

N° d'ordre 2541

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Stéphanie LEROY

Ingénieur ENSCM

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE ORGANIQUE

CONTROLE CATIONIQUE DES PROPRIETES D'EMISSION DE LUMINESCENCE AU SEIN DE DYADES PYRENE-2,2'-BIPYRIDINE.

CONCEPTION, SYNTHESE, ETUDES SPECTROSCOPIQUES ET THEORIQUES

Soutenue le : 01 octobre 2002

Après avis de : H. LE BOZEC
J.-F. NIERENGARTEN

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

MM. J.-P. DESVERGNE	<i>Directeur de Recherche au C.N.R.S., Université Bordeaux I</i>	Président
L. DUCASSE	<i>Directeur de Recherche au C.N.R.S., Université Bordeaux I</i>	Examineur
F. FAGES	<i>Professeur, Université Bordeaux I</i>	Examineur
H. LE BOZEC	<i>Directeur de Recherche au C.N.R.S., Université Rennes I</i>	Rapporteur
J.-F. NIERENGARTEN	<i>Chargé de Recherche au C.N.R.S., Université Strasbourg I</i>	Rapporteur
J. OBERLE	<i>Maître de Conférence, Université Bordeaux I</i>	Examineur

A Nicolas,
A mes parents et à ma sœur,

A ma famille et à tous ceux qui me sont chers.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (UMR 5802) de l'Université Bordeaux I.

Je remercie Monsieur Jean-pierre Desvergne, Directeur de Recherche au C.N.R.S. à l'Université Bordeaux I, et Directeur du LCOO, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

J'exprime ma reconnaissance à Messieurs Jean-François Nierengarten, Chargé de Recherche à l'Université de Strasbourg I, et Hubert Le Bozec, Directeur de Recherche à l'Université de Rennes I, pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Monsieur Laurent Ducasse, Directeur de Recherche au C.N.R.S. à l'Université Bordeaux I, a su me guider et m'aider dans l'étude théorique des ligands envisagés. Je lui en suis très reconnaissante et le remercie d'avoir accepté de participer à mon jury.

Je tiens à remercier Monsieur Jean Oberlé, Maître de Conférence à l'Université Bordeaux I, pour avoir accepté de juger ce travail. Je tiens également à lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa disponibilité à effectuer des mesures de déclin de luminescence au sein de son laboratoire.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à Monsieur Frédéric Fages, Professeur de l'Université Bordeaux I, qui a assuré la direction scientifique de ce travail. Je lui suis très reconnaissante de son investissement constant pour ce travail mais aussi pour la confiance qu'il a su me témoigner, ses nombreux conseils et pour m'avoir initiée aux techniques photophysiques.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à Madame Luisa de Cola, Professeur de l'Université d'Amsterdam, pour l'accueil chaleureux qu'elle m'a réservé dans son laboratoire. Ma reconnaissance va également à l'ensemble des membres de son laboratoire : René Williams, Steve, Mara ...

Merci à Paulette Lapouyade pour son aide précieuse en synthèse mais aussi pour l'organisation de week-end et vacances en tout genre tout au long de ses trois années. Une mention spéciale pour le « guide gastronomique Paulette » et le tiroir à gâteaux. Merci pour ta gentillesse et ton amitié.

Mes remerciements vont également aux stagiaires qui ont travaillé à ce projet : Anthony D'Aléo et Adam Parker.

Je remercie aussi vivement Mme Colette Belin qui m'a beaucoup appris en photophysique sans jamais ménager ni son temps ni ses encouragements. Merci pour tous nos « vendredi SPEX ».

Tous mes remerciements sont adressés à l'ensemble des personnes croisées au laboratoire au cours de ces trois années. Merci à Karine pour son amitié, m'avoir fait découvrir la marque au nounours et tant d'autres choses ; à Sarah pour sa bonne humeur légendaire, son organisation pour faire les courses, ses talents de chanteuse (à quand la Star Academy?) et pour toutes nos pauses café (pas si nombreuses) et notre amour des blagues à 0,3 euros ; à ma maman chimique (Céline) pour son accueil chaleureux au sein du laboratoire, ses fous-rires et notre amour partagé du chocolat ; à Martine pour sa bonne humeur et sa gentillesse ; à mes comparses du Club de Jeunes de la SFC, Guillaume (merci pour ton sérieux légendaire en congrès) et Sylvain.

Merci à mes correcteurs assidus: Maman, Nicolas et Martine.

Enfin, je ne remercierai jamais assez Nicolas pour son soutien, sa patience et son affection. Merci pour tout et plus encore.

Tout au long de ces années d'études mes parents et Elodie m'ont toujours soutenue et ont toujours su gérer mon stress, qu'ils trouvent ici mes plus profonds remerciements.

Et enfin merci à la machine à café, aux Bastognes et aux surprises de Monsieur Kinder.

Table des matières

Sigles et abréviations	7
Introduction	9
<u>Chapitre 1 Rappels bibliographiques</u>	15
I Systèmes photochimiques supramoléculaires	17
I-1 Sondes supramoléculaires fluorescentes	17
I-2 Application à l'électronique moléculaire : exemple des interrupteurs moléculaires et portes logiques	21
I-3 Transfert d'énergie électronique et applications potentielles	24
II Systèmes supramoléculaires photoactifs basés sur les complexes luminescents de métaux de transition	27
II-1 Applications	28
II-2 Le chromophore [Ru(bpy) ₃] ²⁺	32
III Importance de la nature des ligands L sur les propriétés d'émission de luminescence des complexes de ruthénium(II)-polypyridine	38
III-1 Importance de la nature du plus bas état excité	38
III-2 Stabilisation de l'état ³ MLCT	39
III-3 Influence de la nature du pont espaceur	40
III-4 Coexistence de plusieurs états excités	43

III-5 Cas des ligands L comportant le chromophore Pyrène.....	44
III-6 Cas des complexes de platine comportant le chromophore pyrène.....	51
IV Vers des systèmes à conjugaison étendue de type OPV et OPE.....	53
IV-1 Les polymères π -conjugués.....	53
IV-2 Intérêts des oligomères par rapport aux polymères correspondants.....	54
V Conclusion et objectifs.....	57
VI Références.....	59
<u>Chapitre 2</u> Présentation des systèmes envisagés.....	67
I Présentation des systèmes envisagés.....	69
II Stratégies de synthèse pour les composés de type OPV.....	72
II-1 Synthèse du sel de bromure de [1,4-Bis-bromométhyl-2,5-dioctyloxy-benzène]phosphonium (3A).....	73
II-2 Synthèse du 2,2'-bipyridinyl-5-carbaldéhyde (24).....	73
II-3 Réactions de Wittig.....	74
II-4 Synthèse et caractérisation de BP11-ZnCl ₂	77
II-5 Synthèse de BP31.....	77
III Stratégies de synthèse pour les composés de type OPE.....	80
III-1 Synthèse du 4-(4-iodo-2,5-dialkyloxy-phényl)-2-méthyl-but-3-yn-2-ol (5A ou 5B).....	81
III-2 Synthèse de la 4-bromo-2,2'-bipyridine.....	82
III-3 Synthèse de la 5-iodo-2,2'-bipyridine.....	82

III-4 Synthèses de BP12, P12, BP13, B13 et BP23	83
III-5 Synthèse de BP14	85
III-6 Synthèse de B13-OH	86
IV Références	88
Chapitre 3 Propriétés spectroscopiques des ligands libres	89
I Absorption électronique	91
I-1 Spectres d'absorption électronique de BP11, BP31 et de leurs modèles	91
I-2 Spectres d'absorption électronique de BP13, BP23 et de leurs modèles	92
I-3 Comparaison des spectres d'absorption électronique de BP11, BP12, BP13 et BP14	93
I-4 Détermination des coefficients d'extinction molaire ϵ_{\max}	94
II Emission de fluorescence	95
II-1 Spectres d'émission de fluorescence de Ph11, B11, BP11 et BP31	95
II-2 Spectres d'émission de fluorescence de B13, BP13, BP23, et BP14	97
II-3 Comparaison de B11 et B13 par rapport à BP11 et BP13	98
II-4 Comparaison des spectres d'émission de fluorescence de BP11, BP12 et BP13	99
III Conclusion	102
IV Références	104

Chapitre 4 Propriétés spectroscopiques des ligands en présence de cations métalliques **105**

I Complexation du zinc(II)	107
I-1 Effet de la complexation à l'état fondamental	107
I-2 Effet de la complexation sur les propriétés de l'état excité	111
II Cas d'autres métaux	120
III Conclusion	122
IV Références	124

Chapitre 5 Conformation et structure électronique des ligands en présence et en l'absence de Zn^{2+} : approche théorique **125**

I Introduction – Présentation des systèmes étudiés	127
II Optimisation de la géométrie	128
III Calculs d'interactions de configurations	131
IV Utilisation de l'hamiltonien INDO/S	136
V Conclusion	138
VI Références	139

Chapitre 6 Préparation et Propriétés spectroscopiques des complexes de ruthénium des ligands B13-OH, B13 et BP13 **141**

I Préparation des complexes	143
II Absorption électronique	144
II-1 Cas de RuB13-OH	144

II-2 Cas de RuB13.....	144
II-3 Cas de RuBP13.....	145
II-4 Comparaison des trois complexes.....	146
III Emission de luminescence.....	148
III-1 Régime stationnaire.....	148
III-2 Régime dynamique.....	154
IV Absorption transitoire.....	157
V Discussion.....	158
VI Références.....	162
Conclusion.....	163
<u>Chapitre 7</u> Partie expérimentale.....	167
I Généralités.....	169
I-1 Solvants et réactifs.....	169
I-2 Caractérisations et purifications des produits.....	169
I-3 Spectroscopies optiques.....	171
I-4 Détermination des constantes de stabilité des complexes de zinc de BP11 et BP13.....	174
II Synthèses.....	175
II-1 Couplage de Sonogashira.....	175
II-2 Synthèse des intermédiaires benzéniques.....	177

II-3 Synthèse des intermédiaires 2,2'-bipyridine.....	186
II-4 Synthèse des intermédiaires pyrène.....	195
II-5 Synthèse des intermédiaires disubstitués pyrène.....	203
II-6 Synthèse des produits finaux de type OPV.....	207
II-7 Synthèse des produits finaux de type OPE.....	212
II-8 Complexe de zinc.....	219
II-9 Complexes de ruthénium.....	219
III Références.....	222
<u>Annexe A</u> Données cristallographiques obtenues pour BP11	223
<u>Annexe B</u> Structure des molécules cibles et de leurs modèles	233

SIGLES ET ABBREVIATIONS

AE	= acétate d'éthyle
AN	= acétonitrile
BCN	= butyronitrile
Bpy	= 2,2'-bipyridine
BV	= orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie
Cf.	= confer
Coll.	= collaborateurs
Cps	= coups par seconde
D. O.	= densité optique
DCE	= dichloroéthane
DMF	= diméthylformamide
Et ₂ O	= éther diéthylique
Exp	= valeurs expérimentales
F	= point de fusion
HO	= orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie
ICT	= transfert de charge intramoléculaire
IE	= impact électronique
ILCT	= transition de transfert de charge interne au ligand
IR	= infrarouge
K	= degré Kelvin
LC	= transition centrée sur le ligand
LSIMS	= liquid secondary ion mass spectrometry
Max.	= maximum
<i>m</i> -CPBA	= acide <i>m</i> -chloroperbenzoïque
MLCT	= transition de transfert de charge du métal vers le ligand
nb	= nombre
OPE	= oligo (phénylène éthylnylène)
OPV	= oligo (phénylène vinylène)
PCC	= chlorochromate de pyridinium
PET	= transfert d'électron photoinduit
PPE	= poly(phénylène éthylnylène)
PPh ₃	= triphénylphosphine
PPV	= poly(phénylène vinylène)
RMN	= résonance magnétique nucléaire
RX	= rayons X
SM	= spectroscopie de masse
TA	= température ambiante
THF	= tétrahydrofurane
TMSA	= triméthylsilylacétylène
Tol	= toluène
tr/mn	= tours par minute
u. a.	= unité arbitraire
UV	= ultraviolet
Φ_f	= rendement quantique de fluorescence
ϵ	= coefficient d'extinction molaire (mol ⁻¹ .L.cm ⁻¹)
$\lambda_{exc} / \lambda_{obs}$	= longueur d'onde d'excitation / d'observation (nm)
ν	= nombre d'onde (cm ⁻¹)
μ_f / μ_e	= moment dipolaire à l'état fondamental / excité

Introduction

175 années séparent la découverte du benzène par Michael Faraday¹ de l'attribution du prix Nobel de Chimie 2000. Pendant cette longue période, le concept d'aromaticité et, plus largement, de délocalisation électronique dans les molécules à squelette π conjugué n'a cessé de fasciner la communauté scientifique. C'est au XIX^{ème} siècle que F. August Kekulé postula l'existence des liaisons multiples². C'est également à lui que l'on doit l'hypothèse de la formule hexagonale du benzène en 1865¹. La notion d'aromaticité faisant référence à une propriété thermodynamique, et non pas à une odeur comme à l'origine, est apparue plus tard, notamment avec la célèbre règle « $4n + 2$ » énoncée en 1938 par Hückel¹. L'aromaticité confère aux édifices moléculaires une stabilité énergétique remarquable et une réactivité chimique particulière. Du fait de propriétés électroniques et optiques spécifiques, les composés aromatiques, mais aussi les molécules non cycliques, caractérisées par une délocalisation étendue du système π , peuvent également présenter des propriétés d'émission de fluorescence ou être actifs en optique non linéaire, par exemple. Ces dernières années, l'intérêt pour les systèmes moléculaires conjugués n'a cessé de croître, notamment avec l'avènement des polymères organiques π conjugués, matériaux moléculaires révolutionnaires, voués à terme à remplacer le silicium et les matériaux inorganiques. Les travaux, dans ce domaine, des Professeurs A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa³ ont été récompensés en 2000 par le prix Nobel de Chimie. En électronique moléculaire, ou en photochimie supramoléculaire, la délocalisation des électrons π est largement mise à profit afin d'établir une communication électronique entre deux motifs moléculaires terminaux. Le squelette insaturé conjugué joue alors le rôle de pont rigide qui fixe la géométrie et assure le transport vectoriel d'une information.

Notre travail s'inscrit dans cette approche. Il est consacré à la conception, la synthèse et l'étude par diverses techniques d'une nouvelle famille de composés combinant deux chromophores aromatiques séparés par un pont conjugué de longueur et de nature variables. Le choix de ces deux unités terminales s'est porté, d'une part, sur le noyau pyrène, hydrocarbure fondamental largement étudié au sein du laboratoire, pour ses propriétés en tant que fluorophore, et, d'autre part, sur l'hétérocycle aromatique 2,2'-bipyridine qui, outre son système π , présente une grande affinité vis-à-vis des ions métalliques et permet la formation de nombreux complexes.

Nous présenterons, dans la première partie de ce mémoire, les principales applications des systèmes supramoléculaires photoactifs. Une attention toute particulière sera portée aux édifices basés sur les complexes luminescents de métaux de transition, et notamment du ruthénium(II). Enfin, le cas des systèmes à conjugaison étendue de type oligo(phénylène vinylène) et oligo(phénylène éthynylène) sera également discuté.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation des molécules cibles ainsi qu'à la description des schémas de synthèse mis en jeu.

L'étude des propriétés spectroscopiques des ligands et de leurs modèles, en solution, sera abordée dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre concerne l'évolution de ces propriétés photophysiques en présence de cations métalliques. Le cas de Zn^{2+} sera mis en avant.

Dans le but de mieux comprendre l'origine des effets constatés, tels que ceux résultant de la présence de cations métalliques, une approche théorique des structures électroniques des ligands en présence et en l'absence de Zn^{2+} a été conduite. Nous en présenterons les résultats dans le cinquième chapitre.

Enfin, les propriétés spectroscopiques des complexes de ruthénium(II) de certains des systèmes étudiés seront abordées au cours du sixième chapitre. Alors que les études photophysiques précédentes permettent une description des propriétés d'états singulets excités des molécules et de leurs complexes en solution, cette dernière partie, consacrée aux complexes de ruthénium(II), traite de processus faisant intervenir des états excités triplets.

Références

¹ K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organic Chemistry*, **1994**, W.H. Freeman and Cy, New York, chap. 15.

² *Histoire de la science*, encyclopédie de la Pléiade, Gallimard, **1957**, chap. « La physique et la chimie ».

³ a) H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2574-2580 ; b) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2581-2590 ; c) A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2591-2611.

Chapitre 1 Rappels bibliographiques



I Systèmes photochimiques supramoléculaires

Des interactions des systèmes supramoléculaires avec la lumière découlent une grande diversité de phénomènes¹ qui peuvent être mis à profit pour de multiples applications. Ainsi, on peut tout aussi bien envisager de mimer les processus biologiques photoinduits, en vue de leur meilleure compréhension, que de réaliser des systèmes artificiels doués de propriétés photoinduites utiles pour la reconnaissance moléculaire, la conception de composants électroniques photoactifs ou encore la conversion de la lumière. C'est ce que nous nous proposons d'illustrer à présent au travers de quelques exemples de systèmes supramoléculaires photoactifs.

I -1 Sondes supramoléculaires fluorescentes

L'étude des phénomènes de reconnaissance moléculaire d'espèces chimiques constitue le thème central de la chimie supramoléculaire, initiée par Pedersen, Cram et Lehn², et représente un intérêt considérable dans plusieurs domaines tels que la chimie, la biologie, la médecine et l'environnement. De nombreuses familles de récepteurs (chélatants, podants, coronands, cryptands etc.) ont été développées¹. Cependant, même le plus sophistiqué des systèmes récepteurs est inutile, pour la détection, s'il est incapable de signaler l'association substrat-récepteur. Il est donc nécessaire que le récepteur soit lié à une sous-unité dont les propriétés (potentiels redox, spectre d'absorption ou d'émission) varient sous l'effet de l'interaction avec le substrat. Un tel édifice moléculaire, composé d'un récepteur et d'une unité active, capable de se lier sélectivement et réversiblement à une espèce chimique donnée, forme une sonde chimique³. Parmi les multiples types de sondes chimiques existants, ceux dont le mode de détection est basé sur des techniques optiques offrent de nombreux avantages, à savoir sensibilité, sélectivité, rapidité de la réponse et facilité de mise en œuvre.

Nous nous intéresserons principalement à ce type de sondes et plus particulièrement à celles basées sur une variation de l'émission de fluorescence en réponse à la complexation d'un ion métallique. Il ne s'agit pas ici de faire une liste exhaustive de ces systèmes mais davantage de souligner les différents mécanismes qui régissent leur fonctionnement.

I-1-i Modulation de l'efficacité d'un transfert d'électron ou de charge photoinduit

De nombreuses sondes reposent sur un transfert d'électron photoinduit (TEP), processus dont nous discuterons le principe général plus en détail ultérieurement, modifié par la complexation. Ainsi dans le système décrit en 1992 par de Silva⁴ (Figure 1-1), la fluorescence de l'anthracène est éteinte du fait d'un TEP du doublet libre de l'azote vers le fluorophore à l'état excité. Suite à la complexation, ce processus n'est plus possible, le doublet libre de l'azote étant impliqué dans la coordination du cation métallique. Par conséquent, la fluorescence est restaurée.

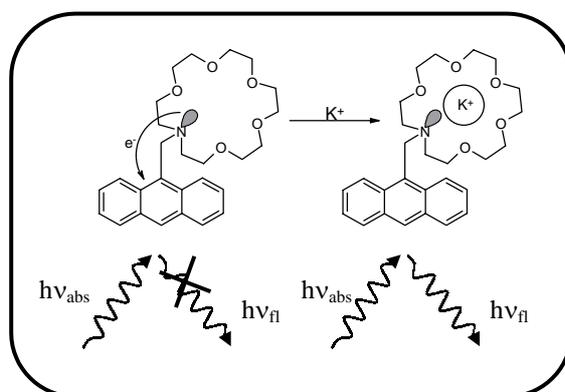


Figure 1-1 : Sonde détectant le potassium par suppression de transfert d'électron photoinduit⁴

Dans le cas des métaux de transition, Fabbrizzi et Poggi^{3a} ont décrit un système capable de détecter Cu^{2+} ou Ni^{2+} (Figure 1-2) suivant le pH grâce là aussi à un processus de TEP mais qui, contrairement à l'exemple précédent, est rendu possible par la complexation du cation métallique. La détection correspond donc dans ce cas à une diminution de l'intensité de fluorescence.

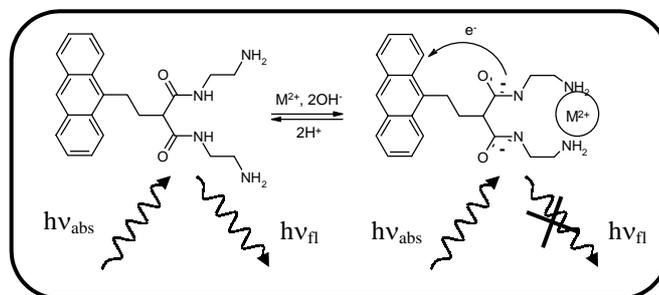


Figure 1-2 : Sonde pour les métaux de transition divalents (Cu^{2+} , Ni^{2+}) décrite par Fabbrizzi et Poggi^{3a}

De même, les fluorophores constitués d'un groupe donneur d'électron conjugué à un groupe accepteur d'électron sont susceptibles de subir un transfert de charge intramoléculaire

du donneur vers l'accepteur sous l'effet de l'excitation lumineuse. Il en résulte un accroissement de moment dipolaire à l'état excité dont la conséquence est un déplacement de Stokes sensible à l'environnement. Lorsque, par exemple, un cation interagit avec le groupe donneur, le caractère donneur d'électron de ce dernier est diminué et l'état excité de transfert de charge déstabilisé. Le maximum d'émission de fluorescence de la sonde est en conséquence déplacé vers les plus courtes longueurs d'onde. Inversement, la complexation d'un cation sur le site accepteur d'électron renforce le caractère électroattracteur. Le maximum d'émission est alors déplacé vers le rouge⁵. La sonde décrite par Ihmels et coll.⁶ (Figure 1-3) est basée sur ce principe. En effet, la complexation de l'azote par Ag^+ rend l'oxazoline plus fortement accepteur d'électron que la forme libre.

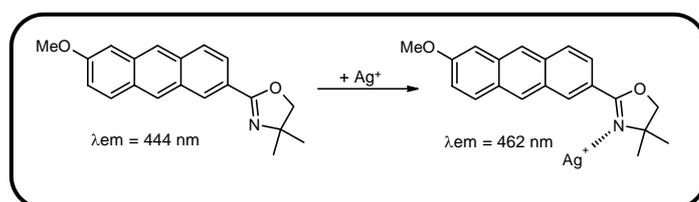


Figure 1-3 : Sonde pour les ions Ag^+ décrite par Ihmels et coll.⁶
(maximum d'émission dans le méthanol à température ambiante)

De très nombreux exemples de sondes fluorescentes à transfert de charge pour la détection des cations ont été décrits⁷, certaines sondes étant même commercialisées. L'exhaustivité étant impossible, nous ne citerons donc que quelques exemples supplémentaires illustrant notre propos (Tableau 1-1).

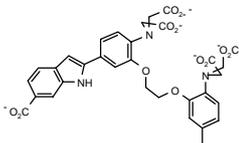
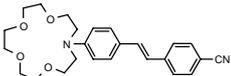
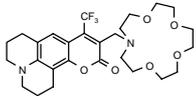
Système	Cations détectés	Site de complexation	Effet	Référence
	Ca^{2+}	Donneur	$\Delta\lambda_{\text{abs}} = -18\text{nm}$ $\Delta\lambda_{\text{em}} = -65\text{nm}$	7b
	Ca^{2+}	Donneur	$\Delta\lambda_{\text{abs}} = -62\text{nm}$ $\Delta\lambda_{\text{em}} = -22\text{nm}$	7c
	Alcalins, alcalino-terreux	Accepteur	Déplacement bathochrome	7d et e

Tableau 1-1 : Exemples de sondes à transfert de charge

I-1-ii Sondes basées sur l'émission d'excimère ou d'exciplexe

Un autre mécanisme souvent impliqué dans la reconnaissance moléculaire est la formation d'excimères. Un fluorophore excité peut interagir avec un autre fluorophore identique à l'état fondamental pour former une espèce dimère, n'existant qu'à l'état excité et présentant un spectre de fluorescence propre⁸, que l'on nomme excimère. Lorsque les deux fluorophores formant le dimère sont différents, on parle d'exciplexes.

Le pyrène est particulièrement intéressant pour sa capacité à former des excimères dont l'émission est caractéristique. Krauss et coll.⁹ ont d'ailleurs mis à profit très récemment cette propriété afin de détecter le cation Zn^{2+} . En effet, dans leur système (Figure 1-4), les noyaux bipyridine, pour pouvoir complexer le zinc, doivent passer de la position axiale à la position équatoriale. Ceci induit une réorganisation conformationnelle du pont perhydroanthracène, les groupements portant le fluorophore pyrène passant alors en position axiale. Les deux noyaux aromatiques sont alors trop éloignés pour interagir et seule la fluorescence du monomère est observée.

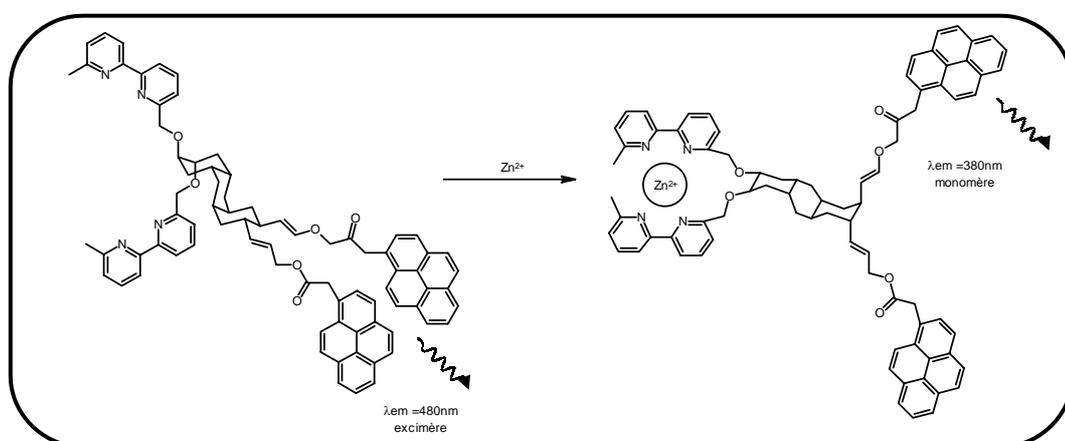


Figure 1-4 : Sonde détectant le zinc par disparition d'excimères⁹

On trouve également des systèmes pour lesquels les deux fluorophores interagissants ne sont pas identiques ; c'est le cas de la sonde décrite par Bencini et coll.¹⁰ (Figure 1-5). Sous l'effet de la complexation du zinc, il s'opère un repliement de la molécule sur elle-même, ce qui permet à l'anthracène et à la phénanthroline d'interagir. Une émission large et peu structurée, centrée à 600 nm, est alors observée en plus de celle du monomère, à 418nm.

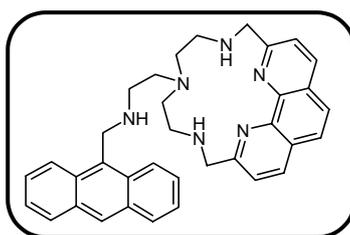


Figure 1-5 : Sonde décrite par Bencini et coll.¹⁰

I-2 Application à l'électronique moléculaire : exemple des interrupteurs moléculaires et portes logiques

Un autre domaine d'application des systèmes supramoléculaires photoactifs est la conception de composants électroniques photoactifs et le traitement de l'information.

L' électronique moléculaire est définie comme la manipulation de signaux électriques, optiques ou magnétiques à l'aide de dispositifs actifs ou passifs constitués de molécules¹¹. C'est en 1974 qu'Aviram et Ratner¹² ont démontré, par des considérations théoriques, qu'une seule molécule de type donneur - espaceur saturé de type σ - accepteur pouvait avoir l'effet redresseur d'une diode. Le domaine de l'électronique moléculaire est aujourd'hui très vaste et nous nous limiterons donc aux fonctions élémentaires de l'électronique (fil, interrupteur ...) que peuvent remplir des systèmes moléculaires photoactifs.

Le photochromisme, par exemple, correspondant à un changement de structure moléculaire (ou commutation optique) de certains édifices existant sous deux formes stables différenciables, peut être utilisé dans le but de créer des commutateurs moléculaires. L'absorption d'un photon se traduit, dans le cas de l'azo-benzène et de ses dérivés, par exemple, par une isomérisation *cis-trans*¹³, les deux isomères n'absorbant pas à la même longueur d'onde (Figure 1-6).

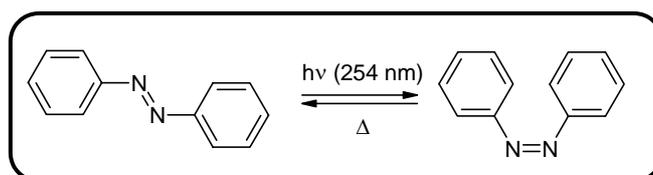


Figure 1-6 : Isomérisation *cis-trans* de l'azobenzène

De même, on est en mesure de réaliser la photo-modulation de la conduction électronique dans un composé subissant une inter-conversion réversible entre un état non conjugué et un état conjugué¹⁴ (Figure 1-7). En fait ce système se comporte, dans sa forme « fermée » conjuguée, comme un fil moléculaire couplé à un commutateur, ce qui permet un véritable contrôle du flux électronique.

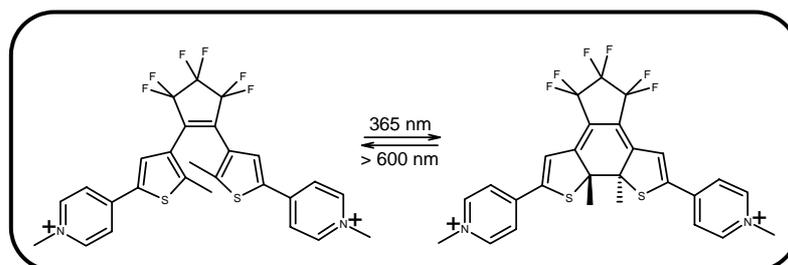


Figure 1-7 : Exemple de photo-modulation de la conjugaison¹⁴

Les sondes chimiques décrites précédemment peuvent, elles aussi, être définies comme des interrupteurs moléculaires. En effet, elles existent sous deux formes stables (libres ou complexées) dont l'accès est contrôlé par un paramètre externe (pH, cations métalliques ...). Cependant, seules les sondes présentant un changement important de propriétés sous l'action d'une petite variation de l'élément à détecter seront considérées comme des commutateurs efficaces. En poursuivant l'analogie avec l'électronique, on peut également considérer ces systèmes comme des portes logiques. En effet, par porte logique, on entend un système capable de fournir une réponse claire (0 ou 1) à un ou plusieurs stimuli externes. Les fonctions logiques les plus élémentaires sont les fonctions OUI ou NON. La sonde chimique décrite par de Silva et coll. en 1992⁴ (Figure 1-1) remplit par exemple la fonction logique OUI, la fluorescence étant restaurée (signal de sortie : 1) uniquement lorsque le cation K^+ est complexé (signal d'entrée : 1). De tels systèmes présentent un intérêt majeur dans le traitement et le stockage de l'information dans la mesure où ils sont capables de convertir un signal ionique en signal photonique¹⁵.

Des fonctions plus complexes¹⁶, comme ET, OU, ou encore des combinaisons de différentes fonctions (ET et NON, NON et OU) ont pu être réalisées. Récemment de Silva et coll.¹⁷ ont décrit l'opération en parallèle d'une porte OU EXCLUSIF et d'une porte ET dans le but de faire de l'arithmétique moléculaire (Figure 1-8 et Tableau 1-2). Les deux systèmes sont sensibles à la fois aux protons et aux ions Ca^{2+} mais présentent deux réponses différentes vis-à-vis de la complexation. Dans le cas du composé **A**, de type donneur-accepteur, l'énergie de

l'état excité de transfert de charge peut être perturbé par des paramètres extérieurs. Ainsi, la complexation du calcium, en le déstabilisant, induit un déplacement hypsochrome de la bande

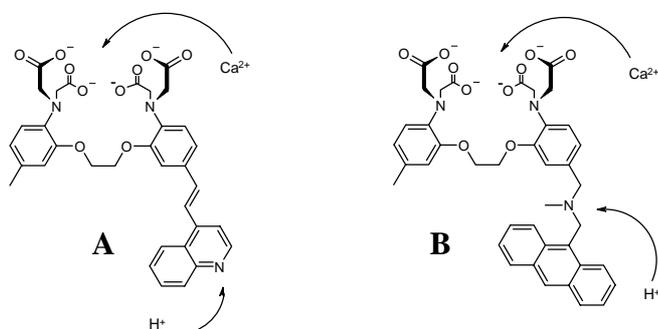


Figure 1-8 : Portes logiques décrites par de Silva et coll.¹⁷

Signal 1	Signal 2	Sortie (B : ET)	Sortie (A : XOR)
H ⁺	Ca ²⁺	I _f à 419 nm	transmittance à 390 nm
00	00	0	0
00	01	0	1
01	00	0	1
01	01	1	0

Tableau 1-2 : Table logique correspondant à A et B

de plus basse énergie du spectre d'absorption, tandis que la protonation de la pyridine cause l'effet inverse. L'occupation simultanée des deux sites récepteurs compense les effets, aucun déplacement notable du maximum d'absorption n'étant alors constaté. L'observation de la transmittance de A à 390 nm (longueur d'onde proche du maximum d'absorption du ligand libre) produit la table logique OU EXCLUSIF. Par contre, dans le cas du composé B, le signal considéré sera la fluorescence, observée à 419 nm. Or, en l'absence de proton et de calcium, des transferts d'électron photoinduits ont lieu depuis les deux récepteurs vers le fluorophore. B ne sera donc fluorescent (sortie=1) qu'en présence des deux signaux d'entrée, il s'agit donc bien d'une porte ET. Si on lit la table logique des deux systèmes, on s'aperçoit qu'ensemble, ils remplissent la fonction d'additionneur, puisque l'on a les équations suivantes :

$$\begin{array}{l}
 00 + 00 = 00 \\
 00 + 01 = 01 \\
 01 + 00 = 01 \\
 01 + 01 = 10 \rightarrow \text{C'est-à-dire 2.}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 00 + 00 = 00 \\ 00 + 01 = 01 \\ 01 + 00 = 01 \end{array}} \right\} \text{Ce qui correspond à 1}$$

Dilek et Akkaya¹⁸ ont décrit, la même année, une porte logique (Figure 1-9) pour laquelle un seul signal d'entrée (la complexation du cation Zn²⁺) peut induire trois états de sortie différents. Sous l'effet de la complexation d'un équivalent de zinc, le maximum d'émission est déplacé vers le rouge (665 nm contre 660 nm pour le ligand libre). Pour un large excès de zinc ([Zn²⁺]/[ligand]=25000), le maximum d'émission est par contre déplacé vers les courtes longueurs d'onde (650 nm).

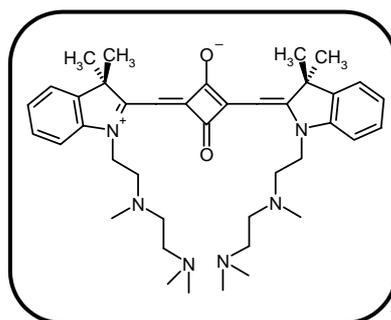


Figure 1-9 : Porte logique sensible à la concentration du zinc (II)¹⁸

En suivant la variation de l'intensité de fluorescence à 640 nm on peut établir la table logique ternaire suivante (Tableau 1-3) :

Rapport Zn ²⁺ /Ligand	Equivalence logique	Fluorescence à 640nm	Equivalence logique
0	0	Moyenne	0
1	1	Faible	1
25000	2	Elevée	2

Tableau 1-3 : Table logique du système décrit par Dilek et Akkaya¹⁸

Toutefois, malgré ces résultats certes prometteurs, il ne faut pas perdre de vue que ces phénomènes résultent d'un grand nombre de molécules plutôt que d'une molécule unique. Nous sommes encore loin de l'application pratique directe.

I -3 Transfert d'énergie électronique et applications potentielles

Comme nous venons de le voir, un photon peut tout aussi bien être considéré comme un quantum d'énergie ou un bit d'information, l'interaction lumière-matière pouvant être utilisée à des fins informatives¹⁹. L'interaction lumière-matière peut également être utilisée pour :

- ✓ collecter et convertir la lumière en énergie chimique ou électrique, ce qui, dans la nature, est le cas pour la photosynthèse et la vision.
- ✓ convertir la lumière en fréquence, ce qui intervient dans les systèmes luminescents.

l'énergie solaire y est concentrée par des antennes collectrices avant d'être acheminée vers le centre réactionnel. L'énergie est alors utilisée par ce dernier pour produire une séparation de charge ayant pour conséquence de convertir l'énergie électronique en énergie électrochimique. Aujourd'hui, les réactions de transfert d'énergie et/ou d'électron sont très étudiées pour des raisons aussi bien fondamentales (compréhension et contrôle des processus intramoléculaires photoinduits) que pratiques (intervention dans les processus de séparation de charge, les systèmes de collecte de lumière, les sondes, les interrupteurs moléculaires, etc.). Dans l'optique de concevoir des édifices artificiels, il serait particulièrement intéressant de savoir en contrôler les divers paramètres (longueur d'onde de la lumière absorbée, émise, durée d'émission, etc.) afin de les optimiser pour un objectif donné²⁰. La conception d'un dispositif artificiel, pouvant remplir des fonctions spécifiques, va donc reposer sur trois types fondamentaux de composants¹⁹ (Schéma 1-1):

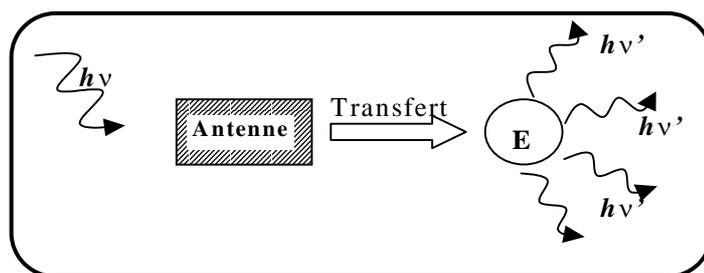


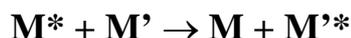
Schéma 1-1 : Dispositif moléculaire de conversion de la lumière

- Des composants actifs de type collecteur de lumière, ou antenne (donneurs), permettant l'absorption de la lumière ou de type émetteur (accepteurs).
- Des composants adressables (par le biais de la protonation, complexation de métaux etc.) utilisés pour moduler les propriétés des composants actifs.
- Des connecteurs pouvant jouer un rôle tout aussi bien structural (rigidité, contrôle de la distance entre composants actifs, etc.) qu'électronique. Ces derniers sont très importants dans la mesure où un transfert d'énergie et/ou d'électron est le principe de fonctionnement des dispositifs.

Mais avant de s'intéresser plus en détail à la structure des systèmes envisagés, détaillons davantage le principe général des processus de transferts photoinduits.

I-3-i Principe général des processus de transferts photo-induits.

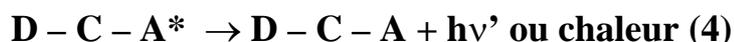
Le terme de transfert d'énergie électronique était à l'origine utilisé pour décrire une migration d'excitation résultant de l'interaction intermoléculaire de deux molécules, identiques ou différentes, dont une seulement est à l'état fondamental²¹.



Des processus similaires ont été mis en évidence au niveau intramoléculaire. Ainsi, dans des systèmes supramoléculaires où le donneur **D** et l'accepteur **A** sont reliés de façon covalente par un connecteur **C**, l'excitation lumineuse de **D** (1) peut être suivie d'un processus de transfert d'énergie (2) ou d'électron (3)¹⁹ :



En l'absence d'interactions avec d'autres espèces, le transfert d'énergie est suivi par le déclin radiatif ou non radiatif de l'état excité de l'accepteur (4) :



Le transfert d'électron est, quant à lui, suivi par un transfert thermique inverse d'électron (5) :



Le transfert d'électron dépend du recouvrement des fonctions d'onde électronique des groupes donneur et accepteur qui diminue exponentiellement avec la distance. Le rôle du connecteur est de ce fait très important. Il peut en effet induire une délocalisation plus ou moins importante entre les composants actifs. Aussi peut-on le considérer comme une sorte de relais entre les composants actifs.

Le transfert d'énergie peut, lui, avoir lieu suivant trois mécanismes différents.

I-3-ii Mécanismes du transfert d'énergie électronique

a) Transfert radiatif ou trivial²²

Il implique l'émission d'un photon par **D** puis sa réabsorption par **A** suivant la loi de Beer-Lambert. Ceci nécessite que le spectre d'absorption de **A** recouvre celui d'émission de **D**. De plus le milieu ne doit pas perturber ce transfert et donc être transparent à cette longueur

d'onde. Bien que de faible intérêt théorique, il peut être à l'origine de difficultés pratiques et de résultats erronés en ce qui concerne la fluorescence de systèmes.

b) Transfert d'énergie par interaction coulombienne ou de type Förster²³

Il s'agit d'un mécanisme à longue distance, typiquement entre 10 et 100 Å, qui ne requiert pas de contact physique entre les orbitales de A et D. Il repose sur une interaction coulombienne de type dipolaire. Sa constante de vitesse varie en $1/r^6$, r représentant la distance séparant D de A.

c) Transfert d'énergie par mécanisme d'échange ou de type Dexter²⁴

Ce dernier type de transfert correspond à un échange simultané de deux électrons entre A et D à faible distance (typiquement 6 à 15 Å) et nécessite donc un recouvrement orbitalaire entre les deux sous-unités. Sa constante de vitesse varie cette fois-ci en $1/e^r$.

