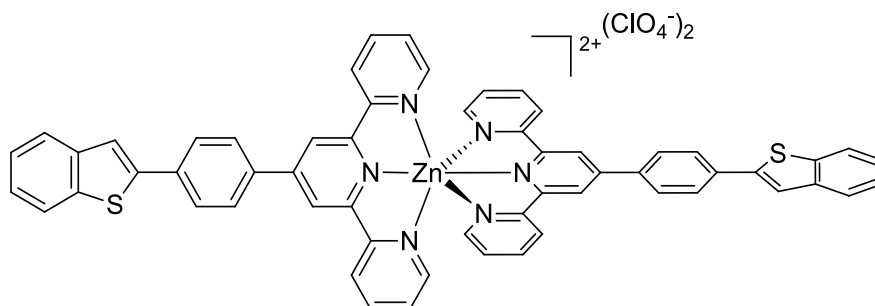
¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.17 (s, 1H), 8.99 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.86 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H), 8.47 – 8.30 (m, 2H), 8.15 (s, 1H), 8.12 – 8.00 (m, 2H), 7.97 – 7.84 (m, 2H), 7.49 – 7.38 (m, 1H).

MS (MALDI-TOF): *m/z* For C₃₁H₁₉F₆N₃O₄SZn: [M-O₂CCF₃]⁺ 595.9 (calcd : 619.9)

Solubility : DCM, DMSO

Bis4'-(4-(benzo[*b*]thiophen-2-yl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) perchlorate

[ZnL8₂](ClO₄)₂ (C35)



In an Erlenmeyer flask, ligand **L8** (10 mg, 0.02 mmol) was dissolved in 10 mL of DCM. Then ACN solution (5 mL) of zinc(II) perchlorate (4.2 mg, 0.01 mmol) was added. The resulting yellow solution was stirred during 30 min.

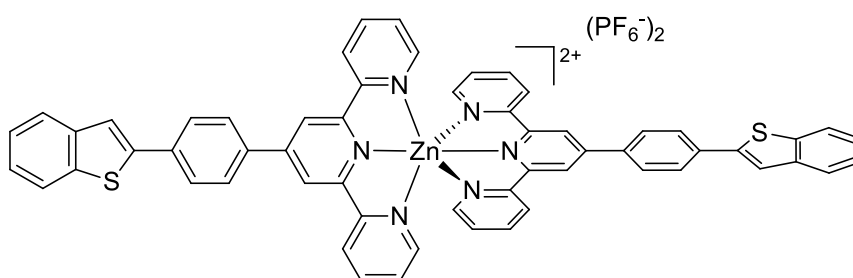
Yellow precipitate was obtained by addition of diethyl ether to the reaction mixture. Then it was filtered over paper and dried. Complex **C35** was obtained as a yellow powder with 59 % yield (8 mg).

¹H NMR (300 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 9.03 (s, 2H), 8.74 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.30 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.23 – 8.13 (m, 4H), 8.05 – 7.89 (m, 3H), 7.87 – 7.83 (m, 2H), 7.50 – 7.39 (m, 4H).

MS (MALDI-TOF): *m/z* For C₅₈H₃₈Cl₂N₆O₈S₂Zn: [M-ClO₄]⁺ 1047.9 (calcd : 1047.9)

Solubility : ACN

Bis4'-(4-(benzo[*b*]thiophen-2-yl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) hexafluorophosphate
[Zn **L8**]₂(PF₆)₂ (**C36**)



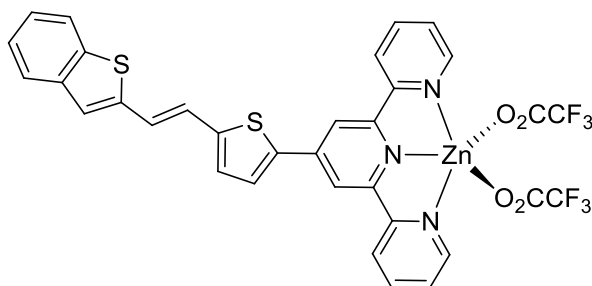
A solution of ligand **L8** (100 mg, 0.26 mmol) in EtOH/THF (50/10 mL) was added to a solution of Zn(CF₃CO₂)₂.xH₂O (45.2 mg, 0.11 mmol) in EtOH/THF (25 mL). The reaction mixture was stirred at 60 °C overnight. Then NH₄PF₆ was added in excess and it was kept at reflux under stirring at 60 °C for 1 h. Resulting solid was first filtered under vacuum then washed by MeOH and by Et₂O. The desired complex **C36** was obtained as an orange powder with 69 % yield (96 mg).

¹H NMR (300 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 9.03 (s, 2H), 8.74 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.30 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.23 – 8.13 (m, 4H), 8.05 – 7.89 (m, 3H), 7.87 – 7.83 (m, 2H), 7.50 – 7.39 (m, 4H).

HRMS (EI): *m/z* For C₅₈H₃₈F₁₂N₆P₂S₂Zn: [M-2PF₆]²⁺ 948.1326 (calcd : 948.4714)

Solubility : ACN, acetone

Bis-trifluoroacetato(E)-4'-(5-(2-(benzo[b]thiophen-2-yl)vinyl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) [ZnL9(O₂CCF₃)₂] (C37)



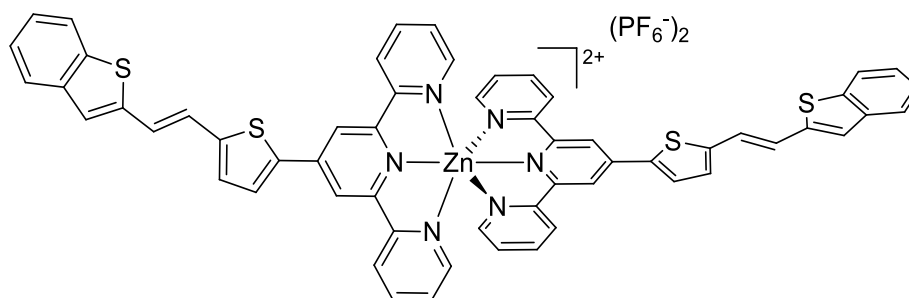
A solution of ligand **L9** (100 mg, 0.2 mmol) in EtOH (50 mL) was added to a solution of Zn(CF₃CO₂)₂.xH₂O (80 mg, 0.2 mmol) in EtOH (25 mL). The reaction mixture was stirred for 1 h. Removal of the solvent under vacuum afforded an orange powder, which was dissolved in CH₂Cl₂ and precipitated by addition of n-pentane at room temperature, giving the desired complex **C37** as an orange powder with 80 % yield (129 mg).

¹H NMR (300 MHz, Acetone) : δ 8.88 (d, J = 4.6 Hz, 1H), 8.53 (s, 1H), 8.44 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 8.03 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 7.98 – 7.81 (m, 2H), 7.77 – 7.69 (m, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.46 – 7.36 (m, 1H), 7.23 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 7.14 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.07 (d, J = 16.2 Hz, 1H).

HRMS (EI): m/z For C₂₉H₁₉N₃S₂: [M-O₂CCF₃]⁺ 650.0156 (calcd : 652.0067)

Solubility : DCM, DMSO

Bis(E)-4'-(5-(2-(benzo[b]thiophen-2-yl)vinyl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) hexafluorophosphate [Zn L9₂](PF₆)₂ (C38)



A solution of **L9** (100 mg, 0.2 mmol) in EtOH/THF (50/10 mL) was added to a solution of Zn(CF₃CO₂)₂.xH₂O (41 mg, 0.1 mmol) in EtOH/THF (25 mL). The reaction mixture was stirred at 60 °C overnight. Then NH₄PF₆ was added in excess and it was kept at reflux under stirring at 60 °C for 1 h. Resulting solid was first filtered under vacuum then washed by MeOH and by Et₂O. The desired complex **C38** was obtained as an orange powder with 91 % yield (125 mg).

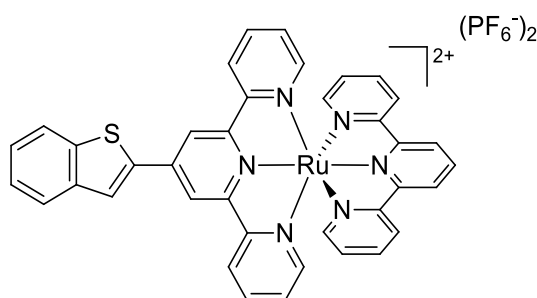
¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 8.83 (s, 2H), 8.70 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.24 – 8.12 (m, 3H), 7.93 – 7.79 (m, 4H), 7.61 – 7.47 (m, 3H), 7.46 – 7.26 (m, 5H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₅₈H₃₈F₁₂N₆P₂S₄Zn : [M-2PF₆]²⁺ 1010.2 (calcd : 1012.6)

HRMS (FAB+): m/z calcd. For C₅₈H₃₈F₁₂N₆P₂S₄Zn : [M-2PF₆]²⁺ 1010.1326 (calcd : 1010.1321)

Solubility : ACN, acetone

Terpyridine4'-(5-phenylthiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II)
hexafluorophosphate [RuL6Terpy](PF₆)₂ (C39)



A mixture of [RuTerpyCl₃] (36 mg, 0.08 mmol) and ligand **L6** (33 mg, 0.8 mmol) in 20 mL ethanol with few drops of N-ethylmorpholine was refluxed overnight. Then solvent was evaporated and the crude product was purified by silica column using acetone/H₂O (8/2, v/v) and then acetone/NH₄PF₆ aq (0.1mM) (8/2 v/v). Complex **C39** was obtained as a red powder with 55 % yield (51 mg).

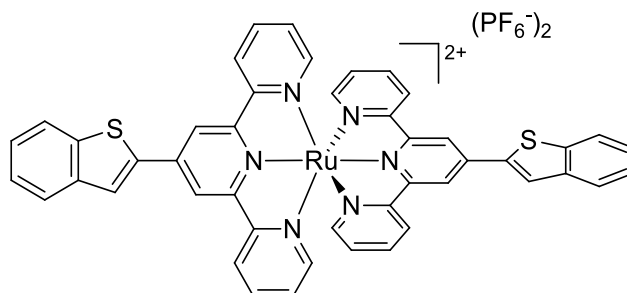
¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 9.01 (s, 2H), 8.75 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.68 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.49 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H), 8.46 – 8.39 (m, 1H), 8.16 – 8.06 (m, 2H), 7.94 (dtd, *J* = 12.6, 8.0, 1.5 Hz, 4H), 7.59 – 7.55 (m, 2H), 7.44 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 7.35 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 7.17 (td, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 4H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₃₈H₂₆F₁₂N₆P₂RuS : [M-PF₆]⁺ 845.0 (calcd : 844.8)

Solubility : ACN, acetone

Bis4'-(5-phenylthiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II) hexafluorophosphate

[Ru(L6)₂](PF₆)₂ (C40)



A mixture of [Ru(DMSO)₄Cl₂] (48.4 mg, 0.1 mmol) and ligand **L6** (76 mg, 0.2 mmol) in 20 mL ethanol was refluxed overnight. Solvent was evaporated. Crude was purified by silica column using acetone/H₂O (8/2 v/v) and then by acetone/NH₄PF₆aq (0.1 mM) (8/2 v/v). Complex **C40** was obtained as a red powder with 60 % yield (59 mg).

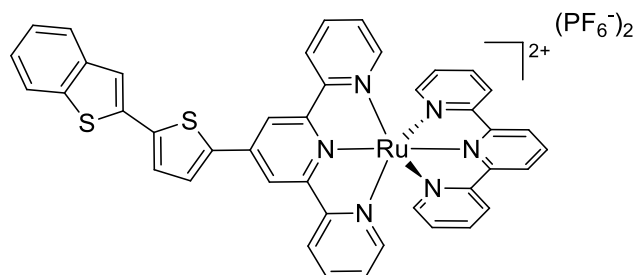
¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 9.02 (s, 4H), 8.70 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H), 8.50 (s, 2H), 8.19 – 8.08 (m, 4H), 7.97 (td, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 4H), 7.65 – 7.51 (m, 4H), 7.46 (dd, *J* = 5.6, 0.7 Hz, 4H), 7.28 – 7.14 (m, 4H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₄₆H₃₀F₁₂N₆P₂RuS₂ : [M-PF₆]⁺ 976.9 (calcd : 976.9) [M-2PF₆]²⁺ 415.5 (calcd : 416.0)

Solubility : ACN, acetone

Terpyridine4'-(5-(benzo[b]thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II)

[RuL7Terpy](PF₆)₂ (C41)



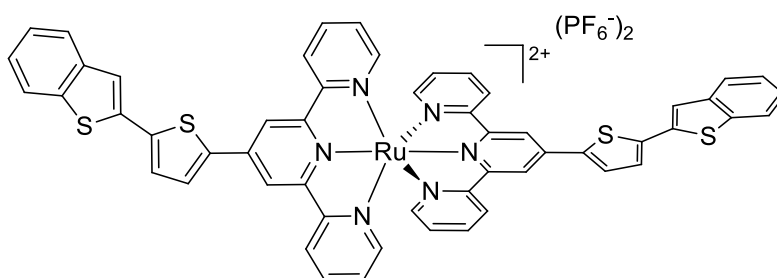
A mixture of [RuTerpyCl₃] (20 mg, 0.04 mmol) and ligand **L7** (20 mg, 0.04 mmol) in 10 mL ethanol with few drops of N-ethylmorpholine was refluxed overnight. Solvent was evaporated and the crude was product purified by silica column using acetone/H₂O (8/2, v/v) and then acetone/NH₄PF₆aq (0.1mM) (8/2 v/v). Complex **C41** was obtained as a red powder with 50 % yield (23 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 8.92 (d, *J* = 3.3 Hz, 2H), 8.70 (dd, *J* = 28.0, 8.0 Hz, 4H), 8.52 – 8.37 (m, 3H), 8.16 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.94 (dd, *J* = 17.4, 9.3 Hz, 6H), 7.78 (s, 1H), 7.69 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.49 – 7.40 (m, 4H), 7.34 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H), 7.18 (dd, *J* = 13.8, 6.6 Hz, 4H)