Ces deux derniers mécanismes ont été largement étudiés. De plus, il a été clairement démontré que les constantes de vitesse des réactions de transfert d'électron et d'énergie, notamment triplet-triplet, sont fonction du degré d'interaction électronique mais aussi de l'orientation relative des groupes donneur et accepteur²⁵.

II Systèmes supramoléculaires photoactifs basés sur les complexes luminescents de métaux de transition

Les quelques exemples précédents, ainsi que l'ensemble de la littérature, montrent que les chromophores aromatiques (pyrène, anthracène...) sont très utilisés pour la construction d'édifices supramoléculaires photosensibles. Une approche alternative consiste en l'utilisation de complexes de coordination comme unités fluorophores. En effet, suivant la nature du métal et des ligands, les complexes de métaux de transition peuvent se révéler très avantageux du fait de leurs caractéristiques photophysiques (absorption et émission de luminescence dans le visible, états excités de longues durées de vie, propriétés modulables suivant la nature des ligands), photochimiques (grande stabilité) ou électrochimiques (pouvoirs d'oxydoréduction exaltés à l'état excité). Ces caractéristiques en font de bons candidats pour de nombreuses autres applications pratiques comme la collection et conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique ou électrique (effet photovoltaïque), le dosage de l'oxygène par

photoluminescence²⁶, la conception de matériaux électroluminescents (OLED)²⁷ ou possédant des propriétés optiques non linéaires remarquables²⁸ et comme marqueurs luminescents en biologie.

Dans la partie suivante, nous décrivons quelques exemples d'utilisation en photochimie supramoléculaire de ce type d'édifices.

II-1 Applications

Le complexe décanucléaire décrit par Sommogivo et coll.²⁹, par exemple, s'avère une antenne collectrice efficace qui transfère l'énergie absorbée à la périphérie vers son centre, créant ainsi un véritable gradient d'énergie (Figure 1-10).

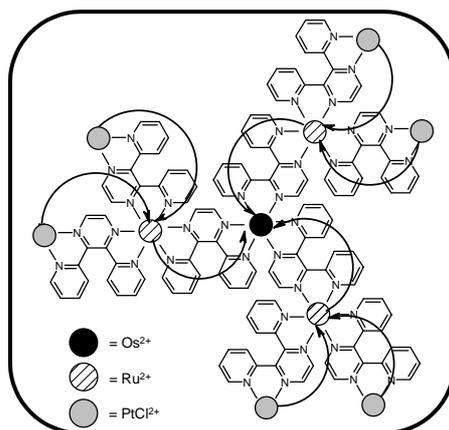


Figure 1-10 : Transfert d'énergie dans l'antenne collectrice décrite par Sommogivo et coll.²⁹

Dans un autre domaine d'application, Belser et coll. ont, par exemple, décrit en 1997³⁰ un photo-interrupteur **C** capable de réaliser l'opération logique YES/NO. L'irradiation de **C** dans le visible provoque sa cyclisation en **D** (Figure 1-11). La réaction inverse se produit par irradiation avec une lumière ultraviolette. Lorsque l'unité 2,2'-bipyridine est complexée au rhénium(I), seule la forme fermée **D** émet (YES). En effet, dans le cas de **C-Re**, les unités anthracène éteignent (NO) quantitativement l'émission du complexe de rhénium(I), un transfert d'énergie très efficace s'opérant alors depuis le centre métallique vers l'état triplet des noyaux anthracène.

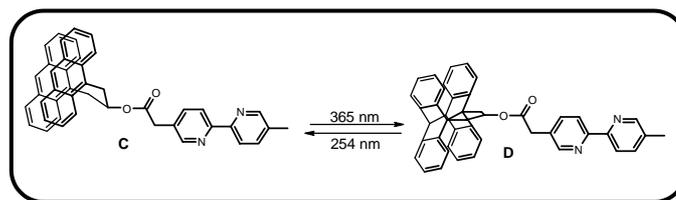


Figure 1-11 : Principe du photo-interrupteur C/D³⁰

On peut également concevoir des électro-photocommutateurs. Ainsi l'hydroquinone **F** est luminescente alors que sa forme oxydée **E** est éteinte³¹ (Figure 1-12). L'interconversion électrochimique des deux espèces est réversible là aussi.

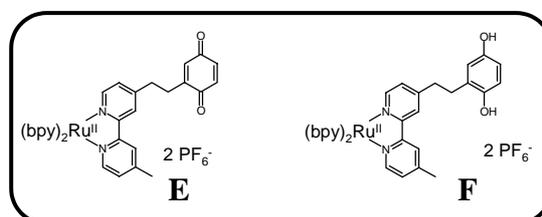


Figure 1-12 : Structures de **E** et **F**³¹

Une autre application de ces systèmes est la détection de cations en solution, tels que Cu^{2+} ou Ni^{2+} pour le système **G** décrit par Bargossi et coll.^{3b}. Ce système est composé d'une unité complexante de type dioxo-tétraamine reliée à une unité luminescente $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Figure 1-13). De plus cette dernière rend le système soluble dans l'eau jusqu'à une concentration importante (0.01M) ce qui n'est pas sans intérêt pour des applications en milieu biologique.

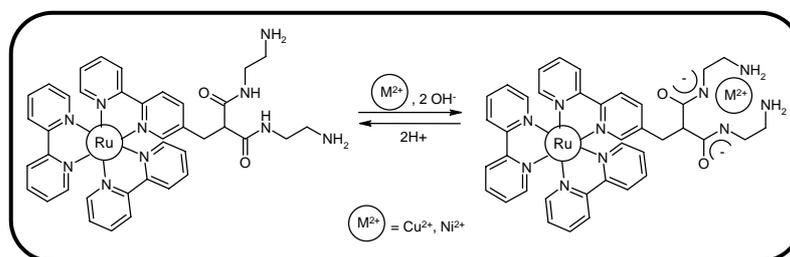


Figure 1-13 : Détection des cations métalliques divalents par **G**^{3b}

A $\text{pH} < 6,8$, seule la présence du cuivre éteint la luminescence du chromophore, dans les proportions 1 : 1. Le nickel quant à lui est détecté pour un $\text{pH} > 7,5$. Le système est non perturbé par la présence de Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} et Co^{2+} , quel que soit le pH. Le système reste efficace jusqu'à des concentrations de l'ordre de 10^{-7} M. **G** est donc non seulement sélectif

mais également très sensible. Le transfert d'énergie photoinduit en présence de certains cations métalliques divalents montre ici à quel point il peut donner lieu à des applications pratiques.

Un autre système incorporant le ruthénium(II) présente la capacité de détecter des cations métalliques divalents. Il s'agit cette fois-ci du zinc. En effet, sous l'effet de la complexation de Zn^{2+} , l'intensité de luminescence de **H**, décrit par Barigelletti et coll.³², augmente (Figure 1-14).

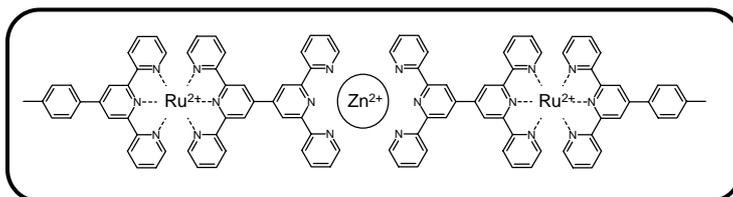


Figure 1-14 : Complexe **H** : Zn^{2+} : H^{32}

Cet effet serait dû à la capacité de délocalisation du ligand terpyridine-terpyridine combinée à l'effet stabilisant du centre Zn^{2+} . Outre ses applications en tant que sonde luminescente du zinc, l'exemple de **H** suggère qu'il est possible d'utiliser les dérivés Ru(II)-terpyridine pour construire des assemblages en bâtonnet aux propriétés de luminescence modulables.

Les complexes des métaux de transition peuvent également être utilisés comme sondes non radioactives pour l'ADN³³. Ainsi le complexe $Ru(bpy)_2(dppz)2+$ **I**, (dppz = dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phénazine) (Figure 1-15), n'est luminescent en solution aqueuse que lorsque le ligand dppz se trouve intercalé dans une double hélice d'ADN.

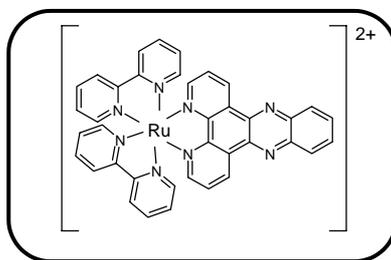


Figure 1-15 : Structure du complexe **I**³³

L'émission qui le caractérise (intensité et longueur d'onde maximale d'émission) est alors de surcroît sensible aux différentes formes que l'hélice peut adopter.

Récemment, Balzani et coll.^{34,35} ont décrit des machines moléculaires en solution, de type « piston », incorporant des complexes de Re(I) ou de Ru(II) au niveau du « piston » (Schéma 1-2) ou du macrocycle (Schéma 1-3).

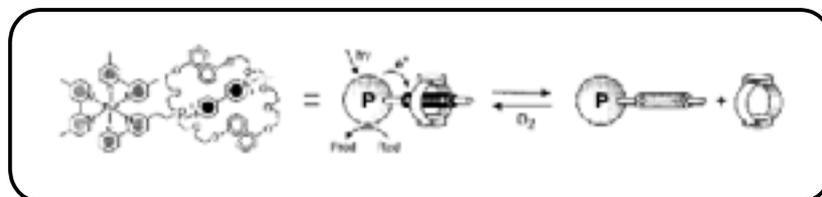


Schéma 1-2 : Machines moléculaires, le complexe métallique se situe au niveau du « piston »³⁴

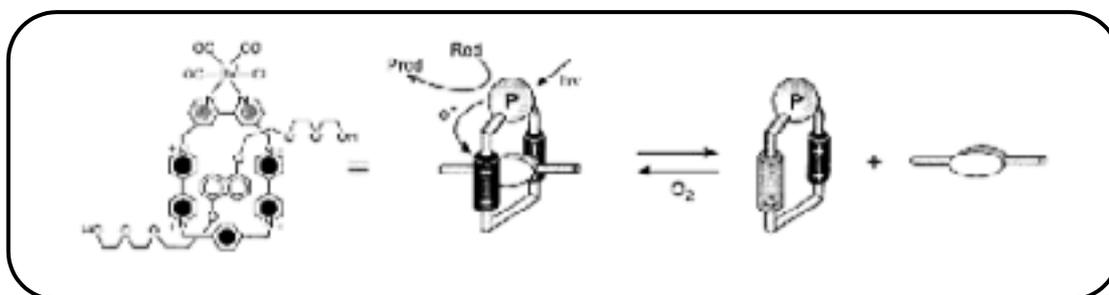


Schéma 1-3 : Machines moléculaires, le complexe métallique se situe sur le macrocycle³⁵

Dans les deux cas, l'excitation du chromophore métallique photosensible dans le domaine du visible, en présence d'un donneur d'électron sacrifié, provoque la réduction du motif méthylviologène accepteur d'électron et, par conséquent, la séparation des deux unités emboîtées. La forme « piston rentré » peut être de nouveau obtenue en présence d'oxygène.

Comme nous venons de le voir, le champ d'applications en chimie supramoléculaire des complexes de ruthénium(II), ainsi que d'autres métaux de transition comme l'osmium(II), le rhénium(I) ou encore le platine(II), est très vaste. Nous allons donc dans un premier temps décrire les propriétés du chromophore $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, modèle des complexes Ru(II)-polypyridine et centre de coordination chromophorique de loin le plus utilisé. Puis nous verrons dans la partie suivante comment la variation de la nature des ligands coordonnés au centre métallique permet de moduler les propriétés photophysiques du complexe, notamment la durée de vie de luminescence, en vue d'applications spécifiques.

II -2 Le chromophore [Ru(bpy)₃]²⁺

C'est à la fin des années 60 que Crosby et coll.³⁶ ont caractérisé les propriétés de luminescence du complexe [Ru(bpy)₃]²⁺. En 1972, Gafney et Adamson³⁷ décrivent un transfert d'électron entre l'état excité triplet de [Ru(bpy)₃]²⁺ et Co(NH₃)₅Cl²⁺ résultant en l'extinction de la luminescence de l'état triplet de [Ru(bpy)₃]²⁺. Suite à cet article, alors qu'à cette époque les réactions de transfert d'électron à l'état excité sont encore peu étudiées, plusieurs laboratoires vont s'intéresser à l'utilisation de [Ru(bpy)₃]²⁺ comme réactif. En quelques années, il devient clair que ce complexe présente une combinaison unique de stabilité chimique, propriétés redox, réactivité à l'état excité, durée de vie de ces états excités. En 1975, [Ru(bpy)₃]²⁺ est proposé comme photo-catalyseur dans la décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène³⁴. Depuis lors, l'intérêt porté à l'étude des complexes de Ru(II)-polypyridine n'a cessé de croître. Aujourd'hui, [Ru(bpy)₃]²⁺ peut jouer un rôle clef en³⁴ :

- ✓ Photochimie
- ✓ Photophysique
- ✓ Photocatalyse
- ✓ Electrochimie
- ✓ Electro-luminescence
- ✓ Transfert d'énergie et d'électron
- ✓ Conversion de l'énergie solaire et antennes collectrices d'énergie
- ✓ Sondes luminescentes et électroluminescentes
- ✓ Optique non-linéaire
- ✓ Fils moléculaires et interrupteurs photo-induits
- ✓ Formation d'oxygène singulet

Toutefois, nous n'aborderons ici que la structure du complexe ainsi que ses propriétés générales. Une plus grande attention sera apportée à sa photophysique.

II-2-i Structure et stabilité chimique de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ³⁸

A l'état fondamental, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Figure 1-16) est un complexe octaédrique diamagnétique possédant une symétrie D_3 . Le cation Ru^{2+} est un ion d^6 ; les ligands

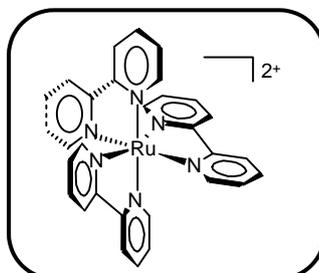
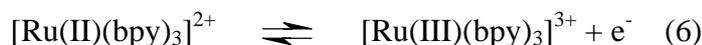


Figure 1-16 : Structure de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

polypyridine, quant à eux, sont généralement des molécules possédant des orbitales σ localisées sur les atomes d'azote et des orbitales de type π -donneur et π^* -accepteur plus ou moins délocalisées sur les noyaux aromatiques. La 2,2'-bipyridine étant un bon π accepteur pour le ruthénium(II), comme en témoigne la longueur de la liaison Ru-N (205,6 pm) sensiblement plus courte que dans le cas du complexe $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (210,4 pm), il s'ensuit que le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ montre une très grande stabilité chimique. Ainsi, il peut-être stocké en solution aqueuse pendant plusieurs mois. De même, des solutions bouillantes d'acide chlorhydrique concentré ou de soude aqueuse à 50% sont sans effet sur lui. Toutefois, il convient de ne pas négliger les réactions de photosubstitution, notamment en présence d'ions chlorures, et de photoracémisation qui peuvent être une source de dégradation du complexe et de ses dérivés et sur lesquelles nous reviendrons plus tard.

II-2-ii Propriétés d'oxydoréduction à l'état fondamental

Par voltamétrie cyclique dans l'acétonitrile, à température ambiante, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ présente une vague d'oxydation et trois vagues de réduction, ces processus étant tous mono-électroniques et réversibles. L'oxydation (6) des complexes de type Ru(II)-polypyridine implique en général une orbitale centrée sur le métal et a pour conséquence la création d'un complexe de Ru(III), inerte en ce qui concerne la substitution des ligands.



Dans le cas de la réduction (7), le champ de ligand étant suffisamment fort, celle-ci est localisée sur une orbitale π^* du ligand. La forme réduite est là aussi relativement inerte.



A basse température on peut ainsi injecter jusqu'à 6 électrons dans le complexe $[\text{Ru}(\text{II})(\text{bpy})_3]^{2+}$, ceci résultant en un complexe fortement réduit pouvant être décrit par la formule $[\text{Ru}(\text{II})(\text{bpy}^{2\bullet})_3]^{4-}$.

II -2-iii Propriétés photophysiques

L'état fondamental et les différents états excités, ainsi que les propriétés d'oxydoréduction d'ailleurs, sont suffisamment bien décrits par une configuration simple pour laquelle le passage à l'état excité correspond à un processus monoélectronique suivant l'approximation des orbitales moléculaires localisées³⁹. On peut ainsi représenter les différentes transitions pouvant être impliquées dans les processus photophysiques par un diagramme simplifié des niveaux d'énergie (Schéma 1-4).

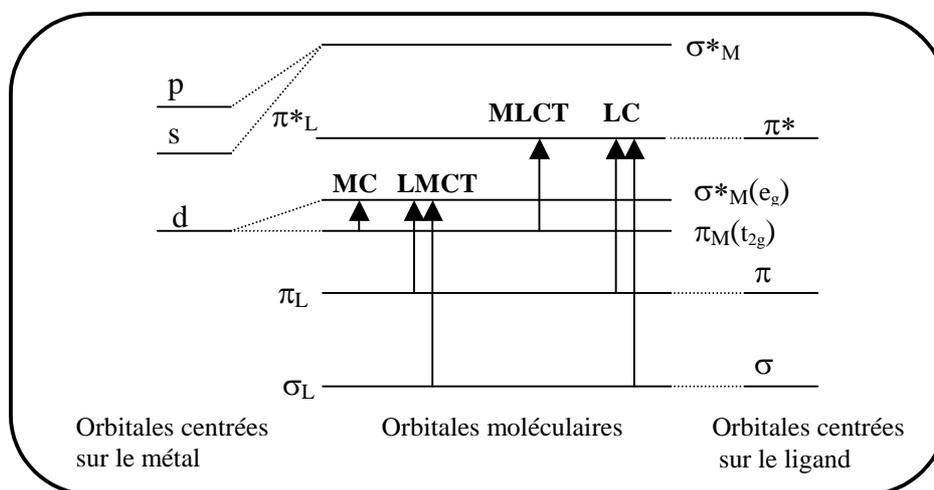


Schéma 1-4 : Diagramme simplifié des niveaux d'énergie dans $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

L'indice L ou M signifie que l'orbitale moléculaire est principalement localisée sur le ligand ou le métal. Les différentes transitions peuvent ainsi être décrites comme suit :

- MC : transition centrée sur le métal correspondant au passage d'un électron d'une orbitale π_M vers une orbitale σ_M^* .
- LC : transition centrée sur le ligand correspondant au passage d'un électron d'une orbitale π_L vers une orbitale π^* .
- Transition de transfert de charge (CT) pouvant être de deux types, soit MLCT (du métal vers le ligand) si après l'excitation un électron est éjecté d'une orbitale d centrée sur le métal vers une orbitale π_L^* étendue, soit LMCT (du ligand vers le métal) si un électron est cette fois-ci éjecté d'une orbitale centrée sur le ligand vers une orbitale d centrée sur le métal.

D'autres transitions, non représentées ici, peuvent avoir lieu. C'est le cas notamment des transitions de transfert de charge ligand-ligand.

Enfin, il convient de souligner que, du fait de la présence de l'atome lourd de ruthénium, il existe un couplage spin-orbite, notamment pour les transitions MC et MLCT.

a) Spectre d'absorption ³⁸

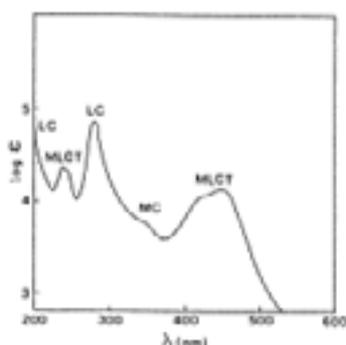


Figure 1-17 : Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption (Figure 1-17) présente plusieurs bandes qui peuvent être attribuées comme suit :

- Les bandes à 185 et 285 nm correspondent à des transitions LC centrées sur le ligand (π, π^*).
- Les deux autres bandes intenses à 240 et 450 nm sont attribuées à des transitions MLCT de transfert de charge métal-ligand (d, π^*).
- Les épaulements à 322 et 344 nm correspondraient à des transitions MC centrées sur le métal.

Enfin, en matrice rigide, à basse température (éthanol-méthanol à 77K), on voit apparaître vers 550 nm une bande de très faible intensité attribuée à l'absorption du triplet MLCT de plus basse énergie.

b) Emission

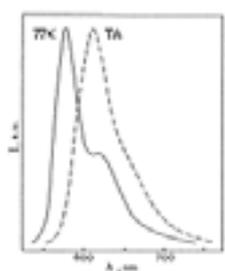


Figure 1-18 : Spectre d'émission

L'excitation de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ dans n'importe laquelle de ses bandes d'absorption donne lieu à une émission (Figure 1-18, en solution alcoolique et Tableau 1-4) sensible à l'oxygène et la température. La luminescence de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ provient de l'état triplet 3MLCT , état de plus basse énergie.

	λ_{max} (nm)	Φ	τ (μs)
298K (Acétonitrile)	611	0,059	0,9
77K (Matrice EtOH/MeOH)	582	0,3	5,1

Tableau 1-4 : Caractéristiques³⁸ de l'émission de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

Lorsque la température augmente depuis 77K, le rendement quantique ainsi que la durée de vie diminuent, ce qui témoigne de l'existence d'un chemin de désactivation non radiatif nécessitant le franchissement d'une barrière d'activation (Schéma 1-5).

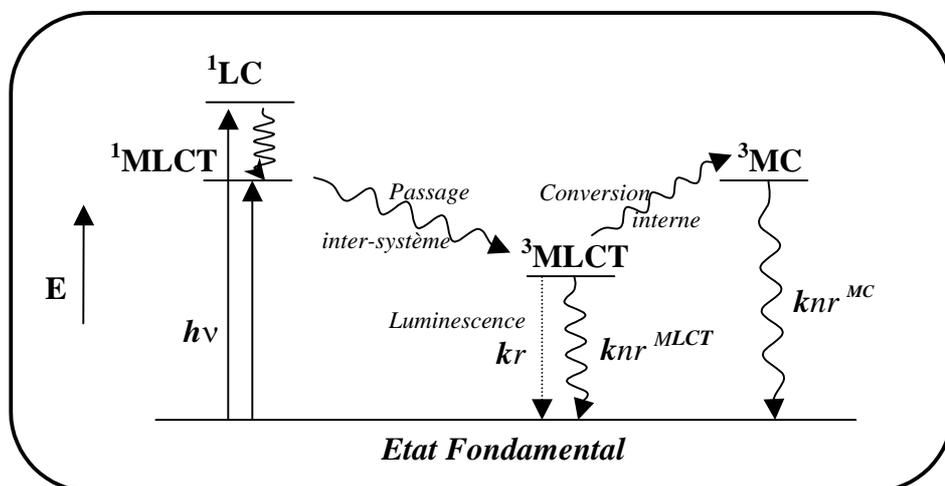


Schéma 1-5 : Chemins radiatifs et non radiatifs pour la désactivation de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ à l'état excité (absorption : flèches pleines, émission : flèches discontinues, processus non radiatifs : flèches ondulées).

Comme nous allons le voir plus loin, la substitution d'un ou plusieurs des ligands bipyridine peut moduler fortement ce processus.

c) Photosubstitution

Dans les solvants chlorés tels que le dichlorométhane, $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, $2X^-$, si $X^- = PF_6^-$, est inerte. Dans le cas où $X^- = Cl^-$, Br^- , NCS^- , il peut y avoir au contraire perte d'un des ligands 2,2'-bipyridine. Cette réaction de photosubstitution est d'autant plus efficace que la température est élevée. Le mécanisme fait probablement intervenir un état excité triplet MC. Une liaison Ru-N est clivée et une espèce pentacoordonnée est formée. En l'absence d'ions coordonnants, cette forme évolue vers $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Par contre, en présence d'ions X^- coordonnants, comme les ions chlorures, un intermédiaire hexacoordonné $[Ru(II)(bpy)_3X]^+$ se forme. Dans des solvants de faible polarité où l'espèce neutre est favorisée, on observe alors la perte de la 2,2'-bipyridine monocoordonnée. Le retour à $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ est quant à lui favorisé en milieu aqueux.

Ceci représente une limitation à l'usage de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et il apparaît judicieux de vouloir minimiser le plus possible cette réaction. Ceci peut être fait par plusieurs moyens.

Ainsi, on peut éviter la présence d'ions coordonnants en utilisant par exemple PF_6^- dans des solvants de faible constante diélectrique ou travailler à basse température. Une autre alternative consiste à empêcher le passage de l'état $^3\text{MLCT}$ à l'état ^3MC . Cela implique une modification de la structure du chromophore $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ afin d'augmenter notamment l'écart énergétique entre $^3\text{MLCT}$ et ^3MC . Pour cela, Balzani et coll. ont décrit en 1989⁴⁰ la version cage de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Figure 1-19). Ce complexe présente non seulement les mêmes propriétés photophysiques que $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ mais il est aussi 10^4 fois plus stable que $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ vis-à-vis de la photodissociation des ligands, la distorsion de la sphère de coordination étant rendue plus difficile par la structure macrobicyclique du ligand. La conséquence est une durée de vie de luminescence fortement allongée puisqu'elle est alors de 1,7 μs contre 0,8 μs dans l'acétonitrile dégazé à température ambiante.

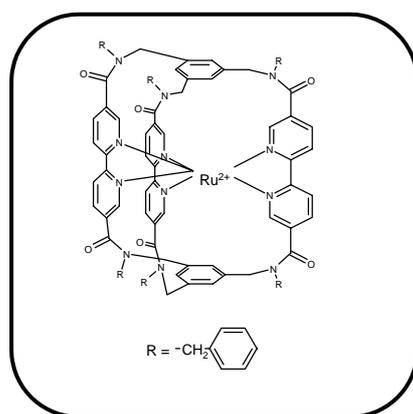


Figure 1-19 : Complexe cage analogue à $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ⁴⁰

Comme on le voit ici la modification des ligands portés par le ruthénium peut induire des propriétés intéressantes.

III Importance de la nature des ligands L sur les propriétés d'émission de luminescence des complexes de ruthénium(II)-polypyridine

Comme nous venons de le montrer, le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (ainsi que la plupart des complexes de coordination luminescents) est caractérisé par une émission de luminescence à grande longueur d'onde dans le visible, voire le proche IR, provenant d'états excités de longue durée de vie. Ces propriétés sont particulièrement attrayantes et justifient l'intérêt d'incorporer ce chromophore au sein d'assemblages supramoléculaires. Toutefois, cela suppose d'en maintenir, si ce n'est d'en améliorer, les propriétés photophysiques et pour ce faire de limiter l'efficacité des processus de désactivation non radiative de l'état MLCT en compétition avec l'émission de luminescence.

III-1 Importance de la nature du plus bas état excité

Les propriétés de luminescence dépendent fortement de la nature du plus bas état excité. En effet, si dans la majorité des cas, il s'agit d'un état $^3\text{MLCT}$ luminescent, ceci n'est pas toujours vérifié. Le triplet de plus basse énergie à l'état excité peut être centré sur le ligand. Cet état ^3LC , moins affecté par le couplage spin-orbite que l'état $^3\text{MLCT}$, présente un caractère triplet plus marqué. Par conséquent sa durée de vie est beaucoup plus importante et sa luminescence n'est en général détectable qu'à basse température, en matrice rigide⁴¹. Lorsque le plus bas état excité est le triplet ^3MC , le complexe est non luminescent (c'est par exemple le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{II})(\text{bpy})]^{2+}$). La nature du plus bas état excité peut être modifiée par simple substitution des ligands. Ainsi, si le plus bas état triplet pour le complexe de ruthénium tris-(3,3'-biisoquinoléine) est un état ^3LC , la substitution d'un des ligands par une 2,2'-bipyridine change la nature de ce dernier en $^3\text{MLCT}$ et en ^3MC ³⁸ dans le cas d'une substitution par deux ions chlorures.

L'énergie d'un état excité MC dépend du champ de ligand qui dépend à son tour des propriétés σ -donneur et π -accepteur des ligands, de l'encombrement stérique autour du métal et de l'angle de chélation du ligand. L'énergie de l'état $^3\text{MLCT}$ dépend, en partie, du potentiel de réduction du ligand impliqué dans la transition. L'énergie de l'état ^3LC , quant à elle,

dépend directement des propriétés intrinsèques du ligand concerné. Il apparaît donc possible de changer la nature du plus bas niveau excité et la valeur des écarts énergétiques entre les différents états par le choix des ligands. Ceci a d'ailleurs pu être démontré par l'étude des complexes de type $[\text{RuLL}'\text{L}'']$. Toutefois, il est impossible de donner ici une liste exhaustive de ce type de complexes ainsi que les propriétés découlant du choix et de la combinaison de L, L' et L''. En effet, déjà en 1988, Balzani et coll.³⁸ recensaient 200 ligands bidentates, ce qui représente 200 complexes de type $[\text{Ru}(\text{L})_3]^{2+}$, 39 800 de type $[\text{Ru}(\text{L})_2\text{L}']^{2+}$ et 1 313 400 de type $[\text{RuLL}'\text{L}'']^{2+}$. Même si tous ceux-ci n'ont pas été effectivement préparés, ceci montre le nombre de complexes Ru(II)-polypyridine potentiels.

Afin de mieux appréhender ce point nous commencerons par des considérations énergétiques puis nous verrons comment des modifications structurales apportées à L peuvent influencer la photophysique de $[\text{RuLL}'\text{L}'']^{2+}$.

III-2 Stabilisation de l'état $^3\text{MLCT}$

Afin de diminuer la constante de vitesse du déclin non radiatif, $k_{\text{nr}}^{\text{MLCT}}$ (Schéma 1-5), il convient de rendre, autant que possible, l'état triplet ^3MC inaccessible depuis l'état généralement luminescent des complexes de Ru(II)-polypyridine, à savoir $^3\text{MLCT}$. Ceci dépend directement du recouvrement vibrationnel de ces deux états et donc de leur écart énergétique mais aussi des distorsions des états excités⁴².

Pour diminuer $k_{\text{nr}}^{\text{MLCT}}$ on peut donc augmenter l'écart énergétique entre les niveaux ^3MC et $^3\text{MLCT}$. Une approche repose sur l'abaissement énergétique du niveau $^3\text{MLCT}$ ce qui permet d'en allonger la durée de vie de luminescence, bien que ceci soit contraire à la loi sur l'écart énergétique⁴³. Pour cela, il faut rendre le ligand impliqué plus facilement réductible. En effet, lors de la formation de l'état excité MLCT, il y a une oxydation partielle du métal et une réduction partielle du ligand accepteur (8)⁴⁴ :



La présence de substituants attracteurs d'électron, en favorisant la réduction du ligand concerné, abaisse donc l'énergie de l'état $^3\text{MLCT}$ ⁴⁵.

Une deuxième possibilité est de minimiser les distorsions géométriques de la sphère de coordination à l'état excité par rapport à l'état fondamental. L'augmentation de la durée de vie

de luminescence va alors dans le sens de la loi sur l'écart énergétique. Ceci peut être fait en augmentant la délocalisation électronique sur le ligand. En effet, l'électron « injecté » dans la BV du ligand va ainsi être délocalisé sur un plus grand nombre de liaisons, ce qui entraîne une distorsion moindre de la sphère de coordination à l'état excité. Ainsi, en 1990, Meyer et coll.⁴⁶ ont montré que la durée de vie longue ($1,31 \pm 0,05 \mu\text{s}$ à 298K dans l'acétonitrile) du complexe **J** (Figure 1-20) était une conséquence directe de la délocalisation accrue dans le ligand impliqué dans la transition MLCT, par rapport aux complexes modèles.

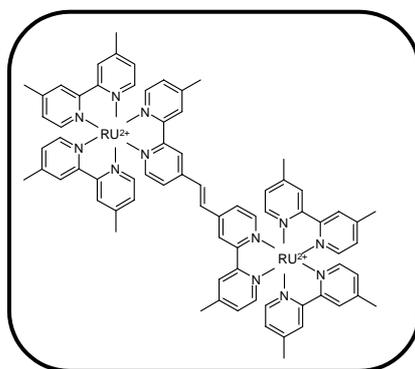


Figure 1-20 : Structure du complexe binucléaire **J**⁴⁶

Une autre solution consiste en la conception de ligand macrocyclique permettant la formation de complexes de structure cage comme celui décrit plus haut (Figure 1-19). Cette approche est limitée par les difficultés de synthèse de tels ligands.

III-3 Influence de la nature du pont espaceur

L'incorporation du chromophore $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans un édifice supramoléculaire peut être réalisée par l'ancrage covalent d'un des ligands bipyridine au reste de la structure par l'intermédiaire d'un pont espaceur. La nature de ce dernier est très importante puisqu'elle conditionne les propriétés photophysiques de l'unité terminale photosensible.

De nombreux types de ponts ont été décrits (ponts flexibles de type alcane^{47,48}, ponts rigides de type polyphénylène⁴⁹, polyacétylène⁵⁰ ou encore de structures plus complexes⁵¹ ...) mais l'avantage des ponts rigides sur les ponts flexibles est multiple. En effet, ils permettent tout d'abord de contrôler plus finement la distance entre les deux unités terminales mais, ils peuvent également faciliter un transfert d'énergie intramoléculaire et directionnel.

Ziessel et coll.⁵⁰ ont, en particulier, démontré les avantages des ponts polyacétyléniques. Ceux-ci se sont en effet révélés de très bons connecteurs du fait de leur linéarité, leur rigidité, leur faible réactivité chimique, leur résistance à l'isomérisation et leur flexibilité synthétique, notamment en ce qui concerne leurs propriétés de polymérisation.

Toutes ces qualités, ainsi qu'une symétrie cylindrique impliquant une conjugaison constante et une forme de résonance de type cumulène à l'état excité, permettant de conserver la planéité⁴⁵, contrebalancent le fait que la conjugaison est meilleure dans le cas de doubles liaisons comme l'ont démontré Kochi et Hammond en 1953⁵².

Du fait de l'ensemble de ses caractéristiques et de son effet attracteur, le pont substituant acétylénique fait intervenir le ligand bipyridine substitué dans l'état ³MLCT et surtout permet d'accroître considérablement la durée de vie de luminescence de l'état excité de ce dernier. Ainsi dans certains cas, celle-ci peut être multipliée par 1000 par rapport au complexe modèle⁵⁰. Ziessel et Harriman ont en effet montré, dans le cas de complexes binucléaires de type $[\text{Ru}(2,2':6',2''\text{-terpyridine})_2]^{2+}$, que la connexion directe d'une ou deux fonctions acétyléniques en position 4' de la terpyridine, entraînait un allongement importante de la durée de vie des complexes de ruthénium correspondants. Cet effet a été expliqué par une extension de la délocalisation électronique de la BV du ligand qui a pour conséquence une redistribution des niveaux énergétiques du complexe. Il en résulte un mélange moindre de l'état ³MLCT avec les états excités centrés sur le métal de plus haute énergie.

De plus le pont acétylénique confère au complexe une structure linéaire très intéressante en vue de l'obtention de fils moléculaires. Allonger ces fils ainsi que permettre un caractère unidirectionnel du transfert représente un enjeu important notamment pour les applications pratiques. Toutefois, Ziessel et coll.⁵³ ont montré qu'augmenter la longueur du pont polyacétylène au delà de 4 unités éthynylènes consécutives entraîne, outre des problèmes de solubilité, une stabilisation telle de l'état triplet du ligand que celui-ci peut jouer le rôle de piège vis-à-vis de l'énergie d'excitation absorbée par les chromophores terminaux. Une solution pour pouvoir tout de même allonger la distance interchromophorique repose sur l'introduction de relais électroniques.

Ziessel et Harriman ont ainsi étudié l'effet de l'incorporation d'un noyau aromatique dans un pont éthynylène en fonction de la nature de l'aromatique^{43, 54} (Figure 1-21). Les propriétés photophysiques des complexes mono- et binucléaires du ruthénium tris-bipyridine ou bis-terpyridine correspondants vont être directement affectées par le niveau d'énergie du

triplet LC centré sur le ligand modifié. Ainsi, si l'unité centrale phénylène agit comme un isolant partiel, du fait de son énergie triplet trop élevée par rapport à celle du triplet MLCT, le naphthalène, en diminuant l'énergie triplet et l'énergie de la BV du pont, va pouvoir jouer un

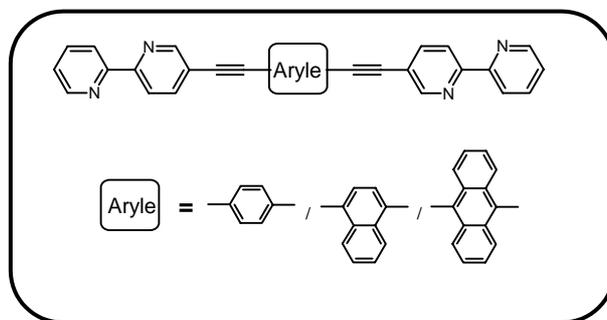


Figure 1-21 : Structure de ligands conjugués pour l'étude de l'influence d'un aromatique sur le pont⁵⁴

rôle actif dans le transfert d'énergie triplet. Les effets constatés sont d'ailleurs importants. Ainsi, non seulement l'émission est déplacée vers les grandes longueurs d'onde ($\lambda_{\max} = 650$ nm pour le phényle et 656 nm pour le naphthalène, dans l'acétonitrile dégazé à 20°C) mais de plus, la durée de vie de luminescence du triplet est augmentée (905 ns pour le phényle et 7500 ns pour le naphthalène, dans l'acétonitrile dégazé à 20°C). De plus, les mesures d'absorption transitoire conduites sur ces complexes montrent la formation du triplet centré sur le ligand. Compte tenu de ces résultats et du fait que les triplets MLCT et LC sont proches en énergie (16405 cm^{-1} et 16100 cm^{-1} respectivement), il semble vraisemblable de penser qu'ils sont en équilibre thermique et qu'il existe un transfert réversible d'énergie triplet. Le pont sert de réservoir d'énergie au $^3\text{MLCT}$, ce qui permet d'allonger considérablement sa durée de vie. Enfin, dans le cas où le groupement aryle est un anthracène, le complexe n'est que faiblement luminescent. L'énergie triplet du pont est alors plus basse que celle du triplet MLCT (12400 cm^{-1} et 16300 cm^{-1} respectivement). Il y a donc transfert d'énergie triplet non réversible vers le pont. Le triplet de l'anthracène va jouer ici le rôle d'un puits d'énergie pour les photons absorbés par le centre métallique.

III-4 Coexistence de plusieurs états excités

Comme on vient de le voir, des propriétés nouvelles peuvent émerger de la coexistence de plusieurs états excités. Ceci est particulièrement intéressant dans la mesure où cela permet d'allonger la durée de vie de luminescence, ce qui est bénéfique pour des applications pratiques, comme le dosage de l'oxygène pour des concentrations de plus en plus faibles ou comme la plus grande possibilité de mener des réactions à l'état excité. En effet, l'interaction forte ou faible d'un état excité de type ^3LC avec l'état $^3\text{MLCT}$ permet, du fait du caractère interdit associé à la relaxation radiative de ^3LC , d'obtenir des durées de vie longues.

Ainsi, la présence d'un état triplet centré sur le ligand, et moins perturbé par le couplage spin-orbite que le triplet $^3\text{MLCT}$, s'avère un atout dans la réaction de réduction du méthyl-viologène, en permettant d'en augmenter le rendement. Cette réaction est utilisée pour la production photochimique d'hydrogène⁵⁵.

Si l'observation d'états excités coexistants a été faite depuis longtemps sur de nombreux complexes du rhénium(I), les exemples de complexes de ruthénium(II) présentant des états ^3LC et $^3\text{MLCT}$ coexistants sont plus rares^{41a}. Castellano et coll.^{41b} ont ainsi décrit récemment un complexe de ruthénium(II) **K** (Figure 1-22) pour lequel le triplet localisé sur le ligand est quasi isoénergétique avec le triplet MLCT. La durée de vie de ce dernier peut aller,

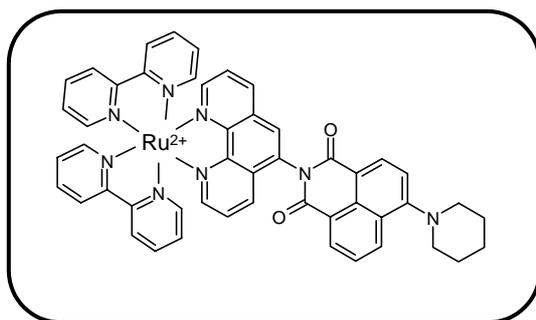


Figure 1-22 : Structure du complexe **K**^{41b}

en solution dégazée, à température ambiante, jusqu'à 46,7 μs . En effet, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, les états $^3\text{MLCT}$ et ^3LC sont peuplés (Schéma 1-6). Un transfert réversible d'énergie va alors s'instaurer entre les deux états triplets, la longue durée de vie de ^3LC influençant de cette façon la durée de vie de l'état $^3\text{MLCT}$. A basse température, l'équilibre thermique entre les deux états triplets est ralenti et l'on observe alors une double

émission en spectroscopie résolue dans le temps. Cette étude souligne particulièrement le fait que l'on peut générer des complexes du ruthénium(II) possédant des durées de luminescence longues par une sélection appropriée des chromophores organiques. Ceux-ci doivent en effet présenter des énergies triplet adéquates. Le chromophore pyrène s'est révélé à ce titre particulièrement adapté.