MS (MALDI-TOF): m/z For C₄₂H₂₈F₁₂N₆P₂RuS₂ : [M-PF₆]⁺ 926.9 (calcd : 926.9); [M-2PF₆]²⁺ 390.9 (calcd : 390.9)

Solubility : ACN, acetone

Bis4'-(5-(benzo[b]thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II) hexafluorophosphate [Ru **L7**]₂(PF₆)₂ (**C42**)



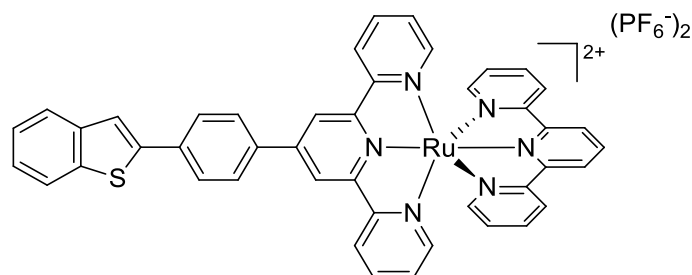
A mixture of [Ru(DMSO)₄Cl₂] (48.4 mg, 0.1 mmol) and ligand **L7** (95.7 mg, 0.22 mmol) in 10 mL ethanol was refluxed for 24 h. The solution was concentrated. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using acetone/H₂O (8/2, v/v) and then acetone/NH₄PF₆aq (0.1mM) (8/2, v/v). Complex **C42** was isolated in 58% yield as a red solid (74 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 8.93 (s, 4H), 8.67 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 8.17 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 7.95 (dd, *J* = 14.7, 8.0 Hz, 8H), 7.79 (s, 2H), 7.69 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 7.53 – 7.38 (m, 8H), 7.27 – 7.13 (m, 4H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₅₄H₃₄F₁₂N₆P₂RuS₄ : [M-PF₆]⁺ 1141.2 (calcd : 1141.2) ; [M-2PF₆]²⁺ 498.1 (calcd : 498.1)

Solubility : ACN, acetone

Terpyridine4'-(4-(benzo[b]thiophen-2-yl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II)
hexafluorophosphate [RuL8Terpy](PF₆)₂ (C43)



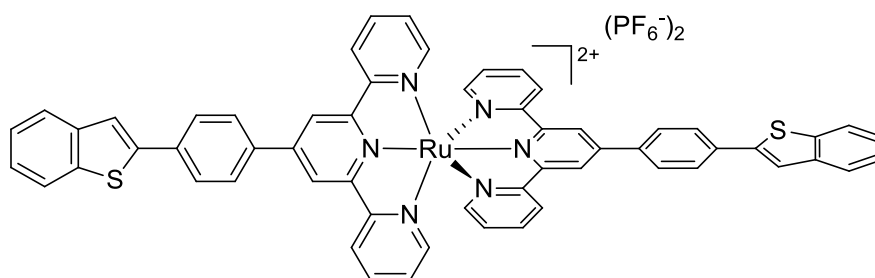
A mixture of [RuTerpyCl₃] (30 mg, 0.07 mmol) and ligand **L8** (30 mg, 0.07 mmol) in 20 mL ethanol with few drops of N-Ethylmorpholine was refluxed overnight. Solvent was evaporated and the crude product was purified by silica column using acetone/H₂O (8/2, v/v) and then acetone/NH₄PF₆ aq (0.1 mM) (8/2 v/v). Complex **C43** was obtained as a red powder with 57 % yield (42 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 9.05 (s, 2H), 8.75 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.66 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.50 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.46 – 8.37 (m, 1H), 8.31 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.20 – 8.13 (m, 2H), 8.02 – 7.89 (m, 7H), 7.49 – 7.40 (m, 4H), 7.35 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 7.22 – 7.13 (m, 4H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₄₄H₃₀F₁₂N₆P₂RuS : [M-PF₆]⁺ 920.8 (calcd : 920.8)

Solubility : ACN, acetone

Bis4'-(4-(benzo[b]thiophen-2-yl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II)
hexafluorophosphate [Ru(L8)₂](PF₆)₂ (C44)



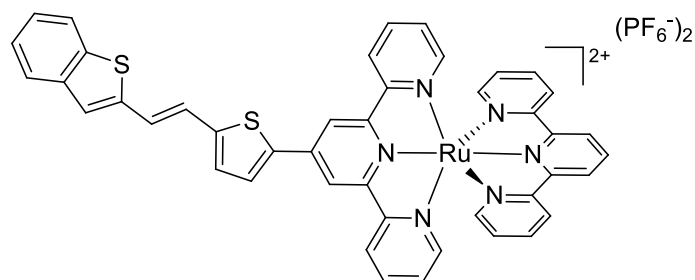
A mixture of [Ru(DMSO)₄Cl₂] (43 mg, 0.09 mmol) and ligand **L8** (80 mg, 0.18 mmol) in 20 mL ethanol was refluxed overnight. Solvent was evaporated and the crude product was purified by silica column using acetone/H₂O (8/2, v/v) and then acetone/NH₄PF₆aq (0.1 mM) (8/2 v/v). Complex **C44** was obtained as a red powder with 60 % yield (114 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 9.07 (s, 4H), 8.68 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 8.32 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 8.17 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 7.96 (dd, *J* = 12.6, 7.2 Hz, 11H), 7.46 (d, *J* = 5.0 Hz, 7H), 7.20 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H).

MS (MALDI-TOF): m/z For C₅₈H₃₈F₁₂N₆P₂RuS₂ : [M-PF₆]⁺ 1129.1 (calcd : 1129.1) ; [M-2PF₆]²⁺ 492.1 (calcd : 492.1)

Solubility : ACN, acetone

Terpyridine(E)-4'-(5-(2-(benzo[b]thiophen-2-yl)vinyl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II) hexafluorophosphate [RuL9Terpy](PF₆)₂ (C45)



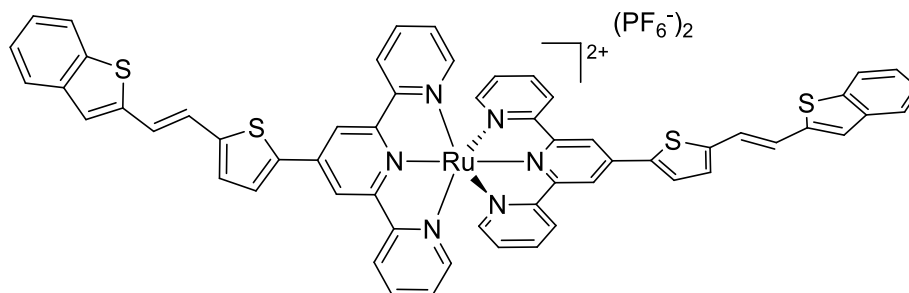
A mixture of [RuTerpyCl₃] (55 mg, 0.13 mmol) and **L9** (60 mg, 0.13 mmol) in 25 mL ethanol with few drops of N-ethylmorpholine was refluxed overnight. Solvent was evaporated and the crude product was purified by silica column using acetone/H₂O (8/2, v/v) and then acetone/NH₄PF₆aq (0.1 mM) (8/2 v/v). Complex **C45** was obtained as a red powder with 45 % yield (64 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 8.89 (s, 2H), 8.75 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.64 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.49 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.45 – 8.37 (t, *J* = 16.3, 8.2 Hz, 1H), 8.12 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 8.01 – 7.79 (m, 7H), 7.56 – 7.46 (m, 3H), 7.46 – 7.37 (m, 4H), 7.36 – 7.32 (m, 2H), 7.22 – 7.12 (m, 4H).

HRMS (EI): m/z For C₂₉H₁₉N₃S₂: [M-PF₆]⁺ 953.0653 (calcd : 923.0653)

Solubility : ACN, acetone

Bis(E)-4'-(5-(2-(benzo[b]thiophen-2-yl)vinyl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine
ruthenium(II) [Ru(L9)₂](PF₆)₂ (C46)



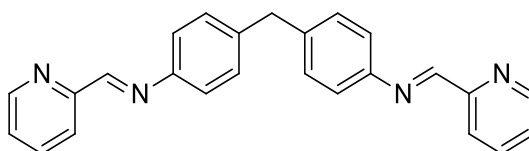
A mixture of [Ru(DMSO)₄Cl₂] (51 mg, 0.11 mmol) and **L9** (100 mg, 0.21 mmol) in 50 mL ethanol was refluxed overnight. Solvent was evaporated and the crude product was purified by silica column using acetone/H₂O (8/2, v/v) and then acetone/NH₄PF₆ aq (0.1 mM) (8/2 v/v). Complex **C46** was obtained as a red powder with 21 % yield (30 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 8.90 (s, 2H), 8.66 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.13 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 8.01 – 7.93 (td, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 2H), 7.92 – 7.81 (m, 2H), 7.51 (m, 3H), 7.48 – 7.33 (m, 5H), 7.24 – 7.13 (m, 2H).

HRMS (EI): m/z For C₅₈H₃₈F₁₂N₆P₂RuS₄: [M-PF₆]⁺ 1193.0720 (calcd : 1193.0732)

Solubility : ACN, acetone

(NE,N'E)-4,4'-methylenebis(N-(pyridin-2-ylmethylene)aniline) (L10)

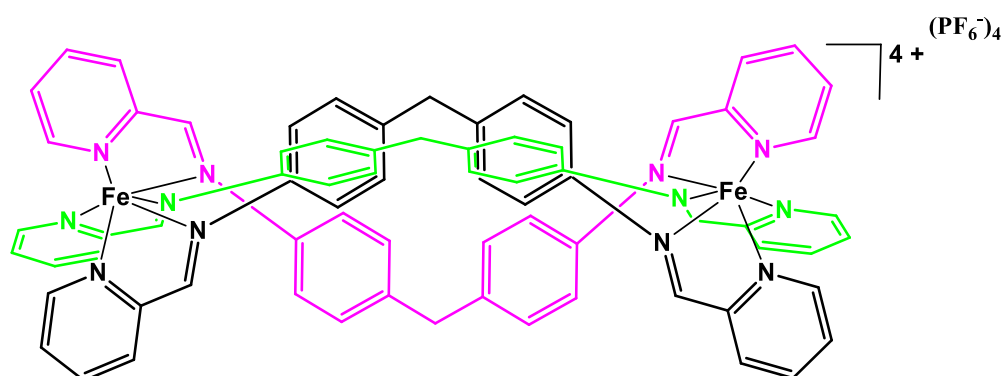


In a Schlenk tube, to a solution of 2-pyridinecarbaldehyde (200 mg, 1.87 mmol) and 4, 4'-methylenedianiline (185 mg, 0.93 mmol) in absolute ethanol (20 mL) was added few drops of glacial acetic acid. The reaction mixture was heated to reflux (100 °C) overnight. After cooling down to room temperature the solution was filtered over sintered glass. The resulting solid was washed first by ethanol then by diethyl ether, to afford a purple solid of **L11** with 77 % yield (229 mg).

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 8.71 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H), 8.62 (s, 2H), 8.20 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.81 (s, 2H), 7.36 (s, 2H), 4.04 (s, 2H).

Solubility : DCM, THF

[Fe₂(L10)₃](PF₆)₄ (HelFe)



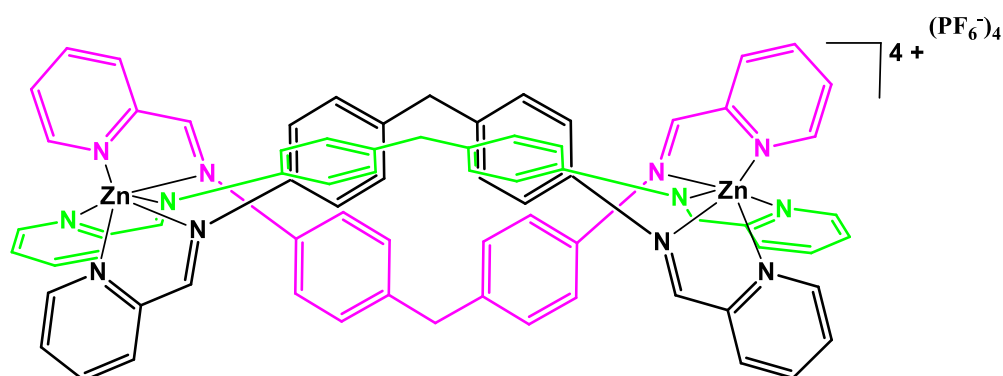
To a solution of 4, 4'-methylenedianiline (120 mg, 0.61 mmol) in methanol (20 mL) was added a solution of iron(II) chloride tetrahydrate (80 mg, 0.40 mmol). After 5 minutes under stirring a methanolic solution (10 mL) of 2-pyridinecarboxaldehyde (140 mg, 1.31 mmol) was added. Solution was stirred for 15 minutes at room temperature. After 15 minutes a methanolic solution (10 mL) of ammonium hexafluorophosphate (163 mg, 1.61 mmol) was added to precipitate the desired helicate as a hexafluorophosphate salt. The resulting purple precipitate was filtered, washed by methanol and dried by Et₂O. Helicate was obtained as a purple solid with 82 % yield (597 mg).

¹H NMR (300 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 8.92 (s, 6H), 8.55 (d, *J* = 7.7 Hz, 6H), 8.38 (t, *J* = 7.6 Hz, 6H), 7.76 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H), 7.34 (d, *J* = 5.5 Hz, 6H), 6.94 (s, 12H), 5.52 (s, 12H), 4.02 (s, 6H).