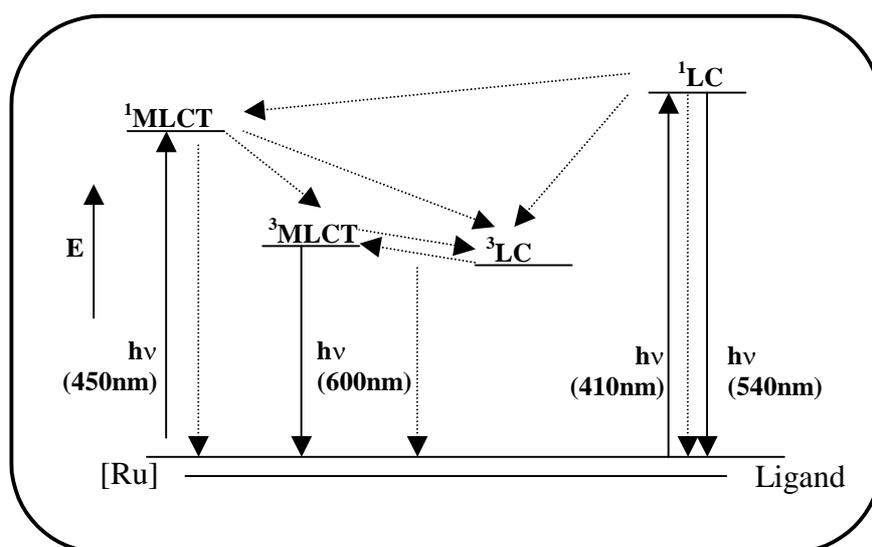


Schéma 1-6 : Diagramme d'énergie illustrant les processus photophysiques du complexe K.
(Transitions radiatives : flèches pleines ; transitions non radiatives : flèches discontinues)

III-5 Cas des ligands L comportant le chromophore Pyrène

En 1992, Ford et Rodgers⁴⁸ ont les premiers observé un équilibre dans une réaction de transfert intramolécule d'énergie triplet entre un centre métallique Ru(II) et un noyau pyrène reliés par un pont flexible (Figure 1-23). En effet, l'excitation localisée sur le centre

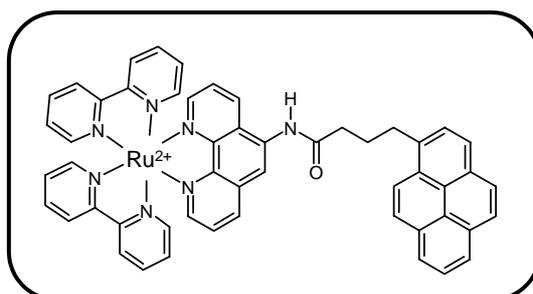


Figure 1-23 : Structure du complexe décrit par Ford et Rodgers⁴⁸

métallique ($\lambda = 532$ nm) donne lieu, dans le méthanol dégazé, à un spectre d'émission dont la forme et la position ne varient pas avec le temps et qui est identique à celle obtenue pour le composé modèle, sans pyrène. Le déclin est biexponentiel, la composante courte étant égale à $7,2 \pm 0,6$ ns, la composante longue à $11,2 \pm 0,4$ μ s (Le déclin du complexe modèle est lui mono-exponentiel, avec une durée de vie de 800 ± 40 ns). De plus, le spectre d'absorption transitoire révèle la formation d'un état triplet semblable à celui de l'acide pyrène-1-yl butyrique qui est peuplé en 7,2 ns et disparaît en 11,2 μ s. Enfin, les durées de vie, en émission et absorption transitoire, sont affectées de la même façon par ajout d'oxygène dans la solution. Tout ceci va dans le sens d'un transfert rapide d'énergie vers le chromophore pyrène. Du fait de la proximité énergétique des états 3 LC et 3 MLCT, ce transfert est réversible.

Wilson et coll.^{55, 56} ont, quant à eux, décrit un système apparenté dans lequel le pyrène est attaché au centre métallique ruthénium tris-bipyridine par un simple pont éthylène. Là aussi, les auteurs ont observé une durée de vie longue (5,23 μ s pour l'émission et 5,24 μ s pour l'absorption transitoire, à température ambiante, en solution dégazée de méthanol). Le pont espaceur étant ici plus court, le transfert d'énergie triplet est vraisemblablement plus rapide et la composante courte correspondant au peuplement du triplet 3 LC n'a pu être mesurée. De plus, les auteurs ont étudié l'influence du niveau énergétique du triplet centré sur le chromophore aryle (naphtalène, pyrène et anthracène, Figure 1-24 et Schéma 1-7) sur la

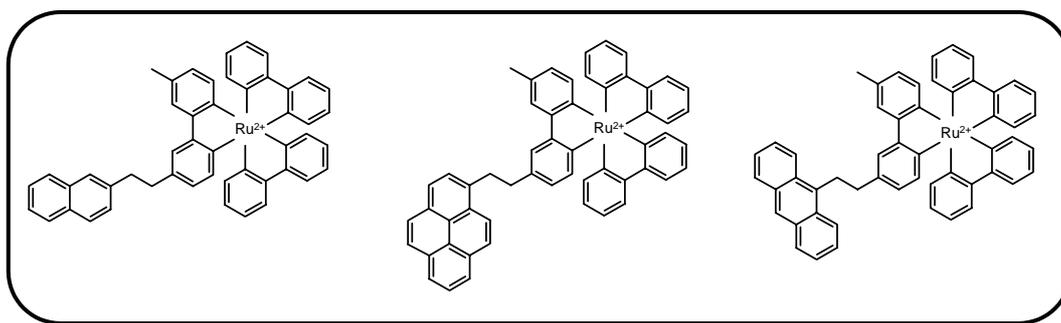


Figure 1-24 : Complexes décrits par Wilson et coll.^{55, 56}

cinétique à l'état excité du complexe. Ainsi, dans le cas du naphtalène, le triplet 3 LC étant de plus haute énergie que le 3 MLCT, il n'est apparemment pas peuplé, la durée de vie de luminescence est alors semblable à celle de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\tau = 0,81$ μ s dans le méthanol, à température ambiante). Le rôle du naphtalène se limite donc à celui d'une antenne collectrice

d'énergie, le rendement quantique étant d'ailleurs plus important que celui calculé pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (0,052 et 0,045 respectivement dans le méthanol à température ambiante). Lorsque le groupement aryle est l'anthracène, le comportement est tout autre. En effet, l'énergie du triplet centré sur celui-ci est 1460 cm^{-1} plus bas que le triplet $^3\text{MLCT}$. Le transfert d'énergie va donc se faire, de manière irréversible, du centre métallique vers le chromophore aromatique. La formation du triplet LC est d'ailleurs vérifiée par absorption transitoire. Or la durée de vie de cet état étant très longue ($\sim 350 \mu\text{s}$ à température ambiante), l'annihilation

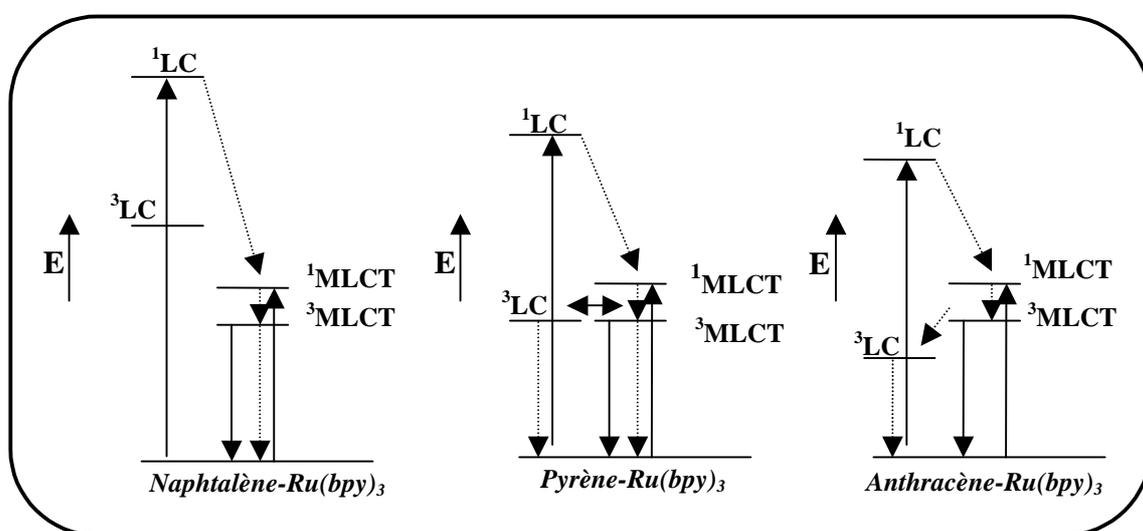


Schéma 1-7 : Diagramme d'énergie illustrant les processus photophysiques des systèmes décrits par Wilson et coll. (Transitions radiatives : flèches pleines ; transitions non radiatives : flèches discontinues)

triplet-triplet est très efficace, même à des concentrations de l'ordre de 10^{-5}M et par conséquent, aucune émission n'est visible à température ambiante. De plus, il faut souligner que ce composé n'est pas photostable. Enfin, le cas du pyrène présente un comportement plus complexe. Ainsi, à température ambiante, on n'observe qu'une seule émission de déclin monoexponentiel. Apparemment, les états triplets centrés sur le pyrène et $^3\text{MLCT}$ sont en équilibre, comme pour le système de Ford et Rodgers, et la cinétique de désactivation radiative de l'état $^3\text{MLCT}$ en est fortement influencée. Le pyrène agit ici comme un véritable réservoir d'énergie pour le centre métallique. A 77K, par contre, en émission résolue dans le temps, on constate qu'il existe deux espèces émettrices correspondant sans aucun doute au triplet centré sur le groupe pyrène et à l'état $^3\text{MLCT}$. En effet, à basse température, l'équilibre thermique qui existait entre les deux états n'est plus possible et les deux unités émettent.

De même, au sein du laboratoire, les complexes de ruthénium **L**, **M** et **N**, incorporant le chromophore pyrène, ont été synthétisés et étudiés⁵⁷ (Figure 1-25). Ils présentent, tous, eux aussi des durées de vie allongées par rapport au complexe modèle $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Les résultats obtenus, à température ambiante, dans l'acétonitrile dégazé, pour ces complexes, peuvent se résumer comme suit (Tableau 1-5):

Complexes de ruthénium				
	L	M	N	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$
τ en ns	10 500	> 8000	2 100	890

Tableau 1-5 : Durées de vie de luminescence des complexes **L**, **M** et **N** à 298K dans l'acétonitrile ($\lambda_{\text{obs}} = 610 \text{ nm}$)

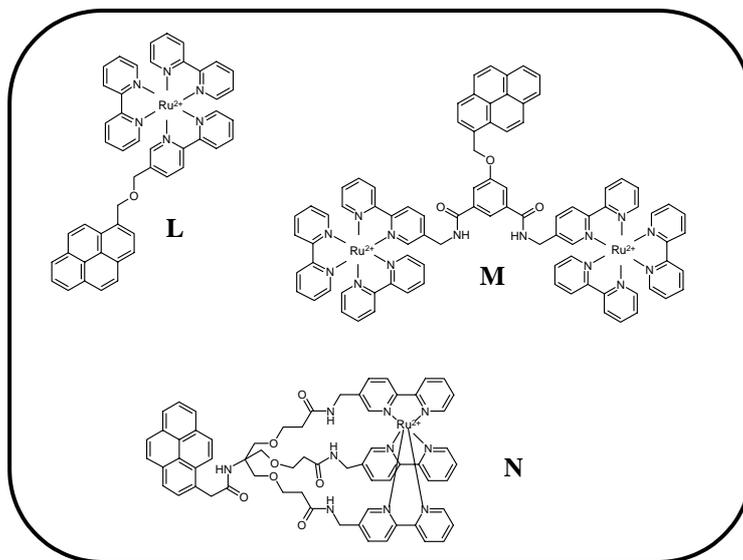


Figure 1-25 : Complexes de ruthénium **L**, **M** et **N**⁵⁷

(synthétisés au laboratoire sous forme de sels d'hexafluorophosphate)

Dans le cas particulier de **L**, l'allongement de la durée de vie est probablement dû, outre le rôle joué par le chromophore pyrène, à la flexibilité du pont oxygéné reliant les deux chromophores, qui permet à ceux-ci d'être proches l'un de l'autre à l'état excité.

Schmehl et coll.²⁵ ont eux décrit des complexes pour lesquels le pyrène est directement relié à l'unité chélatante (bpy ou phen) par une simple liaison C-C. L'effet est là aussi très important dans le cas de **O** (Figure 1-26 et Tableau 1-6).

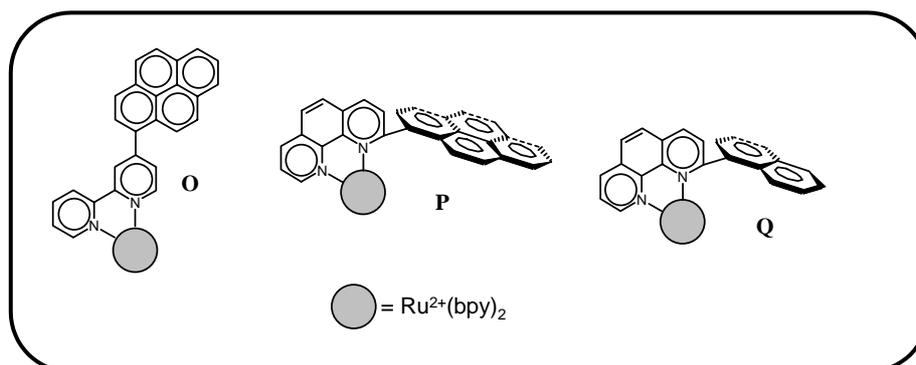


Figure 1-26 : Complexes décrits par Schmehl et coll.²⁵

	Complexes de ruthénium				
	O	P	Q	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	[(phen)Ru(bpy) ₂] ²⁺
τ en ns (298K, émission)	1 300 et 57 400	4	3	860	700
τ en ns (298K, Abs. transitoire)	/	68	5	/	/
τ en μs (77K)	4,1 et 650	5,3 et 5 200	4,8	650	5

Tableau 1-6 : Durée de vie des complexes décrits par Schmehl et coll. et de leurs modèles. Les données à 298K ont été obtenues dans l'acétonitrile, celles à 77K dans un verre éthanol-méthanol 4 :1.

Les durées de vie relativement courtes obtenues dans le cas où l'unité complexante est une phénanthroline (**P** et **Q**) peuvent s'expliquer par la substitution en position 6 de cette dernière. Ceci a pour effet de diminuer, non seulement la conjugaison entre les cycles aromatiques, du fait de la torsion entre ces derniers, mais aussi de diminuer le champ de ligand, ce qui favorise la population de l'état ³MC et donc augmente le déclin non radiatif de l'état ³MLCT. Le triplet centré sur le pyrène est néanmoins peuplé comme en témoigne la durée de vie observée en absorption transitoire. Dans le cas du composé **Q**, le triplet centré sur le chromophore naphthalène, de plus haute énergie que le triplet ³MLCT, est inaccessible, alors que le triplet ³MC l'est toujours, pour les mêmes raisons que dans le cas de **P**. Pour ces deux composés, à basse température, on observe un comportement relativement similaire à celui du composé modèle [(phen)Ru(bpy)₂]²⁺, ³MC n'étant alors plus peuplé. Dans le cas de **O** enfin, on retrouve un allongement de la durée de vie de luminescence de l'état triplet ³MLCT dû à la proximité énergétique du triplet centré sur le pyrène. La composante courte (1,3 μs à

température ambiante) correspondrait au pré-équilibre entre les deux états triplets. La longue durée de vie de luminescence de **O** a été mise à profit en incorporant ce complexe dans une matrice polymère, comme détecteur d'oxygène sensible à la pression^{26b} et non à la température (entre 20 et 60°C), ce qui d'un point de vue pratique est très utile. En fait, pour ces trois systèmes, la photophysique dépend des positions relatives des trois états excités ³MC, ³MLCT et ³LC. Ainsi, pour **P**, les trois niveaux influencent les cinétiques de déclin, tandis que pour **Q**, seuls les deux premiers états vont jouer un rôle. Pour **O**, il s'agira de ³MLCT et ³LC.

Nous avons, en collaboration avec Schlmehl,⁵⁸ également étudié le complexe binucléaire **R** où le pyrène est substitué en positions 1 et 6 par des bpy (Figure 1-27). Une durée de vie de luminescence particulièrement longue est là encore observée (le déclin est

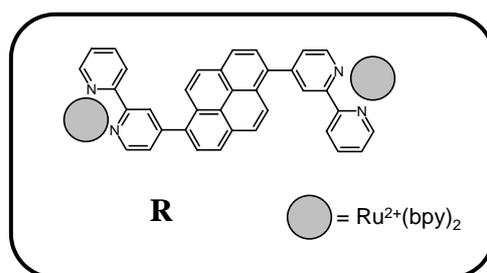


Figure 1-27 : Complexe binucléaire décrit par Schmehl et coll.⁵⁸

biexponentiel dans l'acétonitrile à température ambiante, avec une composante longue de 100 μ s). Toutefois, l'explication semble ici relativement plus complexe. L'émission proviendrait de 2 états excités distincts, ³MLCT et ³ILCT (transfert de charge intrinsèque au ligand), qui ne seraient pas en équilibre, et ferait intervenir un troisième état. ³LC participerait en effet à l'état excité. Mais nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

Ces effets sont d'autant plus marqués que le nombre de ligands substitués par un groupement pyrényle est important. Ainsi, Castellano et coll. ont décrit des systèmes de type (bpy)₂RuL et RuL₃, L représentant le ligand modifié⁵⁹, et ont montré que la durée de vie de luminescence de l'état ³MLCT, si elle est déjà considérablement allongée dans le cas de (bpy)₂RuL, est encore multipliée par 3 ou 6 (Tableau 1-7) par le passage de (bpy)₂RuL à RuL₃. De plus, les complexes de types RuL₃ s'avèrent être des antennes collectrices d'énergie plus efficaces.

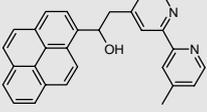
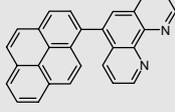
Ligand L utilisé				
				
	(methyl-bpy) ₂ RuL	RuL ₃	(bpy) ₂ RuL	RuL ₃
τ en μs	2,96	9	23,7	148

Tableau 1-7 : Systèmes étudiés par Castellano et coll.⁵⁹ (à 298K, dans l'acétonitrile dégazé)

Un autre moyen d'accroître l'allongement de τ est de renforcer la communication électronique entre le chromophore pyrène et l'unité complexante. Outre l'attache directe des deux unités par une simple liaison C-C (cas des composés **O** et **R**), les ponts acétylène sont en ce sens très attractifs. Le complexe **S** (Figure 1-28) décrit par Ziessel et coll.^{60, 61} illustre parfaitement ce point.

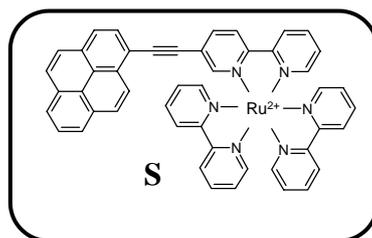


Figure 1-28 : Complexe décrit par Ziessel et coll.^{60, 61}

L'émission de ce complexe est caractéristique d'un triplet ³MLCT et présente une durée de vie de 42 μs à 293K, dans l'acétonitrile dégazé. Une fois encore ceci s'explique par un équilibre entre les états excités ³MLCT et ³LC. Les mêmes auteurs ont décrit le système dans lequel les bipyridines sont remplacées par des phénanthrolines. Dans les mêmes conditions que pour **S**, τ n'est alors plus que de 580 ns. La durée de vie est multipliée par 10 environ par rapport au complexe modèle [Ru(phen)₂]²⁺ mais reste nettement inférieure à celle obtenue pour **S**. Cette différence pourrait en partie s'expliquer par un moins grand pourcentage de ³LC à l'équilibre (13% contre 98% dans le cas de **S**) du fait des écarts énergétiques moins favorables à l'équilibre.

Enfin, Ziessel et coll.^{50, 61} ont décrit des systèmes où l'unité Pt[P(*n*Bu)₃]₂ vient s'intercaler entre deux triples liaisons, comme dans le cas du ligand **T** (Figure 1-29). Le transfert d'énergie singulet entre le chromophore pyrène et le centre métallique, lorsque **T** est complexé à un ruthénium, ne se fait plus comme dans le cas du composé analogue **S** avec un

simple pont éthynylène. En effet, l'unité $\text{Pt}[\text{P}(n\text{Bu})_3]_2$ joue ici le rôle d'un isolant qui va imposer une barrière énergétique le long de l'axe et diminuer la communication électronique. Une fluorescence centrée sur le pyrène peut alors être observée.

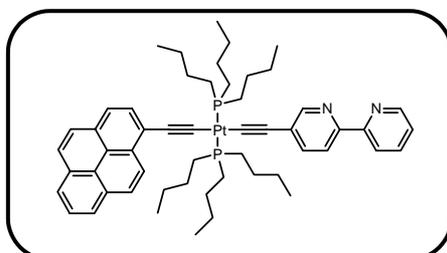


Figure 1-29 : Structure du ligand T61⁶¹

Ce type de comportement existe également pour des complexes de métaux de transition autres que le ruthénium, comme le platine par exemple.

III-6 Cas des complexes de platine comportant le chromophore pyrène

La majorité des travaux portant sur les complexes de métaux de transition présentant des états excités de type MLCT à longue durée de vie de luminescence s'est concentrée sur les complexes de métaux d^6 tels que le ruthénium(II) mais aussi l'osmium(II) ou encore le rhénium(I). Or, récemment Schanze et coll.⁶² ou encore Eisenberg et coll.⁶³ ont montré que les complexes d'un métal d^8 tel que le platine(II) de type diimine-Pt(II)-bis-acétylène pouvaient présenter des états excités $^3\text{MLCT}$ luminescents et de longue durée de vie. Ainsi, par exemple, le complexe U^{63} (Figure 1-30) présente une durée de vie de 5,6 μs dans l'acétonitrile dégazé à température ambiante. L'émission de ces complexes peut aussi être due à plusieurs états en

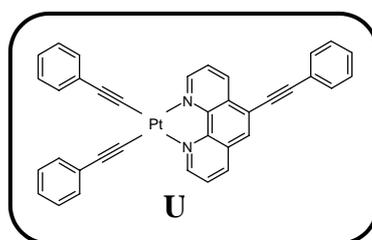


Figure 1-30 : Complexe de platine décrit par Eisenberg et coll.⁶³

en équilibre⁶². Le cas de complexes comportant le chromophore pyrène est également atypique. En effet, McMillin et coll.⁶⁴ ont décrit une série de complexes de type Pt(4'-Aryle-terpyridine)Cl⁺ (Figure 1-31) pour laquelle le comportement photophysique du complexe

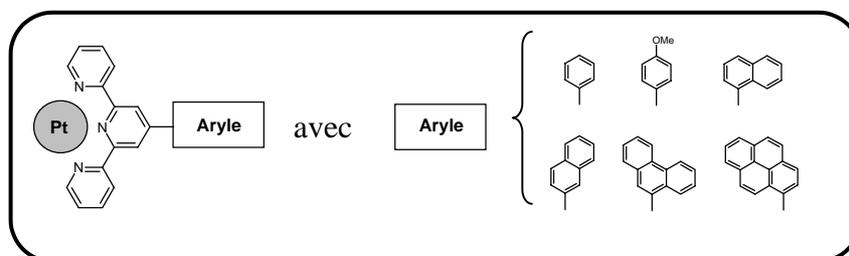


Figure 1-31 : Structure des complexes de platine décrits par McMillin et coll.⁶⁴

dépend de la nature du chromophore. Ainsi dans le cas où le groupe aryle est le phényle, on observe une durée de vie relativement courte (85 ns dans le dichlorométhane dégazé à température ambiante) provenant d'un état émissif à caractère ³MLCT important. Dans le cas des autres groupes aryle, à l'exception du pyrène, l'émission proviendrait davantage d'un équilibre entre un état triplet ILCT de transfert de charge intraligand et l'état ³MLCT. Ceci a pour conséquence, comme dans le cas du ruthénium, d'allonger la durée de vie de luminescence (16,6 μ s et 21 μ s dans le cas du 1-naphtyle et du 9-phénanthryle respectivement, dans le dichlorométhane dégazé à température ambiante). Le cas du 1-pyrényle est quant à lui plus complexe avec une durée de vie de 64 μ s dans le dichlorométhane dégazé à température ambiante. En effet, outre les contributions des états ³ILCT et ³MLCT, on observe, à plus courtes longueurs d'onde, une émission de fluorescence due à l'état ¹ILCT peu sensible à l'oxygène et de durée de vie moins longue. En fait, il semblerait que l'émission de ce complexe implique non seulement les états excités ¹ILCT et ³ILCT mais combine également l'influence du triplet centré sur le pyrène proche en énergie et le triplet ³MLCT.

IV Vers des systèmes à conjugaison étendue de type OPV et OPE

Le domaine d'application des systèmes supramoléculaires photoactifs, comportant un centre métallique, est donc très vaste. L'incorporation d'un centre de coordination dans une structure conjuguée permet notamment d'accroître la durée de vie de l'état émissif MLCT. De plus les enchaînements conjugués, en étant rigides, permettent un transfert directionnel d'énergie ou de charge photoinduit sur de longues distances. Les systèmes étudiés par Ziessel et Harriman^{43,54}, comportant un pont 1,4-diacétylène-phényle, sont à ce titre très attractifs. Michl et coll.⁶⁵ ont d'ailleurs en 1999 consacré une revue aux espaceurs rigides conjugués. Compte tenu de l'intérêt évident que représentent les polymères π -conjugués⁶⁶ tels que, par exemple, les dérivés du poly(phénylène vinylène) (PPV) ou du poly(phénylène éthynylène) (PPE), nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'utilisation de ces systèmes π en association avec les complexes métalliques.

IV-1 Les polymères π -conjugués

Le rôle des polymères en industrie électronique a longtemps été associé aux propriétés isolantes. Les travaux de McDiarmid, Heeger, Shirakawa et coll.^{66a, 67} ont initié la recherche sur l'opportunité d'utiliser les polymères comme conducteurs. La plupart des phénomènes électroniques et photoniques connus pour les semi-conducteurs inorganiques conventionnels ont été effectivement observés dans les polymères conducteurs. La découverte de l'électroluminescence du PPV, et son utilisation dans la conception de diodes électroluminescentes en 1990 par Friend⁶⁸, ont stimulé la recherche dans le domaine des systèmes optoélectroniques plastiques (cellules photovoltaïques, électrochimiques, photodétecteurs...). De plus, ces polymères organiques présentent l'avantage de combiner les propriétés optiques et électroniques des semiconducteurs aux propriétés mécaniques des polymères et à leur facilité de mise en forme (par des techniques telles que le spin-coating, le dip-coating...). Des propriétés plus spécifiques, telles que la reconnaissance moléculaire⁶⁹, l'optique non linéaire⁷⁰ ou encore l'incorporation de complexes de métaux de transition, peuvent être observées par la modification chimique du squelette PPV ou PPE (introduction, par exemple, de sites moléculaires bien choisis, notamment des sites chélateurs).

Ainsi, en 1997, Wang et Wasielewski^{69a} ont décrit un copolymère phénylènevinylène/2,2'-bipyridine (Figure 1-32) qui met à profit la grande capacité de coordination de la bipyridine face à un grand nombre de cations métalliques. Leur système, en solution ou film mince, est en effet très sensible à la présence d'ions tels que le zinc(II) ou le palladium(II).

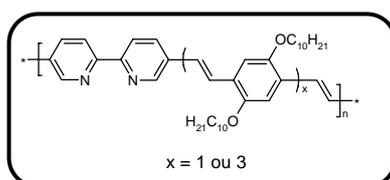


Figure 1-32 : Polymères conjugués incorporant la 2,2'-bipyridine^{69a}

Dans ce domaine des sondes chimiques, les polymères conjugués sont très intéressants dans la mesure où ils permettent une amplification du signal^{69b}. En effet, les différents sites récepteurs sont interconnectés par le squelette π -conjugué du polymère. De ce fait et grâce à un transfert d'énergie efficace, l'excitation va pouvoir migrer jusqu'au site complexé qui, dans la plupart des cas, se comporte comme un piège et peut éteindre la fluorescence totale du polymère. Au contraire, dans le cas de sondes moléculaires classiques, un ion éteint seulement une sonde.

Le motif 2,2'-bipyridine a aussi été incorporé à des structures de type polymère π -conjugué afin d'introduire dans le squelette même du polymère le motif $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Yu et coll.⁷¹ ont montré, par l'étude d'un copolymère phénylènevinylène/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, que de nouvelles propriétés photophysiques, photochimiques et électrochimiques pouvaient émerger, l'unité ruthénium permettant des processus de séparation de charge plus efficaces au sein du polymère. Ceci peut être mis à profit pour exalter les propriétés de photoconduction du matériau.

IV-2 Intérêts des oligomères par rapport aux polymères correspondants

Si les polymères π -conjugués présentent de nombreux avantages, il n'en est pas moins vrai que leurs propriétés physiques, et plus particulièrement optiques, dépendent directement de leur mode de préparation et qu'ils restent relativement difficiles à caractériser du fait de leur polydispersité et de leur manque de solubilité. C'est pour ces raisons que les oligomères

monodisperses π -conjugués sont largement étudiés depuis le début des années 90⁷². En effet, ces derniers représentent de très bons modèles des polymères correspondants et donc permettent non seulement de mieux comprendre la relation entre structures (notamment longueur de conjugaison) et propriétés optoélectroniques mais aussi, par extrapolation, de prévoir les propriétés des polymères. De plus, les oligomères conjugués présentent un intérêt par eux-mêmes en tant que nouvelle classe de matériaux organiques étudiés comme semi-conducteurs pour la fabrication d'édifices électroniques, comme colorants laser, comme chromophores pour l'optique non linéaire⁷³ ou comme composés électroluminescents⁷⁴. Enfin, ils peuvent aussi jouer le rôle de connecteur efficace entre deux chromophores terminaux. Quelques exemples de ce type d'utilisation vont maintenant être décrits.

Nierengarten et coll.⁷⁵ ont, par exemple, associé une unité oligo(phénylène vinylène) à une phénanthroline (Figure 1-33) dans le but de construire un interrupteur sensible aux protons. Ce système est d'autant plus intéressant qu'il permet un contrôle directionnel du transfert d'énergie. En effet, en l'absence de proton, le transfert se fait de la phénanthroline vers l'OPV qui fluoresce, tandis qu'en présence de protons, le transfert a lieu dans l'autre sens, ce qui a pour effet d'éteindre la fluorescence de l'OPV.

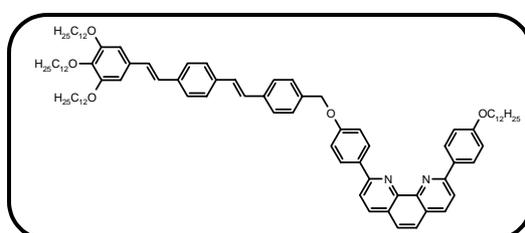


Figure 1-33 : Interrupteur moléculaire basé sur une structure de type OPV⁷⁵

Le même auteur a également décrit l'assemblage covalent d'unités OPV sur un motif calix[4]arène⁷⁶. Ce système, qui peut être considéré comme un bon modèle des agrégats formés en phase solide par les OPV, peut aussi, du fait des propriétés de chélation du motif calix[4]arène, s'avérer une sonde potentielle. De plus ce système est fortement luminescent et présente la propriété de former des cristaux liquides.

Le Bozec et coll.⁷⁷ ont également, très récemment, décrit une famille de ligands 2,2'-bipyridine π -conjugués présentant une émission de fluorescence très sensible au pH et à la complexation d'ions métalliques (Figure 1-34).

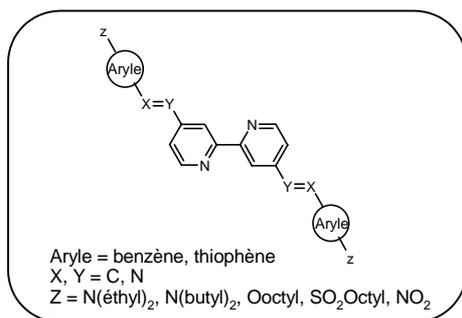


Figure 1-34 : Systèmes 2,2'-bipyridine fluorescents⁷⁷

De même de l'association d'oligomères π -conjugués et de chromophores aromatiques (naphtalène, anthracène...) découlent des propriétés intéressantes. Maillou et coll.⁷⁸ ont, par exemple, décrit des systèmes électroluminescents de type OPE avec des chromophores naphtalène terminaux. Des systèmes analogues, mais avec le chromophore pyrène, sont également décrits dans des brevets pour la même application⁷⁹. De Cola et coll.⁸⁰ ont, quant à eux, conçu un système dans lequel un noyau naphtalène est relié à un noyau anthracène par l'intermédiaire d'un pont pentaphénylène. Un transfert d'énergie efficace se produit alors du naphtalène vers l'anthracène, le pont jouant le rôle d'un relais énergétique, bien que l'on puisse aussi le considérer comme partie intégrante d'un chromophore géant naphtalène-(phényle)₅. De même, Wrighton et coll.⁸¹ ont décrit un système où un pont de type OPE reliait entre eux deux unités anthracène, celles-ci jouant le rôle de piège par rapport aux unités oligo(phénylène éthylnylène)s. Dans le but de concevoir des cellules photovoltaïques, Nierengarten, Armaroli et coll.⁸² ont associé l'unité fullerène à des OPV ou OPE.

Poursuivant leur étude sur les complexes de métaux de transition, Ziessel, Harriman et coll.⁸³ ont décrit une famille de systèmes binucléaires Ru(II)/Os(I) ou Ru(II)/Ru(II) comportant un ligand pontant conjugué dont les unités terminales bis(2,2':6',2''-terpyridine) sont séparées par une à cinq unités 1,4-diéthynylène-2,5-dialkoxybenzène (Figure 1-35). Même avec 5 unités phénylène éthylnylène, correspondant à une distance de 50 Å entre les extrémités métalliques, un transfert d'énergie a été observé entre les deux unités métalliques, dans le cas du complexe hétérobinucléaire, montrant bien l'efficacité du pont en tant que relais énergétique.

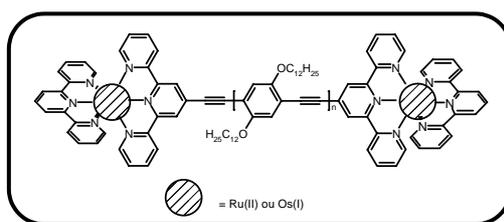


Figure 1-35 : Complexes binucléaires conjugués⁸³

Schanze et coll.⁸⁴ ont eux directement incorporé des unités 2,2'-bipyridine dans le squelette d'oligomères de type OPE (Figure 1-36) afin d'étudier l'influence des groupes biphenyle sur la conjugaison ainsi que la longueur de conjugaison effective dans de tels oligomères, notamment dans le cas de complexes de rhénium(I) ou de ruthénium(II).

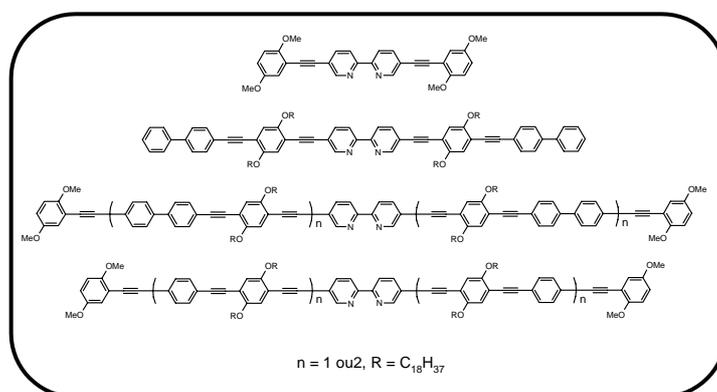


Figure 1-36 : Oligomères conjugués incorporant l'unité 2,2'-bipyridine⁸⁴

V Conclusion et objectifs

Les exemples présentés tout au long de ce chapitre démontrent l'importance des systèmes supramoléculaires conjugués rigides.

Compte tenu de leur intérêt et de travaux antérieurs réalisés au laboratoire basés sur l'association très attrayante du chromophore pyrène et de l'unité 2,2'-bipyridine, nous nous sommes orientés vers la conception de nouveaux oligomères monodisperses conjugués alliant ces deux motifs aux extrémités d'un pont de type OPV ou OPE (Schéma 1-8). En effet, jusqu'à présent seuls les ponts flexibles⁵⁷ ou une simple liaison C-C^{58, 85} avaient fait l'objet d'étude au sein du laboratoire.

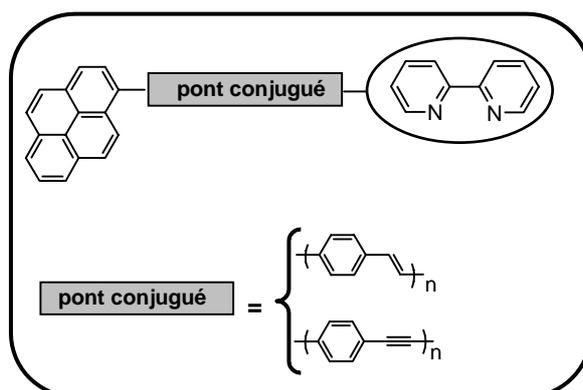


Schéma 1-8 : Formule générale des systèmes envisagés dans ce travail

L'objectif de ce travail est double. Il s'agit tout d'abord de caractériser les propriétés photophysiques des ligands en l'absence ou en présence de métaux. Nous avons également souhaité examiner les propriétés à l'état triplet des complexes de ruthénium de ces systèmes en vue d'applications potentielles comme nouveaux luminophores à durée de vie étendue dans des édifices supramoléculaires ou des matériaux luminescents.

De plus, les complexes de ruthénium(II) des ligands envisagés représentent de bons candidats pour l'étude photophysique des états triplets des motifs conjugués OPV ou OPE. En effet, un intérêt croissant est porté à la participation de ces états électroniques au sein des matériaux π -conjugués vis-à-vis de leurs propriétés d'électroluminescence⁸⁶.

VI Références

- ¹ B. Valeur, E. Amouyal, H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, R. Lapouyade, supplément à l'Actualité Chimique-La Photochimie, **1994**, 7, 182-207.
- ² a) C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, 27, 1021-1027 ; b) D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, 27, 1009-1020 ; c) J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 89-112.
- ³ a) L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, 197-202 ; b) C. Bargosi, M. C. Fiorini, M. Montali, L. Prodi, N. Zaccheroni, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 208, 17-32.
- ⁴ R.A Bissell, A P. de Silva, H. Q. N. Gunarratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, K. R. A. S. Sandanayake, *Chem. Soc. Rev.*, **1992**, 187.
- ⁵ B. Valeur, *Topics in Fluorescence Spectroscopy, volume 4 : Probe Design and Chemical Sensing*, Plenum Press, New York, **1994**, 28-37.
- ⁶ H. Ihmels, A. Meiswinkel, C. J. Mohrschladt, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 2865-2867.
- ⁷ a) B. Valeur, F. Badaoui, E. Bardez, J. Bourson, P. Boutin, A. Chatelain, I. Devol, B. Larrey, J. P. Lefèvre, A. Soulet dans *Chemosensors of Ion and Molecule Recognition*, J.-P. Desvergne, A. W. Czarnik, NATO ASI Series, **1996**, Vol. 492, 195-220 ; b) G. Gryniewicz, M. Poenie, R. Y. Tsien, *J. Biol. Chem.*, **1985**, 260, 3440-3450 ; c) J.-F. Létard, R. Lapouyade, W. Rettig, *Pure and Appl. Chem.*, **1993**, 65, 1705-1712 ; d) J. Bourson, M.-N. Borrel, B. Valeur, *Anal. Chim. Acta*, **1992**, 257, 189-193 ; e) J. Bourson, J. Pouget, B. Valeur, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 4552-4557.
- ⁸ J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London, **1970**, chap. 2, page 35.
- ⁹ R. Krauss, H.-G. Weinig, M. Seydack, J. Bendig, U. Koert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39(10), 1835-1837.
- ¹⁰ A. Bencini, A. Bianchi, C. Lodeiro, A. Masotti, A. J. Parola, F. Pina, J. Seixas de Melo, B. Valtancoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **2000**, 1639-1640.
- ¹¹ *L'Electronique Moléculaire*, Rapport de l'Observatoire Français des Techniques Avancées, série Arago n°7, Masson, Paris, **1988**.
- ¹² A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Letters*, **1974**, 29(2), 277-283.