ESI-MS : [Fe₂L₃]²⁺ *m/z*= (calcd : 765.5) [Fe₂L₃]³⁺ *m/z*= 462.0 (calcd : 462.0) [Fe₂L₃]⁴⁺ *m/z*= 311.0 (calcd : 310.3)

Solubility : ACN

[Zn₂(L10)₃](PF₆)₄ (HelZn)



To a solution of 4, 4'-methylenedianiline (120 mg, 0.61 mmol) in methanol (20 mL) was added a solution of zinc(II) chloride (55 mg, 0.40 mmol). After 5 minutes under stirring a methanolic solution (10 mL) of 2-pyridinecarboxaldehyde (140 mg, 1.31 mmol) was added. Solution was stirred for 15 minutes at room

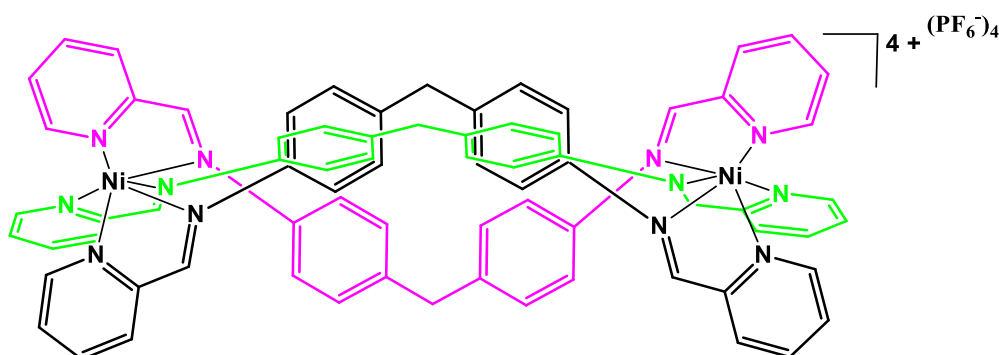
temperature. After 15 minutes a methanolic solution (10 mL) of ammonium hexafluorophosphate (263 mg, 1.61 mmol) was added to precipitate the desired helicate as a hexafluorophosphate salt. The resulting purple precipitate was filtered, washed by methanol and dried by Et₂O. Helicate was obtained as a yellow solid with 90 % yield (662 mg).

¹H NMR (300 MHz, Acetonitrile-d₃) δ 8.74 (s, 2H), 8.57 (s, 2H), 8.45 (td, J = 7.3, 2.6 Hz, 2H), 8.24 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 9.7 Hz, 2H), 6.96 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 6.19 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 4.02 (s, 2H).

ESI-MS : [Zn₂L₃]²⁺ m/z= (calcd : 775.0) [Zn₂L₃]³⁺ m/z= (calcd : 468.4) [Zn₂L₃]⁴⁺ m/z= (calcd : 315.0)

Solubility : ACN

[Ni₂(L10)₃](PF₆)₄ (HelNi)

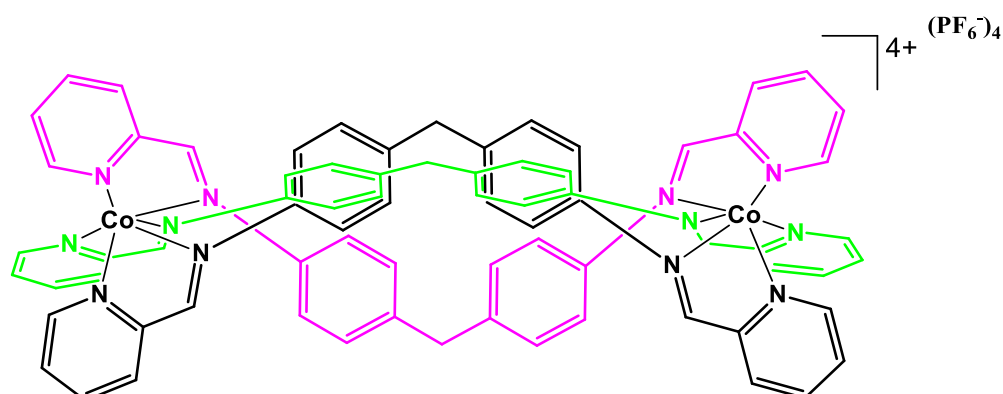


To a solution of 4, 4'-methylenedianiline (120 mg, 0.61 mmol) in methanol (20 mL) was added a solution of nickel(II) chloride hexahydrate (96 mg, 0.40 mmol). After 5 minutes under stirring a methanolic solution (10 mL) of 2-pyridinecarboxaldehyde (140 mg, 1.31 mmol) was added. Solution was stirred for 15 minutes at room temperature. After 15 minutes a methanolic solution (10 mL) of ammonium hexafluorophosphate (263 mg, 1.61 mmol) was added to precipitate the desired helicate as a hexafluorophosphate salt. The resulting purple precipitate was filtered, washed by methanol and dried by Et₂O. Helicate was obtained as a yellow solid with 85 % yield (621 mg).

ESI-MS : [Ni₂L₃]²⁺ m/z= 768.0 (calcd : 768.3) [Ni₂L₃]³⁺ m/z= 464.0 (calcd : 463.9) [Ni₂L₃]⁴⁺ m/z= 312.0 (calcd : 311.7)

Solubility : CAN

[Co₂(L10)₃](PF₆)₄ (HelCo)

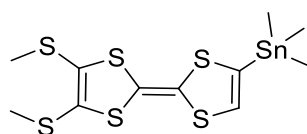


To a solution of 4, 4'-methylenedianiline (120 mg, 0.61 mmol) in methanol (20 mL) was added a solution of Co(II) chloride hexahydrate (96 mg, 0.40 mmol). After 5 minutes under stirring a methanolic solution (10 mL) of 2-pyridinecarboxaldehyde (140 mg, 1.3 mmol) was added. Solution was stirred for 15 minutes at room temperature. After 15 minutes a methanolic solution (10 mL) of ammonium hexafluorophosphate (263 mg, 1.61 mmol) was added to precipitate the desired helicate as a hexafluorophosphate salt. The resulting purple precipitate was filtered, washed by methanol and dried by Et₂O. Helicate was obtained as a yellow solid with 75 % yield (548 mg).

ESI-MS : [Co₂L₃]²⁺ m/z= 768.0 (calcd : 768.6) [Co₂L₃]³⁺ m/z= 465.0 (calcd : 464.1) [Co₂L₃]⁴⁺ m/z= 313.0 (calcd : 311.8)

Solubility : ACN

(4',5'-bis(methylthio)-[2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)trimethylstannane (TTFSn)

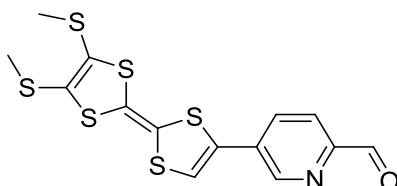


In a Schlenk tube under argon, to a solution of 6,7-dimethyldithio-tetrathiafulvalene (600 mg, 2.02 mmol) in dry diethylether (20 mL) was added dropwise 2.2 mL of LDA 1 M in hexane (237 mg, 2.22 mmol) at -78 °C and stirred for 1 h. Then, trimethyltin chloride (746 mg, 3.74 mmol) was added dropwise. After 1 h stirring at -78 °C the solution was slowly warmed to room temperature and stirred overnight. Then, a saturated solution of NaF (60 mL) was added and the resulting mixture was stirred during 2 h. After, the reaction mixture was extracted 2 times with ethyl acetate (80 mL) and the combined organic extracts were washed with distilled water. The organic phase was finally dried over MgSO₄ and evaporated to give an orange-brown oil with 90 % conversion. This product was used for coupling reaction without further purification.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 6.16 (s, 1H), 2.42 (d, *J* = 2.5 Hz, 6H), 0.34 (s, 9H).

Solubility : Et₂O, DCM, THF, toluene, ACN

5'-(4',5'-bis(methylthio)-[2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)picolinaldehyde (30)



In a Schlenk tube, under argon, **TTFSn** (1 g, 2.73 mmol) and 5-bromo-2-pyridinecarboxaldehyde (509 mg, 2.73 mmol) were dissolved in dry toluene (20 mL) and [Pd(PPh₃)₄] (242 mg, 0.14 mmol) was added. The reaction mixture was heated for 48 h at 110 °C. After evaporation of solvent under reduced pressure, the obtained residue was passed over a silica gel column chromatography using a gradient of eluent pentane/dichloromethane (3/1, v/v). After solvent evaporation, a deep red solid was obtained with 63 % yield (690 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10.06 (s, 1H), 8.83 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 8.01 – 7.91 (m, 1H), 7.81 (dd, *J* = 8.2, 2.3 Hz, 1H), 6.86 (s, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.44 (s, 3H).

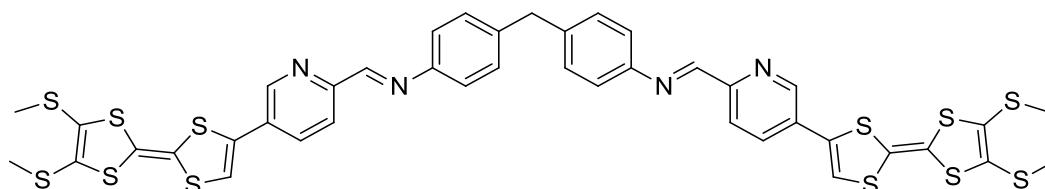
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 192.39(1C), 151.73(1C), 147.21(1C), 135.18(1C), 133.93(1C), 132.00(1C), 131.61(1C), 130.40(1C), 127.90(1C), 127.81(1C), 118.99(1C), 111.79(1C), 110.21(1C), 19.27(2C).

MALDI-TOF MS: m/z = [M]⁺ 401.2 (calcd : 401.6)

HR-MS (M) for C₁₄H₁₁NOS₆ : 400.9167 (calcd : 400.9165)

Solubility : DCM, THF, toluene

(NE,N'E)-4,4'-methylenebis(N-((5-(4',5'-bis(methylthio)-[2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)pyridin-2-yl)methylene)aniline) (L11)



In a Schlenk tube, to a solution of 5-(4',5'-bis(methylthio)-[2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)picolinaldehyde (30) (200 mg, 0.50 mmol) and 4,4'-methylenedianiline (49 mg, 0.25 mmol) in absolute ethanol (20 mL) was added few drops of glacial acetic acid. The reaction mixture was heated to reflux (100 °C) overnight. After cooling down to room temperature the solution was filtered over sintered glass. The resulting solid was washed first by ethanol then by diethyl ether, to afford a purple solid of **L11** with 95 % yield (229 mg).

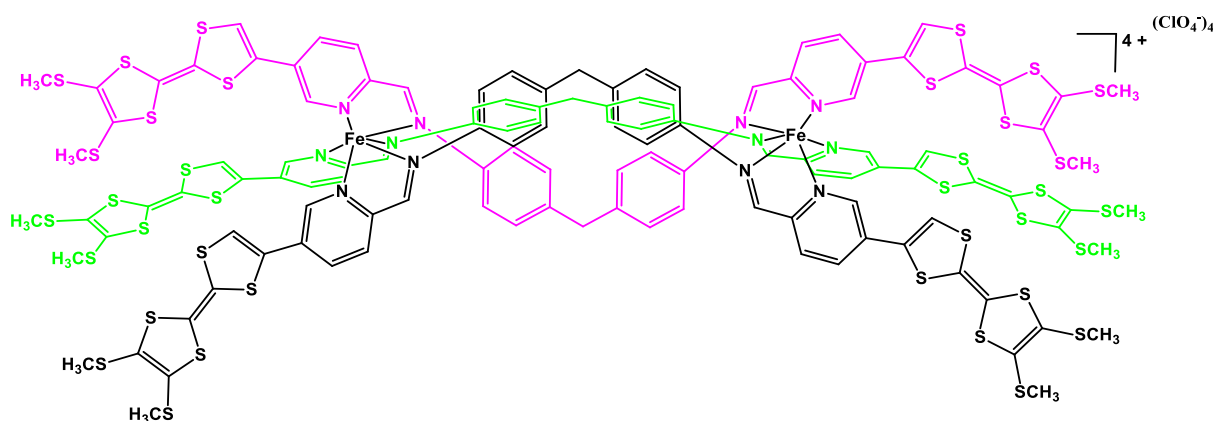
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.74 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 8.61 (s, 2H), 8.20 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.77 (dd, *J* = 8.2, 2.3 Hz, 2H), 7.26 (d, *J* = 1.3 Hz, 8H), 6.76 (s, 2H), 4.05 (s, 2H), 2.45 (s, 6H), 2.44 (s, 6H).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.73 (s, 2H), 8.60 (s, 2H), 8.21 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.80 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.28 (s, 8H), 6.81 (s, 2H), 4.05 (s, 2H), 2.44 (d, *J* = 2.2 Hz, 12H).

HRMS (FAB+): m/z For C₄₁H₃₂N₄S₁₂: [M+H]⁺ 963.9270 (calcd : 963.9275)

Solubility : DCM, THF, CHCl₃

[Fe₂(L11)₃](ClO₄)₄ (C47)



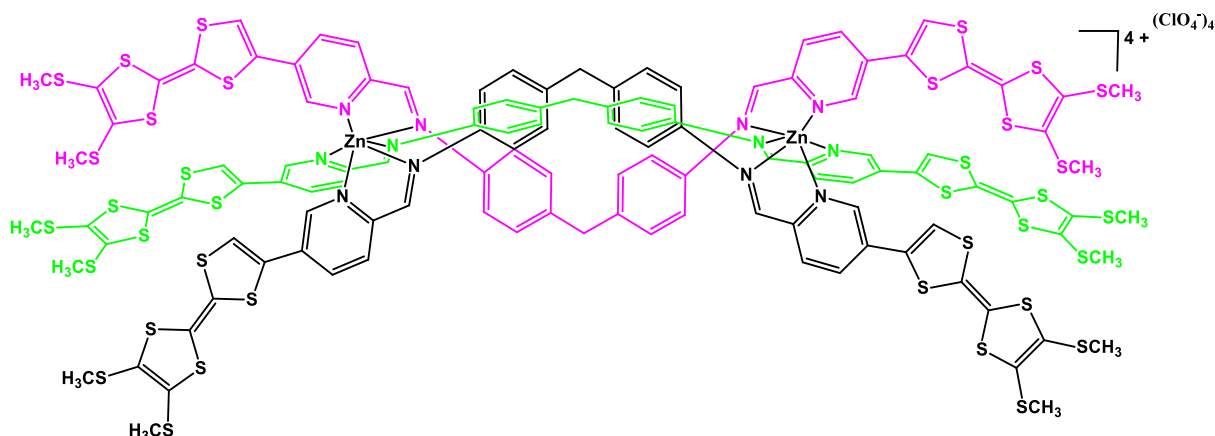
In a Erlenmeyer flask, a solution of ligand **L11** (30 mg, 0.03 mmol) in dichloromethane (12 mL) was mixed with a solution of Fe(ClO₄)₂ (7.5 mg, 0.02 mmol) in acetonitrile (6 mL). Reaction mixture was stirred during 30 min. Slow evaporation led to the formation of blue dark crystals of **C47** with 50 % yield (34 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 8.92 (s, 6H), 8.56 (d, *J* = 8.3 Hz, 6H), 8.44 (d, *J* = 8.2 Hz, 6H), 7.22 (s, 6H), 7.08 (s, 6H), 7.02 – 6.92 (m, 12H), 5.71 – 5.60 (m, 12H), 4.05 (s, 6H), 2.46 (s, 18H), 2.43 (s, 18H).

ESI-MS : [Fe₂L₃]²⁺ m/z= 1602,6 (calcd : 1596.5) **[Fe₂L₃]³⁺** m/z= 1035,4 (calcd : 1031.2) **[Fe₂L₃]⁴⁺** m/z= 752,12 (calcd : 748.6)

Solubility : ACN

[Zn₂(L11)₃](ClO₄)₄ (C48)



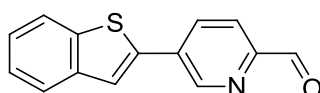
In a Erlenmeyer flask, a solution of ligand **L11** (30 mg, 0.03 mmol) in dichloromethane (12 mL) was mixed with a solution of Zn(ClO₄)₂ (7.5 mg, 0.02 mmol) in acetonitrile (6 mL). Reaction mixture was stirred during 30 min. Slow evaporation of the solvent, led to the formation of suitable blue dark crystals of **C48** with 53 % yield (36 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 8.58 (s, 6H), 8.51 (dd, *J* = 8.2, 2.2 Hz, 6H), 8.26 (d, *J* = 8.1 Hz, 6H), 7.50 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.27 (s, 6H), 6.99 (d, *J* = 8.4 Hz, 12H), 6.38 (d, *J* = 8.4 Hz, 12H), 4.04 (s, 6H), 2.45 (s, 18H), 2.43 (s, 18H).

ESI-MS : [Zn₂L₃]²⁺ *m/z* = 1613,5 (calcd : 1606.1) **[Zn₂L₃]³⁺** *m/z* = 1041,4 (calcd : 1037.6) **[Zn₂L₃]⁴⁺** *m/z* = 756,3 (calcd : 753.3)

Solubility : ACN

5-(benzo[*b*]thiophen-2-yl)picolinaldehyde (31)



In a Schlenk tube under argon, **BTSn** (760 mg, 2.56 mmol) and 5-bromo-2-pyridinecarboxaldehyde (432 mg, 2.33 mmol) were dissolved in dry toluene (20 mL) and [Pd(PPh₃)₄] (268 mg, 0.23 mmol) was added. The reaction mixture was heated for 48 h hours at 110 °C. After evaporation of the solvent under reduced pressure, the obtained residue was then passed over a silica gel column chromatography using a gradient of eluent pentane/dichloromethane (3/1, v/v). After solvent evaporation, a white solid of **31** was obtained with 86 % yield (479 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10.11 (d, *J* = 0.8 Hz, 1H), 9.15 (dd, *J* = 2.2, 0.8 Hz, 1H), 8.14 (ddd, *J* = 8.2, 2.2, 0.8 Hz, 1H), 8.03 (dd, *J* = 8.1, 0.8 Hz, 1H), 7.90 – 7.82 (m, 2H), 7.78 (s, 1H), 7.46 – 7.36 (m, 2H).

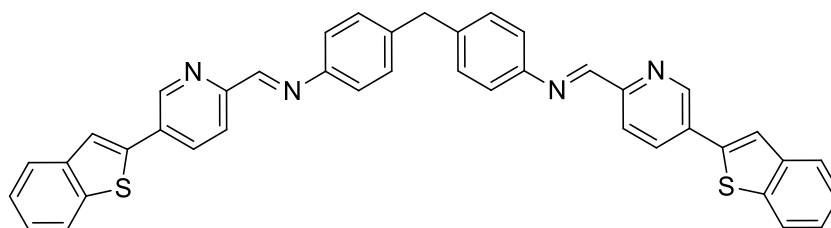
^{13}C NMR (76 MHz, CDCl_3) δ 192.77(1C), 151.94(1C), 147.70(1C), 140.36(1C), 140.33(1C), 138.95(1C), 134.46(1C), 134.20(1C), 125.83(1C), 125.29(1C), 124.48(1C), 122.87(1C), 122.61(1C), 122.09(1C)

HRMS (EI): m/z For $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{OS}$: $[\text{M}+\text{H}]^+ 239.0409$ (calcd : 239.0405)

Solubility : DCM, THF

(NE,N'E)-4,4'-methylenebis(N-((5-(benzo[b]thiophen-2-yl)pyridin-2-yl)methylene)aniline)

(L12)

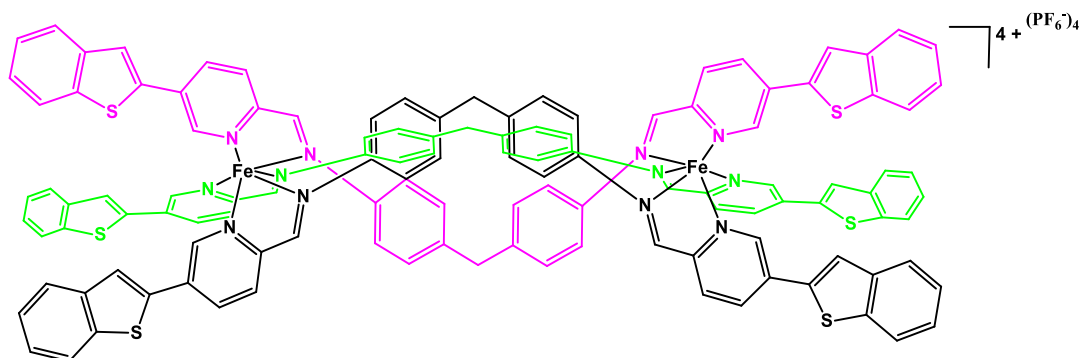


In a Schlenk tube, to a solution of compound **31** (300 mg, 1.25 mmol) and 4, 4'-methylenedianiline (124 mg, 0.63 mmol) in absolute ethanol (20 mL) was added few drops of glacial acetic acid. The reaction mixture was heated to reflux (100 °C) overnight. After cooling down to room temperature the solution was filtered over sintered glass. The resulting solid was washed first by ethanol then by diethyl ether, to afford **L12** as white-grey solid with 90 % yield (363 mg).

HRMS (SP): m/z For $\text{C}_{41}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}_2$: $[\text{M}+\text{H}]^+ 640.1800$ (calcd : 640.1755)

Solubility : DCM (poorly), CHCl_3 (poorly)

$[\text{Fe}_2(\text{L12})_3](\text{PF}_6)_4$ (**C49**)



In a Erlenmeyer flask, a solution of ligand **L12** (50 mg, 0.08 mmol) in dichloromethane (30 mL) was mixed with a solution of $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (12.7 mg, 0.05 mmol) in methanol (15 mL). Reaction mixture was stirred during 30 min. Then methanolic saturated solution of KPF_6 was added to the reaction until complete precipitation. Resulting

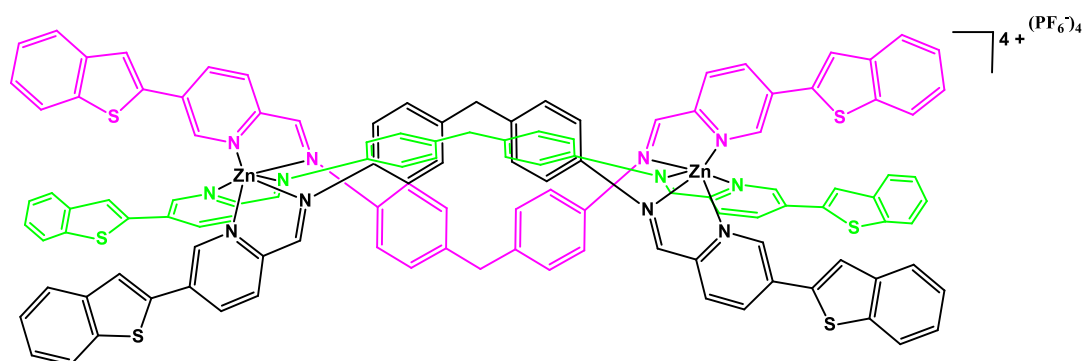
precipitate was filtered under vacuum and washed using methanol and dried by diethylether. Helicate **C49** was obtained as a green solid with 80 % yield (103 mg).

¹H NMR (300 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 8.98 (s, 2H), 8.75 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H), 8.66 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.93 – 7.85 (m, 4H), 7.79 (s, H), 7.66 (s, 2H), 7.42 (dd, *J* = 6.2, 3.1 Hz, 4H), 6.97 (s, 2H), 5.68 (s, 2H), 4.06 (s, 2H).

ESI-MS : [**Fe₂L₃**]²⁺ *m/z*= 1162,0 (calcd : 1155.0) [**Fe₂L₃**]³⁺ *m/z*= 726,4 (calcd : 721.7) [**Fe₂L₃**]⁴⁺ *m/z*= 508,5 (calcd : 505.0)

Solubility : ACN

[Zn₂(L12)₃](PF₆)₄ (C50)



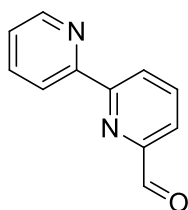
In a Erlenmeyer flask, a solution of ligand **L12** (50 mg, 0.08 mmol) in dichloromethane (30 mL) was mixed with a solution of ZnCl₂ (12.7 mg, 0.05mmol) in methanol (15 mL). Reaction mixture was stirred during 30min. Then methanolic saturated solution of KPF₆ was added to the reaction until complete precipitation. Resulting precipitate was filtered under vacuum and washed using methanol and dried by diethylether. Helicate **C50** was obtained as a yellow solid with 75 % yield (98 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 8.78 (dd, *J* = 8.1, 2.1 Hz, 6H), 8.64 (s, 6H), 8.34 (d, *J* = 8.2 Hz, 6H), 8.21 (s, 6H), 7.95 – 7.83 (m, 18H), 7.45 – 7.39 (m, 12H), 7.01 (d, *J* = 8.2 Hz, 12H), 6.36 (d, *J* = 8.1 Hz, 12H), 4.06 (s, 6H).

ESI-MS : [**Zn₂L₃**]²⁺ *m/z*= 1171.57 (calcd : 1164.6) [**Zn₂L₃**]³⁺ *m/z*= 732,722 (calcd : 728.1) [**Zn₂L₃**]⁴⁺ *m/z*= 513,30 (calcd : 509.8)

Solubility : ACN

[2,2'-bipyridine]-6-carbaldehyde (35)

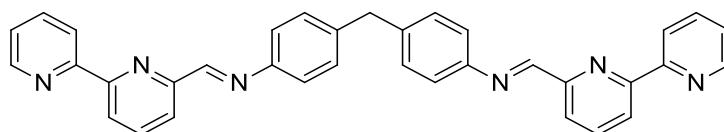


A mixture of 2-(tributylstannyl)pyridine (795 mg, 1.83 mmol), 6-bromopyridine-2-carbaldehyde (310 mg, 1.67 mmol) and $[Pd(PPh_3)_4]$ in 10 mL of dry and degassed toluene was heated at reflux overnight. After evaporation of the solvent, the crude was purified on silica column (EtOAc/PE 3:7) to lead to a yellow solid with 95 % yield (292 mg).

1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 10.18 (s, 1H), 8.74 – 8.69 (m, 1H), 8.66 (dd, $J = 6.4, 2.6$ Hz, 1H), 8.56 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.04 – 7.95 (m, 2H), 7.88 (td, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1H), 7.37 (ddd, $J = 7.5, 4.8, 1.2$ Hz, 1H).

Solubility : DCM, $CHCl_3$, toluene

(NE,N'E)-4,4'-methylenebis(N-([2,2'-bipyridin]-6-ylmethylene)aniline) (L13)



Compound **35** (200 mg, 1.87 mmol) and 4-4'-methylenedianiline (185 mg, 0.93 mmol) are dissolved in absolute ethanol (20 mL) and few drops of glacial acetic acid are added. The reaction mixture was refluxed overnight. After cooling to room temperature, the formed precipitate was filtered under vacuum and washed by cold EtOH. Ligand **L13** was obtained as a yellowish solid with 77% yield (379 mg).

1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.70 (s, 2H), 8.67 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H), 8.46 (t, $J = 8.6$ Hz, 4H), 8.23 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.90 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.81 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.34-7.27 (m, 2H), 7.23 (s, 1H), 4.03 (s, 2H).

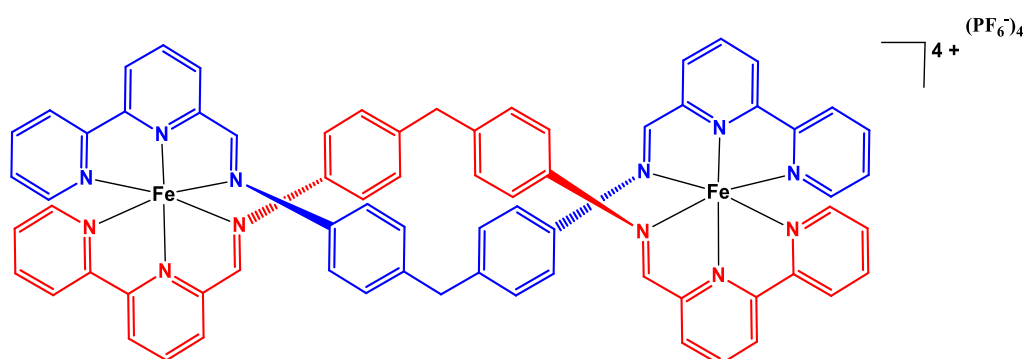
^{13}C NMR (70 MHz, Chloroform-*d*) δ 160.73(2C), 156.19(2C), 155.89(2C), 154.47(2C), 149.41(2C), 149.29(2C), 139.86(2C), 137.66(2C), 129.92(4C), 124.05(2C), 122.56(4C), 121.59(2C), 121.57(2C), 121.33(2C), 41.24(1C).