- ¹³ a) B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron*, **1993**, 49(37), 8267-8310 ; b) G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1915-1925.
- ¹⁴ J.-M. Lehn, *La Chimie Supramoléculaire, Concepts et Perspectives*, De Boeck Université, Bruxelles, **1997**, 128-129.
- ¹⁵ A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *Nature*, **1993**, 364, 42-44.
- ¹⁶ a) S. Iwata, K. Tanaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 1491-1492 ; b) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 7891-7892 ; c) A. P. de Silva, I. D. Dixon, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, P. R. S. Maxwell, T. E. Rice, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1393-1394.
- ¹⁷ A. P. de Silva, N. D. McClenaghan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 3965-3966.
- ¹⁸ G. Dilek, E. U. Akkaya, *Tetrahedron Letters.*, **2000**, 41, 3721-3724.
- ¹⁹ J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 993-1019.
- ²⁰ J.-M. Lehn, *La Chimie Supramoléculaire, Concepts et Perspectives*, De Boeck Université, Bruxelles, **1997**, 92-95.
- ²¹ J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London, **1970**, chap. 11.
- ²² C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier, London, **1968**, 83-86.
- ²³ Th. H. Förster, *Discussion Faraday Soc.*, **1959**, 27, 7-17.
- ²⁴ D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 836-850.
- ²⁵ J. A. Simon, S. L. Curry, R. H. Schmehl, T. R. Schatz, P. Piotrowiak, X. Jin, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 11012-11022.
- ²⁶ a) K. Asai, H. Kanda, T. Kunimasu, T. Liu, J. P. Sullivan, *J. Aircraft*, **1997**, 34, 34-42 ; b) H.-F. Ji, Y. Shen, J.-P. Hubner, B. F. Carroll, R. H. Schmehl, J. A. Simon, K. S. Schanze, *Applied Spectroscopy*, **2000**, 54(6), 856-863.
- ²⁷ a) C. H. Chen, J. Shi, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 171, 161-174 ; b) H. Rudmann, S. Shimada, M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 4918-4921.
- ²⁸ H. Le Bozec, T. Renouard, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 229-239.
- ²⁹ M. Sommovigo, G. Denti, S. Serroni, S. Campagna, C. Mingazzini, C. Mariotti, A. Juris, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3318-3323.

- ³⁰ a) A. Beyeler, P. Belser, L. De Cola, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36(24), 2779-2781 ; P. Belser, S. Bernhard, C. Blum, A. Beyeler, L. de Cola, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190-192, 155-169.
- ³¹ J.-M. Lehn, *La Chimie Supramoléculaire, Concepts et Perspectives*, De Boeck Université, Bruxelles, **1997**, p. 132.
- ³² F. Barigelletti, L. Flamigni, G. Calogero, L. Hammarstöm, J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, *Chem. Commun.*, **1998**, 2333-2334.
- ³³ A. E. Friedman, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, N. J. Turro, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4960-4962.
- ³⁴ V. Balzani, A. Juris, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 211, 97-115.
- ³⁵ a) P. R. Ashton, V. Balzani, O. Kocian, L. Prodi, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem.*, **1998**, 120, 11190-11191 ; b) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, E. C. Constable, A. Credi, O. Kocian, S. J. Langford, J. A. Preece, L. Prodi, E. R. Schofield, N. Spencer, J. F. Stoddart, S. Wenger, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 2413-2419.
- ³⁶ G. A. Crosby, W. G. Perkins, D. M. Klassen, *J. Chem. Phys.*, **1965**, 43, 1498-1503.
- ³⁷ H. D. Gafney, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 8238-8239.
- ³⁸ A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85-277.
- ³⁹ V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 759-833.
- ⁴⁰ F. Barigelletti, L. De Cola, V. Balzani, P. Belser, A. Von Zelewsky, F. Vögtle, F. Ebmeyer, S. Grammenudi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 4662-4668.
- ⁴¹ a) A. I. Baba, J. R. Shaw, J. A. Simon, R. P. Thummel, R. H. Schmehl, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 171, 43-59 ; b) D. S. Tyson, C. R. Luman, X. Zhou, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4063-4071.
- ⁴² G. F. Strouse, J. R. Schoonover, R. Duesing, S. Boyde, W. E. Jones, Jr., T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 473-487.
- ⁴³ A. Harriman, R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 171, 331-339.
- ⁴⁴ J.A. Treadway, G.F. Strouse, R. R. Ruminski, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4508-4509.

- ⁴⁵ V. Grosshenny, A. Harriman, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 17472-17484.
- ⁴⁶ S. Boyde, G. F. Strouse, W. E. Jones, Jr., T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7395-7396.
- ⁴⁷ a) P. Klán, P. J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 2198-2199 ; b) C. Weinheimer, Y. Choi, T. Caldwell, P. Gresham, J. Olmsted, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **1994**, 78, 119-126 ; c) S. Boyde, G. F. Strouse, W. E. Jones, Jr., T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 7448-7454.
- ⁴⁸ W. E. Ford, M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 2917-2920.
- ⁴⁹ a) B. Sclicke, P. Belser, L. De Cola, E. Sabbioni, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 4207-4214 ; b) F. Barigelletti, L. Flamigni, M. Guardigli, A. Juris, M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 136-142 ; c) M. T. Indelli, F. Scandola, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, A. Sour, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 303-312.
- ⁵⁰ R. Ziessel, A. Harriman, *Lettres des Départements Scientifiques du CNRS, Sciences Chimiques*, **1996**, 55, 11-19.
- ⁵¹ a) L. De Cola, V. Balzani, L. Flamigni, P. Belser, S. Bernhard, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1995**, 114, 534-541 ; b) V. Balzani, F. Barigelletti, P. Belser, S. Bernhard, L. De Cola, L. Flamigni, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 16786-16788.
- ⁵² J. K. Kochi, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 3452-3458.
- ⁵³ R. Ziessel, M. Hissler, A. El-ghayoury, A. Harriman, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, 1251-1298.
- ⁵⁴ a) A. El-ghayoury, A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39(1), 185-189 ; b) A. El-ghayoury, A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 1512-1523.
- ⁵⁵ G. J. Wilson, A. Launikonis, W. H. F. Sasse, A. W.-H. Mau, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 5150-5156.
- ⁵⁶ a) G. J. Wilson, W. H. F. Sasse, A. W.-H. Mau, *Chem. Phys. Letters*, **1996**, 250, 583-588 ; b) G. J. Wilson, A. Launikonis, W. H. F. Sasse, A. W.-H. Mau, *J. Phys. Chem.*, **1997**, 101, 4860-4866.

- ⁵⁷ a) J.-E. Sohna Sohna, *Thèse, Partie III, Université Bordeaux I*, **1997** ; b) J.-E. Sohna Sohna, V. Carrier, F. Fages, E. Aymoual, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6061-6063 ; c) S. Leroy, T. Soujanya, J.-E. Sohna Sohna, F. Fages, *International Journal of Photoenergy*, **2001**, 3, 57-61.
- ⁵⁸ A. Del Guerso, S. Leroy, F. Fages, R. H. Schmehl, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 359-366.
- ⁵⁹ a) D. S. Tyson, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 10955-10960 ; b) D. S. Tyson, J. Bialecki, F. N. Castellano, *Chem. Commun.*, **2000**, 2355-2356 ; c) D. S. Tyson, K. B. Henbest, J. Bialecki, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 8154-8161.
- ⁶⁰ A. Harriman, M. Hissler, E. Khatyr, R. Ziessel, *J. Chem. Soc Chem. Commun.*, **1999**, 735-736.
- ⁶¹ a) A. Harriman, M. Hissler, R. Ziessel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, 4203-4211 ; b) M. Hissler, A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 3366-3381.
- ⁶² C. E. Whittle, J. A. Weinstein, M. W. George, K. S. Schanze, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4053-4062.
- ⁶³ M. Hissler, W. B. Connick, D. K. Geiger, J. E. McGarrah, D. Lipa, R. J. Lachicotte, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 447-457.
- ⁶⁴ a) J. F. Michalec, S. A. Bejune, D. McMillin, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2708-2709 ; b) J. F. Michalec, S. A. Bejune, D. G. Cuttel, G. C. Summerton, J. A. Gertenbach, J. S. Field, R. J. Haines, D. McMillin, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2193-2200.
- ⁶⁵ P. F. H. Schwab, M. D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1863-1933.
- ⁶⁶ A) A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2591-2611 ; b) U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1605-1644 ; c) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 402-428.
- ⁶⁷ a) H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2574-2580 ; b) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2581-2590.
- ⁶⁸ J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539-541.
- ⁶⁹ a) B. Wang, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 12-21 ; b) M. Swager, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 201-207.
- ⁷⁰ T. Le Bouder, O. Maury, H. Le Bozec, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Commun.*, **2001**, 2430-2431.

- ⁷¹ a) Z. Peng, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3777-3778 ; b) Q. Wang, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11806-11811.
- ⁷² a) P. F. Van Hutten, V. V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 257-265 ; b) R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 1350-1377 ; c) J. Roncali, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 147-156.
- ⁷³ a) T. Le Bouder, P. Massiot, H. Le Bozec, *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39, 6869-6872 ; b) L. Veneton, L. Moreaux, J. Mertz, M. Blanchard-Desce, *Chem. Commun.*, **1999**, 2055-2056 ; c) L. Veneton, S. Charrier, L. Moreaux, J. Mertz, M. Blanchard-Desce, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40 (11), 2098-2101 ; d) L. Veneton, L. Moreaux, J. Mertz, M. Blanchard-Desce, *Org. Letters*, **2002**, 4 (5), 719-722.
- ⁷⁴ L. Maillou, J. Le Moigne, B. Geoffroy, A. Lorin, A. Rosilio, V. Dumarcher, L. Rocha, C. Denis, C. Fiorini, J.-M. Nunzi, *Synthetic Metals*, **2001**, 124, 87-89.
- ⁷⁵ N. Armaroli, J.-F. Eckert, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.*, **2000**, 2105-2106.
- ⁷⁶ A) T. Gu, G. Accorsi, N. Armaroli, D. Guillon, J.-F. Nierengarten, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 2309-2312 ; b) T. Gu, P. Ceroni, G. Marconi, N. Armaroli, J.-F. Nierengarten, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 6432-6439.
- ⁷⁷ O. Maury, J.-P. Guégan, T. Renouard, A. Hilton, P. Dupau, N. Sandon, L. Toupet, H. Le Bozec, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 1553-1566.
- ⁷⁸ T. Maillou, J. Le Moigne, B. Geoffroy, A. Lorin, A. Rosilio, V. Dumarcher, L. Rocha, C. Denis, C. Fiorini, J.-M. Nunzi, *Synthetic Metals*, **2001**, 124, 87-89.
- ⁷⁹ O. Toshihiro, N. Takanobu, D. Shuji, Brevet EP 0901174A2, **1999**.
- ⁸⁰ B. Schlicke, L. De Cola, P. Belser, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 208, 267-275.
- ⁸¹ T M. Swager, C. J. Gil, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 4886-4893.
- ⁸² a) J.-F. Nierengarten, J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziannou, *Chem. Commun.*, **1999**, 617-618 ; b) J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, F. Barigelletti, N. Armaroli, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziannou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7467-7479 ; c) G. Accorsi, N. Armaroli, J.-F. Eckert, J.-F. Nierengarten, *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, 65-68 ; d) T. Gu, J.-F. Nierengarten, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 3175-3178.

- ⁸³ A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, A. C. Benniston, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 4287-4289.
- ⁸⁴ A) K. D. Ley, C. E. Whittle, M. D. Bartberger, Kirk S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 3423-3424 ; b) K. D. Ley, Y. Li, J. D. H. Powell, K. S. Schanze, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1999**, 1749-1750 ; c) K. A. Walters, K. D. Ley, C. S. P. Cavalaheiro, S. E. Miller, D. R. Wasielewski, A. P. Bussandri, H. van Willigen, K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8329-8342 ; K. A. Walters, D. M. Dattelbaum, K. D. Ley, J. R. Schoonover, T. J. Meyer, K. S. Schanze, *Chem. Commun.*, **2001**, 1834-1835.
- ⁸⁵ T. Soujanya, A. Philippon, S. Leroy, M. Vallier, F. Fages, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 9408-9414.
- ⁸⁶ X. Gong, M. R. Robinson, J. C. Ostrowski, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 581-585.

Chapitre 2 Présentation des systèmes envisagés

Afin de parvenir aux objectifs précédemment fixés, nous avons envisagé la synthèse de deux ligands comportant un pont de type OPV et quatre autres comportant un pont de type OPE. Afin de mieux comprendre le comportement photophysique de ces systèmes, nous avons également synthétisé une série de composés de référence.

Les stratégies de synthèse utilisées sont différentes selon la nature du pont.

Nous présenterons tout d'abord la synthèse des ligands OPV puis celle des ligands OPE.

I Présentation des systèmes envisagés

Parmi les quatre composés comportant un pont de type OPE, trois d'entre eux présentent la formule générale :

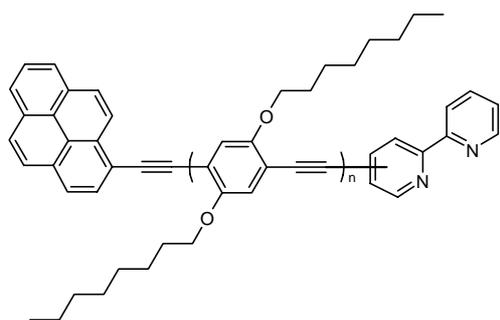


Figure 2-1 : Structure des ligands OPE

<i>n</i>	<i>Point d'attache de la 2,2'-bipyridine</i>	
	4	5
1	BP13	BP12
2	BP23	/

Tableau 2-1 : Noms des systèmes en fonction de leur structure

Le quatrième ligand **BP14** envisagé correspond à l'analogue de **BP13** disubstitué symétriquement par rapport au pyrène (Figure 2-2).

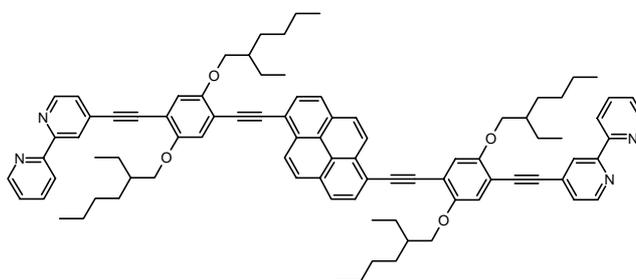


Figure 2-2 : Structure du ligand **BP14**

Nous avons également synthétisé deux systèmes comportant des ponts de type OPV de structure générale suivante (Figure 2-3) :

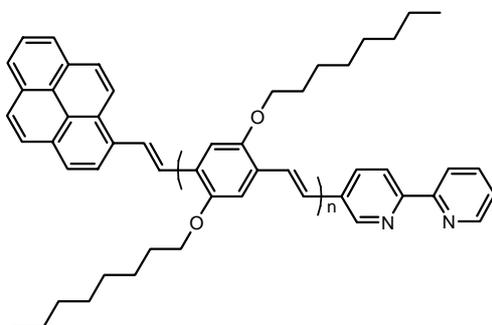


Figure 2-3 : Structure des ligands **BP11** ($n = 1$) et **BP31** ($n=3$)

Dans le cas de ces ligands, seul le point d'attache en position 5 de la 2,2'-bipyridine a été envisagé pour des raisons de simplicité de synthèse.

De plus, le complexe de zinc(II) de **BP11** a pu être synthétisé et isolé. Il sera nommé **BP11-ZnCl₂** par la suite (Figure 2-4).

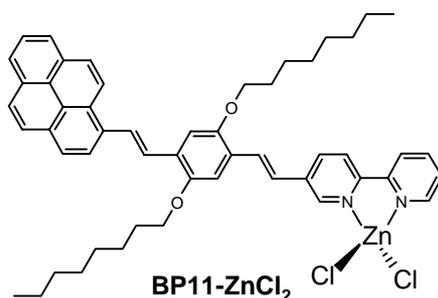


Figure 2-4 : Structure de **BP11-ZnCl₂**

Nous avons également synthétisé plusieurs composés de référence nécessaires aux études photophysiques et de complexation. Il s'agit du système symétrique **P12** (Figure 2-5)

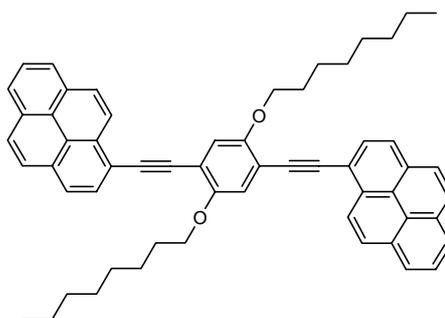


Figure 2-5 : Structure de **P12**

mais aussi des systèmes analogues aux ligands **BP11** et **BP13**, le noyau benzène remplaçant le chromophore pyrène. Ces composés seront nommés **B11** et **B13** par la suite (Figure 2-6).

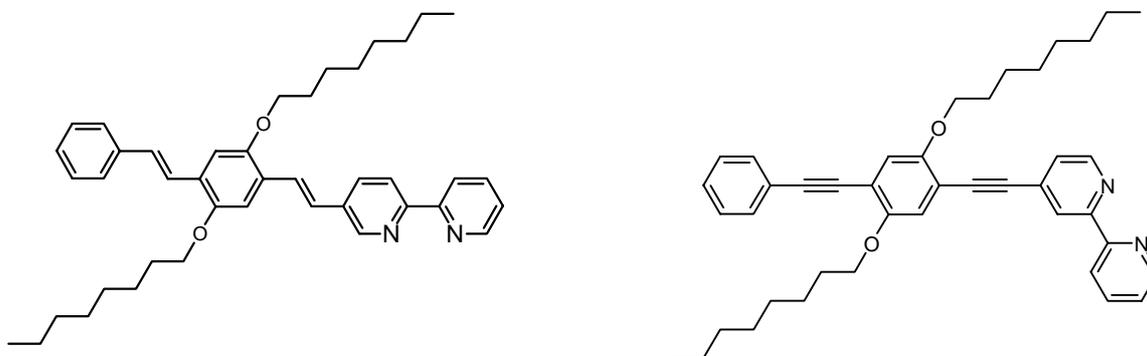


Figure 2-6 : Structures de **B11** et **B13**

Et enfin, les deux composés modèles suivants (Figure 2-7) :

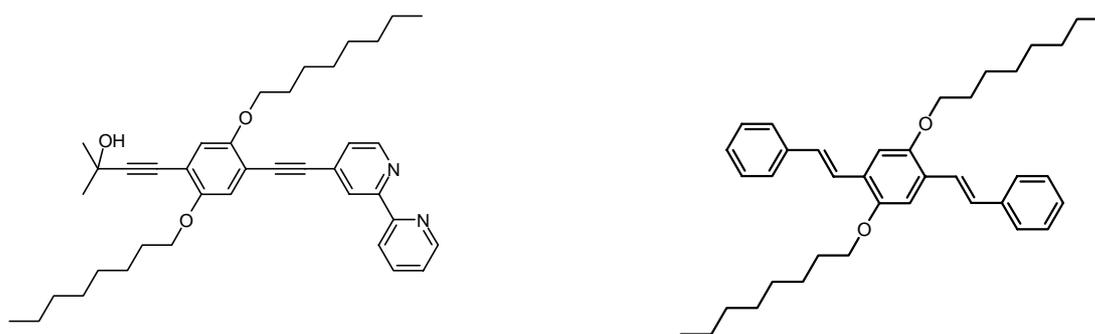


Figure 2-7 : Structure des composés de référence **B13-OH** et **Ph11**

Dans tous les cas, les chaînes alcoxyle servent à accroître la solubilité des systèmes. Des chaînes ramifiées ont été utilisées dans le cas de **BP14** car elles permettent d'accroître d'avantage la solubilité des systèmes que les chaînes linéaires correspondantes¹.

La synthèse des systèmes comportant un pont de type OPV sera tout d'abord décrite, puis nous exposerons celle des systèmes comportant un pont de type OPE.

II Stratégies de synthèse pour les composés de type OPV

La stratégie de synthèse envisagée pour les ligands **BP11** et **BP31** ainsi que les deux modèles **B11** et **Ph11** repose principalement sur la réaction de Wittig. Le schéma rétrosynthétique suivant montre que deux voies sont possibles (Figure 2-8) :

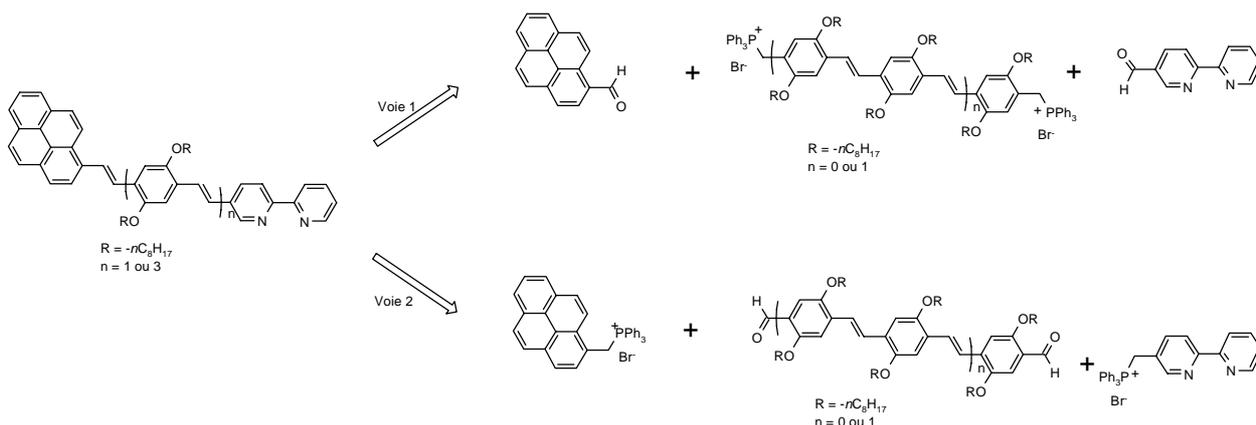


Figure 2-8 : Voies de synthèse possibles pour les systèmes de type OPV

Compte tenu de la facilité d'obtention du sel de bromure de [1,4-bis-bromométhyl-2,5-dioctyloxy-benzène]phosphonium **3A** et du fait que le pyrène-1-carbaldéhyde est commercial, la voie 1 sera retenue pour le système **BP11**. La même stratégie de synthèse sera utilisée pour les composés modèles **B11** et **Ph11**, le 2,2'-bipyridinyl-5-carbaldéhyde **24** et/ou le pyrène-1-carbaldéhyde étant remplacé par le benzaldéhyde commercial.

En ce qui concerne **BP31**, la voie 2 sera préférée, une voie de synthèse commode des *p*-tris(2,5-dialkoxy-phénylènevinylène)-1,4-dicarbaldéhyde (**11A**) ayant été décrite par Wang et Wasielewski².

Nous exposerons tout d'abord la synthèse des composés **BP11**, **B11** et **Ph11** et de leurs précurseurs, à savoir le sel de phosphonium **3A** obtenu à partir de la *p*-hydroquinone, et le 2,2'-bipyridinyl-5-carbaldéhyde **24**. Nous aborderons ensuite la synthèse de **BP11-ZnCl₂** et enfin celle de **BP31** et notamment du cœur *p*-tris(2,5-dioctyloxy-phénylènevinylène)-1,4-dicarbaldéhyde **11A**.

II-1 Synthèse du sel de bromure de [1,4-Bis-bromométhyl-2,5-dioctyloxy-benzène]phosphonium (3A)

Cet intermédiaire est obtenu en trois étapes d'après le schéma suivant (Figure 2-9) :

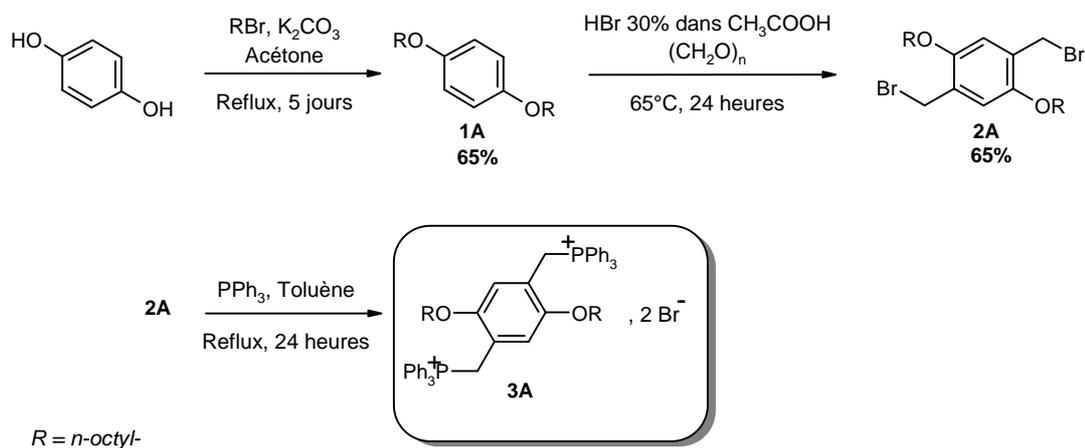


Figure 2-9 : Voie de synthèse de 3A

La première étape correspond à la O-alkylation de la *p*-hydroquinone en présence de *n*-bromooctane d'après la méthode décrite par Wrighton et coll.³. L'action de HBr à 30% dans l'acide acétique en présence de paraformaldéhyde puis de la triphénylphosphine permet d'obtenir **3A** avec un rendement global de 44%, la dernière étape étant quantitative.

II-2 Synthèse du 2,2'-bipyridinyl-5-carbaldéhyde (24)

24 est obtenu en 5 étapes selon des procédures décrites dans la littérature⁴ (Figure 2-10). La première consiste en la formation de l'iodure de 1-(2-pyridylacétyl)pyridinium **20** d'après la méthode décrite par King⁵. La formation du noyau 2,2'-bipyridine est alors réalisée d'après la réaction de Kröhnke⁶. La 5-méthyl-2,2'-bipyridine **21** ainsi obtenue est alors bromée en présence de N-bromosuccinimide sous irradiation pour donner **22**. Une réaction de Sommelet est alors conduite sur cet intermédiaire utilisé sans purification préalable. Cette réaction⁷ consiste en la formation du sel d'urotropinium **23** non isolé puis sa transformation en aldéhyde en milieu acide.

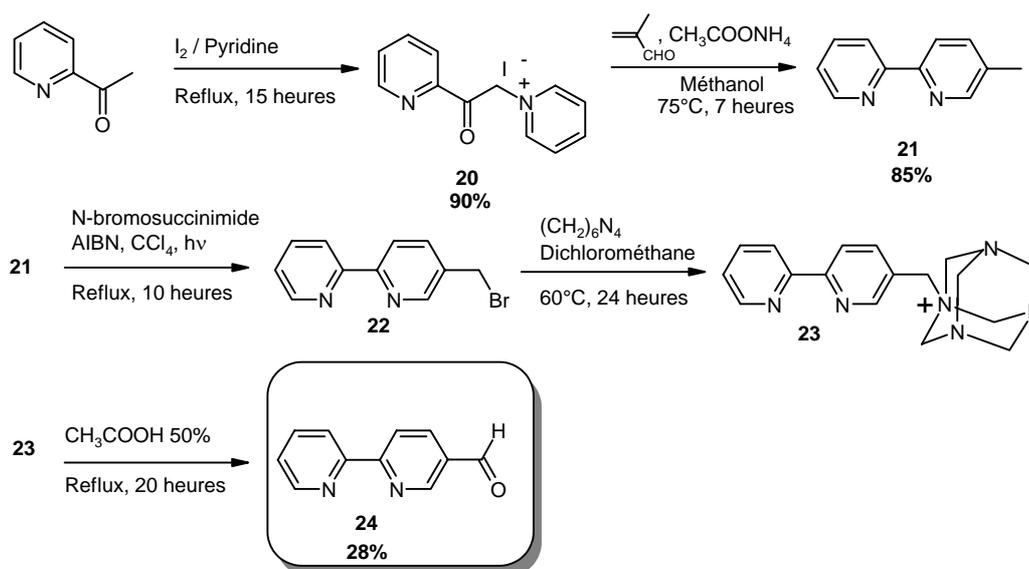


Figure 2-10 : Voie de synthèse de 24

II-3 Réactions de Wittig

Le diylure de phosphonium que l'on forme à partir de **3A**, du fait du noyau phényle, sera semi-stabilisé. Le produit de la réaction sera donc un mélange d'isomères *cis* et *trans*. Même si des conditions expérimentales, telles que la modification de Schlossen en présence d'un organolithien ou celle de Wittig-Horner faisant intervenir un oxyde de phosphine, permettent d'augmenter le rapport *trans/cis*, nous nous en sommes tenus à une réaction de Wittig classique. En effet, celle-ci est bien connue au sein du laboratoire ainsi que l'isomérisation des doubles liaisons en présence d'iode.

II-3-i Synthèse des composés modèles Ph11 et B11

La synthèse du composé modèle **Ph11** est ainsi réalisée suivant le schéma suivant (Figure 2-11) :

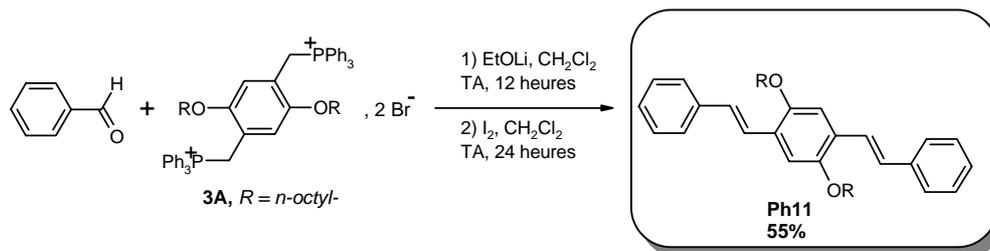


Figure 2-11 : Synthèse de Ph11

De même, en faisant réagir **3A**, le benzaldéhyde et **24**, on obtient, après isomérisation et séparation des trois produits formés, à savoir **Ph11**, **B11** et le composé symétrique 1,4-dioctyloxy-2,5-di(2,2'-bipyridinyl)-benzène, le composé **B11** avec un rendement de 11% (Figure 2-12) :

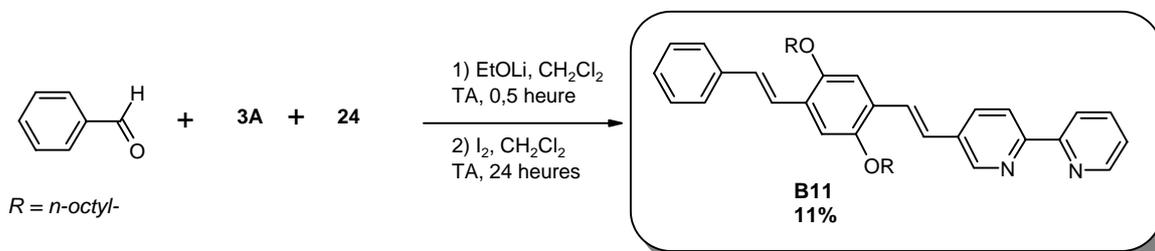


Figure 2-12 : Synthèse de **B11**

Cette séparation est aisée par chromatographie sur colonne compte tenu des différences marquées de temps de rétention des trois produits.

II -3-ii Synthèse et caractérisation de **BP11**

a) Synthèse

La synthèse de **BP11** repose sur le même principe que **B11**, à savoir la formation puis la séparation de 3 produits. Toutefois la base utilisée ici est l'hydrure de sodium dans le THF. De plus, le 2,2'-bipyridinyl-5-carbaldéhyde étant plus réactif que le pyrène carbaldéhyde, on fait d'abord réagir ce dernier avec **3A** afin de favoriser la formation de **BP11** par rapport aux produits symétriques possibles (Figure 2-13). **BP11** est ensuite isolé par chromatographie sur colonne puis isomérisé en présence d'iode, ce qui permet d'obtenir **BP11** sous sa forme *trans* avec un rendement de 20%.

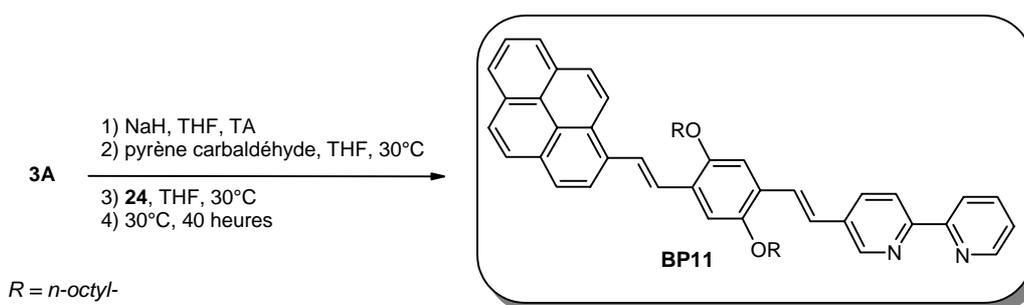


Figure 2-13 : Synthèse de **BP11**

Une recristallisation lente de **BP11** à température ambiante dans un mélange dichlorométhane-méthanol nous a permis d'obtenir des monocristaux d'une qualité suffisante pour une étude par diffraction des rayons X.

b) Structure cristallographique de BP11

Le composé **BP11** cristallise dans le système triclinique, dans le groupe d'espace $\overline{P1}$, avec les dimensions de mailles et les angles suivants :

$$a = 9,1118\text{\AA} ; b = 14,910\text{\AA} ; c = 16,662\text{\AA}$$

$$\alpha = 77,516^\circ ; \beta = 82,081^\circ ; \gamma = 78,112^\circ$$

L'affinement de la structure conduit à un facteur de reliabilité de 6,5%. Les données cristallographiques globales sont présentées en annexe. Une vue d'une molécule est donnée en Figure 2-14. Elle confirme notamment la géométrie *trans* des doubles liaisons.

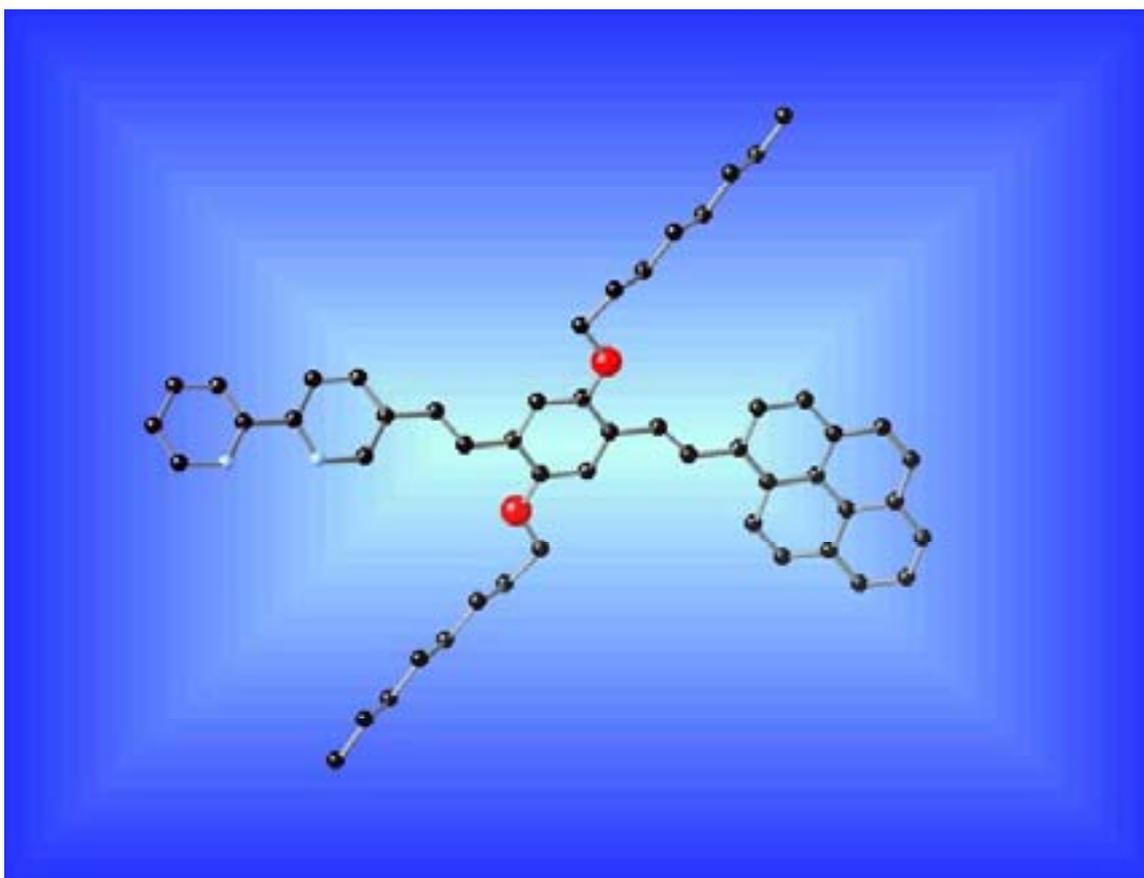


Figure 2-14 : Structure cristallographique de **BP11**

II-4 Synthèse et caractérisation de BP11-ZnCl₂

La synthèse de ce complexe a été réalisée d'après la méthode décrite par Le Bozec et coll.⁸ et correspond au schéma réactionnel suivant (Figure 2-15) :

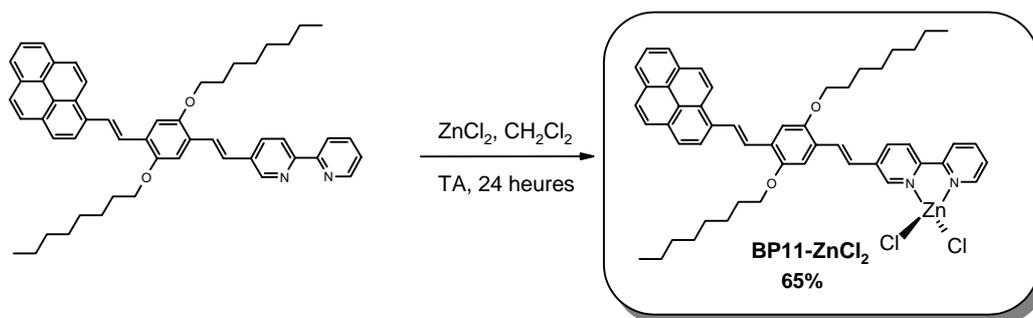


Figure 2-15 : Synthèse de BP11-ZnCl₂

Les analyses élémentaires effectuées sur ce composé sont en accord avec une stoechiométrie métal : ligand 1 : 1 (Tableau 2-2).

BP11-ZnCl₂		
	Calculée	Trouvée
C %	71,23	69,69
H %	6,39	6,31
N %	3,19	3,23
Cl %	8,10	8,09
Zn %	7,42	6,84

Tableau 2-2 : Résultats des analyses élémentaires réalisées sur BP11-ZnCl₂

II-5 Synthèse de BP31

II-5-i Synthèse du dialdéhyde 11A

La première étape est la formation du 2,5-di-octyloxy-benzène-1,4-dicarbaldéhyde **10A** à partir de **2A** par la séquence de réactions acétylation-réduction-oxydation suivant un mode opératoire décrit par Wang et Wasielewski² (Figure 2-16). Bien que cette procédure nécessite deux étapes de plus qu'une conversion directe du 1,4-diiodo-2,5-dioctyloxybenzène en dialdéhyde **10A** en présence d'organolithien puis de DMF, elle permet d'obtenir **10A** avec un

rendement global de 43%. Le rendement bien plus faible que celui obtenu par Wang et Wasielewski lors de l'acétylation (55% au lieu de 100%) peut s'expliquer par l'emploi d'acétate de sodium à la place d'acétate de potassium.

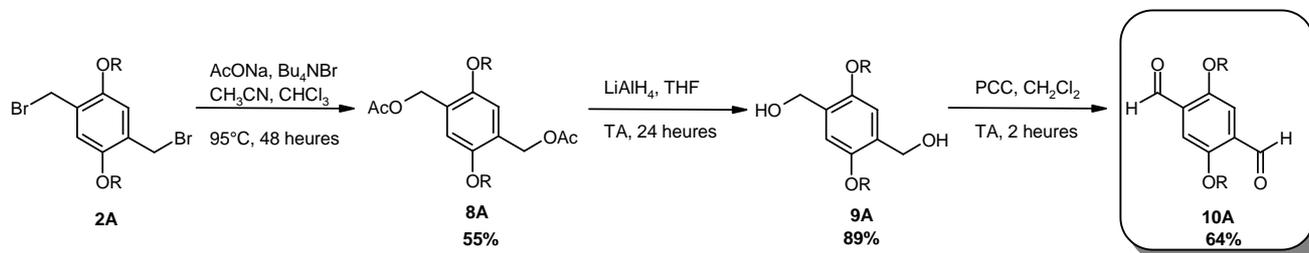


Figure 2-16 : Voie de synthèse de 10A

Une double réaction de Wittig entre 10A et 3A permet alors d'obtenir le dialdéhyde 11A avec un rendement de 81% (Figure 2-17).

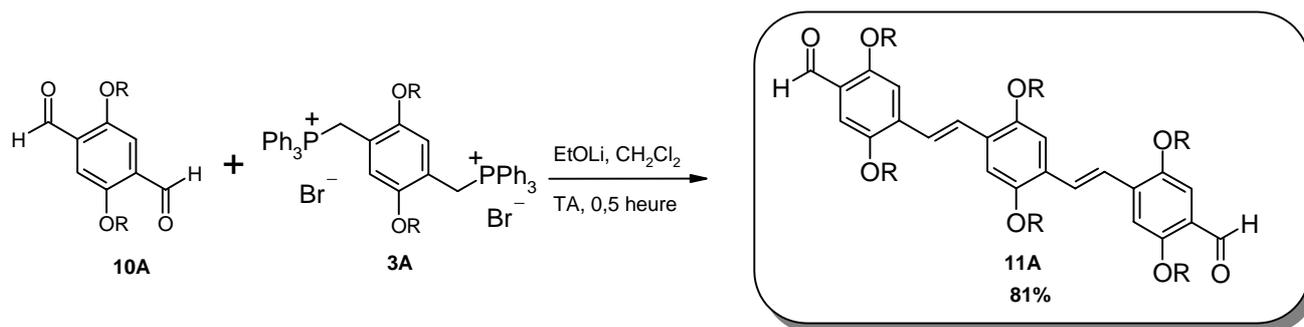


Figure 2-17 : Voie de synthèse de 11A

II -5-ii Synthèse des sels de phosphonium

Dans le cas du pyrène, le sel de phosphonium 52A est obtenu en trois étapes⁹ à partir du pyrène carbaldéhyde commercial (Figure 2-18) avec un rendement global de 63%.