MALDI-TOF MS: $m/z = [M]^+$ 530.6 (calcd : 530.6)

HRMS (FAB+): m/z For $C_{35}H_{26}N_6$: $[M+H]^+$ 531.2284. (calcd : 530.2219)

Solubility : DCM, $CHCl_3$, MeOH

[Fe₂(L13)₂](PF₆)₄ (HelFer)

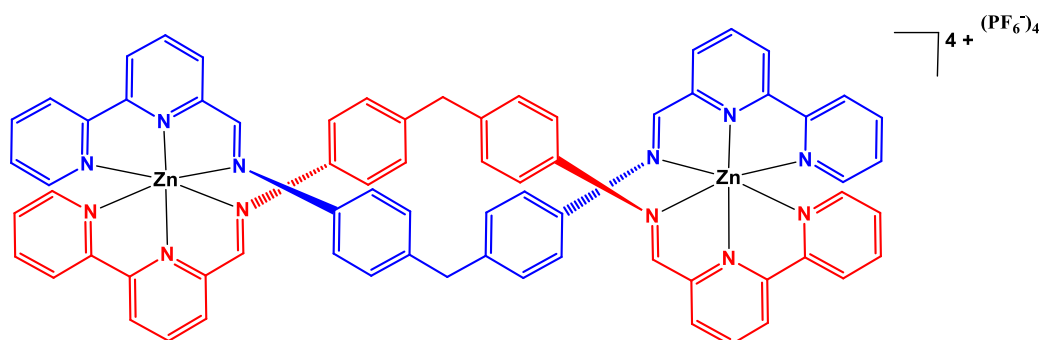


To a solution of ligand **L13** (20 mg, 0.04 mmol) in 10 mL DCM was added a solution of FeCl₂·6H₂O (7,5 mg, 0.04 mmol) in 10 mL of methanol. After 30 minutes stirring at room temperature, a methanolic NH₄PF₆ solution was added until complete precipitation of the complex. Resulting precipitate was first washed by methanol then by diethyl ether to give the helicate [Fe₂(L13)₂](PF₆)₄ as a dark blue solid with 65 % yield (45 mg).

ESI-MS : [Fe₂L₂]⁺ m/z= 1612.9 (calcd : 1607.8) [Fe₂L₂]²⁺ m/z= 734.0 (calcd : 731.4) [Fe₂L₂]³⁺ m/z= 440.99 (calcd : 439.3) [Fe₂L₂]⁴⁺ m/z= 294.5 (calcd : 293.2)

Solubility : ACN

[Zn₂(L13)₂](PF₆)₄ (HelZinc)

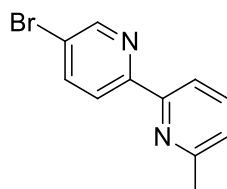


To a solution of ligand **L13** (20 mg, 0.04 mmol) in 10 mL methanol was added à solution of ZnCl₂ (7.7 mg, 0.04 mmol) in 10 mL of methanol. After 30 minutes stirring at room temperature, a methanolic solution of NH₄PF₆ was added to the mixture until complete precipitation. The resulting precipitate was washed by cold methanol and diethyl ether. The helicate [Zn₂(L13)₂](PF₆)₄ was obtained as a yellow powder with 52 % yield (36 mg).

ESI-MS : $[\text{Zn}_2\text{L}_2]^+$ $m/z = 1625.9$ (calcd : 1626.9) $[\text{Zn}_2\text{L}_2]^{2+}$ $m/z = 740.11$ (calcd : 741.0) $[\text{Zn}_2\text{L}_2]^{3+}$ $m/z = 444.97$ (calcd : 445.7) $[\text{Zn}_2\text{L}_2]^{4+}$ $m/z = 297.92$ (calcd : 298.0)

Solubility : ACN

5-bromo-6'-methyl-2,2'-bipyridine (39)



2-methyl-6-(trimethylstannyl)pyridine (1.20 g, 3.74 mmol,) and 2,5-dibromopyridine (1.77 g, 7.48 mmol) were dissolved in 100 mL of toluene. The solution was degassed three times, followed by addition of $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (216 mg, 0.23 mmol, 5% mol), and the mixture was degassed three times again. The solution was refluxed for 18 h. The solid residue was purified by column using PE/AcOEt (9/1 v/v). Compound was obtained as a white solid with 96 % yield (894 mg).

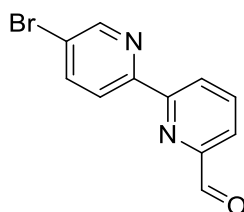
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.71 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 8.33 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.15 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.92 (dd, $J = 8.5, 2.4$ Hz, 1H), 7.69 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 2.62 (s, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (76 MHz, CDCl_3) δ 158.24(1C), 155.16(1C), 154.73(1C), 150.29(1C), 139.53(1C), 137.31(1C), 123.72(1C), 122.58(1C), 121.02(1c), 118.13(1C), 24.77(1C)

HRMS (FAB+): m/z For $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrN}_2$: $[\text{M}+\text{H}]^+ 249.0032$. (calcd : 247.9949)

Solubility : DCM, CHCl_3

5'-bromo-[2,2'-bipyridine]-6-carbaldehyde (40)



To a solution of 5-bromo-6'-methyl-2,2'-bipyridine (1.5 g, 6.02 mmol) in diethylene glycol dimethyl ether (40 mL) was added selenium dioxide (2.0 g, 18.06 mmol), and the solution was mildly refluxed for 2 days. On cooling of the solution to 90-95 °C, water (4 mL) was added and a black solid was formed, separated and washed two times with dioxane, the filtrate was evaporated to dryness. The white solid was dissolved in CH_2Cl_2 (100 mL), and the solution vigorously stirred with a solution of K_2CO_3 (5 %, 2.5 mL) for 15 min; the water layer was separated and extracted with CH_2Cl_2 (15 mL). The combined organic layers were dried over MgSO_4 . The solvent was

evaporated and crude product was purified by column using PE/AcOEt (9/1, v/v) to afford the pure aldehyde as a white powder with 47 % yield (744 mg).

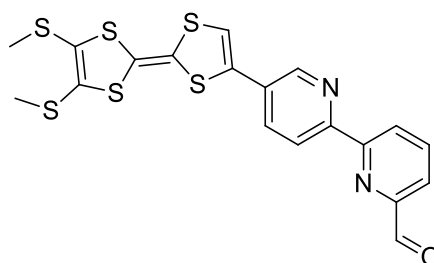
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10.15 (s, 1H), 8.74 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 8.66 – 8.57 (m, 1H), 8.46 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.02 – 7.94 (m, 3H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃) δ 193.58(1C), 155.87(1C), 153.60(1C), 152.50(1C), 150.53(1C), 139.82(1C), 138.21(1C), 125.15(1C), 122.65(1C), 121.99(1C), 121.81(1C).

HRMS (FAB+): m/z For C₁₁H₇BrN₂O: [M+H]⁺ 262.9812. (calcd : 261.9742)

Solubility : DCM, CHCl₃

5'-(4',5'-bis(methylthio)-[2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)-[2,2'-bipyridine]-6-carbaldehyde
(41)



In a Schlenk tube under argon, [Pd(dba)₂] (387 mg, 0.67 mmol), triphenylphosphine (707 mg, 2.69 mmol) and bromo derivative (443 mg, 1.68 mmol) were dissolved in dry toluene (40 mL). After, TTF derivative was added to the solution (774 mg, 1.68 mmol) and solution was degassed doing fast vacuum-argon cycles. The reaction was refluxed (110 °C) overnight. After cooling to room temperature solvent was evaporated. Crude was purified through a silica column using PE/DCM (1/3 v/v) as an eluent, product was obtained as a maroon powder with 85 % yield (683 mg).

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 10.17 (s, 1H), 8.76 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 8.66 (dd, *J* = 6.5, 2.5 Hz, 1H), 8.57 (dd, *J* = 8.4, 0.8 Hz, 1H), 8.06 – 7.96 (m, 2H), 7.84 (dd, *J* = 8.3, 2.4 Hz, 1H), 6.74 (s, 1H), 2.46 (d, *J* = 3.4 Hz, 6H).

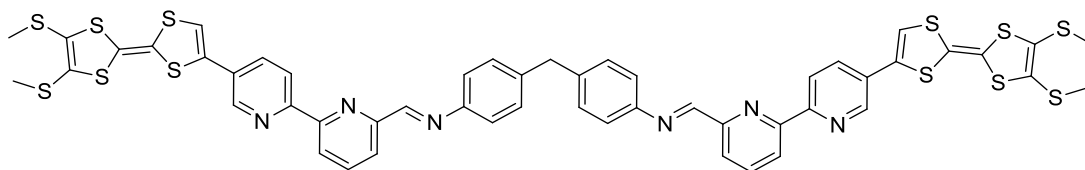
¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃) δ 193.68(1C), 155.97(1C), 154.55(1C), 152.51(1C), 146.68(1C), 138.17(1C), 134.33(1C), 132.43(1C), 128.95(1C), 128.72(1C), 128.56(1C), 127.84(1C), 125.35(1C), 121.77(1C), 121.24(1C), 116.28(1C), 113.02(1C), 19.40(1C), 19.38(1C).

MALDI-TOF MS: m/z = [M+H]⁺ 477.9 (calcd : 478.7)

HRMS (FAB+): m/z For C₁₉H₁₄N₂OS₆: [M+H]⁺ 477.9417 (calcd : 477.9430)

Solubility : DCM, CHCl₃, toluene

(NE,N'E)-4,4'-methylenebis(N-((5'-(4',5'-bis(methylthio)-[2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)-[2,2'-bipyridin]-6-yl)methylene)aniline) (L14)



Solution of 41 (200 mg, 0.42 mmol) and 4-4'-methylenedianiline (41 mg, 0.21 mmol) are dissolved in absolute ethanol and few drops of glacial acetic acid are added. The reaction mixture is refluxed overnight. After cooling to room temperature, the formed precipitate was filtered under vacuum and washed by cold EtOH. Ligand **L14** was obtained as a yellowish solid with 90 % yield (210 mg).

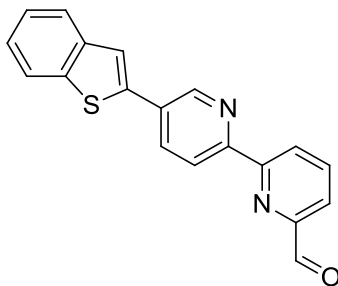
¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.75 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.72 (s, 2H), 8.50 (dd, *J* = 13.2, 8.0 Hz, 4H), 8.26 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.95 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.81 (dd, *J* = 8.3, 2.4 Hz, 2H), 7.29 (s, 8H), 6.72 (s, 2H), 4.07 (s, 2H), 2.45 (d, *J* = 3.3 Hz, 12H).

MALDI-TOF MS: m/z = [M+H]⁺ 1118.0 (calcd : 1119.7)

HRMS (FAB+): m/z For C₅₁H₃₈N₆S₁₂: [M+H]⁺ 1117.9786 (calcd : 1117.9806)

Solubility : DCM, CHCl₃

5'-(benzo[*b*]thiophen-2-yl)-[2,2'-bipyridine]-6-carbaldehyde(42)



In a Schlenk tube under argon, [Pd(PPh₃)₄] (215 mg, 1.86 mmol) and bromo derivative 980 mg, 3.72 mmol) were dissolved in dry toluene (40 mL). After, BT derivative was added to the solution (1.10 g mg, 3.72 mmol) and solution was degassed doing fast vacuum-argon cycles. The reaction was refluxed (110 °C) overnight. Cooling to room temperature provoked precipitation of desired product which was then filtered and wash with cold toluene. Target molecule was obtained as a white powder with 73 % yield (859 mg).

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 10.20 (s, 1H), 9.08 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 8.72 (dd, *J* = 6.9, 2.1 Hz, 1H), 8.65 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.16 (dd, *J* = 8.3, 2.4 Hz, 1H), 8.06 – 7.97 (m, 2H), 7.91 – 7.80 (m, 2H), 7.72 (s, 1H), 7.45 – 7.33 (m, 2H).

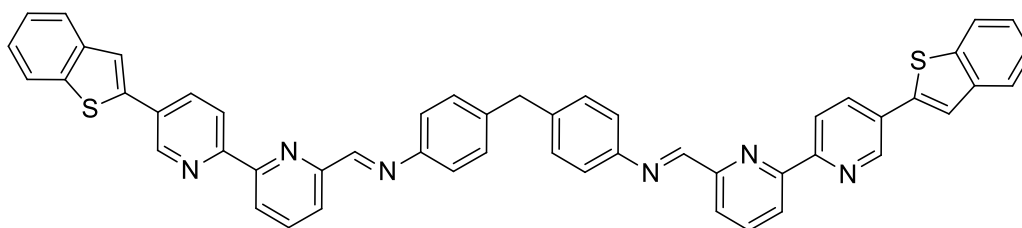
¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃) δ 193.81(1C), 156.28(1C), 154.45(1C), 152.54(1C), 147.04(1C), 140.54(1C), 140.09(1C), 139.96(1C), 138.15(1C), 134.55(1C), 131.01(1C), 125.29(1C), 125.24(1C), 125.06(1C), 124.10(1C), 122.54(1C), 121.66(1C), 121.43(1C), 121.27(1C).

MALDI-TOF MS: m/z = [M+H]⁺ 317.1 (calcd : 316.4)

HRMS (FAB+): m/z For C₁₉H₁₂N₂OS: [M+H]⁺ 317.0741 (calcd : 316.0670)

Solubility : DCM, CHCl₃, toluene (poorly)

(NE,N'E)-4,4'-methylenebis(N-((5'-(benzo[b]thiophen-2-yl)-[2,2'-bipyridin]-6-yl)methylene)aniline) (L15)



A solution of **42** (200 mg, 0.63 mmol) and 4,4'-methylenedianiline (62 mg, 0.32 mmol) are dissolved in absolute ethanol and few drops of glacial acetic acid are added. The reaction mixture is refluxed overnight. After cooling to room temperature, the formed precipitate was filtered under vacuum and washed by cold EtOH. Ligand **L15** was obtained as a yellowish solid with 95 % yield (238 mg).