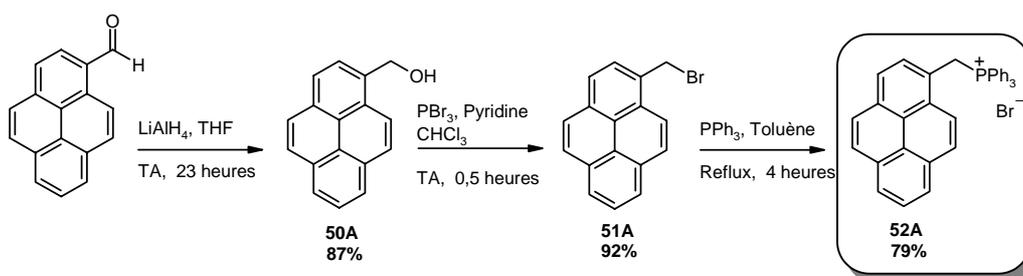


Figure 2-18 : Voie de synthèse 52A

Le sel de phosphonium de la 2,2'-bipyridine **25** est obtenu à partir de la 5-bromométhyl-2,2'-bipyridine **22** par action de PPh₃ dans le toluène au reflux (Figure 2-19).

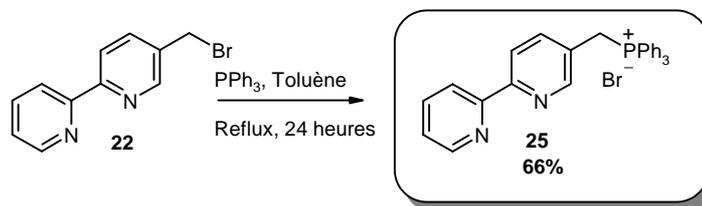


Figure 2-19 : Voie de synthèse de **25**

II -5-iii Obtention de BP31

Deux réactions de Wittig conduites successivement et une isomérisation à l'iode permettent d'obtenir l'isomère tout *trans* de **BP31** avec un rendement global pour ces trois dernières étapes de 25% (Figure 2-20).

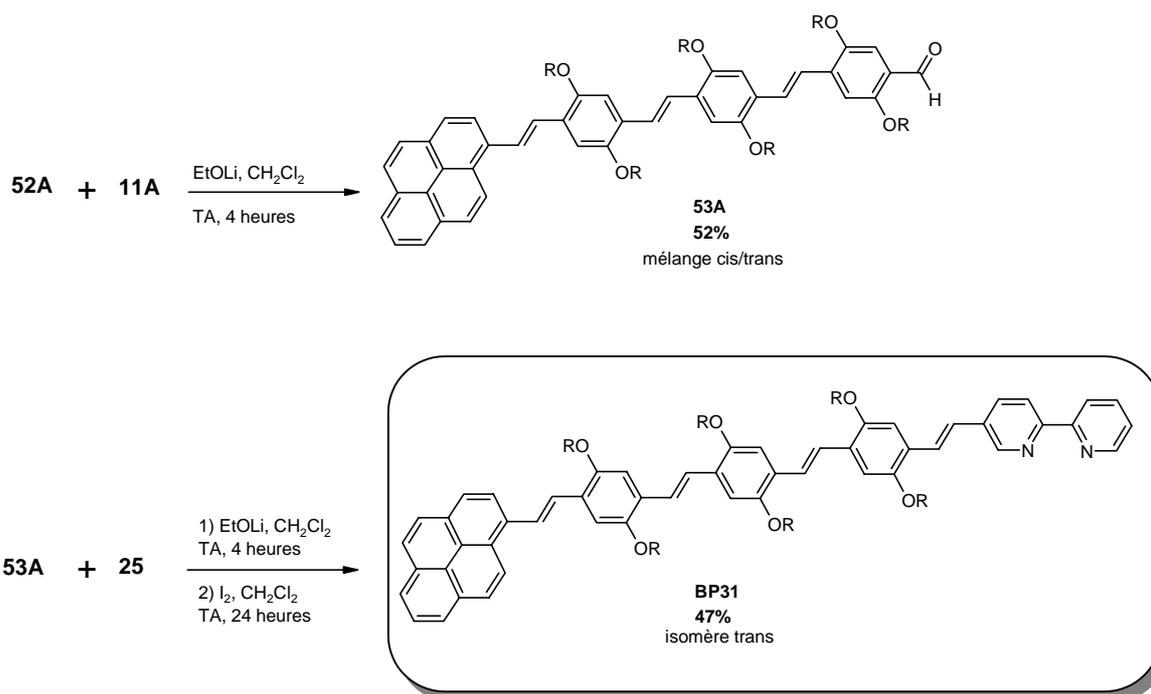


Figure 2-20 : Réactions de Wittig finales pour l'obtention de **BP31**

La géométrie *trans* des doubles liaisons a été confirmée par RMN du proton.

III Stratégies de synthèse pour les composés de type OPE

La stratégie de synthèse envisagée pour les différents ligands ainsi que le modèle **B13** repose sur le schéma rétrosynthétique suivant (Figure 2-21) :

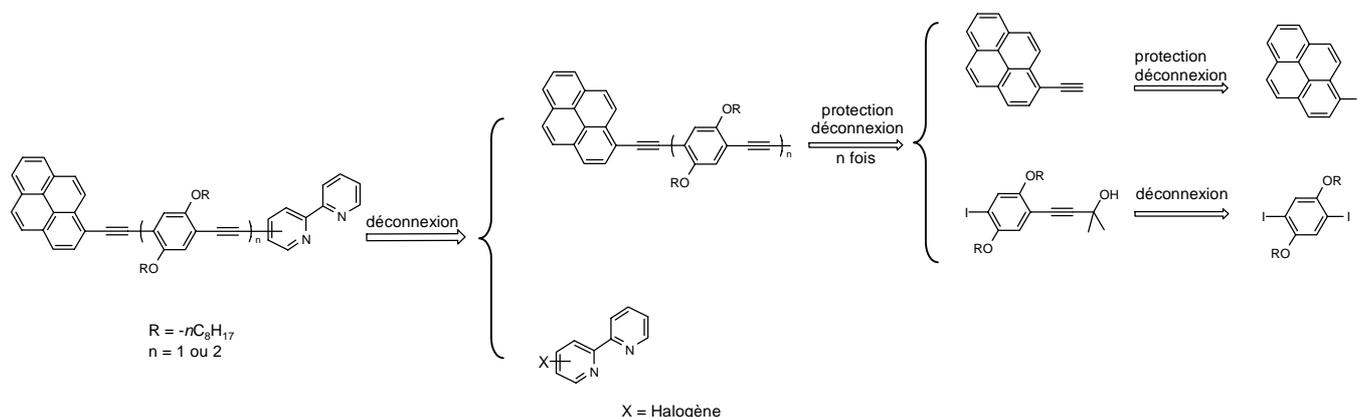


Figure 2-21 : Schéma rétrosynthétique de **BP12**, **BP13** et **BP23**

En effet, en remplaçant le noyau pyrène par un groupe phényle, le schéma rétrosynthétique de **B13** est le même. De même, la voie de synthèse envisagée pour **BP14** est similaire, le pyrène étant alors di-iodé.

Ainsi, d'une façon générale la synthèse des ligands **BP12**, **BP13**, **BP14**, **BP23** et du composé modèle **B13** repose sur quatre phases clefs :

- L'obtention des dérivés mono ou di-iodés du pyrène et du 1,4-bis-alkoxybenzène.
- Le couplage des dérivés iodés avec un acétylénique d'après la réaction de Sonogashira^{10, 11} catalysée au palladium(II) et au cuivre(I) ou dans certains cas catalysée au palladium(0) ; réaction largement utilisée pour la synthèse d'enchaînements phénylène éthynylène.
- La déprotection de la triple liaison permettant d'obtenir un alcyne vrai pouvant de nouveau être couplé d'après la méthode de Sonogashira.
- Le couplage final avec une 2,2'-bipyridine halogénée en position 4 ou 5.

Cette stratégie présente l'avantage d'être générale à cette famille de systèmes et applicable à des oligomères de taille supérieure ($n > 2$).

Nous exposerons tout d'abord la synthèse du cœur 4-(4-iodo-2,5-dialkyloxy-phényl)-2-méthyl-but-3-yn-2-ol (**5A** ou **5B**) à partir 1,4-bis-alkoxybenzène (**1A** ou **1B**), puis celle des

noyaux bipyridine halogénées et enfin la synthèse des composés cibles ainsi que celle du modèle **P12** à partir du pyrène. Nous aborderons ensuite le cas du modèle **B13-OH**.

III -1 Synthèse du 4-(4-iodo-2,5-dialkyloxy-phényl)-2-méthyl-but-3-yn-2-ol (5A ou 5B)

La synthèse de ces intermédiaires a été réalisée suivant le schéma suivant :

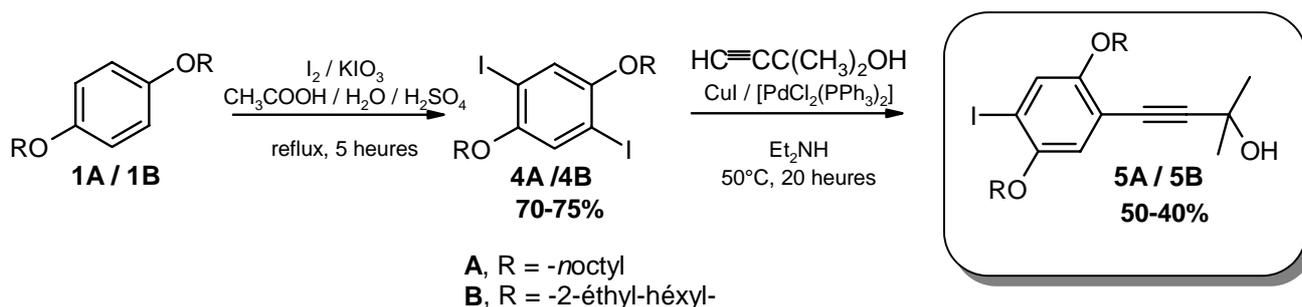


Figure 2-22 : Voie de synthèse de **5A** et **5B**

L'obtention du composé **1A** a déjà été décrite dans la partie précédente. La synthèse du composé **1B** est identique, quoique de plus courte durée (2 jours au lieu de 5) et caractérisée par un rendement plus faible après purification (42% contre 65%). La iodation des dérivés **1A** et **1B** est réalisée, avec de bons rendements (70 et 75% respectivement), suivant un mode opératoire décrit par Wrighton et coll.³ en présence d'iode et de mono-iodate de potassium en milieu acide. Enfin, un couplage de Sonogashira entre **4A** ou **4B** et le 2-méthyl-but-3-yn-2-ol permet d'obtenir les intermédiaires **5A** et **5B**. Cette dernière étape doit être conduite en absence totale d'oxygène afin de prévenir la désactivation du catalyseur mais surtout afin de minimiser le couplage oxydatif des acétylènes catalysé par le cuivre¹². Le 2-méthyl-but-3-yn-2-ol a été préféré ici au triméthylsilylacétylène (TMSA)¹³ en raison de son plus faible coût, de sa facilité d'utilisation (composé moins volatil) et de sa déprotection aisée en milieu basique.

III-2 Synthèse de la 4-bromo-2,2'-bipyridine

La synthèse de la 4-bromo-2,2'-bipyridine **29** (Figure 2-23) est réalisée en 4 étapes à partir de la 2,2'-bipyridine commerciale. La première étape consiste en la N-oxydation de la 2,2'-bipyridine par l'acide *m*-chloroperbenzoïque suivant le mode opératoire décrit par de Wenkert et Woodward¹⁴. **26** est ensuite nitré en milieu acide pour donner **27**. L'action du bromure d'acétyle dans l'acide acétique, puis de PBr₃ permet d'obtenir la 4-bromo-2,2'-bipyridine¹⁵ avec un rendement global de 16%.

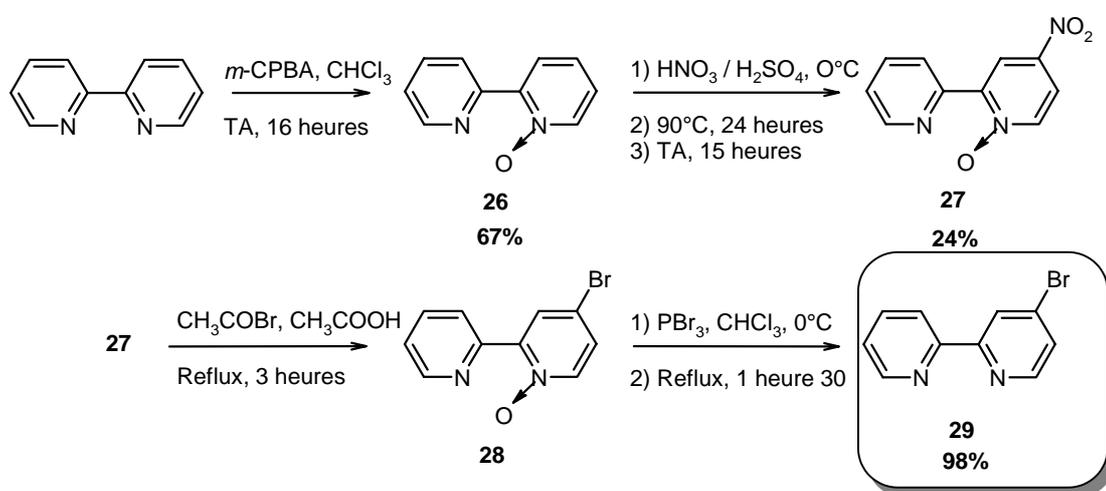


Figure 2-23 : Voie de synthèse de **29**

III-3 Synthèse de la 5-iodo-2,2'-bipyridine

La synthèse de la 5-iodo-2,2'-bipyridine **35** est réalisée en 5 étapes à partir de la 2-bromopyridine commerciale (Figure 2-24). Le composé **34** est obtenu selon le mode opératoire décrit par Breslow et coll.¹⁶ avec un rendement global de 27%. L'utilisation du chlorure de tributylétain a toutefois été préférée à celle du chlorure de triméthylétain pour des raisons de toxicité. Le couplage de l'intermédiaire **32** avec la 2-chloro-5-nitropyridine est catalysé par Pd[P(Ph₃)₄] pour donner la 5-nitro-2,2'-bipyridine **33** qui est, à son tour, réduite en 5-amino-2,2'-bipyridine **34** en présence de borohydrure de sodium et de palladium sur charbon actif (10%). Le rendement de l'étape de couplage est moindre (38% contre 76%) que celui décrit par Breslow et coll., ceci est probablement dû au remplacement des chaînes méthyle par des chaînes butyle. La quatrième et dernière étape consiste en une réaction de

diazotation suivie d'une iodation en milieu acide qui permet d'obtenir l'intermédiaire **35** avec un rendement de 59%.

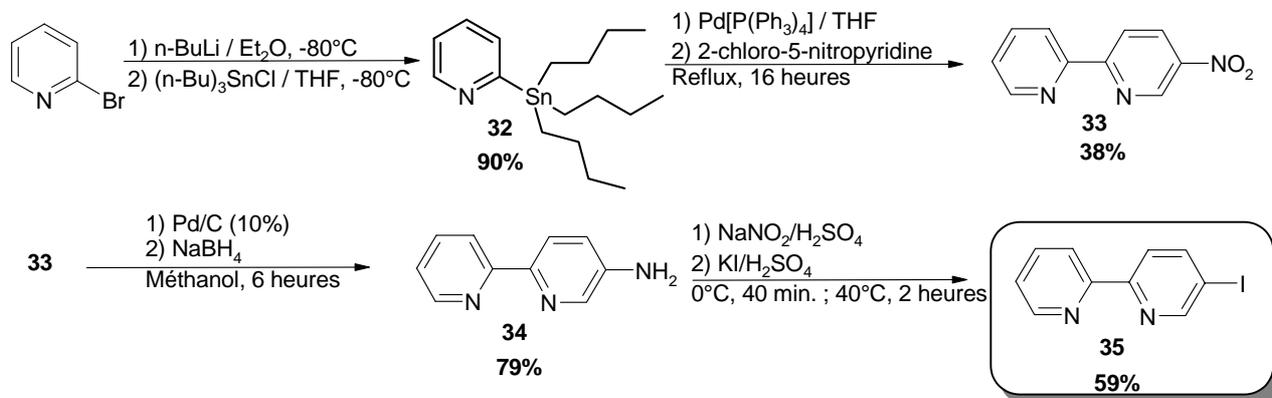


Figure 2-24 : Voie de synthèse de **35**

III -4 Synthèses de BP12, P12, BP13, B13 et BP23

Tous ces composés à l'exception de **B13** comportent le motif 1-éthynyl-pyrène **42A**. Celui-ci est obtenu en trois étapes à partir du pyrène (Figure 2-25). La première étape est la mono-iodation du pyrène en position 1. La méthode utilisée s'inspire de la synthèse des dérivés diiodés (en position 1,6 et 1,8) du pyrène décrite par Chaikovskii et Novikov¹⁷ ainsi que de celle utilisée pour le noyau phényle³. Les deux étapes suivantes consistent en la réaction de couplage avec le 2-méthyl-but-3-yn-2-ol dans les mêmes conditions que précédemment pour obtenir **41A** puis en la déprotection de celui-ci en milieu basique.

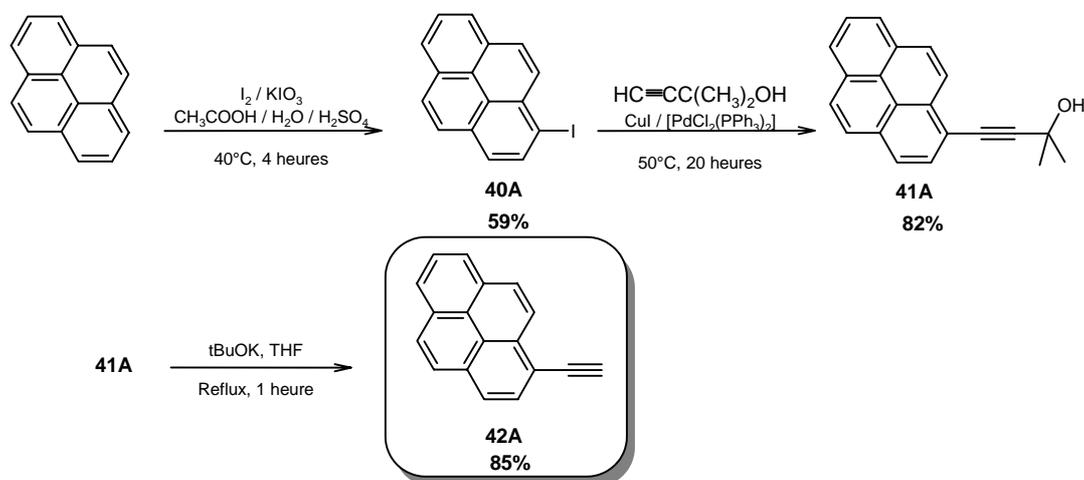


Figure 2-25 : Voie de synthèse du 1-éthynyl-pyrène **42A**

Le composé modèle **P12** est alors obtenu en une étape, par le couplage de Sonogashira de deux équivalents de **42A** avec le 1,4-diiodo-2,5-dioctyloxy-benzène **4A** avec un rendement de 28% après recristallisation.

Pour les ligands **BP12**, **BP13** et **BP23** et le composé modèle **B13**, les deux étapes suivantes correspondent au couplage du 1-éthynyl-pyrène dans le cas de **BP12**, **BP13** et **BP23** et du phényl-acétylène, commercial, dans le cas de **B13**, avec le composé **5A** (Figure 2-26). Les mêmes conditions de couplage que **P12** et de déprotection que pour **41A** et **5A/B** sont utilisées, à l'exception de la déprotection de **43A** réalisée dans le toluène au reflux, en présence de soude.

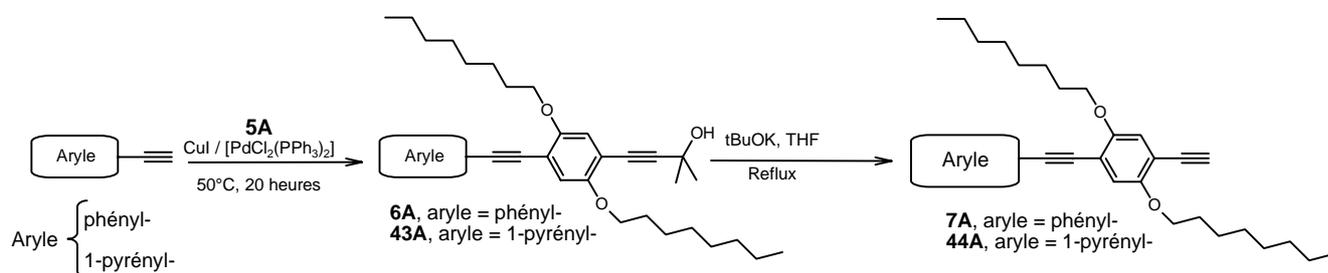


Figure 2-26 : Voie de synthèse des intermédiaires **7A** et **44A**

Ces deux étapes sont répétées une deuxième fois dans le cas de **BP23** afin de synthétiser l'intermédiaire **46A** (Figure 2-27).

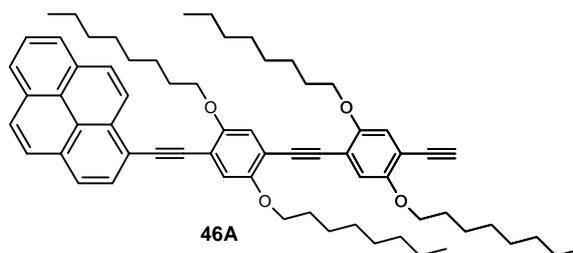


Figure 2-27 : Structure du composé **46A**

La dernière étape correspond au couplage des intermédiaires **7A**, **44A** et **46A** avec la 2,2'-bipyridine halogénée adéquate, 4-bromo-2,2'-bipyridine **29** ou 5-iodo-2,2'-bipyridine **35**. A l'exception de **46A**, les conditions du couplage sont toujours identiques à celles citées précédemment. On obtient ainsi **BP12** et **BP13** avec un rendement de 70%. **B13** n'est obtenu qu'avec un rendement de 28% au cours de cette dernière étape. Ce faible rendement est probablement dû à la présence d'oxygène dans le milieu.

Dans le cas de **BP23**, le couplage de **46A** et **29** est catalysé par $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, en l'absence de cuivre et dans un mélange toluène-diisopropylamine (2,5/1 en volume). Le choix de ces conditions expérimentales est dicté par le fait que le groupe acétylénique réactif est encombré et donc relativement difficile d'accès. Or, le solvant utilisé ici permet une température de réaction plus élevée et le catalyseur est plus activé. Le ligand **BP23** est obtenu, après purification, avec un rendement de 35%. Le rendement plus faible par rapport à **BP12** et **BP13** est probablement dû aux plus grandes difficultés de purification de ce dernier système.

III-5 Synthèse de BP14

La synthèse de ce composé est similaire à celles des précédents. La difficulté réside dans l'obtention du 1,6-diéthynyl-pyrène **42B**. La di-iodation du pyrène en milieu acide conduit toujours à un mélange d'isomères 1,6 et 1,8 que l'on ne peut séparer, dans les proportions 70/30, l'isomère 1,8 étant favorisé à plus hautes températures¹⁷. Une solution à ce problème consiste à poursuivre la synthèse et à former les diols **41B** et **41C**. Ces deux composés, du fait de leur symétrie différente et de la polarité du groupe hydroxyle, se comportent différemment et sont séparables. En effet, seul l'isomère 1,6 précipite et est ainsi isolable avec un rendement global, par rapport au pyrène, de 21% (Figure 2-28).

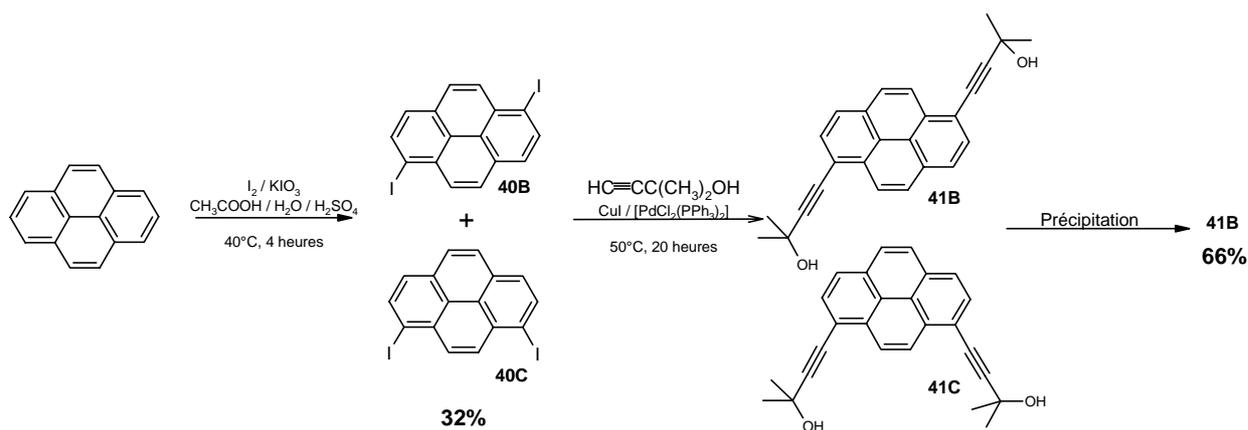


Figure 2-28 : Voie de synthèse des intermédiaires **41B**

Les trois étapes suivantes correspondent à la déprotection de **41B**, son couplage avec deux équivalents du composé **5B** puis à la déprotection de deux groupes acétylénique terminaux du composé **42B** avec un rendement global de 19%. **44B** est obtenu dans les mêmes conditions que **42A** (Figure 2-26). Enfin, le couplage de cet intermédiaire avec deux équivalents de 4-bromo-2,2'-bipyridine **29** permet d'obtenir **BP14** (Figure 2-29).

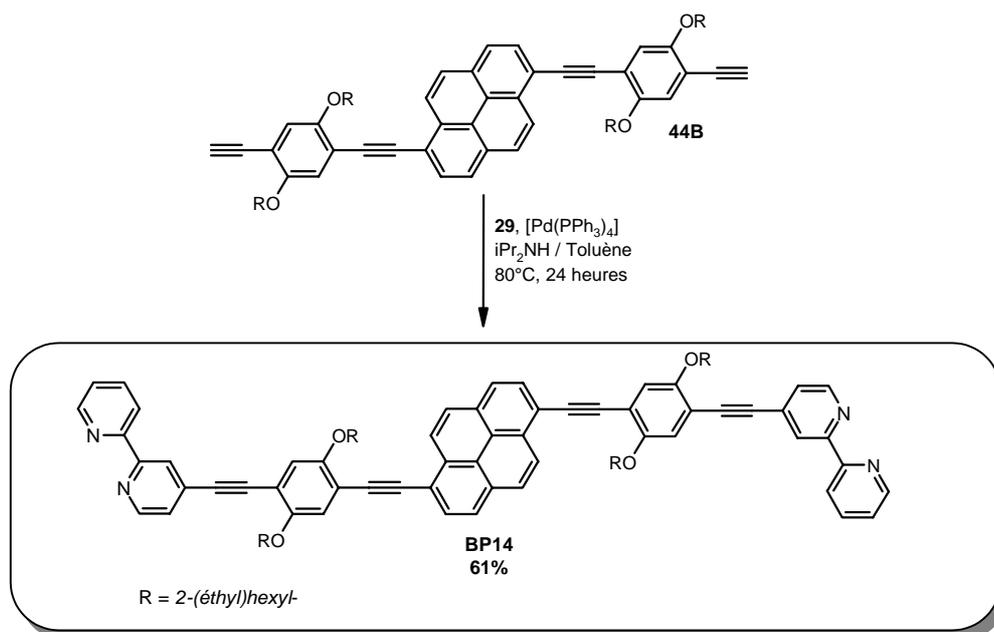


Figure 2-29 : Couplage final pour obtenir **BP14**

III -6 Synthèse de B13-OH

On obtient ce composé en trois étapes à partir de **29** (Figure 2-30).

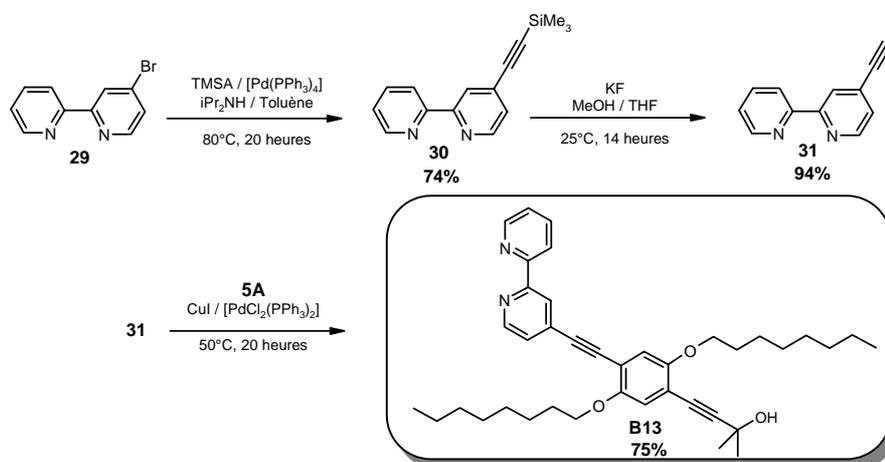


Figure 2-30 : Voie de synthèse de **B13**

L'obtention du composé **31** à partir de l'alcool 2-méthyl-4-bipyrid-4-yl-but-3-yn-2-ol est impossible, la 2,2'-bipyridine se décomposant au cours de l'étape de déprotection (Figure 2-31).

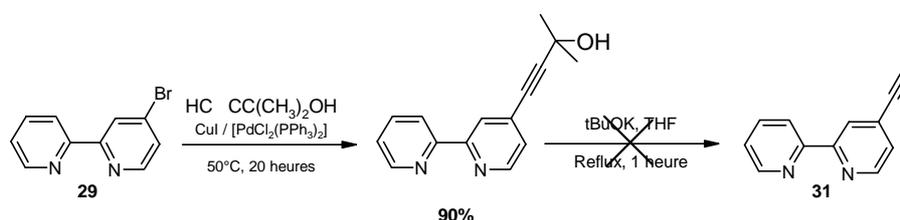


Figure 2-31 : Essai de synthèse de **31**

Il nous a donc fallu envisager une voie de synthèse faisant intervenir des conditions de déprotection plus douces. L'utilisation du TMSA est à ce titre justifiée, la déprotection se faisant en présence de bases plus faibles comme K₂CO₃ ou KF. La synthèse de **31** a d'ailleurs été décrite avec succès dans ces conditions par Grosshenny et Ziessel¹⁸. Dans notre cas, le fluorure de potassium donne de meilleurs rendements que K₂CO₃. Enfin un couplage de Sonogashira avec **5A** permet d'obtenir **B13-OH** avec un rendement de 75%.

IV Références

- ¹ U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1605-1644.
- ² B. Wang, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 12-21.
- ³ T. M. Swager, C. J. Gil, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 4886-4893.
- ⁴ J. Polin, E. Schmohel, V. Balzani, *Synthesis*, **1998**, 321-324.
- ⁵ L. C. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 894-895.
- ⁶ F. Kröhnke, *Synthesis*, **1976**, 1-24.
- ⁷ J. Polin, E. Schmohel, V. Balzani, *Synthesis*, **1998**, 321-324.
- ⁸ A. Hilton, T. Renouard, O. Maury, H. Le Bozec, I. Ledoux, J. Zyss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1999**, 2521-2522.
- ⁹ a) S. Solar, N. Getoff, M. W. Haenel, U.-B. Richter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, 89, 891-903 ; b) S. Akiyama, K. Nakasuji, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, 44, 2231-2236.
- ¹⁰ K. Sonogashira, Tohda, Y., N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 16, 4467-4470.
- ¹¹ R. J. K. Taylor, *Organocopper reagents, a practical approach*, **1994**, chap. 10.
- ¹² P. Siemen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2632-2657.
- ¹³ S. J. Havens, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 1763-1765.
- ¹⁴ D. Wenkert, R. B. Woodward, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 283-289.
- ¹⁵ G. Maerker, F. H. Case, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 2745-2748.
- ¹⁶ B. Zhang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1676-1681.
- ¹⁷ V. K. Chaikovskii, A. N. Novikov, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Trans.)*, **1984**, 20, 1350-1352.
- ¹⁸ a) V. Grosshenny, R. Ziessel, *Tetrahedron Letters*, **1992**, 33, 8075-8078 ; b) V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 1491-1500.

Chapitre 3 Propriétés spectroscopiques des ligands libres

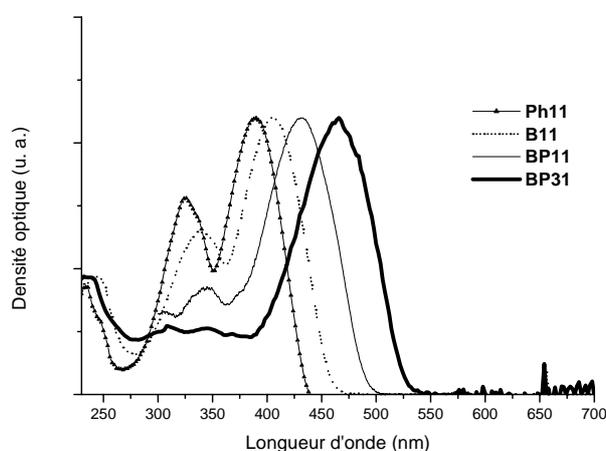
Au cours de ce chapitre, nous nous proposons de présenter les propriétés d'absorption électronique et d'émission de fluorescence des systèmes envisagés en solution dans le but de mieux appréhender la relation existant entre structure et propriétés photophysiques.

I Absorption électronique

Les spectres ont été enregistrés dans différents solvants à 25°C dans une cellule de 1cm de trajet optique. Les concentrations utilisées sont de l'ordre de 1 à $5 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹. Les maxima des spectres d'absorption des différents composés ne dépendent pas de la polarité du solvant. Ces résultats sont caractéristiques d'interactions minimales des états fondamentaux avec les solvants utilisés et traduisent un moment dipolaire faible, voire nul, à l'état fondamental. Cette observation peut s'expliquer par le faible caractère donneur du pyrène, ou du phényle, dans certains des composés modèles, et par le faible caractère accepteur de la 2,2'-bipyridine non complexée. Par la suite nous présenterons donc uniquement les spectres enregistrés dans le THF, très bon solvant de l'ensemble des systèmes étudiés.

I-1 Spectres d'absorption électronique de BP11, BP31 et de leurs modèles

La Figure 3-1 montre la superposition des spectres d'absorption normalisés de **Ph11**,



B11, **BP11** et **BP31** enregistrés dans le THF.

Figure 3-1 : Spectres d'absorption de **Ph11**, **B11**, **BP11** et **BP31** dans le THF.

Les formes des bandes d'absorption sont semblables : elles sont larges et peu structurées. Dans le cas de **Ph11** et **B11**, on observe deux bandes distinctes. L'intensité de la bande aux plus courtes longueurs d'onde diminue lorsque l'on passe de **Ph11** à **B11** et **BP11** pour devenir quasiment inexistante dans le cas de **BP31**. On observe également un déplacement bathochrome du maximum d'absorption lorsque l'on passe de **Ph11** à **B11** puis **BP11** et **BP31**. Ceci va bien dans le sens d'une extension de la conjugaison.

I-2 Spectres d'absorption électronique de **BP13**, **BP23** et de leurs modèles

La Figure 3-2 montre la superposition des spectres d'absorption normalisés de **B13-OH**, **B13**, **BP13** et **BP23** enregistrés dans le THF.

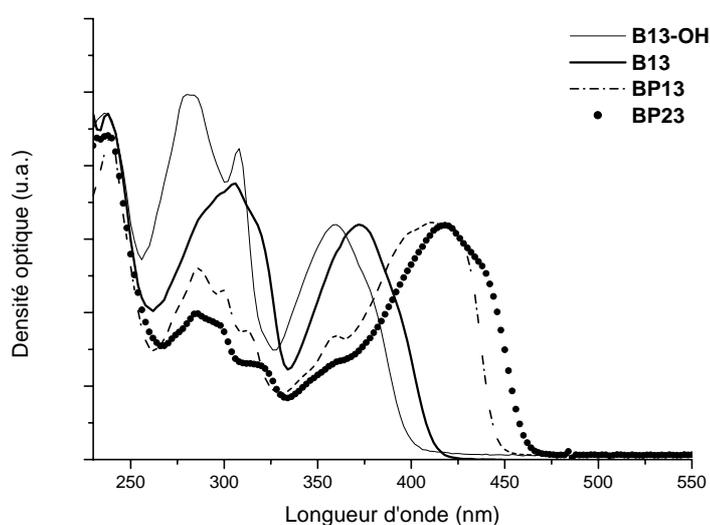
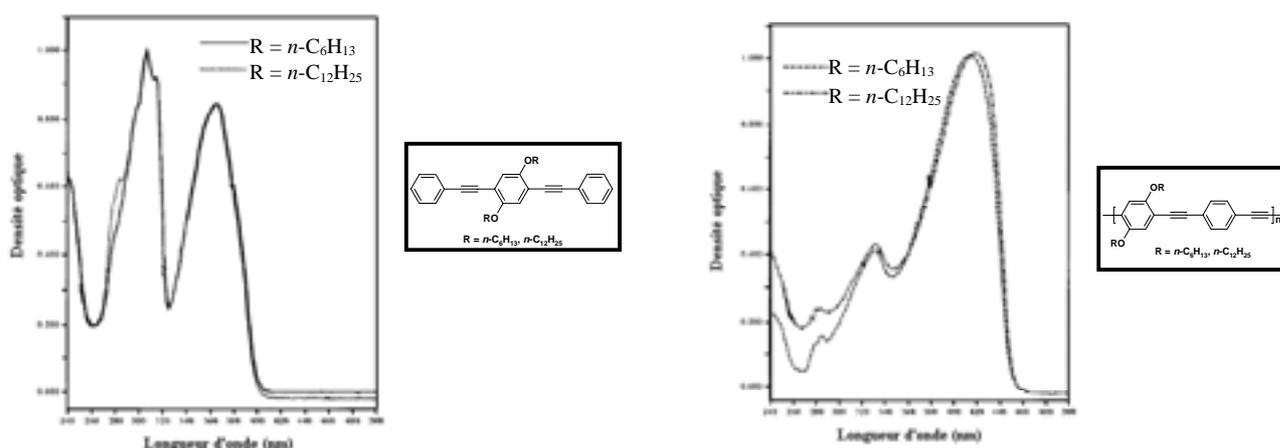


Figure 3-2 : Spectres d'absorption de **B13-OH**, **B13**, **BP13** et **BP23** dans le THF.

Comme dans le cas précédent, on observe un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde lorsque la longueur du système π conjugué augmente. Les formes des bandes d'absorption sont également larges et peu structurées. On peut remarquer que les spectres d'absorption de **B13-OH** et **B13** ressemblent davantage à celui du 2,5-dialkoxy-1,4-di(phényléthynylène)-benzène¹ tandis que les spectres d'absorption de **BP13** et



BP23 correspondent plus à celui de polymères poly((2,5-dialkoxy-*p*-phénylène)éthynylène-*p*-phénylène éthynylène)¹ (Figure 3-3).

Figure 3-3 : Spectres d'absorption dans le THF des oligomères et polymères modèles¹.

I -3 Comparaison des spectres d'absorption électronique de **BP11**, **BP12**, **BP13** et **BP14**

La Figure 3-4 montre la superposition des spectres d'absorption normalisés de **BP11**, **BP12**, **BP13** et **BP14** enregistrés dans le THF.

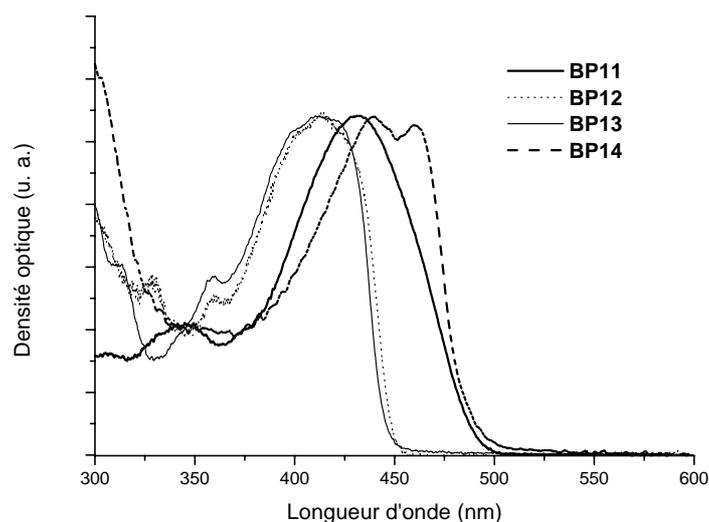


Figure 3-4 : Spectres d'absorption de **BP11**, **BP12**, **BP13** et **BP14** dans le THF.