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 9.07 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 8.75 (s, 2H), 8.59 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.52 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.28 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.13 (dd, *J* = 8.2, 2.2 Hz, 2H), 7.97 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.90 – 7.81 (m, 4H), 7.70 (s, 2H), 7.44 – 7.33 (m, 4H), 7.31 (s, 8H), 4.08 (s, 2H).

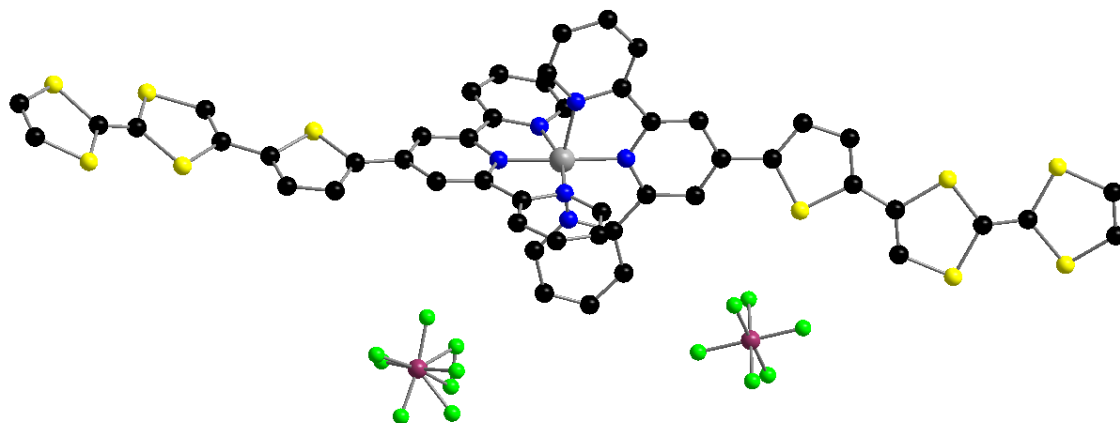
MALDI-TOF MS: m/z = [M+H]⁺ 795.2 (calcd : 795.0)

HRMS (FAB+): m/z For C₅₁H₃₄N₆S₂: [M+H]⁺ 795.2355 (calcd : 794.2286)

Solubility : DCM (poorly), CHCl₃ (poorly)

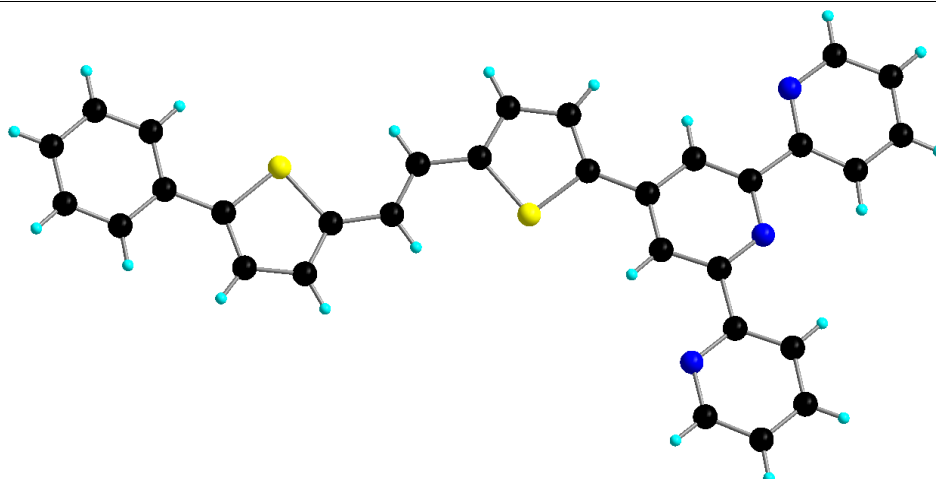
Crystallographic Structures

Bis4'-(5-([2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridineiron(II) hexafluorophosphate [Fe(L2)₂](PF₆)₂ (C8)



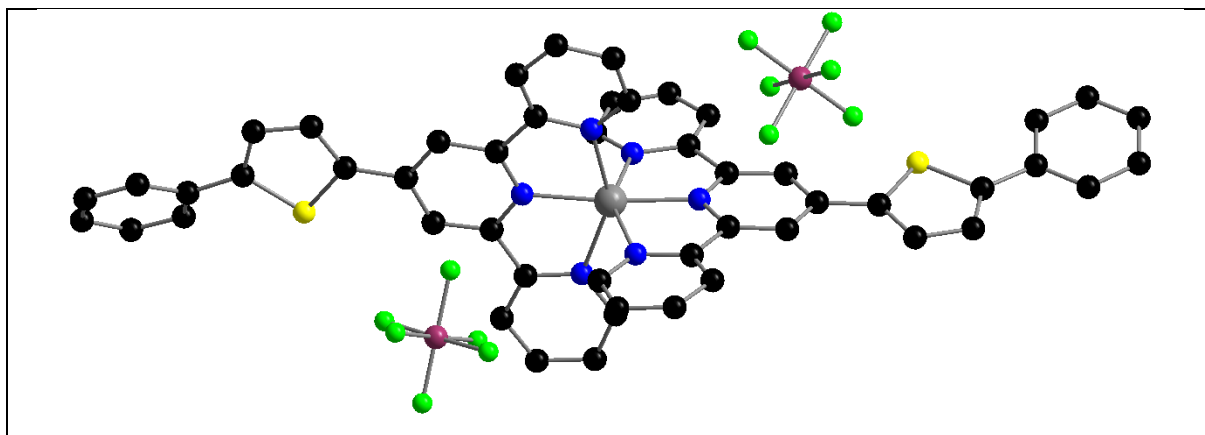
| | |
|--------------------------------|---|
| Formula sum | C ₅₀ H ₃₀ F ₁₂ FeN ₆ P ₂ S ₁₀ |
| Formula Weight | 1381.19 g/mol |
| Temperature | 150 K |
| Wavelength | 1.54184 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space-group | P2 ₁ /c |
| Cell parameters | a=22.453(2) Å b=14.289(4) Å c=18.329(2) Å β=100.660(11)° |
| Cell Volume | 5778.8(19) Å ³ |
| F(000) | 2784.0 |
| Completeness to theta = 72.938 | 96.7 % |
| R indices (all data) | R1 = 0.1032, wR2 = 0.2801 |

(E)-4'-(5-(2-(5-phenylthiophen-2-yl)vinyl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L5)



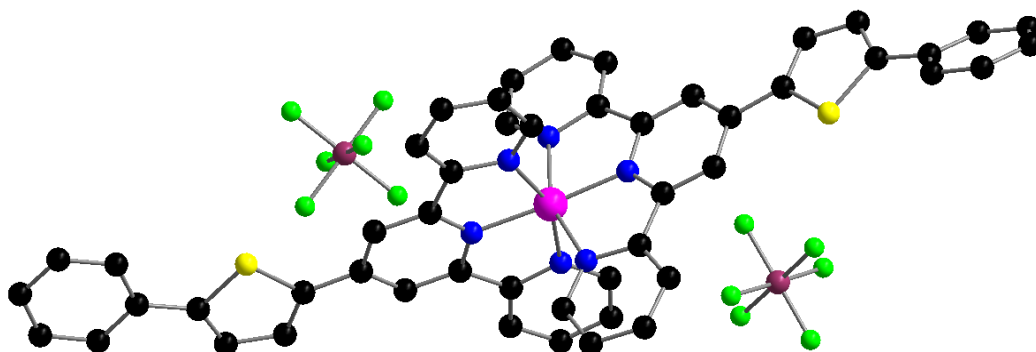
| | |
|--------------------------------|---|
| Formula sum | C ₃₁ H ₂₁ N ₃ S ₂ |
| Formula Weight | 499.63 g/mol |
| Temperature | 293 K |
| Wavelength | 1.54184 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space-group | C _c |
| Cell parameters | a=25.9899(7) Å b=5.4664(2) Å c=16.9237(6) Å β=92.630(3)° |
| Cell Volume | 2401.84 Å ³ |
| F(000) | 1040 |
| Completeness to theta = 76.066 | 95.3 % |
| R indices (all data) | R1 = 0.0360, wR2 = 0.0847 |

Bis4'-(5-phenylthiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) hexafluorophosphate [ZnL₄](PF₆)₂ (C20)



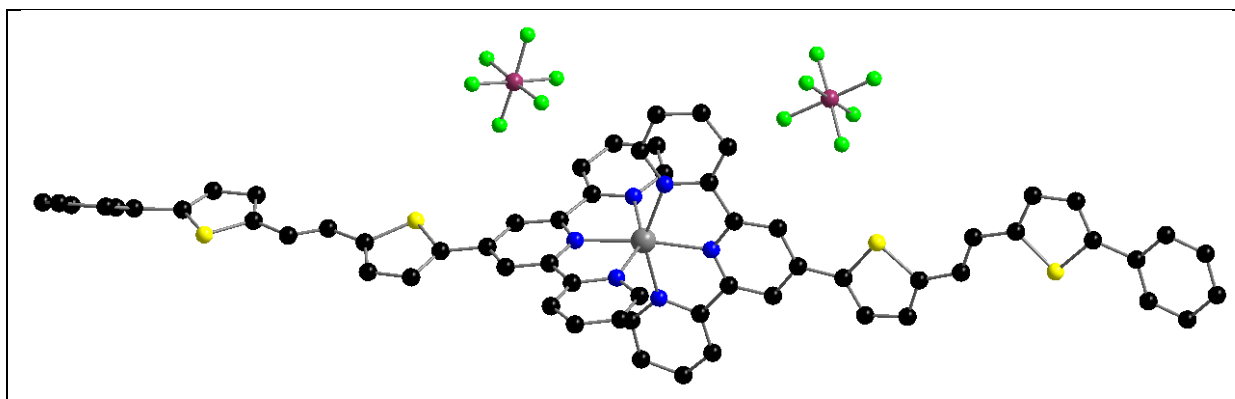
| | |
|--------------------------------|---|
| Formula sum | C ₅₀ H ₃₄ F ₁₂ N ₆ P ₂ S ₂ Zn |
| Formula Weight | 1138.26 g/mol |
| Temperature | 150 K |
| Wavelength | 1.54184 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space-group | P2 ₁ /c |
| Cell parameters | a=19.0300(3) Å b=15.8794(3) Å c=16.0179(3) Å β=106.909(2)° |
| Cell Volume | 4631.11(15) Å ³ |
| F(000) | 2304.0 |
| Completeness to theta = 76.212 | 96.7 % |
| R indices (all data) | R1 = 0.0325, wR2 = 0.0882 |

Bis4'-(5-phenylthiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II) hexafluorophosphate
[RuL₄]₂(PF₆)₂ (C22)



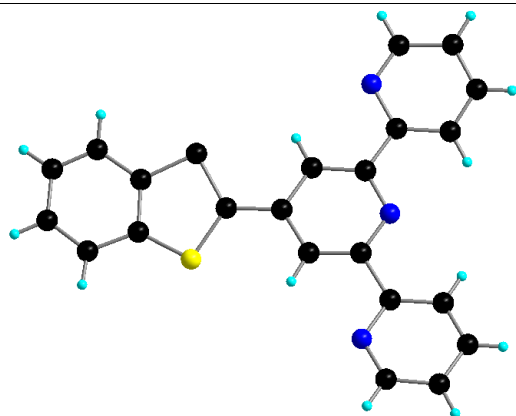
| | |
|---------------------------------|---|
| Formula sum | C ₅₀ H ₃₄ F ₁₂ N ₆ P ₂ S ₂ Ru |
| Formula Weight | 1097.75 g/mol |
| Temperature | 150 K |
| Wavelength | 1.54184 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space-group | P2 ₁ /c |
| Cell parameters | a=18.9364(4) Å b=15.9526(3) Å c=15.9477(3) Å β=106.733(2)° |
| Cell Volume | 4613.57(16) Å ³ |
| F(000) | 2304.0 |
| Completeness to theta = 72.0690 | 96.7 % |
| R indices (all data) | R1 = 0.0325, wR2 = 0.0882 |

Bis(E)-4'-(5-(2-(5-phenylthiophen-2-yl)vinyl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) hexafluorophosphate[ZnL5₂](PF₆)₂ (C21)



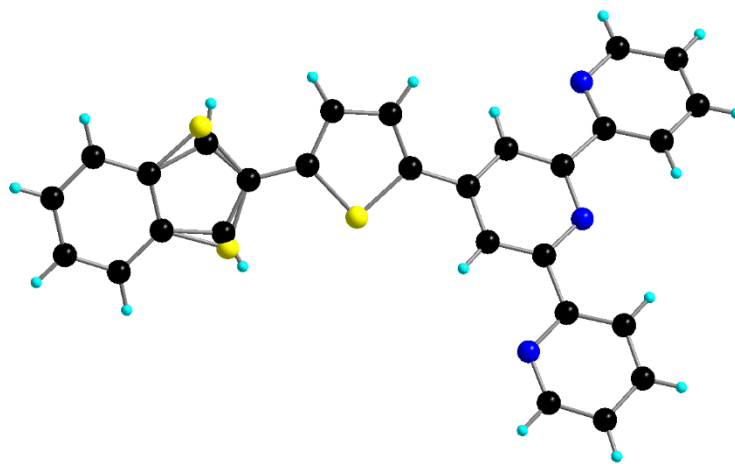
| | |
|--------------------------------|---|
| Formula sum | C ₆₂ H ₄₂ F ₁₂ N ₆ P ₂ S ₄ Zn |
| Formula Weight | 1354.56 |
| Temperature | 293 K |
| Wavelength | 1.54184 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space-group | P2 ₁ |
| Cell parameters | a=10.6873(4) Å b=16.4918(10) Å c=16.3191(12) Å β=106.733(2)° |
| Cell Volume | 2852.9(3) Å ³ |
| F(000) | 1376.0 |
| Completeness to theta = 76.175 | 98.1 % |
| R indices (all data) | R1 = 0.0756, wR2 = 0.1534 |

4'-(benzo[b]thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L6)



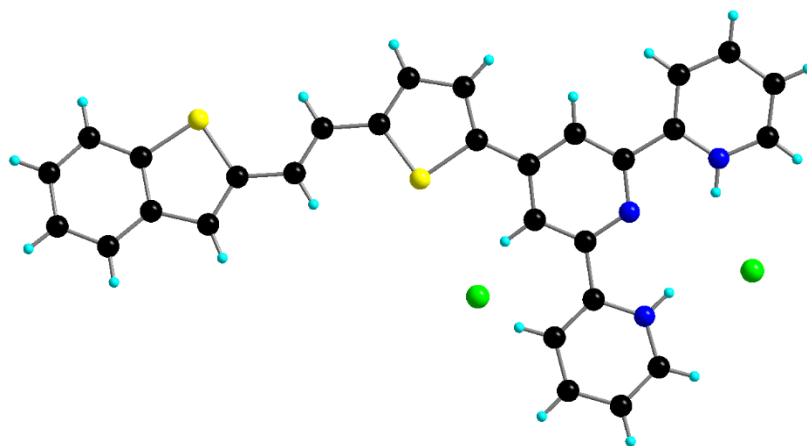
| | |
|--------------------------------|---|
| Formula sum | C ₂₃ H ₁₅ N ₃ S |
| Formula Weight | 365.44 g/mol |
| Temperature | 293 |
| Wavelength | 1.54184 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space-group | P2 ₁ |
| Cell parameters | a=10.7361(11) Å b=3.8390(4) Å c=25.039(2) Å β=95.506(9)° |
| Cell Volume | 1027.24 Å ³ |
| F(000) | 380 |
| Completeness to theta = 68.899 | 96.7 % |
| R indices (all data) | R1 = 0.1989, wR2 = 0.5004 |

4'-(5-(benzo[b]thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (**L7**)



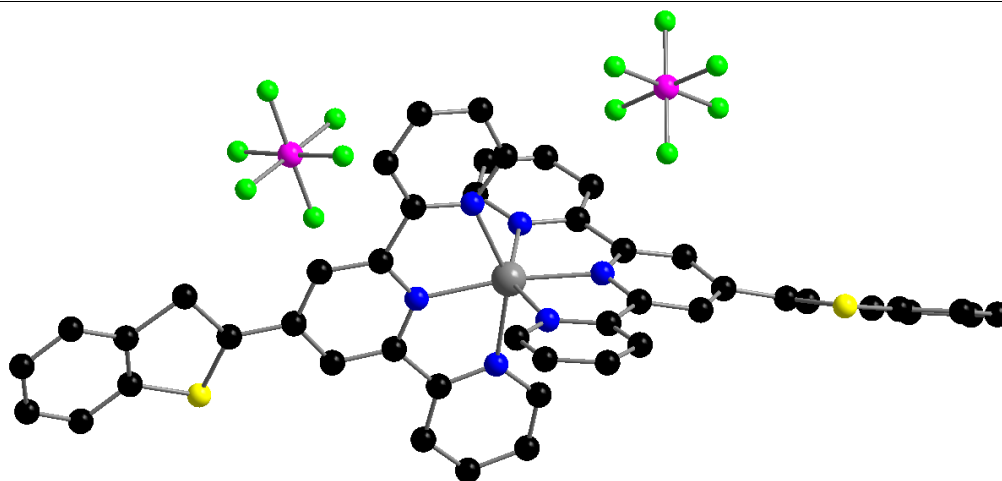
| | |
|--------------------------------|---|
| Formula sum | C ₂₇ H ₁₇ N ₃ S ₂ |
| Formula Weight | 447.55 |
| Temperature | 150 |
| Wavelength | 1.54184 |
| Crystal system | Orthorombic |
| Space-group | Pca2 ₁ |
| Cell parameters | a=11.3499(5) Å b=44.254(3) Å c=8.1339(4) Å α=β=γ=90 ° |
| Cell Volume | 4085.5 Å ³ |
| F(000) | 1856.0 |
| Completeness to theta = 72.548 | 98.4 % |
| R indices (all data) | R1 = 0.0866, wR2 = 0.1621 |

(E)-4'-(5-(2-(benzo[b]thiophen-2-yl)vinyl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L9)



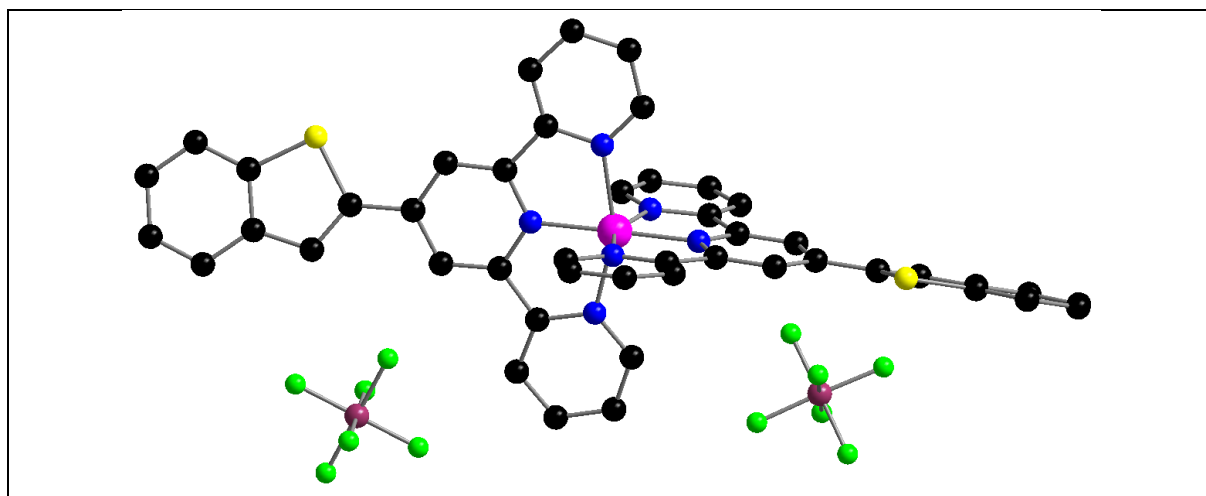
| | |
|--------------------------------|--|
| Formula sum | C ₃₂ H ₂₄ Cl ₁₁ N ₃ S ₂ |
| Formula Weight | 904.61 |
| Temperature | 293 K |
| Wavelength | 1.5484 |
| Crystal system | Triclinic |
| Space-group | P-1 |
| Cell parameters | a=11.6226(4) Å b=12.3065(3) Å c=14.8530(5) Å α=104.829(3)° β=106.789(3)° γ=97.170(2)° |
| Cell Volume | 1920.31 Å ³ |
| F(000) | 912 |
| Completeness to theta = 76.324 | 96.1 % |
| R indices (all data) | R1 = 0.0524, wR2 = 0.1393 |

Bis4'-(benzo[b]thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) hexafluorophosphate [ZnL6₂](PF₆)₂ (C28)



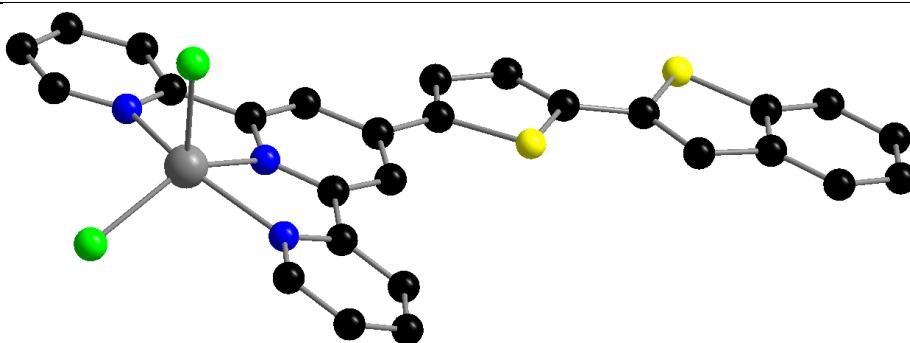
| | |
|--------------------------------|--|
| Formula sum | C ₄₅ H ₂₉ F ₁₂ N ₆ P ₂ Zn |
| Formula Weight | 1086.22 g/mol |
| Temperature | 293 K |
| Wavelength | 1.54184 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space-group | P2 ₁ /c |
| Cell parameters | a=18.7081(3) Å b=15.5399(2) Å c=15.9457(2) Å β=110.992(2)° |
| Cell Volume | 4328.09 Å ³ |
| F(000) | 2224 |
| Completeness to theta = 76.148 | 97.7 % |
| R indices (all data) | R1 = 0.0576, wR2 = 0.1737 |

Bis4'-(5-phenylthiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II) hexafluorophosphate [Ru(L6)₂](PF₆)₂
(C40)



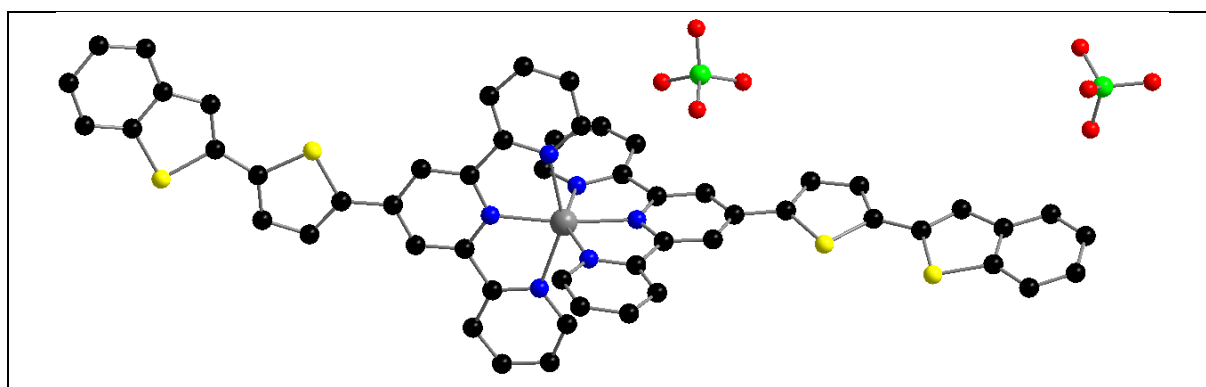
| | |
|--------------------------------|--|
| Formula sum | C ₅₀ H ₃₆ F ₁₂ N ₈ P ₂ RuS ₂ |
| Formula Weight | 1204.00 g/mol |
| Temperature | 150 K |
| Wavelength | 1.54184 |
| Crystal system | Triclinic |
| Space-group | P-1 |
| Cell parameters | a=9.0929(2) Å b=13.7199(5) Å c=20.6287(8) Å α=104.955(3)° β=98.683(3)° γ=93.077(2)° |
| Cell Volume | 2446.25 Å ³ |
| F(000) | 1212 |
| Completeness to theta = 68.500 | 98 % |
| R indices (all data) | R1 = 0.421, wR2 = 0.0953 |

Dicloro4'-(5-(benzo[b]thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) **[ZnL7Cl₂]**
(C29)



| | |
|-------------------------------|---|
| Formula sum | C ₅₆ H ₃₈ Cl ₂ N ₆ S ₄ Zn ₂ |
| Formula Weight | 1337.5 |
| Temperature | 150 K |
| Wavelength | 1.54184 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space-group | P2 ₁ /c |
| Cell parameters | a=15.1203(4) Å b=16.7430(5) Å c=22.3233(7) Å β=100.660(11)° |
| Cell Volume | 5633.9(3) Å ³ |
| F(000) | 2704.0 |
| Completeness to theta = 74.22 | 96.9 % |
| R indices (all data) | R1 = 0.0533, wR2 = 0.1488 |

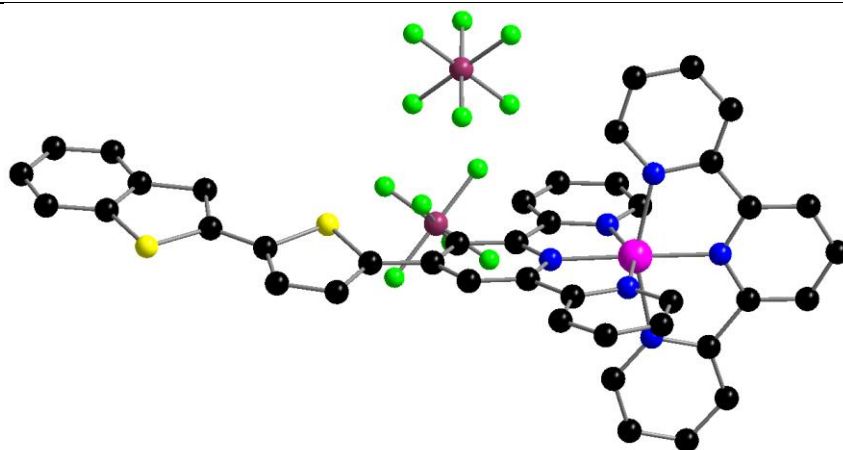
Bis4'-(5-(benzo[b]thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) perchlorate
 [ZnL7₂](ClO₄)₂ (C31)



| | |
|--------------------------------|--|
| Formula sum | C ₅₄ H ₄₀ Cl ₂ N ₆ O ₁₁ S ₄ Zn |
| Formula Weight | 1213.43 |
| Temperature | 150 K |
| Wavelength | 1.54184 |
| Crystal system | Triclinic |
| Space-group | P-1 |
| Cell parameters | a=9.1126(4) Å b=12.1219(7) Å c=24.5981(11) Å α=81.386(4)° β=83.566(3)° γ=77.365(2)° |
| Cell Volume | 2612.6 Å ³ |
| F(000) | 1244 |
| Completeness to theta = 73.238 | 94.9 % |
| R indices (all data) | R1 = 0.0734, wR2 = 0.1488 |