Les spectres de **BP12** et **BP13** se superposent, ce qui tend à montrer qu'à l'état fondamental le point d'attache en position 4 ou 5 de l'unité de 2,2'-bipyridine n'influence pas significativement les propriétés optiques des ligands. Le spectre d'absorption de **BP11** étant plus décalé vers le rouge, on peut en déduire, comme l'ont montré Kochi et coll.², que la conjugaison est meilleure dans les systèmes à ponts vinyliques que dans ceux à ponts acétyléniques. La disubstitution symétrique du noyau pyrène, dans le cas de **BP14**, permet d'accroître encore davantage la conjugaison, le maximum d'absorption passant de $\lambda_{\max} = 410$ nm pour le système monosubstitué apparenté (**BP13**) à $\lambda_{\max} = 460$ nm pour **BP14**. De plus, on constate que la bande d'absorption est structurée et se compose de deux bandes distinctes ($\lambda_{\max} = 440$ nm et $\lambda_{\max} = 460$ nm).

I -4 Détermination des coefficients d'extinction molaire ϵ_{\max}

Dans le tableau suivant (Tableau 3-1), sont reportés les coefficients d'extinction molaire ϵ_{\max} des différents composés, déterminés au maximum d'absorption λ_{\max} , dans le THF et le toluène :

	TOLUÈNE		THF	
	λ_{\max}^a	ϵ_{\max}^b	λ_{\max}^a	ϵ_{\max}^b
Ph11	388	27 140	388	75 410
B11	404	47 600	404	62 130
BP11	430	57 500	431	45600
BP31	463	99 900	463	111 500
P12	447 (425) ^c	55 200	444 (423) ^c	64 430
B13-OH	360	19 700	360	20 600
B13	373	28 200	373	29 300
BP12	416	43 300	413	50000
BP13	411	47 600	411	52600
BP14	462 (441) ^c	78 300	461 (440) ^c	94 600
BP23	418	43 800	418	48 000

Tableau 3-1 : Coefficient d'extinction molaire et maximum d'absorption

(a : en nm ; b : en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ à la longueur d'onde λ_{\max} ; c : deuxième bande d'absorption)

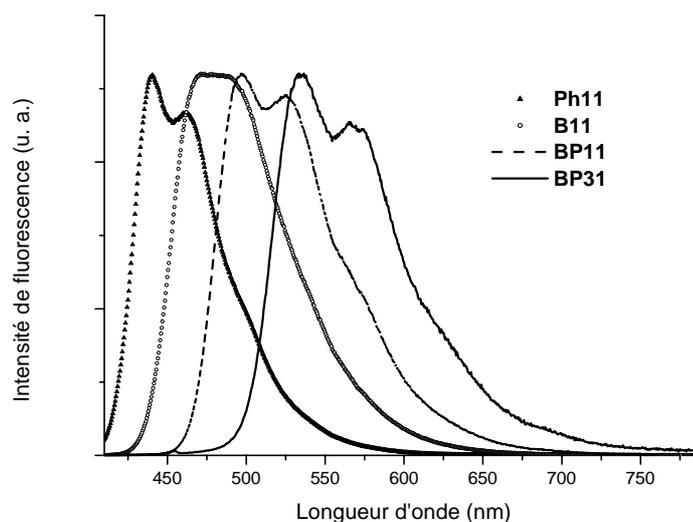
Pour les composés comportant le chromophore pyrène, la transition de plus faible énergie présente des valeurs de ϵ_{\max} et λ_{\max} plus élevées que celles habituellement obtenues pour des dérivés alkylpyrène, tels que le 1-éthylpyrène³, pour lesquels cette transition, de type 1L_b , est interdite. Cette observation traduit, pour les systèmes étudiés, un accroissement de la probabilité d'absorption lié à l'extension de la conjugaison. Cette dernière a en effet pour conséquence un abaissement préférentiel du niveau 1L_a par rapport au niveau 1L_b ⁴. Du fait de cette conjugaison étendue, on peut attribuer ces bandes d'absorption à des transitions π, π^* , transitions hautement permises et possédant par conséquent un coefficient d'extinction élevé.

II Emission de fluorescence

Les spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés dans différents solvants, dont le toluène et le THF, à 20°C, à des concentrations en ligands inférieures à $3 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹. Le dégazage des solutions étant sans effet, les résultats présentés ont été obtenus pour des solutions non dégazées. La longueur d'onde d'excitation λ_{exc} est généralement choisie au maximum d'absorption, bien qu'il ait été vérifié que la position et la forme du spectre d'émission étaient indépendantes de λ_{exc} . Enfin, pour l'ensemble des composés étudiés, les spectres d'excitation enregistrés à différentes longueurs d'onde d'observation correspondent parfaitement en forme et position aux spectres d'absorption.

II-1 Spectres d'émission de fluorescence de Ph11, B11, BP11 et BP31

L'analyse des spectres de fluorescence, enregistrés dans le THF, des systèmes de la série OPV permet là encore de mettre en avant l'augmentation de la conjugaison (Figure 3-5). En effet, les composés présentent des émissions de fluorescence intenses dans le domaine du visible, dont le maximum se déplace vers le rouge, du modèle aux structures à conjugaison étendue incorporant les noyaux pyrène et/ou 2,2'-bipyridine. Ces spectres, à l'exception de **B11**, présentent une forme structurée traduisant l'existence de modes vibrationnels prédominants à l'état fondamental. La même structure est constatée pour **B11** mais dans des solvants moins polaires tels que l'hexane, le toluène ou encore l'éther diéthylique. L'écart



vibronique calculé dans l'hexane ou le toluène est de l'ordre de 1250 cm^{-1} pour l'ensemble des systèmes de type OPV.

Figure 3-5 : Spectres d'émission de fluorescence de **Ph11**, **B11**, **BP11** et **BP31** (THF, $\lambda_{exc} = 400 \text{ nm}$).

Les rendements quantiques d'émission de fluorescence ont été déterminés ainsi que les durée de vie de fluorescence dans le THF et le toluène (Tableau 3-2).

	TOLUÈNE			THF					
	λ_{max} (nm)	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Φ_f	λ_{max} (nm)	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Φ_f	τ (ns)	k_f (10^8 s^{-1})	$k_f/n^3\nu^3$ ($10^{-5} \text{ s}^{-1}\text{cm}^3$)
Ph11	441	3123	0,79	440	3046	0,66	$\sim 1,6^a$	4,1	1,3
B11	462	3131	0,64	472	3566	0,64	1,61	4,0	1,5
BP11	493	2947	0,81	493	2910	0,82	1,69	4,9	2,1
BP31	534	2889	0,70	534	2872	0,51	0,610	8,4	4,6

Tableau 3-2 : Caractéristiques spectroscopiques de **Ph11**, **B11**, **BP11**, **BP31**

($\Delta\nu$: déplacement de Stokes ; Φ_f : rendement quantique de fluorescence ; τ : durée de vie de fluorescence ; k_f et $k_f/n^3\nu^3$: constante radiative et constante radiative réduite ; a : durée de vie pour l'analogue comportant des chaînes hexyl-, dans le dichlorométhane⁵).

Les rendements quantiques sont élevés et les durées de vie sont brèves, de l'ordre de 1 à 2 ns. De plus, d'après le Tableau 3-2, les valeurs des déplacements de Stokes ($\Delta\nu$) sont faibles pour tous les composés (à l'exception de **B11**, cf. paragraphe II-3), et peu sensibles à la polarité du solvant, tout comme les valeurs des maxima d'émission (pour **BP11**, par

exemple, $\Delta\lambda_{\text{max}} = +12$ nm de l'hexane au THF). Ces observations sont en accord avec une faible réorganisation géométrique et un moment dipolaire quasiment nul à l'état excité.

II-2 Spectres d'émission de fluorescence de **B13**, **BP13**, **BP23**, et **BP14**

Les spectres d'émission de fluorescence normalisés de ces composés, enregistrés dans le THF, sont donnés dans la Figure 3-6 :

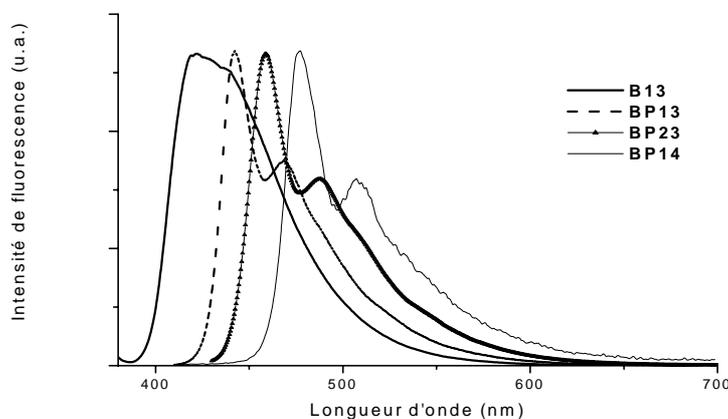


Figure 3-6 : Spectres d'émission de fluorescence de **B13** ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm), **BP13** ($\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm), **BP23** ($\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm), **BP14** ($\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm) dans le THF

Comme dans le cas des ligands précédents, les spectres d'émission de ces composés se situent dans le domaine du visible. On constate encore une progression du maximum d'émission vers les grandes longueurs d'onde avec l'extension de la conjugaison dans ces systèmes. Une progression analogue a été observée par Ziessel et coll.⁶ dans le cas de ligands bis-terpyridine comportant le même type de connecteur. De plus, on obtient, comme dans le cas des systèmes de type OPV, des spectres structurés, à l'exception de **B13** (c'est le cas aussi pour **B13-OH** dont le spectre d'émission n'est pas représenté ici). L'écart vibronique varie plus d'un composé à l'autre (de 1220 cm^{-1} en moyenne pour **BP14** contre 1300 cm^{-1} en moyenne pour **BP23**) dans cette série que dans la série OPV. Ces valeurs restent toujours inférieures à celles calculées par Bunz et coll.⁷ pour le 1,4-bis-(phényléthynyl)benzène dans le méthylcyclohexane (1400 - 1500 cm^{-1}).

Le spectre d'émission de fluorescence du composé modèle **B13** devient plus structuré dans des solvants tels que l'hexane ou le toluène (avec un écart vibronique de 1180 cm⁻¹ dans l'hexane). Quel que soit le solvant utilisé, le spectre d'émission de **B13-OH** reste par contre non structuré.

Les rendements quantiques ont été déterminés ainsi que les durées de vie de fluorescence dans le THF et le toluène (Tableau 3-3).

	TOLUÈNE			THF					
	λ_{\max} (nm)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	Φ_f	λ_{\max} (nm)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	Φ_f	τ (ns)	k_f (10 ⁸ s ⁻¹)	$k_f/n^3\nu^3$ (10 ⁻⁵ s ⁻¹ cm ³)
B13-OH	403	2965	0,84	414	3625	0,77	-	-	-
B13	417	2830	0,61	421	3060	0,62	2,11	2,9	0,8
BP13	443	1760	0,52	443	1760	0,68	1,68	4,0	1,3
BP23	460	2185	0,64	459	2140	0,66	1,0	6,6	2,3
BP14	478	703	0,50	480	837	0,60	1,0	6,0	2,4

Tableau 3-3 : Caractéristiques spectroscopiques de **B13-OH**, **B13**, **BP13**, **BP23** et **BP14**
 ($\Delta\nu$: déplacement de Stokes ; Φ_f : rendement quantique de fluorescence ; τ : durée de vie de fluorescence ; k_f et $k_f/n^3\nu^3$: constante radiative et constante radiative réduite).

Comme dans le cas des systèmes de type OPV, les rendements quantiques sont élevés et les durées de vie brèves. Les déplacements de Stokes relevés sont par contre plus faibles que dans le cas des composés à ponts oligo(phénylène vinylène)s, notamment dans le cas du composé **BP14**. Ceci peut s'expliquer par la forme de résonance de type cumulène que peuvent adopter les triples liaisons à l'état excité, ce qui leur permet de conserver une géométrie plane très proche de celle de l'état fondamental.

II-3 Comparaison de B11 et B13 par rapport à BP11 et BP13

L'examen des Tableau 3-2 et Tableau 3-3 révèle que les composés modèles **B11** et **B13**, dont les caractéristiques spectrales sont similaires, présentent un comportement différent de celui des systèmes incorporant le noyau pyrène. En effet, le déplacement de Stokes pour ces deux composés est plus élevé que pour les composés **BP11** et **BP13** et dépend significativement de la polarité du solvant. Ceci serait en accord avec un état émissif

possédant un certain caractère de transfert de charge, ce qui n'est pas le cas des composés analogues contenant le noyau pyrène. Cette assertion est confirmée par un effet de solvatochromie sur les maxima d'émission de fluorescence de **B11** et **B13** ($\Delta\lambda_{\text{max}} = +19$ à 22 nm de l'hexane au THF).

Le composé **B13-OH** se comporte comme **B13** et semble même présenter un caractère de transfert de charge à l'état excité plus marqué ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 35$ nm du toluène à l'acétonitrile). Dans ce composé, ne comportant pas de noyau aromatique terminal, le caractère accepteur des triples liaisons pourrait jouer un rôle primordial comme cela a été observé dans d'autres systèmes⁸.

II-4 Comparaison des spectres d'émission de fluorescence de BP11, BP12 et BP13

La Figure 3-7 montre la superposition des spectres d'émission de fluorescence normalisés de **BP11**, **BP12** et **BP13** enregistrés dans le THF.

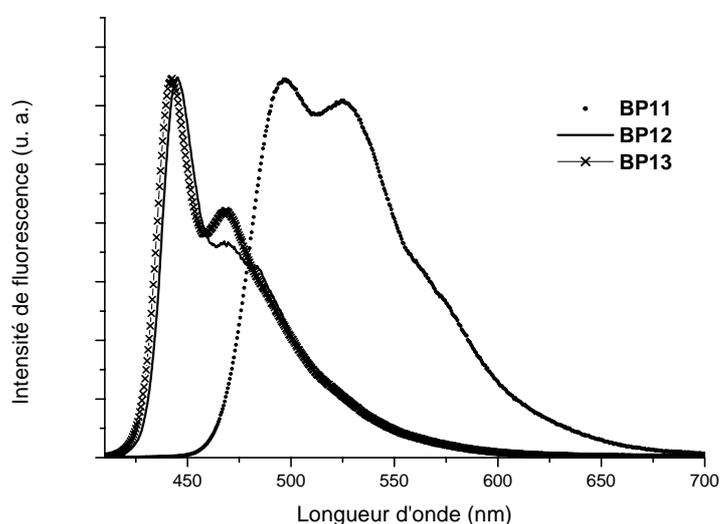


Figure 3-7 : Spectres d'émission de fluorescence de **BP11**, **BP12** et **BP13** ($\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm) dans le THF

On observe que le spectre du ligand à doubles liaisons, **BP11**, est situé à plus grandes longueurs d'onde que ceux des systèmes analogues à triples liaisons, **BP12** et **BP13**. Ceci va dans le sens d'un degré de conjugaison supérieur pour les ponts vinyliques par rapport aux

ponts acétyléniques. On constate aussi que le point d'attache de la 2,2'-bipyridine a peu d'influence sur la forme et la position du spectre d'émission. En effet, le maximum d'émission de **BP12** est seulement 2 nm plus décalé dans le rouge que celui de **BP13** (445nm et 443 nm respectivement dans le THF). Cet effet peut s'expliquer par le fait que l'extension de la conjugaison est meilleure dans le cas de **BP12**, le noyau pyridine terminal de la 2,2'-bipyridine étant en position para par rapport au point d'attache, tandis que dans le cas de **BP13**, il est en position méta. Klemm et coll.⁹ ont récemment noté le même effet pour des systèmes dans lesquels deux unités 2,2'-bipyridine sont connectées en position 4 ou 5 par un pont 1,4-éthynyl-benzène.

Les valeurs des rendements quantiques de fluorescence dans le THF et le toluène pour ces trois ligands sont rassemblés dans le Tableau 3-4.

	TOLUÈNE			THF		
	λ_{\max} (nm)	Φ_f	τ (ns)	λ_{\max} (nm)	Φ_f	τ (ns)
BP13	443	0,52	1,80	443	0,68	1,68
BP12	446	0,80	/	445	0,75	1,28
BP11	493	0,81	1,36	493	0,82	1,69

Tableau 3-4 : Caractéristiques spectroscopiques de **BP13**, **BP12** et **BP11** (Φ_f : rendement quantique de fluorescence ; τ : durée de vie de fluorescence).

Aucune émission de phosphorescence n'a pu être détectée pour ces trois ligands, même en matrice rigide à 77 K et en présence de 10% de 1-iodo-butane. Compte tenu des rendements quantiques de fluorescence et de la durée de vie brève du premier état singulet excité, ceci n'est guère surprenant. Schanze, Wasielewski et coll. ont d'ailleurs rapporté la même observation pour des oligomères de type OPE comportant l'unité 2,2'-bipyridine¹⁰. Les auteurs ont attribué ce manque de phosphorescence à la propension des oligomères à s'agréger à basse température, ceci permettant l'extinction de l'état excité singulet $^1\pi,\pi^*$ et par conséquent réduisant le rendement de formation des états triplets.

Afin d'étudier l'influence de la concentration sur les phénomènes d'agrégation, nous avons enregistré les spectres d'émission de fluorescence de **BP13** dans le THF à des concentrations différentes. A température ambiante, seule la forme du spectre est affectée du fait de phénomènes de réabsorption pour des concentrations supérieures à 8.10^{-6} mol.L⁻¹ (Figure 3-8A), l'intensité de la première bande du spectre étant, à cette concentration,

diminuée par effet de filtre interne. En matrice rigide (77 K), le spectre d'émission de la solution diluée ($c = 8,0 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$) devient structuré. On retrouve les maxima à 443 nm et 470 nm (épaulement), comme dans le spectre à température ambiante (Figure 3-8A) et on observe des bandes supplémentaires à 450 nm, 475 nm ainsi qu'un épaulement à 497 nm (Figure 3-8B). En augmentant la concentration, le rapport des intensités de ces différentes bandes varie. A une concentration de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, la bande à 443 nm tend à disparaître, ce qui peut être dû à un effet de réabsorption. Par contre l'épaulement à 470 nm disparaît au profit de la bande à 475 nm. Ces observations confirment la présence à basse température, et en solution diluée, d'espèces agrégées caractérisées par les maxima à 450 et 475 nm. Ce comportement est en accord avec des résultats de la littérature^{1, 7, 11}.

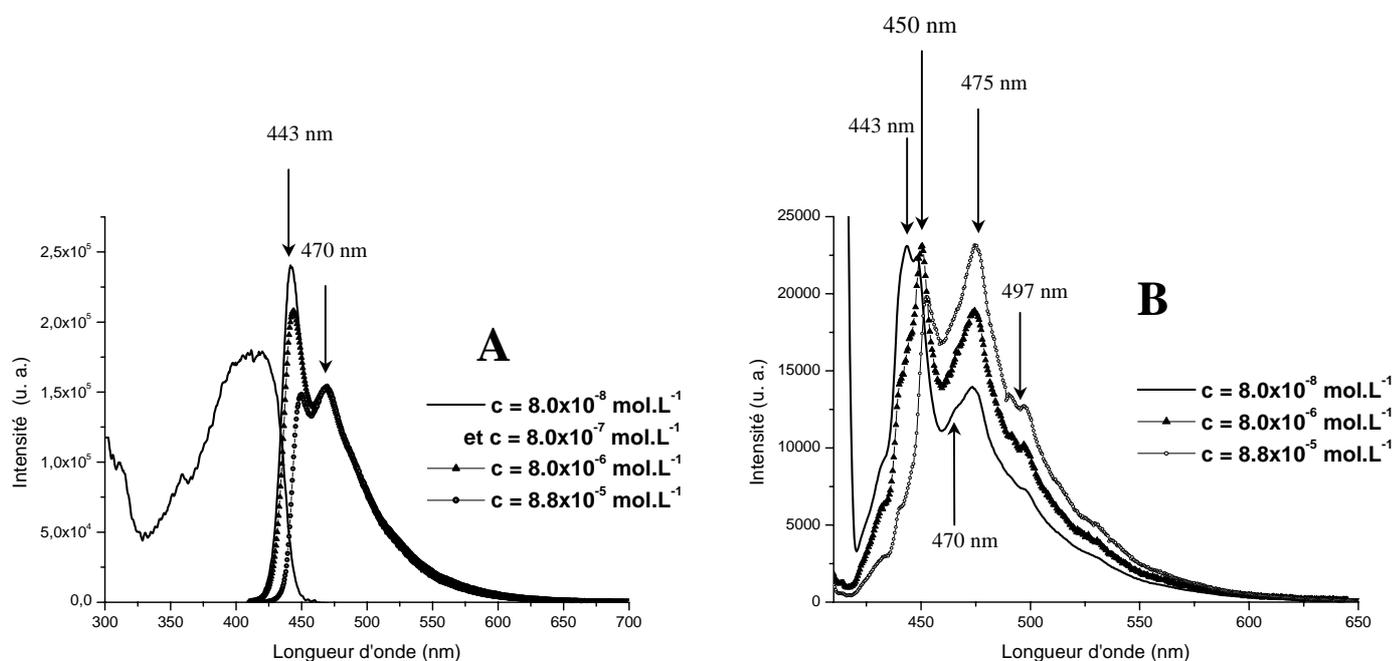


Figure 3-8 : Effet de la concentration sur l'émission de **BP13** dans le THF, $\lambda_{exc} = 400 \text{ nm}$;

A : température ambiante (pour $c = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, les spectres d'excitation et d'émission sont présentés) ; **B :** 77 K

III Conclusion

Les résultats de cette étude indiquent que, pour l'ensemble des composés conjugués étudiés, la transition de plus basse énergie doit être de nature π,π^* . L'introduction d'un noyau pyrène et/ou 2,2'-bipyridine aux extrémités des motifs centraux OPE et OPV va bien dans le sens d'une extension du système π conjugué, la conjugaison étant plus efficace dans le cas des ponts vinyliques. En conséquence, les composés présentent des émissions de fluorescence particulièrement intenses dans le domaine du visible, caractérisées par des durées de vie courtes. En ce qui concerne les composés comportant le chromophore pyrène, il est clair que la transition de plus basse énergie ne possède plus le caractère 1L_b comme cela est le cas pour les 1-alkylpyrène non conjugués.

La particularité des systèmes incorporant le motif pyrène est l'absence d'effet de polarité du solvant sur les propriétés photophysiques. En effet, il a été observé, dans le cas de ligands pour lesquels les motifs pyrène et 2,2'-bipyridine sont assemblées par une simple liaison C-C¹² (Figure 3-9), que les spectres d'émission étaient sensibles à la polarité du

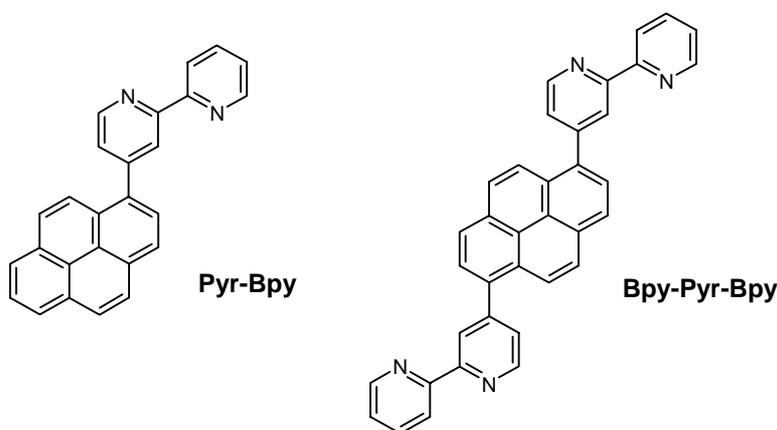


Figure 3-9 : Structure de *Pyr-Bpy* et *Bpy-Pyr-Bpy*¹²

solvant, notamment dans le cas de **Pyr-Bpy**. Harriman et Ziessel et coll.⁸ ont observé pour le ligand **S** (Figure 3-10) une émission de type transfert de charge intramoléculaire très sensible à la polarité du solvant, l'émission de caractère π,π^* n'étant observable que dans des solvants non polaires tels que le cyclohexane. Cet effet a été attribué au caractère attracteur d'électron de la triple liaison qui permet de stabiliser l'état de transfert de charge par rapport à l'état excité π,π^* . On s'attendrait donc à ce que l'augmentation du nombre de triples liaisons dans

le pont renforce le caractère donneur / accepteur des systèmes et favorise une émission de type transfert de charge. Or ce n'est pas le cas et ceci est sans doute lié à la présence du motif donneur 2,5-dialkoxy-phényle qui compenserait l'effet précédent. Le choix du pont apparaît donc ici comme crucial dans le contrôle des propriétés photophysiques des ligands conjugués pyrène-2,2'-bipyridine. Si les probabilités d'émission de fluorescence (exprimées par le rapport $k_f/n^3\nu^3$, directement proportionnel au moment de transition d'émission) dépendent peu de la nature du pont (OPV ou OPE, cf. Tableau 3-2 et Tableau 3-3), on constate un accroissement de ces valeurs par allongement du système π . Vraisemblablement, les systèmes décrits dans cette étude se comporteraient davantage comme un chromophore géant au système π entièrement délocalisé que comme des systèmes comportant un donneur et un accepteur localisés.

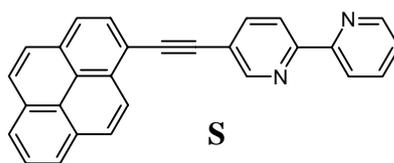


Figure 3-10 : Structure du ligand décrit par Harriman, Ziessel et coll.⁸

IV Références

- ¹ H. Li, D. R. Powell, R. K. Hayashi, R. West, *Macromolecules*, **1998**, 31, 52-58.
- ² J. K. Kochi, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 3452-3458
- ³ B. Bodenant, F. Fages, M.-H. Delville, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 7511-7519.
- ⁴ N. I. Nijegorodov, W. S. J. Downey, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 5639-5643.
- ⁵ D. Oelkrug, A. Tompert, H.-J. Egelhaaf, M. Hanack, E. Steinhuber, M. Holoch, H. Meier, U. Stalmach, *Synthetic Metals*, **1996**, 83, 231-237.
- ⁶ A. Khatyr, R. Ziessel, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 3126-3134.
- ⁷ M. Levitus, K. Schmieder, H. Ricks, K. D. Shimizu, U. H. F. Bunz, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 4259-4265.
- ⁸ A. Harriman, M. Hissler, R. Ziessel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, 4203-4211.
- ⁹ E. Birckner, U.-W. Grummt, A. H. Göller, T. Pautzsch, D. A. M. Egbe, M. Al-Higari, E. Klemm, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 10307-10315.
- ¹⁰ K. A. Walters, K. D. Ley, C. S. P. Cavalaheiro, S. E. Miller, D. Gosztola, M. R. Wasielewski, A. P. Bussandri, H. van Willigen, K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8329-8342.
- ¹¹ K. Schmieder, M. Levitus, H. Dang, M. A. Garcia-Garibay, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 1551-1556.
- ¹² T. Soujanya, A. Philippon, S. Leroy, M. Vallier, F. Fages, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 9408-9414.

Chapitre 4 Propriétés spectroscopiques des ligands en présence de cations métalliques

Au cours de ce chapitre, nous nous proposons de présenter les propriétés d'absorption et d'émission des ligands conjugués envisagés, en solution, en présence de cations métalliques divalents tels que le zinc(II), le cadmium(II), le plomb(II), le nickel(II), le manganèse(II), le palladium(II) et le fer(II). Des métaux au degré d'oxydation I ou III ont également été testés.

I Complexation du zinc(II)

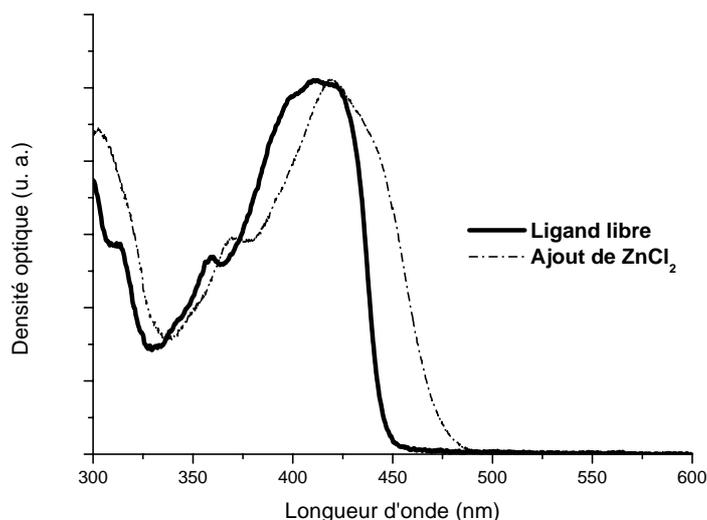
L'unité 2,2'-bipyridine est connue pour sa capacité à coordonner un grand nombre d'ions métalliques. Le zinc(II) notamment forme avec la 2,2'-bipyridine des complexes relativement stables. De plus, la complexation de cet acide de Lewis avec les atomes d'azote de la 2,2'-bipyridine doit rendre cette dernière bien plus accepteur d'électron vis-à-vis du pyrène. La complexation du zinc(II) devrait donc s'accompagner d'effets importants sur les propriétés optiques des ligands.

I -1 Effet de la complexation à l'état fondamental

Les spectres ont été enregistrés dans différents solvants dans une cellule de 1cm de trajet optique. Les concentrations utilisées en ligands sont de l'ordre de 1 à $3 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹. Les complexes de zinc(II) sont formés *in situ* par ajout d'un excès de sel de zinc (ZnCl₂, sauf mention contraire).

I -1-i Absorption électronique

Tous les composés comportant un groupe 2,2'-bipyridine présentent, lorsqu'ils sont en présence du cation métallique, un spectre d'absorption large et non structuré dont le maximum est déplacé vers les grandes longueurs d'onde ($\Delta\lambda$ compris entre +3 et +28 nm) par comparaison au spectre obtenu pour le ligand libre correspondant, comme le montre la Figure 4-1 dans le cas de **BP13** et le Tableau 4-1 pour les autres ligands. On peut noter qu'il existe la même progression bathochrome du maximum d'absorption avec l'extension de conjugaison que dans le cas des ligands libres.


 Figure 4-1 : Spectres d'absorption de **BP13** en l'absence et en présence de $ZnCl_2$ dans le THF

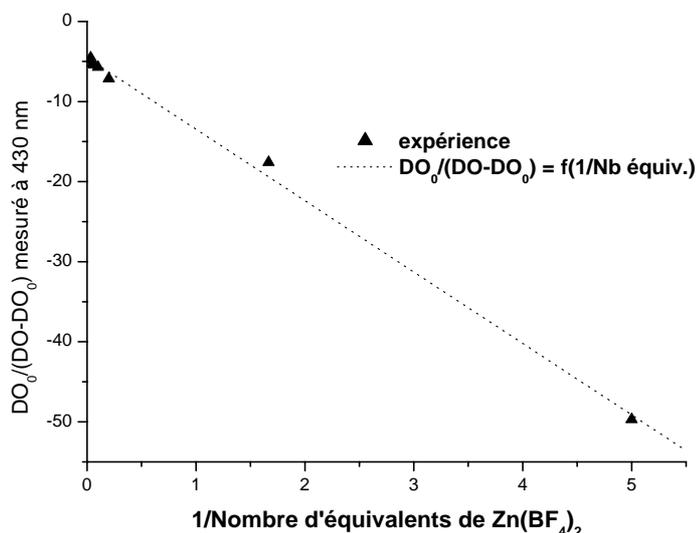
		Absorption			Emission		
		λ_{max} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	ϵ_{max} (L.mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{max} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
Ligands de type OPV	B11	432 (404) ^a	28	55 200	590 (472) ^b	118	6199
	BP11	455 (430) ^a	25	43 600	614 (493) ^b	121	5691
	BP31	466 (463) ^a	3	101 500	655 (534) ^b	121	6192
	B13	396 (373) ^a	23	25 000	546 (421) ^b	125	6937
Ligands de type OPE	BP12	420 (413) ^a	7	45 000	590 (443) ^b	147	6860
	BP13	417 (411) ^a	6	48 500	550 (443) ^b	107	5799
	BP23	424 (418) ^a	6	51400	570 (459) ^b	111	6041

Tableau 4-1 : Caractéristiques spectroscopiques des différents ligands en présence d'un excès de $ZnCl_2$ dans le THF. ($\Delta\nu$: déplacement de Stokes ; $\Delta\lambda$: différence entre les maxima du complexe et du ligand libre pour un composé donné ; ϵ_{max} : coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde λ_{max} ; a et b : valeurs pour le ligand libre).

Tout comme dans le cas des ligands libres, le maximum d'absorption n'est pas sensible à la polarité du solvant et on peut donc considérer que l'état fondamental de ces complexes est également non polaire. Toutefois, l'examen dans les solvants apolaires (hexane ou toluène) est rendu difficile par la faible solubilité des sels et la complexation incomplète. Enfin, on peut noter que les valeurs des coefficients d'extinction molaire restent élevées et proches des valeurs calculées pour les ligands libres bien que globalement inférieures.

I - 1 - ii Calcul des constantes de stabilité des complexes BP11-Zn et BP13-Zn

La modification des spectres d'absorption électronique des ligands par ajout de zinc(II) est significative et permet de déterminer les constantes de stabilité des complexes formés. Ceci a été réalisé dans le cas de **BP11** et **BP13**. Les constantes de stabilité de ces deux complexes ont été calculées par la méthode indiquée en Partie expérimentale (Chapitre VI) qui suppose la formation d'un complexe de stœchiométrie métal:ligand 1:1 à l'état fondamental. Pour les deux composés, l'expression du rapport $DO_0/(DO-DO_0)$ en fonction du nombre d'équivalents de sel métallique ajouté à la solution donne une droite (Figure 4-2 et Figure 4-3) et permet de calculer, dans les deux cas, une constante de stabilité K_s telle que $\log K_s = 5,5 \pm 0,2$. Pour ces expériences, le sel utilisé est $Zn(BF_4)_2$.



■ Equation de la droite :

$$\frac{DO_0}{(DO - DO_0)} = -\frac{8,92}{Nb.Equiv.} - 4,54$$

■ Concentration initiale :

$$[BP11]_0 = 1,66 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$\Rightarrow \log K_s = 5,5 \pm 0,2$

Figure 4-2 : Détermination de la constante de stabilité K_s de **BP11-Zn**

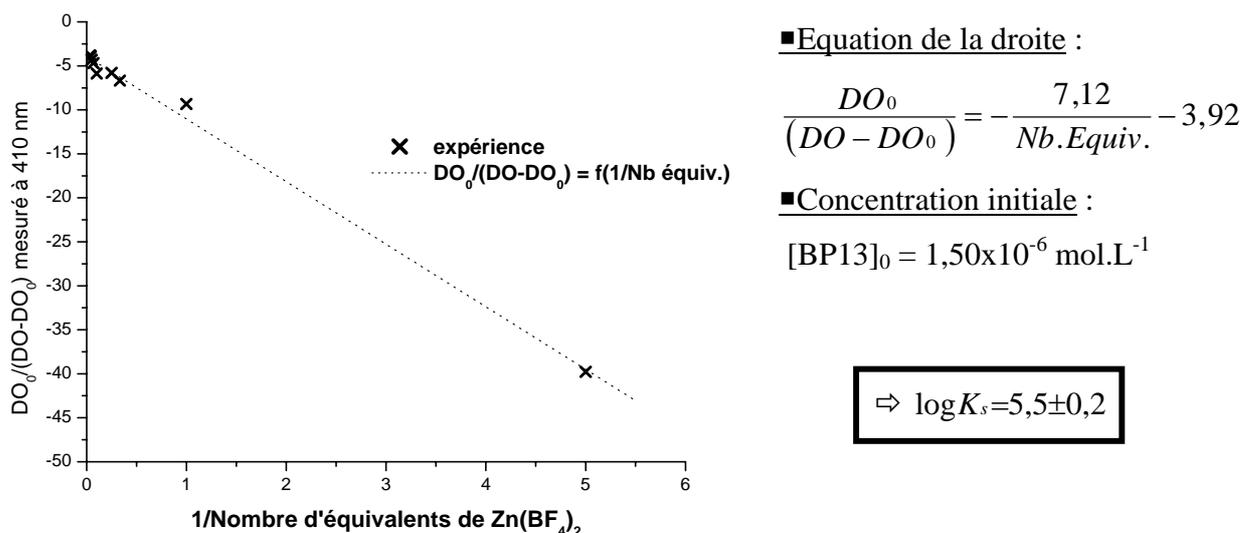


Figure 4-3 : Détermination de la constante de stabilité K_s de **BP13-Zn**

Ces résultats confirment bien, pour les deux composés **BP11** et **BP13**, la formation d'un complexe 1:1 avec des constantes d'association identiques, de l'ordre de $3 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$. La structure des complexes formés en solution peut donc être schématisée comme suit (Figure 4-4) :

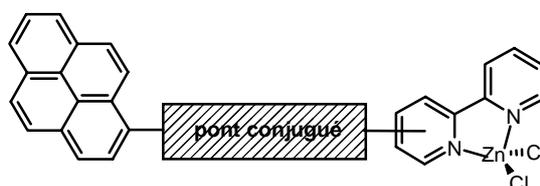


Figure 4-4 : Structure supposée des complexes de zinc **BP11-ZnCl₂** et **BP13-ZnCl₂**.

Dans le cas de **BP11**, le complexe de zinc a pu être isolé (cf. Chapitre II et Partie expérimentale). Son analyse élémentaire est bien en faveur de la stœchiométrie 1:1.

Comme tenu des structures proches et des comportements en solution analogues des autres composés, il est vraisemblable de conclure au même type de complexe pour l'ensemble des systèmes. La spectroscopie d'émission de fluorescence, étudiée dans la partie suivante, apportera une confirmation supplémentaire (cf. paragraphe I-2-iii).

I-2 Effet de la complexation sur les propriétés de l'état excité

Les spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions que pour les spectres d'absorption. Le dégazage des solutions étant sans effet, les résultats présentés ont été obtenus pour des solutions non dégazées.

I-2-i Propriétés spectrales

L'effet de la complexation du zinc sur le spectre d'émission de fluorescence des ligands est particulièrement marqué. En effet, comme on peut le constater dans le Tableau 4-1 et la Figure 4-5, le déplacement bathochrome du maximum d'émission dans le THF est nettement plus important ($\Delta\lambda$ compris entre 110 et 160 nm) que celui à l'état fondamental.

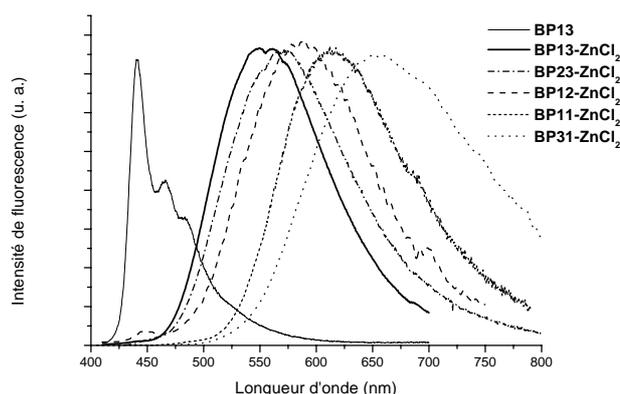


Figure 4-5 : Spectres d'émission de fluorescence de **BP11**, **BP12**, **BP13**, **BP23** et **BP31** en présence d'un excès de $ZnCl_2$ dans le THF

Outre ce déplacement bathochrome, on observe également un élargissement à mi-hauteur ainsi qu'une perte de structure de la bande d'émission du complexe par rapport au ligand libre (Figure 4-5). Toutes ces caractéristiques sont en faveur d'une émission provenant d'un état excité de transfert de charge intramoléculaire¹ (ICT). Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons enregistré les spectres d'émission des complexes de zinc dans des solvants de polarité croissante (Figure 4-6 et Tableau 4-2).

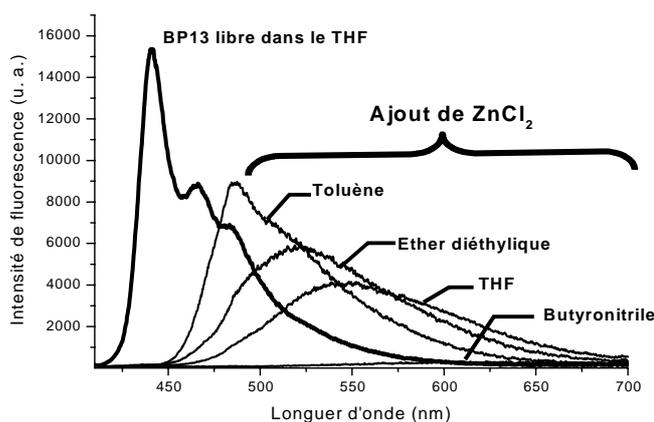


Figure 4-6 : Déplacement du maximum d'émission de **BP13-ZnCl₂** en fonction du solvant (densités optiques égales à la longueur d'onde d'excitation, l'aire du spectre de fluorescence représentant ainsi le rendement quantique relatif de l'espèce considérée).

		λ_{\max} (nm) d'émission dans différents solvants						
		TOL	Et ₂ O	AE	THF	DCE	BCN	AN
Ligands de type OPV	B11	544	570	582	590	613	633	q
	BP11	558	591	605	611	628	638	q
	BP31	590	x	643	655	~670	q	x
Ligands de type OPE	B13	480	510	540	546	568	588	q
	BP12	519	561	576	590	618	636	q
	BP13	487	521	540	550	589	600	q
	BP23	-	530	558	570	612	q	x

Tableau 4-2 : Effet de la polarité du solvant sur le maximum d'émission des différents ligands en présence d'un excès de **ZnCl₂** dans le THF (q : fluorescence éteinte ; x : ligand non soluble ; - : ligand non entièrement complexé)

L'effet solvatochrome attendu pour un état émissif de type ICT est bien respecté : plus le solvant est polaire, plus le maximum d'émission est déplacé vers les grandes longueurs d'onde. On observe une extinction quasi quantitative de l'émission de fluorescence dans des solvants polaires de type nitrile (butyronitrile, acétonitrile). Ceci est bien en faveur de molécules donneur/accepteur ayant un état excité très polaire, du fait d'un transfert de charge intramoléculaire photoinduit. Sous l'effet de la complexation du zinc, le noyau 2,2'-bipyridine devient un groupe fortement attracteur d'électron vis-à-vis du pyrène et permet ainsi la formation de cet état ICT. De plus, il est important de souligner que cet effet ne peut être dû à des interactions intermoléculaires, dans la mesure où les composés de référence **Ph11** et **P12** ne comportant pas l'unité complexante 2,2'-bipyridine ne sont aucunement affectés par un ajout de **ZnCl₂** en excès. Enfin, ces effets sont entièrement réversibles, puisque l'ajout de 2,2'-bipyridine,

comme ligand concurrent, permet de restaurer les caractéristiques de fluorescence (et d'absorption) des ligands libres pour tous les composés.

Afin de mieux apprécier la polarité de cet état excité, nous en avons déterminé le moment dipolaire μ_e par solvatochromie de fluorescence.

1-2-ii Calcul du moment dipolaire à l'état excité μ_e

Pour ce faire, nous nous sommes servis de l'équation de Lippert-Mataga² (Equation 4-1) qui définit la fréquence du maximum d'émission ν , exprimé en nombre d'onde, en fonction des moments dipolaires de l'état excité μ_e et de l'état fondamental μ_f :

$$\nu = \left[\frac{-2\mu_e(\mu_e - \mu_f)\Delta f}{hc\rho^3} \right] + k$$

Equation 4-1 : Equation de Lippert-Mataga

k est une constante, h représente la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s), c la célérité de la lumière dans le vide ($2,99 \times 10^8$ m.s⁻¹) et ρ le paramètre d'Onsager³. Ce dernier correspond au rayon de la cavité de solvant pouvant contenir le soluté considéré. La détermination de ce paramètre est la plus délicate. Une approximation usuelle^{4,5} consiste à considérer la densité d du soluté proche de 1 g.cm^{-3} (on trouve par exemple pour **BP13** $\rho = 6,63 \text{ \AA}$ avec $d = 1 \text{ g.cm}^{-3}$). Δf (Equation 4-2) représente une mesure de la polarité et de la polarisabilité du solvant définies, respectivement, par la constante diélectrique ϵ et l'indice de réfraction n . Dans le cas où l'état excité de Franck-Condon et l'état excité relaxé émissif ne sont pas de la même nature⁵, on a :

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - 0,5 \times \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

Equation 4-2 : Expression du paramètre Δf en fonction des caractéristiques du solvant

Enfin, comme nous l'avons vu précédemment, l'état fondamental est non polaire et l'on peut donc négliger son moment dipolaire μ_f par rapport à celui de l'état excité émissif μ_e .

L'Equation 4-1 devient donc (Equation 4-3) :

$$\nu = \left[\frac{-2\mu_e^2 \Delta f}{hc\rho^3} \right] + k$$

Equation 4-3 : Equation utilisée

On peut alors tracer ν en fonction de Δf pour un composé donné (Figure 4-7 et tableau 4-3 dans le cas de **BP13**). Le coefficient directeur de la droite obtenue est alors $-2\mu_e^2 / hc\rho^3$.

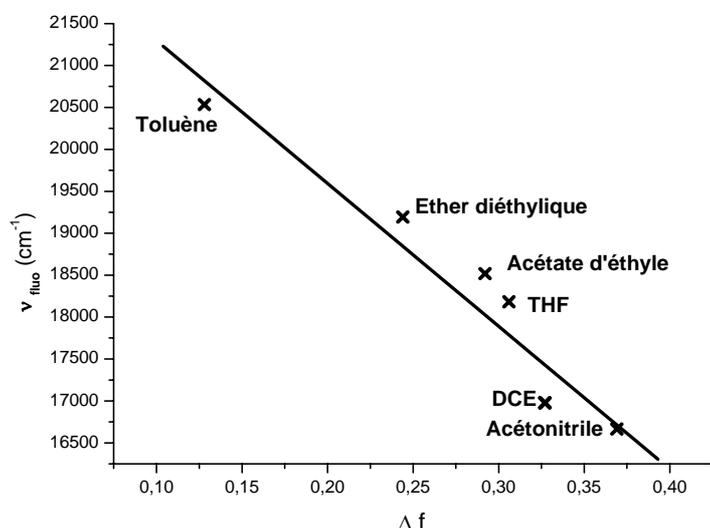


Figure 4-7 : Evolution du maximum d'émission de **BP13** en fonction du facteur de solvant Δf .

Solvant	n	ϵ	Δf	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
TOL	1,497	2,40	0,128	20 534
Et2O	1,412	4,30	0,244	19 194
AE	1,372	6,00	0,292	18 518,5
THF	1,407	7,40	0,306	18 182
DCE	1,445	10,6	0,327	16 978
BCN	1,384	20,30	0,369	16 667

Tableau 4-3 : Données expérimentales pour **BP13**

La droite ainsi obtenue nous permet, avec $\rho = 6.63 \text{ \AA}$, d'estimer $\mu_e = 21 \text{ D}$ pour **BP13**. Cette valeur, bien qu'approximative, nous renseigne sur la polarité de l'état excité qui est effectivement élevée. Il en est de même pour l'ensemble des composés (Tableau 4-4). Lapouyade et coll.^{5b} rapportent d'ailleurs des valeurs similaires pour des systèmes donneur/accepteur comportant un éther couronne complexé à du calcium(II). Des complexes de zinc(II) d'une famille de dérivés de la 2,2'-bipyridine, décrits par Le Bozec et coll.⁶, présentent non seulement des moments dipolaires élevés à l'état excité, mais aussi à l'état fondamental. Dans notre cas, les complexes ne sont pas polaires à l'état fondamental.

Ligand	ρ (Å)	μ_e (D)	R^2
B11	6,25	15	0,96
BP11	6,65	16	0,99
BP31	8,33	23	0,99
B13	6,24	19	0,98
BP12	6,63	20	0,98
BP13	6,63	21	0,96
BP23	7,57	34	0,95

Tableau 4-4 : Valeurs du paramètre d'Onsager ρ et du moment dipolaire μ_e à l'état excité (R^2 est le coefficient de détermination obtenu pour la régression linéaire de $v = f(\Delta f)$).

Afin de comparer les moments dipolaires à l'état excité de composés analogues (**BP11-ZnCl₂**, **BP12-ZnCl₂** et **BP13-ZnCl₂** d'une part et **B11-ZnCl₂** et **B13-ZnCl₂** d'autre part), nous avons comparé les maximums d'émission ν_1 et ν_2 , de deux composés, pour un même solvant. En effet, si on considère que le paramètre d'Onsager est du même ordre de grandeur pour les systèmes comparés, alors l'Equation 4-3 peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{\nu_1 - k_1}{\nu_2 - k_2} = \frac{\mu_1^2}{\mu_2^2} \text{ soit } \nu_1 = (\mu_1 / \mu_2)^2 \nu_2 + k_1 - (\mu_1 / \mu_2)^2 k_2$$

Equation 4-4 : Comparaison des moments dipolaires deux à deux

D'après cette relation, la pente de la droite $\nu_1 = f(\nu_2)$ donne le rapport des moments dipolaires à l'état excité de deux complexes considérés. Cette méthode permet de s'affranchir non seulement des difficultés liées à la détermination de ρ , mais aussi des interactions spécifiques solvant-soluté non prises en compte par Δf et responsables de la dispersion des points lorsque l'on trace $v = f(\Delta f)$ (Figure 4-7).

On obtient ainsi, dans le cas des complexes **BP11-ZnCl₂**, **BP12-ZnCl₂** et **BP13-ZnCl₂**, les droites de la Figure 4-8 et les rapports suivants :

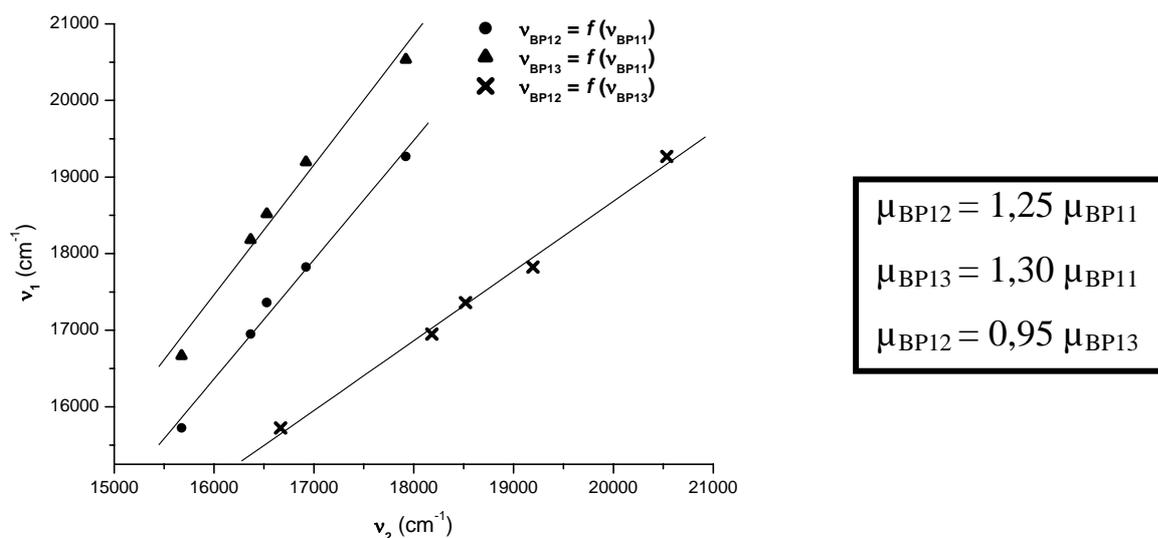


Figure 4-8 : Rapport des moments dipolaires de $BP11-ZnCl_2$, $BP12-ZnCl_2$ et $BP13-ZnCl_2$

Dans le cas de $B11-ZnCl_2$ et $B13-ZnCl_2$, on calcule le rapport suivant (avec un coefficient de détermination pour la régression linéaire $R^2 = 0,985$) :

$$\mu_{B13} = 1,22 \mu_{B11}$$

On constate donc que le point d'attache de la 2,2'-bipyridine au reste du système influence peu la valeur du moment dipolaire, μ_{BP12} et μ_{BP13} étant proches. Par contre, l'effet de la conjugaison est beaucoup plus important, les triples liaisons permettant vraisemblablement un transfert de charge plus efficace. Ce résultat va dans le même sens que ceux obtenus par Ziessel et Harriman⁷ qui ont mesuré un très faible facteur d'atténuation des ponts acétyléniques pour le transfert d'énergie triplet-triplet.

I -2-iii Propriétés photophysiques

Les propriétés photophysiques obtenues pour l'ensemble des complexes de zinc(II) dans le THF sont rassemblées dans le Tableau 4-5 :

	Φ_f	τ (ns)	k_f (10^8 s^{-1})	$k_f/n^3\nu^3$ ($10^{-5} \text{ s}^{-1}\text{cm}^3$)	k_{nr} (10^8 s^{-1})
B11	0,43 (0,64)	2,80 (1,61)	1,5	1,1 (1,5)	2,04 (2,2)
BP11	0,28 (0,82)	2,05 (1,69)	1,4	1,1 (2,1)	3,51 (1,1)
BP31	0,04 (0,51)	0,317 (0,610)	1,3	1,3 (4,6)	30,3 (16)
B13	0,30 (0,62)	3,0 (2,11)	1,0	0,59 (0,8)	2,33 (1,8)
BP12	0,15 (0,75)	1,81 (1,28)	0,83	0,61 (1,9)	4,70 (1,95)
BP13	0,40 (0,68)	2,80 (1,68)	1,4	0,86 (1,3)	2,14 (1,90)
BP23	0,31 (0,66)	1,95 (1,0)	1,6	1,1 (2,3)	3,54 (3,4)

Tableau 4-5 : Propriétés photophysiques des ligands en présence d'un excès de ZnCl_2 , dans le THF, à température ambiante (les valeurs entre parenthèses sont celles obtenues pour les ligands libres ; Φ_f : rendement quantique de fluorescence ; τ : durée de vie de fluorescence ; k_f et $k_f/n^3\nu^3$: constante radiative et constante radiative réduite ; k_{nr} constante non radiative).

On note une diminution, pour tous les composés, du rendement quantique de fluorescence Φ_f sous l'effet de la complexation, comme cela a déjà été observé dans des systèmes conjugués contenant le groupe 2,2'-bipyridine⁸, les processus non radiatifs étant alors favorisés. Dans le cas **BP31**, le rendement Φ_f a été estimé par extrapolation du spectre. En effet, les spectrofluorimètres que nous avons utilisés ne permettent pas d'enregistrer l'émission au delà de 850nm et il nous a été impossible de calculer l'aire totale du spectre d'émission du complexe **BP31-ZnCl₂**. En ce qui concerne la durée de vie de fluorescence, on note une légère augmentation de celle-ci sous l'effet de la complexation dans des solvants tels que le toluène ou le THF. Dans ces deux solvants, le déclin demeure monoexponentiel, pour tous les composés (Figure 4-9). Ceci montre qu'il n'existe qu'une espèce à l'état excité et confirme la stœchiométrie métal:ligand 1:1 du complexe (cf. paragraphe I-1-ii). La complexation s'accompagne d'une diminution de la constante de vitesse radiative au profit de k_{nr} , constante associée aux processus non radiatifs. Ceci est en accord avec la formation d'états excités polaires à fort caractère de transfert de charge et localisés à plus basse énergie.

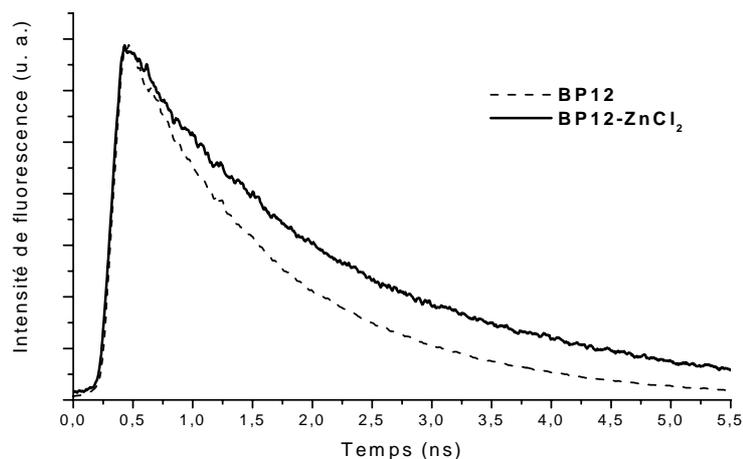


Figure 4-9 : Déclin d'émission de fluorescence de **BP12** et **BP12-ZnCl₂** (THF, Température ambiante, $\lambda_{exc} = 296$ nm).

I -2-iv Dosage

Tout comme en absorption électronique (Paragraphe I-1-ii), un suivi de l'intensité de la fluorescence en fonction d'ajouts dosés de $Zn(BF_4)_2$ en solution dans le THF a été réalisé pour **BP11** et **BP13**. La Figure 4-10 présente les résultats obtenus dans le cas de **BP11**.

On observe bien l'apparition progressive de la bande d'émission du complexe. Un large excès de zinc est nécessaire pour complexer l'ensemble du ligand, ce qui corrobore la valeur relativement faible de la constante de stabilité K_s déterminée précédemment.

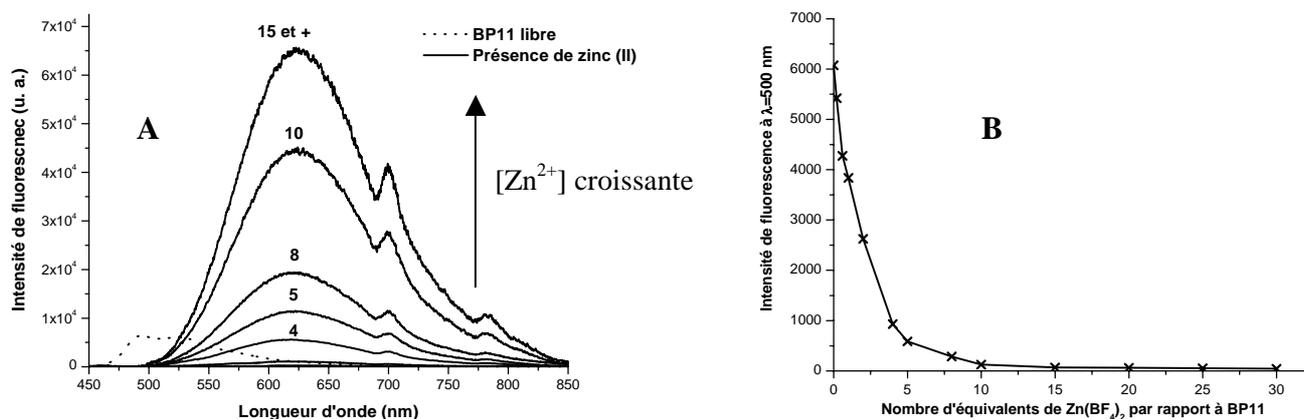


Figure 4-10 : **A** : Spectres d'émission de fluorescence de **BP11** en présence d'une quantité croissante de $Zn(BF_4)_2$ après soustraction de la contribution du ligand libre ($\lambda_{exc} = 440$ nm) ;
B : Evolution de l'intensité de fluorescence à 500 nm en fonction du nombre d'équivalents de zinc(II).

I-2-v Effet de la nature du contre-ion

Afin d'apprécier l'influence du contre-ion sur l'émission des complexes, les spectres d'absorption et d'émission des complexes **BP13-ZnX₂** avec X = acétate (OAc), chlorure (Cl) ou tétrafluoroborate (BF₄) ont été enregistrés dans différents solvants. Les mêmes expériences ont été conduites dans le cas de **BP11** et **BP12**. L'effet constaté sur l'absorption est minime, par contre, le maximum d'émission est lui sensible à la nature du contre-ion (Figure 4-11 et Tableau 4-6). En effet, plus le contre-ion est nucléophile vis-à-vis du métal complexé, moins l'effet

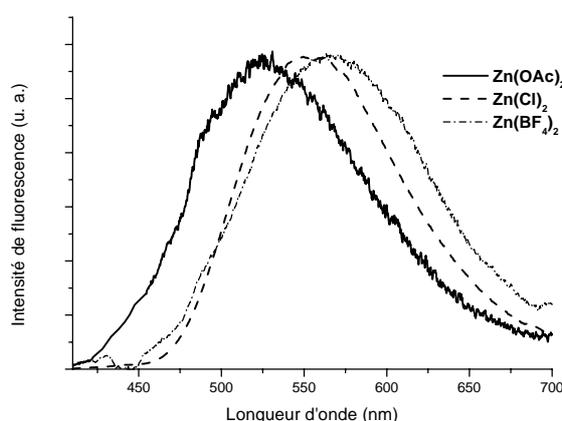


Figure 4-11 : Influence du contre-ion sur le maximum d'émission de **BP13-ZnX₂** dans le THF ($\lambda_{exc} = 400$ nm).

bathochrome est important. Inversement, dans le cas de l'ion tétrafluoroborate peu nucléophile, les doublets des atomes d'azote de la 2,2'-bipyridine vont être davantage sollicités par le métal, ceci renforçant le caractère accepteur de la 2,2'-bipyridine vis-à-vis du pyrène. On observe par conséquent un accroissement du déplacement du maximum d'émission vers les grandes longueurs d'onde.

	BP11 ^a		BP12			BP13		
	Zn(OAc) ₂	ZnCl ₂	Zn(OAc) ₂	ZnCl ₂	Zn(BF ₄) ₂	Zn(OAc) ₂	ZnCl ₂	Zn(BF ₄) ₂
TOL	534	558	- ^b	519	- ^b	- ^b	487	506
Et ₂ O	576	591	535	561	556	496	521	536
AE	580	605	548	576	601	522	540	566
THF	589	611	549	590	604	533	551	580
DCE	610	628	590	618	626	567	589	605
BCN	625	638	600	636	632	570	600	625

Tableau 4-6 : Maxima d'émission des complexes en fonction du contre-ion et du solvant

(a : maximum non mesurable dans le cas de Zn(BF₄)₂ ; b : complexe non formé)

II Cas d'autres métaux

L'effet de la présence d'autres sels métalliques a été examiné. Pour cela, nous avons utilisé les ligands **BP11**, **BP12** et **BP13**. Comme pour le zinc, l'expérience a été réalisée avec un excès de sel métallique afin de déplacer l'équilibre vers le complexe. De plus, pour des raisons de solubilité, et de cinétique de complexation, le solvant utilisé est le THF contenant 10% de méthanol.

En ce qui concerne l'émission de fluorescence, les cations testés se répartissent en deux groupes selon l'effet induit:

✓ Ceux qui éteignent l'émission de fluorescence et favorisent donc les processus non radiatifs. C'est le cas de l'aluminium(III) et du palladium(II) et des métaux de transition possédant une couche électronique d incomplète : le fer(II et III), le nickel(II) ou encore le manganèse(II).

✓ Ceux qui induisent un effet bathochrome plus ou moins important. Il s'agit du zinc(II), du cadmium(II), du plomb(II) (l'effet est dans ce cas uniquement observé dans le THF seul, l'ajout de méthanol éteignant l'émission de fluorescence) ou encore de l'argent(I).

De plus, on note dans tous les cas un effet ionochrome apparent, la couleur des solutions des ligands étant modifiée par l'ajout de sel métallique.

Ces résultats sont présentés dans le Tableau 4-7 pour **BP13** :

	BP13 libre	ZnCl ₂	CdCl ₂	AgNO ₃	Pb(NO ₃) ₂	NiCl ₂	MnCl ₂	Al(NO ₃) ₃	PdCl ₂	FeCl ₂ / FeCl ₃
λ_{\max} (nm) abs	412	420	419	420	421	419	420	421	421	/ ^a
λ_{\max} (nm) émission	443	566	518	490	q ^b	q ^c	q ^c	q ^c	q ^c	q ^c

Tableau 4-7 : Valeurs des maxima absorption et d'émission des différents complexes de **BP13** (*a* : non déterminé ; *b* : éteint avec l'ajout de méthanol mais apparaît vers 540 nm dans le THF pur ; *c* : fluorescence éteinte)

Afin de nous assurer que l'extinction de fluorescence était bien une conséquence de la complexation et non pas le résultat d'un processus intermoléculaire, nous avons répété ces

expériences avec le composé modèle **P12**. Celui-ci, ne comportant pas l'unité 2,2'-bipyridine, devrait voir ces propriétés photophysiques inchangées en présence de sels métalliques. Ceci est vérifié pour l'ensemble des cations métalliques utilisés à l'exception du fer(II et III). En effet, avec un ajout en excès par rapport au composé de FeCl₂ ou FeCl₃, on observe une extinction quantitative de l'émission de fluorescence. Ce processus est donc dû, pour ce métal, à des phénomènes non radiatifs bimoléculaires. Dans tous les autres cas, la complexation est effectivement responsable de l'effet bathochrome ou de l'extinction de fluorescence. De plus, comme nous l'avons mentionné dans le cas du zinc, cet effet est réversible, l'ajout de 2,2'-bipyridine libre à la solution permet de restaurer la fluorescence du ligand. Enfin, soulignons le fait que les complexes émissifs sont, tout comme les complexes de zinc(II), sensibles à la polarité du solvant. L'exemple du complexe de plomb(II) qui n'émet plus dans un mélange THF-méthanol et le cas du complexe de cadmium(II) pour lequel le maximum d'émission varie de +63 nm lorsque l'on remplace le THF par le butyronitrile le prouvent.

Enfin, nous avons voulu comparer, à contre-ion et solvant identiques, l'influence du métal sur la fluorescence de ligands de structure différente (**BP11**, **BP12** et **BP13**). Nous avons donc choisi les complexes de chlorure de zinc et de chlorure de cadmium, ces deux métaux ayant de surcroît la même structure électronique externe. Comme on peut le constater dans le Tableau 4-8, la complexation du zinc(II) déplace davantage le spectre vers le rouge, et ce pour les trois ligands, que celle du cadmium(II). Cet effet est sans doute lié à la plus faible acidité de Lewis du cadmium par rapport au zinc. En effet, plus l'acidité de Lewis du métal va être importante, plus le caractère accepteur d'électron de la 2,2'-bipyridine complexée vis-à-vis du substituant conjugué va être exalté. En fait, on retrouve le même type d'effet que celui observé avec l'échange des contre-ions dans le cas du zinc (Tableau 4-6).

	ZnCl ₂	CdCl ₂
BP11	611	585
BP12	590	538
BP13	550	507

Tableau 4-8 : Maximum d'émission, en nm, des complexes de ZnCl₂ ou CdCl₂ de **BP11**, **BP12** et **BP13** dans le THF

III Conclusion

Le contrôle aisé de la longueur d'onde d'émission de systèmes supramoléculaires en vue d'applications optoélectroniques est un point crucial de la conception de ces systèmes. Dans ce cadre, la complexation d'un métal représente une approche tout à fait flexible car elle repose sur une interaction non covalente, simple à mettre en œuvre. Un même ligand pourra présenter des propriétés optiques différentes en fonction du métal chélaté. Les ligands conjugués, présentés dans cette étude, répondent parfaitement à ces critères car ils présentent des propriétés photophysiques modulables sous l'effet de la complexation. Les différences de propriétés optiques observées entre les ligands libres et leurs complexes s'expliquent par le changement de nature de l'état excité émissif. En effet, si dans le cas des ligands libres il s'agit d'une transition de type π,π^* , l'état excité des complexes présente lui un fort caractère de transfert de charge qui peut être exalté ou atténué suivant les conditions expérimentales. Dans la littérature, on peut citer le travail de Tor et coll.⁹ qui ont étudié une famille de ligands phénanthroline (Figure 4-12) aux propriétés photophysiques également sensibles à leur environnement (présence d'ions métalliques, pH, solvants).

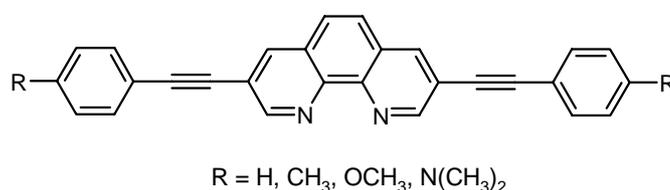


Figure 4-12 : Systèmes décrits par Tor et coll.⁹

Une étude plus récente de Le Bozec et coll.¹⁰ (Figure 4-13) a permis de mettre en avant l'importance de l'étendue (comparaison de **1** et **2**) mais aussi de la nature du système π -conjugué (comparaison de **2** avec **3**, **4** et **5**) par l'étude d'une famille de ligands 2,2'-bipyridine substituées et de leurs complexes métalliques.

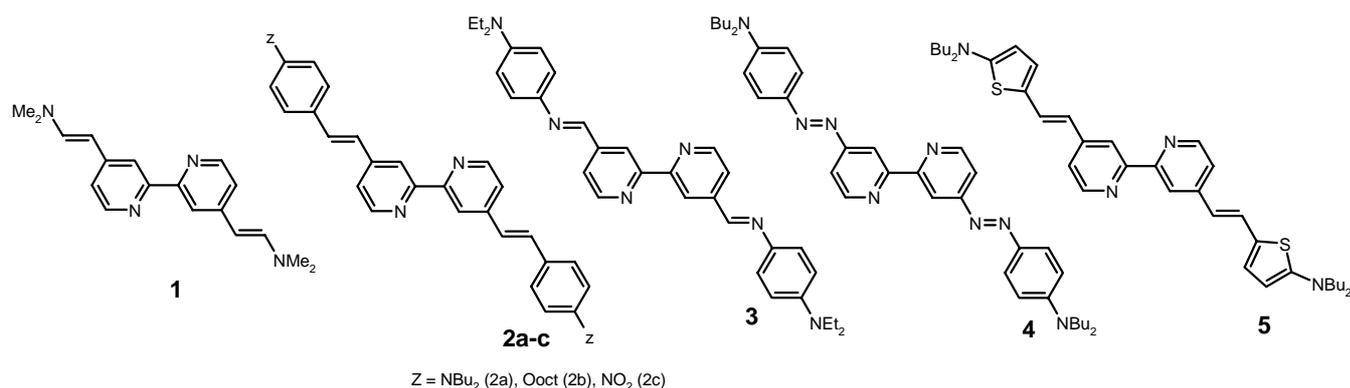


Figure 4-13 : Systèmes décrits par Le Bozec et coll.¹⁰

Outre ces effets, ainsi que ceux dus à la nature du groupe Z, les auteurs ont également montré que le déplacement du maximum d'émission vers les grandes longueurs d'onde, dans le cas des complexes métalliques de leurs systèmes, pouvait être modulé par la nature du cation métallique et notamment par son acidité de Lewis ou encore par la géométrie du complexe formé.

Des études similaires ont été conduites sur des polymères de type PPV comportant des unités 2,2'-bipyridine par Wang et Wasielewski¹¹. Ces auteurs ont en effet étudié la réponse de polymères de type PPV, incorporant l'unité 2,2'-bipyridine, à la présence de différents cations métalliques de degré d'oxydation variant de 1 à 3 et ont observé un effet ionochrome important.

IV Références

- ¹ S. Leroy, T. Soujanya, F. Fages, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 1665-1667.
- ² N. Mataga, T. Kubota, *Molecular Interactions and Electronic Spectra*, New York, **1970**, page 450.
- ³ L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, 58, 1486-1493.
- ⁴ J. Cortes, H. Heitele, J. Jortner, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 2527-2536.
- ⁵ a) J.-F. Létard, R. Lapouyade, W. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 2441-2447 ; b) S. Delmond, J.-F. Létard, R. Lapouyade, R. Mathevet, G. Jonusauskas, C. Rullière, *New J. Chem.*, **1996**, 20, 861-869.
- ⁶ a) M. Bourgault, C. Montassir, H. Le Bozec, I. Ledoux, G. Pucetti, J. Zyss, *Chem. Commun.*, 1993, 1623-1624 ; b) H. Le Bozec, T. Renouard, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 229-239.
- ⁷ R. Ziessel, A. Harriman, *Lettres des Sciences Chimiques*, **1996**, 11-19.
- ⁸ J.-E. Sohna, P. Jaumier, F. Fages, *J. Chem. Research (S)*, **1999**, 134-135.
- ⁹ H. S. Joshi, R. Jamshidi, Y. Tor, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2721-2725.
- ¹⁰ O. Maury, J.-P. Guégan, T. Renouard, A. Hilton, P. Dupau, N. Sandon, L. Toupet, H. Le Bozec, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 1553-1566.
- ¹¹ B. Wang, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 12-21.

Chapitre 5 Conformation et structure
électronique des ligands en présence et en l'absence
de Zn^{2+} : approche théorique

I Introduction – Présentation des systèmes étudiés

Les résultats expérimentaux des chapitres précédents mettent en évidence l'influence de la nature du pont (OPV ou OPE) ainsi que celle du noyau aromatique terminal (phényle ou pyrène) sur la photophysique des ligands libres étudiés. De même, la complexation de cations métalliques, tel que le zinc(II) notamment, induit une modification importante de la fluorescence de ses composés conjugués. Dans le but de mieux comprendre l'origine de ces effets, nous avons étudié les structures électroniques, en absence et en présence de chlorure de zinc, d'une série de systèmes modèles des composés **B11**, **B13**, **BP11**, **BP12** et **BP13** dénommés respectivement **bd5**, **bt4**, **pd5**, **pt5** et **pt4** (Figure 5-1). Les chaînes alkyle ont été remplacées par des groupements méthyle afin de diminuer le nombre d'atomes par molécule et de simplifier les calculs. Afin d'étudier systématiquement l'influence du chromophore pyrène, mais aussi de la nature du pont (OPV et OPE), ainsi que du point d'attache de l'unité 2,2'-bipyridine, nous avons examiné trois systèmes supplémentaires qui n'ont pas été synthétisés : **bt5**, **bd4**, **pd4** (Figure 5-1) :

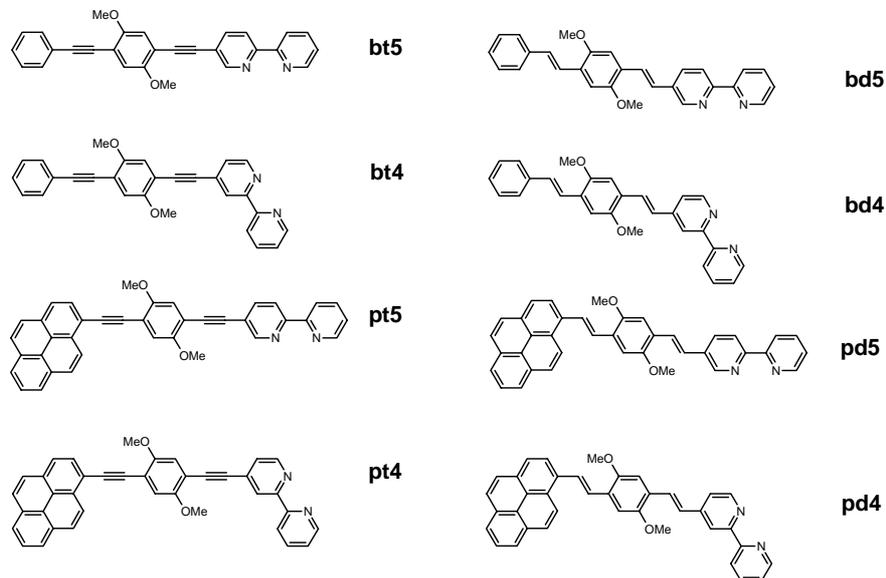


Figure 5-1 : Structures des systèmes modèles étudiés

Ces systèmes sont dénommés comme suit :

- ✘ *b* ou *p* suivant que le noyau aromatique est le benzène ou le pyrène.
- ✘ *d* ou *t* suivant que le pont choisi est de type OPV ou OPE.
- ✘ *4* ou *5* suivant que le point d'attache de la 2,2'-bipyridine est en position 4 ou 5.

II Optimisation de la géométrie

Les calculs effectués sont de type semi-empirique et ne tiennent compte que des électrons de valence. Les géométries ont été totalement optimisées par un calcul Hartree-Fock restreint (RHF) en utilisant l'hamiltonien AM1 (Austin Model 1) du programme AMPAC¹. Afin de s'assurer que le minimum d'énergie calculé correspond effectivement à la configuration de plus basse énergie et non pas à un minimum local, un calcul des fréquences de vibration pour chaque système a été conduit². Un calcul systématique de l'influence des angles dièdres, entre noyau aromatique terminal (benzène ou pyrène) et phényle central, nommés ϕ_b ou ϕ_p , ainsi qu'entre phényle central et le premier noyau pyridyle de la 2,2'-bipyridine, β , sur l'énergie des molécules a été mené (Figure 5-2).

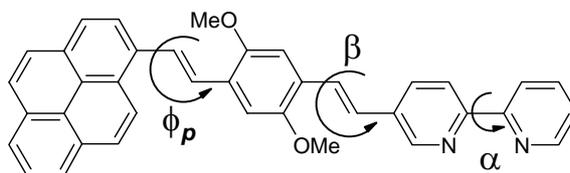


Figure 5-2 : Définition des angles dièdres étudiés dans le cas de la molécule *pd5*

Dans tous les cas, la conformation la plus stable est obtenue pour un angle $\alpha = +40^\circ$ entre les deux noyaux pyridyle de la 2,2'-bipyridine. Ceci est en accord avec des résultats de la littérature³. Les résultats correspondant à l'étude de ϕ_p , en fonction de la nature du pont, montrent que dans le cas du pont de type OPE, les barrières à la rotation sont faibles ($\approx 0,05$ eV, Figure 5-3).

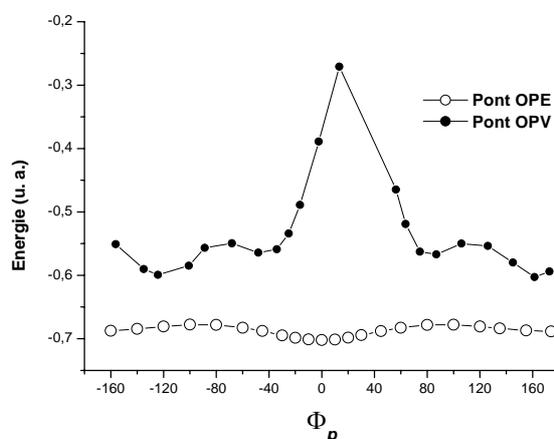


Figure 5-3 : Variation de l'énergie totale de *pd5* et *pt4* en fonction de la valeur de l'angle dièdre Φ_p

Toutefois, les conformations minimisées présentent toutes une déviation à la planéité. Dans le cas des ponts de type OPV, une plus grande variation de l'énergie en fonction de ϕ_p est notée. En effet, la proximité des hydrogènes vinyliques par rapport aux groupements méthoxyle et aux hydrogènes du pyrène terminal peut entraîner une gêne stérique. Ainsi, le composé **pd5** présente notamment une conformation plane particulièrement défavorisée (Figure 5-3) du fait de la présence d'un hydrogène en position péri. En effet, lorsque ϕ_p vaut 0° (Figure 5-4), il existe une gêne stérique importante (la distance calculée entre les deux hydrogènes étant alors de 1,54 Å) :

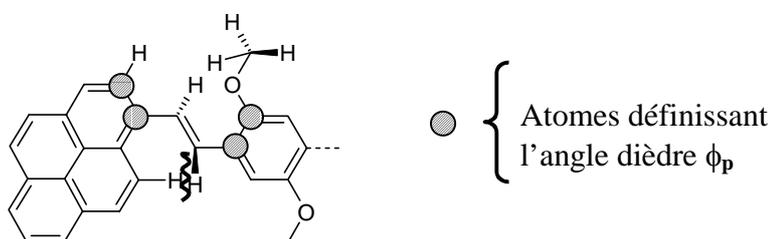


Figure 5-4 : Configuration dans le cas d'un pont OPV et $\phi_p = 0^\circ$

La configuration possédant l'énergie la plus faible correspond à $\phi_p \approx 180^\circ$. Le même angle a été déterminé dans la structure RX obtenue pour **BP11** (Tableau 5-1 et Chapitre II).

Source	ϕ_p	β
Modélisation	178	36
Structure RX	176	36

Tableau 5-1 : Comparaison des valeurs des angles ϕ_p et β déterminés par optimisation de géométrie pour **pd5** et structure RX pour **BP11** (valeurs à $\pm 0,5^\circ$).

Dans le cas d'un noyau benzène terminal (**bd5** et **bd4**), l'effet péri n'existe pas mais il demeure une gêne stérique et on observe des valeurs de $\phi_b \neq 0$ (modulo π). De même, on observe, pour tous les composés à pont OPV, des valeurs de $\beta \neq 0$ bien que pour des valeurs comprises entre -70° et $+70^\circ$, la variation de l'énergie totale induite reste inférieure à 0,05 eV.

En ce qui concerne ϕ_b et β , dans le cas des composés à pont OPE, le même comportement que dans le cas de ϕ_p , à savoir une faible valeur de l'angle, est noté.

Les valeurs des angles Φ_b , Φ_p et β pour l'ensemble des systèmes sont rassemblées dans le Tableau 5-2 :

	bt5	bt4	pt5	pt4	bd5	bd4	pd5	pd4
Φ_b	-23	-25	-	-	54	45	-	-
Φ_p	-	-	-5	-9	-	-	176	62
β	24	25	16	25	52	-44	36	-5

Tableau 5-2 : valeurs des angles dièdres Φ_b , Φ_p et β

Afin de pouvoir étudier l'influence de la complexation du zinc sur chaque modèle, une molécule de chlorure de zinc a été ajoutée à proximité des atomes d'azote de la 2,2'-bipyridine de chacune des géométries optimisées, l'angle α ayant été au préalable annulé. La géométrie du composé ainsi « complexé » a ensuite été optimisée comme précédemment.

Les résultats indiquent une faible réorganisation conformationnelle du squelette conjugué dans les complexes, les valeurs des angles étant sensiblement les mêmes que ceux calculés pour le ligand libre (Figure 5-5).

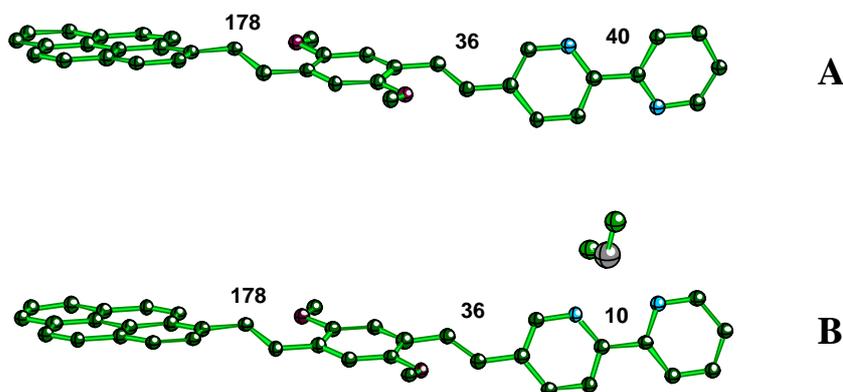


Figure 5-5 : Géométries optimisées de *pd5* (A) et *pd5-ZnCl₂* (B), les valeurs des angles dièdres sont également portées sur la figure.