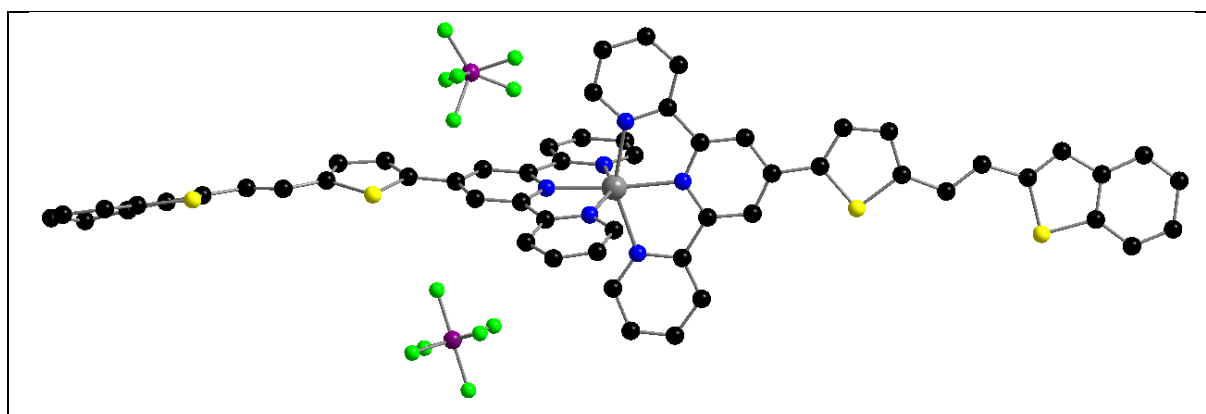
Terpyridine4'-(5-(benzo[b]thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridineruthenium(II)

[RuL7Terpy](PF₆)₂ (C41)

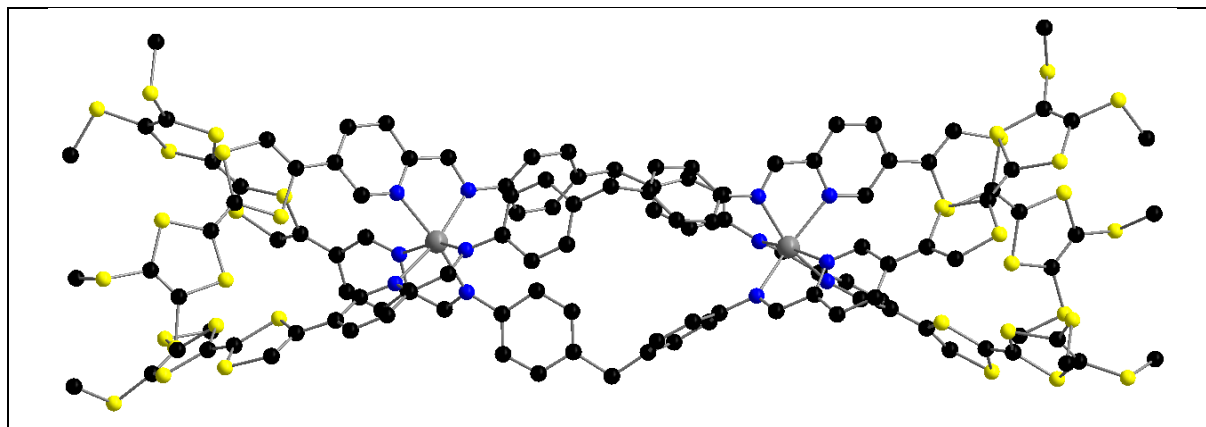
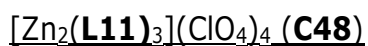


| | |
|--------------------------------|---|
| Formula sum | C ₉₉ H ₇₆ F ₂₄ N ₁₆ P ₄ Ru ₂ S ₄ |
| Formula Weight | 2400.01 |
| Temperature | 150 K |
| Wavelength | 1.54184 |
| Crystal system | Triclinic |
| Space-group | P-1 |
| Cell parameters | a=8.90280(10) Å b=15.1625(3) Å c=19.0453(4) Å α=105.152(2)° β=95.171(2)° γ=93.290(2)° |
| Cell Volume | 2462.65 |
| F(000) | 1210 |
| Completeness to theta = 71.000 | 98.1 % |
| R indices (all data) | R1 = 0.0487, wR2 = 0.1287 |

Bis(E)-4'-(5-(2-(benzo[b]thiophen-2-yl)vinyl)thiophen-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridinezinc(II) hexafluorophosphate [**L9**₂Zn](PF₆)₂ (**C38**)

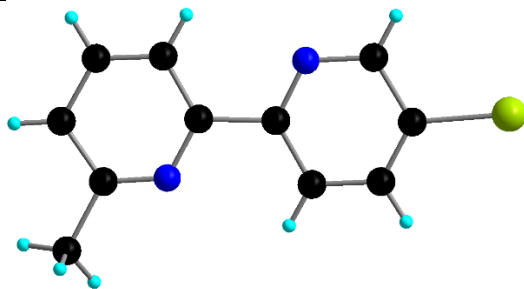


| | |
|--------------------------------|--|
| Formula sum | C ₅₈ H ₃₈ F ₁₂ N ₁₆ P ₂ S ₄ Zn |
| Formula Weight | 1302.49 |
| Temperature | 200 K |
| Wavelength | 1.54184 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space-group | P2 ₁ |
| Cell parameters | a=10.7805(8) Å b=17.093(2) Å c=14.9382(16) Å β=92.434(9)° |
| Cell Volume | 2750.1 Å ³ |
| F(000) | 1320 |
| Completeness to theta = 67.548 | 99.67 % |
| R indices (all data) | R1 = 0.0811, wR2 = 0.1957 |



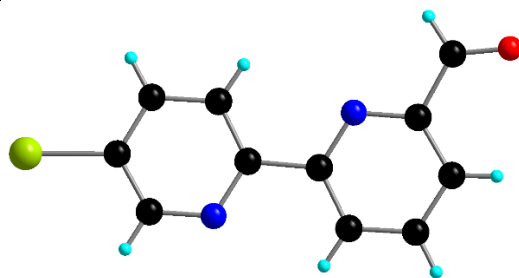
| | |
|--------------------------------|--|
| Formula sum | C ₁₂₃ H ₈₂ Cl ₂ N ₁₂ O ₁₀ S ₃₆ Zn ₂ |
| Formula Weight | 3243.80 g/mol |
| Temperature | 150 K |
| Wavelength | 1.54184 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space-group | C2/c |
| Cell parameters | a=16.4755(7) Å b=23.8963(6) Å c=41.7700(16) Å β=100.095(4)° |
| Cell Volume | 16190.4 Å ³ |
| F(000) | 6616 |
| Completeness to theta = 76.309 | 96.3 % |
| R indices (all data) | R1 = 0.1454, wR2 = 0.3923 |

5-bromo-6'-methyl-2,2'-bipyridine (**39**)



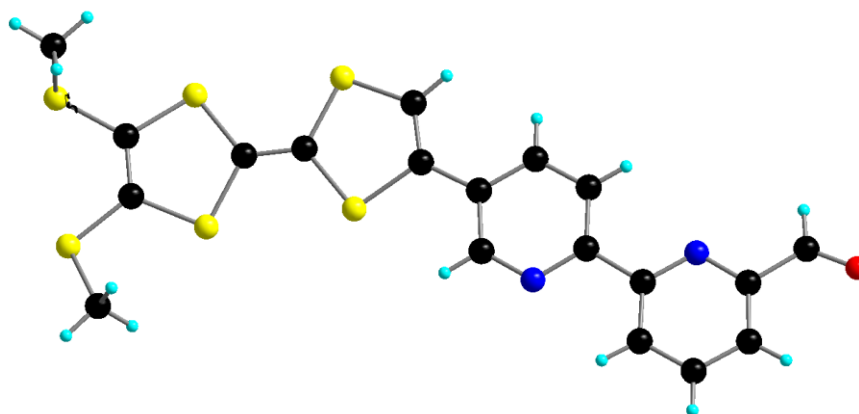
| | |
|--------------------------------|---|
| Formula sum | C ₂₂ H ₁₈ Br ₂ N ₄ |
| Formula Weight | 498.22 |
| Temperature | 150 K |
| Wavelength | 1.54184 |
| Crystal system | Triclinic |
| Space-group | P1 |
| Cell parameters | a=5.9748(3) Å b=8.9278(5) Å c=9.6846(5) Å α=80.316(4)° β=86.595(4)° γ=76.092(5)° |
| Cell Volume | 494.20 Å ³ |
| F(000) | 248 |
| Completeness to theta = 71.706 | 93.9 % |
| R indices (all data) | R1 = 0.0357, wR2 = 0.0978 |

5'-bromo-[2,2'-bipyridine]-6-carbaldehyde (**40**)



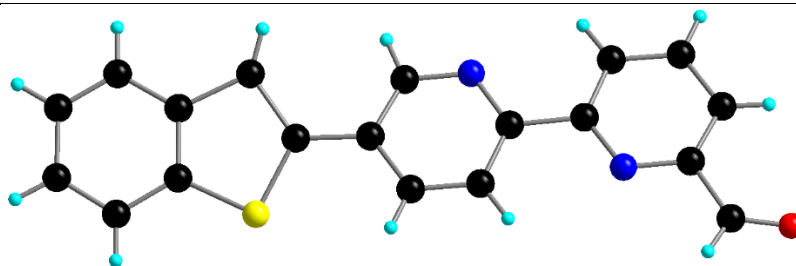
| | |
|--------------------------------|--|
| Formula sum | C ₁₁ H ₇ BrN ₂ O |
| Formula Weight | 263.10 |
| Temperature | 150 K |
| Wavelength | 1.54184 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space-group | I2/a |
| Cell parameters | a=17.9475(6) Å b=3.8916(2) Å c=28.6431(10) Å β=90.828(3)° |
| Cell Volume | 2000.35 Å ³ |
| F(000) | 1040 |
| Completeness to theta = 75.777 | 96.7 % |
| R indices (all data) | R1 = 0.0257, wR2 = 0.0697 |

5'-(4',5'-bis(methylthio)-[2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)-[2,2'-bipyridine]-6-carbaldehyde
(41)



| | |
|---------------------------------|--|
| Formula sum | C ₁₉ H ₁₄ N ₂ OS ₆ |
| Formula Weight | 478.68 |
| Temperature | 150 K |
| Wavelength | 1.54814 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space-group | P2 ₁ /c |
| Cell parameters | a=19.0965(4) Å b=8.0903(2) Å c=13.7707(3) Å β=107.549(2)° |
| Cell Volume | 2028.51 Å ³ |
| F(000) | 984 |
| Completeness to theta = 71.8540 | 97.7 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0278, wR2 = 0.0755 |

5'-(benzo[b]thiophen-2-yl)-[2,2'-bipyridine]-6-carbaldehyde(**42**)



| | |
|--------------------------------|---|
| Formula sum | C ₁₉ H ₁₂ N ₂ OS |
| Formula Weight | 316.37 |
| Temperature | 150 K |
| Wavelength | 1.54814 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space-group | P2 ₁ /c |
| Cell parameters | a=16.3147(5) Å b=7.1209(3) Å c=12.2754(5) Å β=94.645(3)° |
| Cell Volume | 1421.41 Å ³ |
| F(000) | 656 |
| Completeness to theta = 71.879 | 97.2 % |
| R indices (all data) | R1 = 0.0807, wR2 = 0.2400 |

Ligands polyimines multifonctionnels et leurs complexes pour l'optique (non)linéaire.

Mots clés : Tétrathiafulvalène, thiophène, complexe métallique, terpyridine, iminopyridine, métallohélicate, zinc(II), ruthénium(II), ONL

Résumé : Ces dernières années, le développement de matériaux possédant des propriétés ONL a gagné en importance dans la recherche fondamentale et appliquée en raison de leurs utilisations dans de nombreuses disciplines comme la science des matériaux, la médecine, la biophysique etc...

Ainsi cette thèse se consacre à la conception et l'élaboration de ligands polyimines multifonctionnels électro- et/ou photoactifs et de leurs complexes de coordination pour l'optique (non)linéaire

La première partie de la thèse est dédiée à la préparation de ligand multifonctionnels terpyridiniques à base de phénylthiophène (PT), benzothiophène (BT) ou tétrathiafulvalène (TTF). Ces composés construits sur le modèle *push-pull* ont permis la préparation de complexes mononucléaires

hétéroleptiques ou homoleptiques de zinc(II), fer(II) et ruthénium(II). Ces composés ont fait l'objet d'études d'optique linéaire (absorption, émission) et nonlinéaire (THG, Z-scan, OKE).

La seconde partie de la thèse concerne la préparation et l'élaboration de ligands et multifonctionnels à base d'iminoypyridine et iminobipyridine fonctionnalisés par le benzothiophène (BT) ou le tétrathiafulvalène (TTF). Ces ligands sont connus pour s'auto-assembler grâce à des métaux tels que le fer(II) et le zinc(II) et former des structures métallo-supramoléculaires hélicoïdales. Ces composés ont fait l'objet d'études en optique linéaire et des résultats préliminaires en ONL montre que ces structures sont de bons candidats pour l'ONL.

Multifunctional polyimine ligands and their complexes for (non)linear optics.

Keywords : Tetrathiafulvalene, thiophene, metallic complexes, terpyridine, iminopyridine, metallohelicate, zinc(II), ruthenium(II), NLO

Abstract : In recent years, development of materials possessing NLO properties has gained importance in fundamental and applied research due to their potential applications in various disciplines such as materials science, medicine, biophysics etc...

Thus, this thesis is devoted to the design and development of electro- and / or photoactive multifunctional polyimine ligands and their coordination complexes for (non)linear optics.

First part of the thesis is dedicated to the preparation of multifunctional terpyridinic ligands based on phenylthiophene (PT), benzothiophene (BT) or tetrathiafulvalene (TTF). These compounds built on the *push-pull* model allowed the preparation of

heteroleptic or homoleptic mononuclear zinc(II), iron(II), and ruthenium(II) complexes. These compounds have been studied in linear optics (absorption-emission) and nonlinear optics (THG, Z-scan, OKE).

The second part of the thesis concerns the preparation and development of multitopic and multifunctional ligands based on iminopyridine and iminobipyridine functionalized by benzothiophene (BT) or tetrathiafulvalene (TTF). These ligands are known to self-assemble with metals such as iron(II) or zinc(II) to form discrete structures called helicates. These compounds have been studied in linear optics and preliminary results in NLO demonstrate that these structures are good candidates for NLO applications.