III Calculs d'interactions de configurations

Les énergies des états excités ainsi que les contributions des différentes transitions mises en jeu ont été obtenues pour chaque géométrie optimisée à l'état fondamental en utilisant un calcul d'interactions de configurations. Pour les systèmes considérés dans cette étude (Figure 5-1), le nombre d'excitations possibles est très important. Aussi, une troncature de l'espace actif des configurations a-t-elle été nécessaire. Nous intéressent principalement aux états excités de plus basses énergies, ceci ne pose pas de problème majeur. Nous nous sommes toutefois assurés que les énergies et les forces d'oscillateur des transitions étudiées ne dépendaient pas significativement du nombre d'orbitales moléculaires et de configurations utilisées dans les calculs. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 5-3, dans le cas des ligands libres:

	Composés	n	$\Delta E_{s0,Sn}^a$	Force	Transitions ^b	Poids
				d'oscillateur		
Composés à pont OPE	bt5	n = 1	3,75 (331)	1,8085	HO→BV	76 %
		n = 4	4,922 (325)	0,7387	HO→BV+2	24 %
		n = 8	5,598 (221)	0,4502	HO-3→BV	22 %
					HO-3→BV+1	30 %
					HO-3→BV+2	20 %
	bt4	n = 1	3,886 (319)	1,3355	HO→BV	76 %
		n = 3	4,820 (257)	0,6887	HO-1→BV+1	40 %
		n = 9	5,602 (221)	0,4924	HO→BV+3	32 %
	pt5	n = 1	3,321 (373)	1,5695	HO→BV	76 %
		n = 3	3,814 (325)	0,4767	HO-1→BV	36 %
					HO→BV+1	26 %
		n = 7	4,988 (249)	0,9006	HO-2→BV	38 %
		n = 8	5,226 (237)	0,7453	HO-2→BV+2	14 %
					HO-1→BV+2	18 %
	pt4	n = 1	3,406 (364)	0,9117	HO→BV	76 %
n = 3		4,101 (302)	0,9817	HO-1→BV	26 %	
				HO→BV+1	26 %	

Composés à pont OPV		n = 4	4,659 (266)	0,4807	HO-4→BV	28 %
					HO-4→BV+1	20 %
		n = 5	4,829 (257)	0,5119	HO-3→BV+2	54 %
		n = 7	5,015 (247)	0,7902	HO-2→BV	32 %
		n = 8	5,129 (242)	0,4393	HO-2→BV+3	22 %
	bd5	n = 1	3,423 (362)	1,6717	HO→BV	76 %
		n = 3	4,544 (273)	0,2761	HO-2→BV	54 %
		n = 6	5,21 (238)	0,2966	HO→BV+2	30 %
		n = 9	5,548 (223)	0,2262	HO-1→BV+3	26 %
	bd4	n = 1	3,602 (344)	1,3292	HO→BV	84 %
		n = 5	4,949 (250)	0,6048	HO-2→BV+1	48 %
		n = 6	5,077 (244)	0,4367	HO→BV+4	34 %
		n = 8	5,539 (224)	0,3699	HO-1→BV+4	32 %
	pd5	n = 1	3,398 (365)	1,481	HO→BV	62 %
					HO-1→BV+1	20 %
		n = 3	3,774 (328)	0,4737	HO-1→BV	28 %
					HO→BV+1	24 %
		n = 5	4,795 (259)	0,417	HO-2→BV	14 %
					HO→BV+2	16 %
		n = 7	5,054 (245)	1,2424	HO-2→BV	30 %
pd4	n = 1	3,382 (367)	1,2825	HO→BV	72 %	
				HO-1→BV+1	16 %	
	n = 3	3,84 (323)	0,4675	HO-1→BV	34 %	
				HO→BV+1	32 %	
	n = 6	4,871 (255)	0,5293	HO-3→BV+2	24 %	
				HO-4→BV+2	26 %	
	n = 8	5,02 (247)	0,9125	HO-2→BV	24 %	
			HO-2→BV+3	28 %		

Tableau 5-3 : Premiers états excités singulets et orbitales moléculaires impliquées
 (seules les transitions possédant une force d'oscillateur importante sont mentionnées ; calculs effectués avec l'hamiltonien AM1 en considérant 20 électrons, 10 orbitales moléculaires occupées et 10 vacantes ; **a** : S_0 correspond à l'état fondamental singulet, S_n au $n^{ième}$ état singulet, valeurs en eV, les valeurs indiquées entre parenthèse sont exprimées en nm ; **b** : transitions principales)

L'examen du Tableau 5-3 montre que, pour l'ensemble des systèmes, la transition $S_0 \rightarrow S_1$ est toujours la plus fortement permise. De plus, d'une manière générale, l'énergie de la

transition $S_0 \rightarrow S_1$ des composés comportant le chromophore pyrène est proche de 3,4 eV, quelque soit la nature du pont. Par contre, dans le cas d'un noyau benzène terminal, on observe une énergie de 3,8 eV pour des systèmes à pont OPE et 3,5 eV pour ceux à pont OPV.

Nous nous sommes particulièrement intéressés à la nature des transitions mises en jeu lors du passage de l'état fondamental à l'état excité de plus basse énergie. Dans le cas des ligands libres, la transition est de type HO-BV, ces orbitales étant de type π, π^* pour l'ensemble des composés. On note toutefois une différence en ce qui concerne la localisation des orbitales moléculaires considérées selon que le noyau aromatique terminal est le benzène ou le pyrène (Figure 5-6).

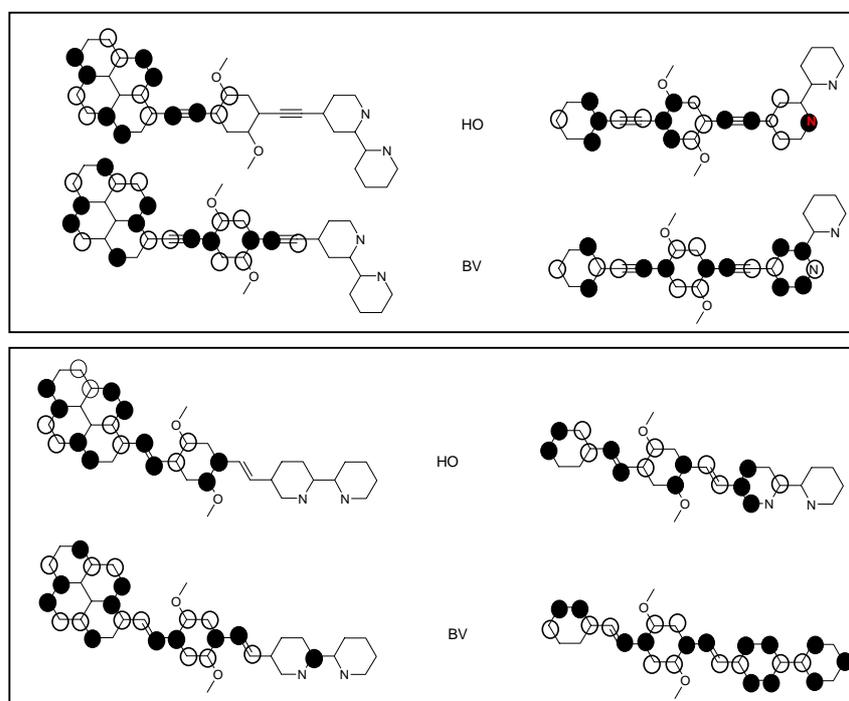


Figure 5-6 : Orbitales frontières des composés *pt4*, *bt4*, *pd5* et *bd5*

(● / ○ : signes opposés des coefficients).

La délocalisation plus importante et la participation des atomes de la 2,2'-bipyridine dans les orbitales HO et BV, dans le cas benzène, peut expliquer la plus grande sensibilité à la polarité des solvants observée expérimentalement pour les ligands **B11** et **B13** (Chapitre III). En présence de zinc, les transitions impliquées dans le premier état excité changent comme le montre le Tableau 5-4 et la force d'oscillateur augmente pour l'ensemble des composés.

Complexes considérés	Transition	Poids
bd4, bt4, bd5, bt5	HO \rightarrow BV	~40%
	HO \rightarrow BV+1	~20%
pd4, pt4, pd5, pt5	HO \rightarrow BV	~20%
	HO \rightarrow BV+1	~40%

Tableau 5-4 : Orbitales moléculaires impliquées dans la transition de plus basse énergie dans le cas des complexes de zinc

L'examen du Tableau 5-4 montre non seulement que trois orbitales moléculaires, de type π ou π^* , sont nécessaires pour définir l'état excité singulet de plus basse énergie, mais aussi qu'il existe une différence plus importante entre les systèmes comportant un groupe benzène terminal et ceux comportant un groupe pyrène terminal que dans le cas des ligands libres. Cette différence n'est en aucun cas un artefact, les orbitales BV et BV+1 étant différentes suivant l'aromatique terminal (Figure 5-7).

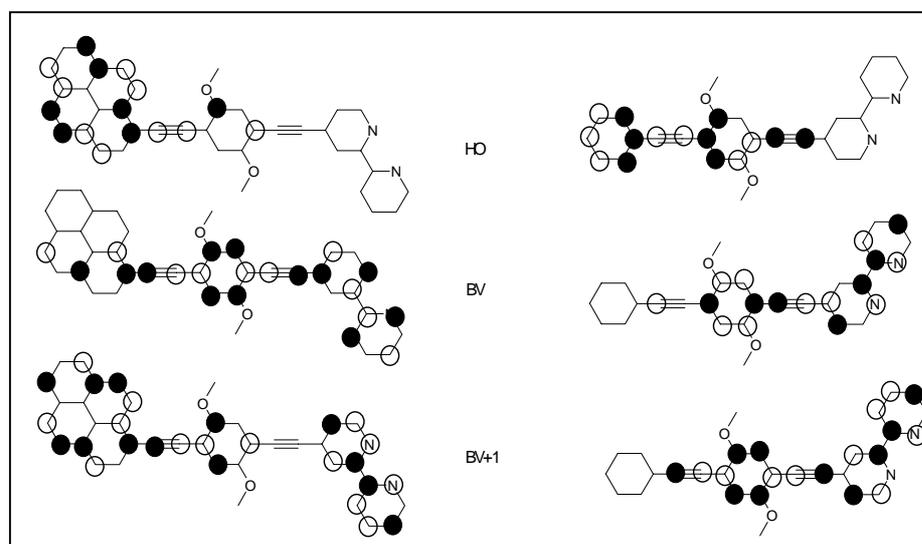


Figure 5-7 : Orbitales frontières des ligands *pt4* et *bt4* dans les complexes de $ZnCl_2$ correspondants

(● / ○ : signes opposés des coefficients)

D'après la Figure 5-7, on constate bien qu'il existe un déplacement de la densité électronique du noyau benzène ou pyrène vers le groupe 2,2'-bipyridine, complexé au métal, sous l'effet de l'excitation. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux (Chapitre IV) et

l'existence d'un état excité à fort caractère de transfert de charge. Cet effet est plus prononcé dans le cas du benzène. En effet, la contribution du noyau benzénique à la densité électronique de la BV, comme de la BV+1, est quasiment nulle. Par contre, dans le cas de **pt4-ZnCl₂**, la densité électronique est délocalisée sur l'ensemble du ligand, ce qui est en faveur de l'hypothèse d'un chromophore géant plutôt que d'un système comportant des groupes donneur et accepteur localisés.

La complexation du zinc a également des effets sur les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires comme le montre la Figure 5-8, pour les composés **bt4**, **pt4**, **bd5**, **pd5**, avec et sans zinc. Les résultats obtenus, pour un même type de pont (OPV ou OPE) mais avec un point d'attache différent de la 2,2'-bipyridine, sont similaires.

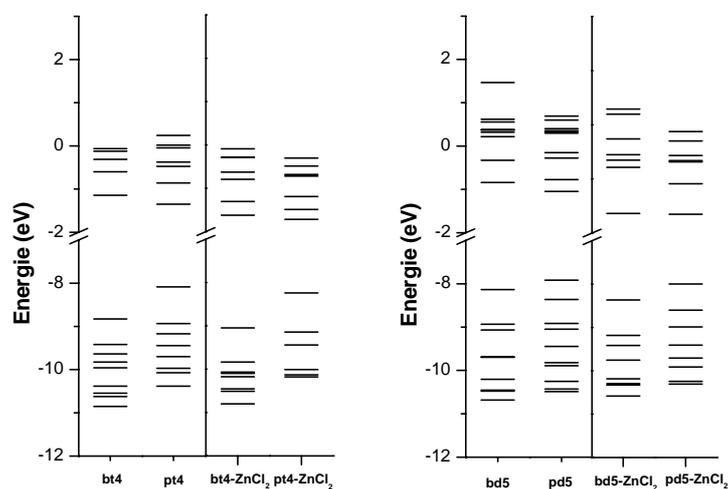


Figure 5-8 : Diagramme des niveaux d'énergie pour les ligands libres et les complexes de $ZnCl_2$ correspondants.

On observe sur ces diagrammes une diminution de l'écart énergétique entre la HO et la BV lorsque le noyau benzène terminal est remplacé par le noyau pyrène. Ceci corrobore bien les résultats expérimentaux et témoigne de l'extension du système π des ligands contenant le chromophore pyrène. D'autre part, on constate une diminution de l'énergie de l'ensemble des orbitales moléculaires sous l'effet de la complexation. Le même comportement a été observé par Manas et Chen⁴ dans le cas de polymères de type PPV incorporant des unités 2,2'-bipyridine. Ce résultat est en accord avec l'effet bathochrome observé expérimentalement sous l'effet de la complexation.

IV Utilisation de l'hamiltonien INDO/S

Un écart ayant été constaté entre les résultats calculés avec l'hamiltonien AM1 et l'expérience, nous avons souhaité calculer les spectres d'absorption électronique des composés étudiés en utilisant une méthode plus adaptée à ce type de calculs. Ceci a été réalisé par un calcul d'interactions de configurations à simple excitation en utilisant l'hamiltonien INDO/S du programme MOPAC⁵. L'énergie ainsi calculée pour le premier état excité est très similaire aux résultats obtenus précédemment, avec l'hamiltonien AM1, pour l'ensemble des composés. Cependant comme les paramètres du zinc ne sont pas disponibles dans le programme MOPAC, ce travail n'a pu être effectué que pour les ligands libres. Dans tous les cas, on retrouve bien les transitions possédant les forces d'oscillateurs les plus élevées observées expérimentalement (Figure 5-9).

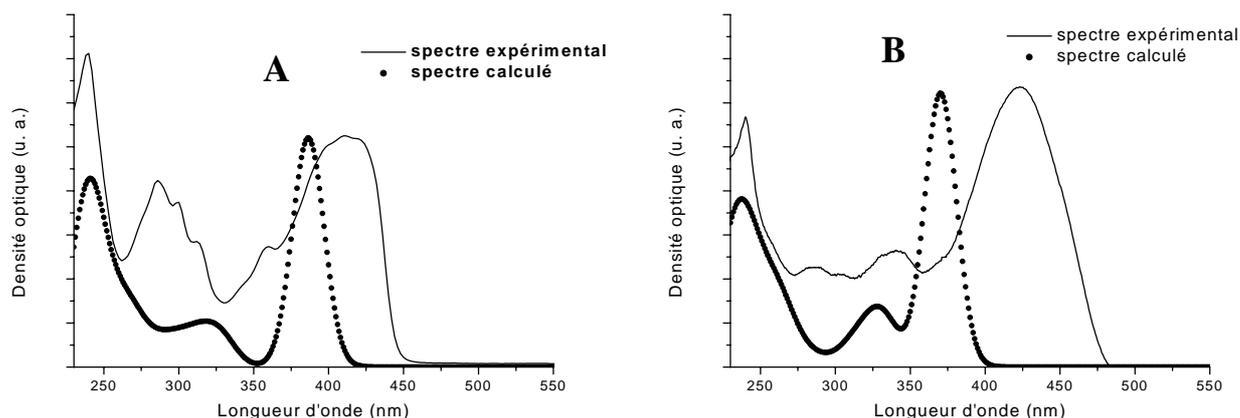


Figure 5-9 : **A** : Spectres expérimental de **BP13** et calculé pour **pt4** ; **B** : Spectres expérimental de **BP11** et calculé pour **pt4** (les spectres calculés ont été obtenus en pondérant les énergies d'excitations par un élargissement gaussien, la largeur de la bande à mi hauteur ayant été prise égale à 25 nm)

Toutefois les spectres obtenus sont décalés vers les plus grandes valeurs d'énergie par rapport aux spectres expérimentaux. Ce déplacement est plus important dans le cas des composés à pont OPV que dans celui des composés à pont OPE. Enfin, il est important de souligner que dans une même série (OPV ou OPE), la valeur ($\lambda_{exp} - \lambda_{calculée}$) est constante et que la progression du maximum d'absorption, en fonction de la structure du ligand, est similaire à celle observée expérimentalement et est cohérente avec l'extension du système π pour les huit ligands considérés. Mais, il ne semble pas que l'utilisation de la méthode INDO/S permette d'obtenir des résultats plus proches des valeurs expérimentales. Les paramètres de

cette méthode ayant été déterminés pour de petites molécules organiques, il est possible qu'ils ne prennent pas en compte le déplacement bathochrome dû à la délocalisation au sein de composés de structure plus complexe. Afin de vérifier cette hypothèse, les mêmes types de calcul (INDO/S et AM1) ont été effectués sur quatre molécules aromatiques au système π plus ou moins important et de structures différentes : le phénol, l'anthracène, le pyrène et le jaune d'acridine (Figure 5-10).

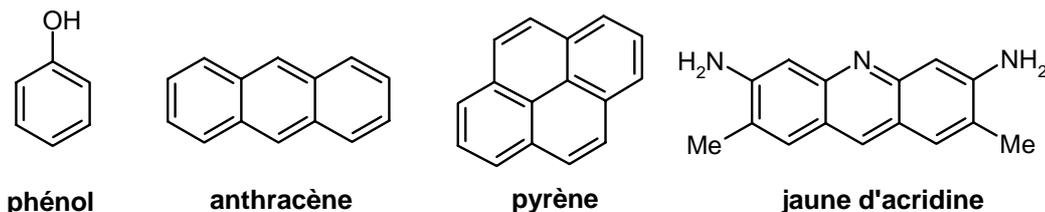


Figure 5-10 : Structures des composés considérés pour la comparaison des hamiltoniens AM1 et INDO

Les résultats obtenus pour ce modèle sont rassemblés dans le Tableau 5-5 :

Composés	Transition de plus basse énergie permise				
	Expérience	INDO/S ($CIS = 28$) ^a	INDO/S ($CIS = tous$) ^a	AM1 ($CI = 8$) ^a	AM1 ($CI = 16$) ^a
Phénol ⁶	275	273	274	277	271
Anthracène ^{6,7}	365	356	367	351	350
Pyrène ^{6,7}	335	360	350	340	344
Jaune d'acridine ⁶	450	379	381	393	394

Tableau 5-5 : Valeurs expérimentales, en nm, (dans l'hexane ou le cyclohexane) et calculées avec les hamiltoniens INDO/S et AM1 (a : nombre d'électrons considérés)

L'examen de ce tableau montre que, si dans le cas du phénol, les résultats obtenus avec INDO/S ou AM1 sont identiques à l'expérience (le phénol a très certainement été utilisé pour la paramétrisation de la méthode INDO), ceux obtenus avec INDO/S sont meilleurs pour l'anthracène que ceux obtenus avec AM1. Cette tendance est inversée pour le pyrène, l'hamiltonien AM1 permettant une meilleure approximation de l'énergie de la transition. Ceci indique que l'évolution de l'énergie d'excitation en fonction de l'extension de la conjugaison est mieux rendue par l'hamiltonien AM1 que INDO. L'exemple de l'acridine confirme cette tendance. En effet, les résultats expérimentaux sont mieux reproduits avec AM1 qu'avec

INDO. Cependant, la différence entre la théorie et l'expérience reste toujours supérieure à 50 nm (0,35 eV). L'approche semi-empirique ne semble donc pas ici (cas d'une molécule plus complexe possédant notamment des atomes d'azote de types différents) indiquée pour rendre compte des observations expérimentales.

Ces résultats expliquent tout à fait ceux obtenus dans le cas des composés **bt5**, **bt4**, **pt4**, **pt5**, **bd5**, **bd4**, **pd5** et **pd4**.

V Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que la nature du pont (OPV ou OPE), mais aussi celle du noyau aromatique terminal (benzène ou pyrène) jouaient un rôle déterminant pour expliquer les propriétés optiques. En effet, si les orbitales moléculaires des composés correspondants, mises en jeu dans la transition de plus basse énergie, sont toutes du même type, leur localisation diffère (Figure 5-6). L'influence du point d'attache de l'unité 2,2'-bipyridine est, quant à elle, minime, comme observé expérimentalement. De plus, les transitions de plus haute énergie sont propres à chaque système (Tableau 5-3). De même, cette approche nous a permis de mieux comprendre l'influence du zinc(II) sur les niveaux d'énergie des transitions impliquées. Ainsi, outre le fait que la 2,2'-bipyridine devient plus accepteur d'électron vis-à-vis du ligand conjugué lorsqu'elle est complexée, la présence du zinc induit une diminution de l'énergie de l'ensemble des orbitales moléculaires, ce qui avait déjà été montré⁴, et une modification des orbitales moléculaires impliquées dans la transition de plus basse énergie. Enfin, la force d'oscillateur de cette transition augmente sous l'effet de la complexation.

Afin de parfaire cette étude, il serait intéressant de conduire les mêmes types de calculs sur des modèles des oligomères supérieurs. Ceci nous permettrait de quantifier l'influence de la distance entre le chromophore pyrène et le centre métallique sur les structures électroniques des systèmes conjugués étudiés.

VI Références

- ¹ AMPAC 6.0 : Semichem, 7204, Mullen, Shawnee, KS 66216,1997. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3902-.
- ² D. C. Young, *Computational Chemistry*, Wiley-Interscience, chap. 11.
- ³ T. Soujanya, A. Phillipon, S. Leroy, M. Vallier, F. Fages, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 9408-9414.
- ⁴ E. S. Manas, L. X. Chen, *Chem. Phys. Letters*, **2000**, 331, 299-307.
- ⁵ MOPAC 2000, J. J. P. Stewart, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan, **1999**.
- ⁶ H. Du, R. A. Fuh, J. Li, A. Corkan, J. S. Lindsey, « *PhotochemCAD : A Computer-Aided Design and Research Tool in Photochemistry* », *Photochemistry and Photobiology*, **1998**, 68, 141-142.
- ⁷ I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, second edition, Academic Press, New York, **1971**.

Chapitre 6 Préparation et Propriétés
spectroscopiques des complexes de ruthénium des
ligands B13-OH, B13 et BP13

I Préparation des complexes

Tous les complexes synthétisés sont des complexes mononucléaires hétéroleptiques, le métal étant complexé à une seule unité 2,2'-bipyridine substituée et à deux unités 2,2'-bipyridine libres. Les différents complexes ont été préparés à partir des ligands **B13-OH**, **B13** et **BP13** et du complexe commercial $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ d'après le schéma suivant :

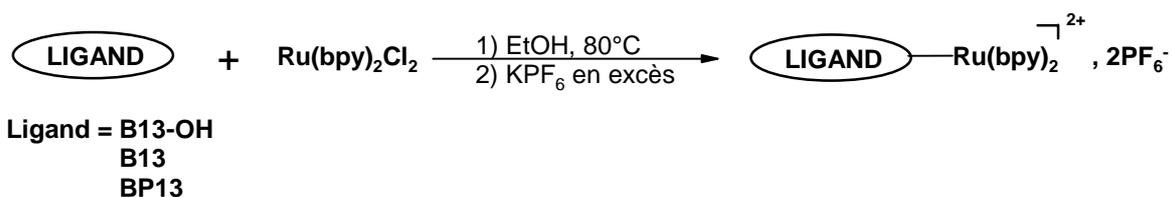


Figure 6-1 : Préparation des complexes de ruthénium

Cette réaction consiste toujours en la substitution des ions chlorures par la 2,2'-bipyridine du ligand, puis à l'échange des contre-ions chlorures par des ions PF_6^- en vue de la solubilisation des complexes dans les solvants organiques. Cette opération permet également l'isolation des complexes du milieu réactionnel aqueux par précipitation. Les complexes sont ensuite purifiés par chromatographie sur colonne. Compte tenu des quantités obtenues pour chaque complexe, nous n'avons pas été en mesure d'en faire l'analyse centésimale. De plus, la complexité et la largeur des signaux obtenus par RMN du proton dans le chloroforme ou le dichlorométhane deutérés à température ambiante, notamment dans la zone des protons aromatiques, a rendu l'identification précise de la structure des complexes par RMN difficile. L'existence d'isomères dans le cas de complexes de ruthénium comportant un ou plusieurs ligands de type 2,2'-bipyridine substituée pourrait être à l'origine de ces difficultés¹. Ce problème a d'ailleurs déjà été mentionné dans le cas d'autres complexes de ruthénium comportant le chromophore pyrène². Une solution consiste en la substitution avec des chaînes alkyle de la 2,2'-bipyridine appartenant au ligand, de tels groupements étant facilement identifiables par RMN. La caractérisation par spectrométrie de masse FAB ou LSIMS est souvent retenue^{2,3}. Nos complexes ont d'ailleurs été parfaitement caractérisés par cette méthode, les spectres de masse haute résolution étant en accord avec les structures proposées.

II Absorption électronique

Les spectres d'absorption électronique des différents complexes ont été enregistrés dans le THF avec des concentrations de l'ordre de $2.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ en complexe. Le spectre d'absorption du complexe de référence, $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$, a été enregistré dans l'eau.

II-1 Cas de RuB13-OH

Le spectre d'absorption de **RuB13-OH** est très peu structuré (Figure 6-2). On observe toutefois à 291 nm la bande caractéristique π, π^* des noyaux 2,2'-bipyridine. De même, on note l'apparition à 470 nm d'une transition de type MLCT. Celle-ci est déplacée vers les grandes longueurs d'onde par comparaison avec le complexe de référence $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ ($\lambda_{\text{MLCT}} = 452 \text{ nm}$).

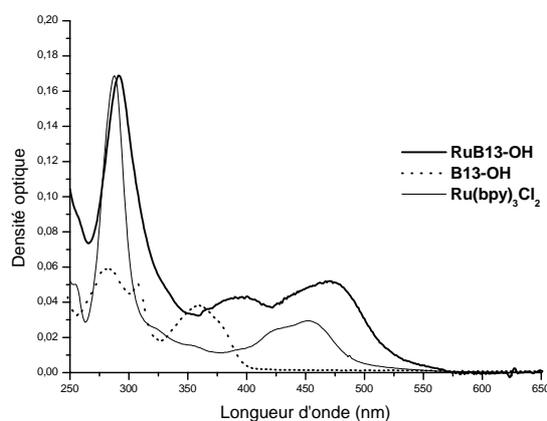


Figure 6-2 : Spectres d'absorption de **RuB13-OH**, **B13-OH** et **Ru(bpy)₃Cl₂** dans le THF.

II-2 Cas de RuB13

Tout comme dans le cas de **RuB13-OH**, le spectre d'absorption de ce complexe est peu structuré et présente les bandes caractéristiques π, π^* des unités 2,2'-bipyridine à 290 nm et MLCT à 470 nm (Figure 6-3). La bande π, π^* des chromophores 2,2'-bipyridine est élargie par rapport au complexe de référence $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ du fait de la contribution du ligand **B13**.

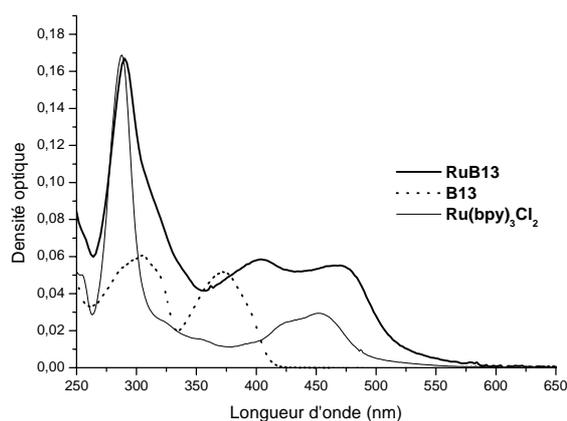


Figure 6-3 : Spectres d'absorption de **RuB13**, **B13** et **Ru(bpy)₃Cl₂** dans le THF.

II-3 Cas de RuBP13

Le spectre d'absorption électronique de ce complexe est peu structuré (Figure 6-4A). On observe toujours la bande large caractéristique de la transition π,π^* des noyaux 2,2'-bipyridine. La bande correspondant à la transition MLCT se situe vers 470 nm. Cependant, elle est partiellement masquée par une autre bande à 430 nm. De plus, on observe la présence à 375 nm d'un épaulement. L'énergie de ces deux transitions (430 nm et 375 nm) est plus faible que celle observée pour les transitions π,π^* du ligand libre (411 nm et 360 nm). Le même type d'effet bathochrome a été constaté dans le cas du complexe de zinc(II) (Figure 6-4B).

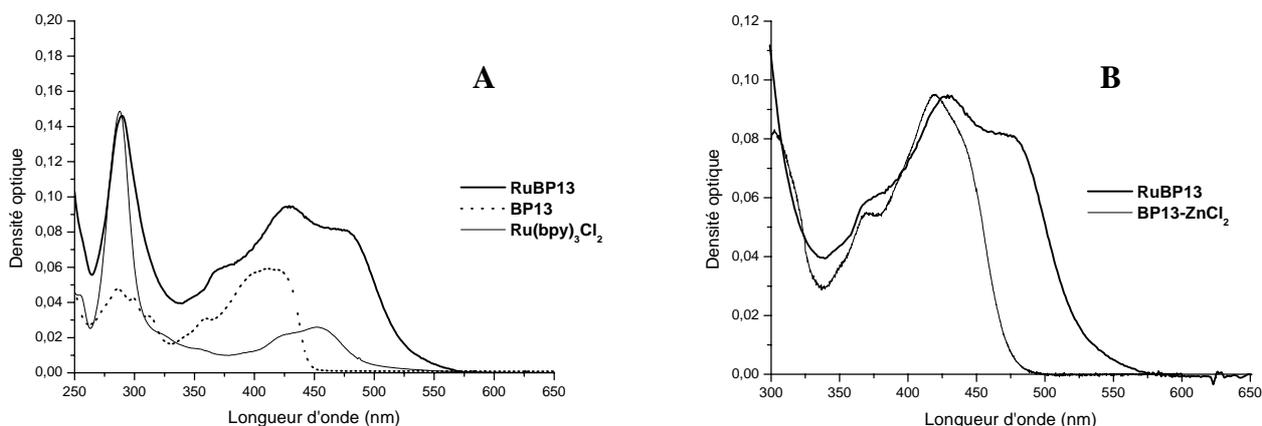


Figure 6-4 : **A** : Spectres d'absorption de **RuBP13**, **BP13** et **Ru(bpy)₃Cl₂** dans le THF;

B : Comparaison des spectres d'absorption de **RuBP13** et **BP13-ZnCl₂** dans le THF.

Ceci tend à démontrer qu'il existe une interaction entre les différents chromophores du système à l'état fondamental, le spectre d'absorption du complexe ne résultant pas de la superposition simple des spectres d'absorption du ligand et du centre métallique « Ru(bpy)₃ ». Nous avons observé ce même comportement dans le cas du complexe binucléaire d'un ligand comportant deux unités 2,2'-bipyridine reliées au chromophore pyrène par des simples liaisons C-C⁴.

II-4 Comparaison des trois complexes

On observe dans le cas des trois complexes que la transition MLCT est toujours déplacée vers le rouge par rapport au complexe Ru(bpy)₃Cl₂. On peut donc en conclure que la transition MLCT se fait du centre métallique vers le ligand **B13-OH**, **B13** ou **BP13** suivant le complexe considéré⁵.

Dans le cas du complexe modèle **RuB13**, ne comportant pas le chromophore pyrène, la bande correspondant à la transition MLCT présente un coefficient d'extinction molaire comparable à celui obtenu pour le complexe de référence Ru(bpy)₃Cl₂ (Tableau 6-1). Pour **RuB13-OH**, la faible solubilité du complexe fausse certainement les mesures. La valeur de ϵ calculée pour cette même transition dans le cas du complexe **RuBP13** est par contre plus élevée. Ceci peut s'expliquer soit par le recouvrement spectral existant entre les transitions centrées sur le ligand et la bande MLCT, soit par l'extension du dipôle de transition sur le ligand **BP13**⁵.

	λ_{\max}^a (nm)	ϵ^b (mol ⁻¹ .L.cm ⁻¹)
Ru(bpy)₃Cl₂^c	452 (288)	13 600
RuB13-OH	470 (396, 291)	6 900 ^d
RuB13	470 (404, 290)	15 000
RuBP13	470 (430, 375 , 290)	26 200

Tableau 6-1 : Caractéristiques d'absorption des complexes dans le THF (a : les autres transitions sont indiquées entre parenthèses ; b : au maximum d'absorption ; c : dans l'acétonitrile² ; d : problème de solubilité)

De plus, seul **RuBP13** présente une transition vers 430 nm, l'allure des spectres des complexes **RuB13-OH** et **RuB13** étant relativement similaire et proche de celle du spectre d'absorption du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ (Figure 6-5). Cette transition est donc probablement due à la présence du pyrène.

Enfin, comme nous l'avons souligné pour **RuBP13** (paragraphe II-3), il existe, dans les cas de **RuB13-OH** et **RuB13**, une interaction entre les différents chromophores à l'état fondamental, le spectre d'absorption de ces complexes ne résultant pas de la superposition des spectres d'absorption des ligands et du centre métallique « $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ ».

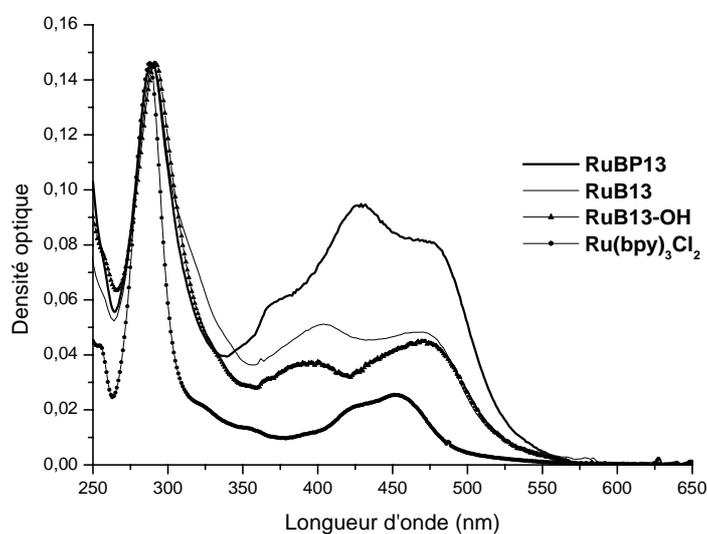


Figure 6-5 : Comparaison des spectres d'absorption des complexes **RuB13-OH**, **RuB13**, **RuBP13** et $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ dans le THF.

Ces spectres ont également été enregistrés dans le butyronitrile et l'acétonitrile, mais on n'observe aucun effet notable dû au solvant.

III Emission de luminescence

III-1 Régime stationnaire

A température ambiante, les spectres ont été enregistrés dans le THF, le butyronitrile et l'acétonitrile. Une attention toute particulière a été apportée au dégazage des solutions, la luminescence des composés étant sensible à l'oxygène. Les concentrations utilisées sont du même ordre de grandeur que pour l'absorption électronique.

III-1-i Comparaison des trois complexes à température ambiante

On observe dans les trois cas une bande d'émission aux grandes longueurs d'onde (Figure 6-6) correspondant probablement à l'émission de l'état $^3\text{MLCT}$ bien que par comparaison à l'émission de luminescence du complexe de référence $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, elle soit déplacée dans le rouge. Dans le cas de **RuBP13**, le spectre d'émission présente une deuxième bande plus fine à $\lambda \approx 680$ nm, les deux transitions provenant du complexe comme en témoignent les spectres d'excitation. En effet, ceux-ci, quelle que soit la longueur d'onde d'observation (de 600 à 700 nm) sont en accord avec le spectre d'absorption.

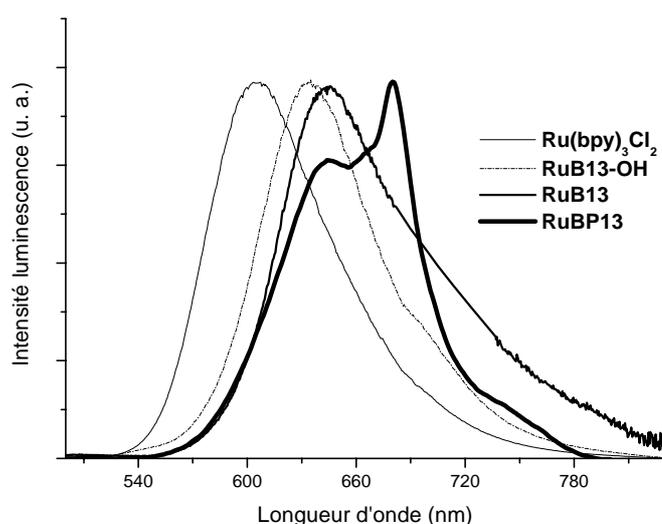


Figure 6-6 : Spectres d'émission de luminescence de **RuB13-OH**, **RuB13**, **RuBP13** et **Ru(bpy)₃Cl₂** dans le butyronitrile, $\lambda_{exc} = 480\text{nm}$, en solution dégazée.

L'intensité de l'émission des trois complexes est sensible à la présence d'oxygène, notamment dans le cas de **RuBP13**. En effet, l'intensité de luminescence est multipliée par 1,5 pour **RuB13-OH** et par 8 pour **RuB13** après dégazage de la solution. Dans le cas de **RuBP13**, l'émission en solution non dégazée est quasiment éteinte. Pour ce dernier complexe, le rapport des intensités des bandes à 645 nm et 680 nm est sensible au dégazage de la solution. La forme et la position des spectres d'émission des complexes sont peu sensibles à la nature du solvant. Les spectres obtenus par excitation à une plus courte longueur d'onde ($\lambda = 370$ nm) présentent une émission résiduelle. Celle-ci est surtout observée dans le cas de **RuBP13** (Figure 6-7B) alors qu'elle est négligeable voire inexistante pour les complexes modèles **RuB13** et **RuB13-OH** (Figure 6-7A).

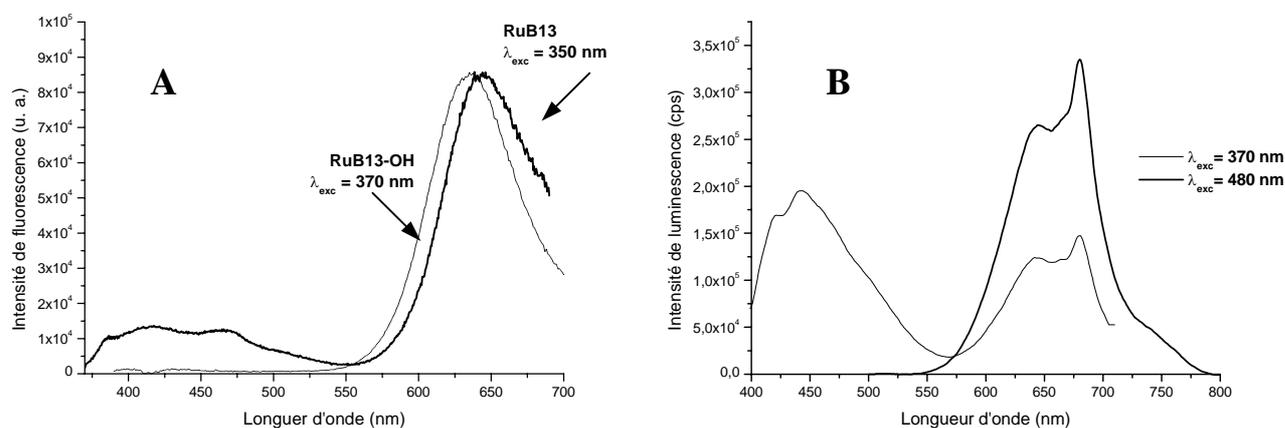


Figure 6-7 : Spectres d'émission de luminescence dans le butyronitrile à différentes longueurs d'onde d'excitation

A : cas de **RuB13** et **RuB13-OH**, en solution non dégazée

B : cas de **RuBP13**, en solution dégazée

Cette émission à courtes longueurs d'onde peut être due à la présence de ligand libre à l'état de trace. Compte tenu du rendement quantique de fluorescence élevé de ce dernier, il est vraisemblable que l'intensité de cette émission soit relativement importante par rapport à celle de l'émission MLCT. Mais, elle peut également être due à une émission centrée sur le ligand complexé au ruthénium. On s'attendrait à obtenir un spectre décalé par rapport à celui du ligand libre, comme nous l'avons constaté dans le cas des complexes de zinc(II). Or ce n'est pas le cas ici. On n'observe effectivement qu'un simple élargissement de la bande d'émission. Nous avons voulu vérifier l'hypothèse de la présence du ligand libre comme impureté en ajoutant, à une

solution fraîche de complexe **RuBP13** dans le THF, du chlorure de zinc en excès. Compte tenu des observations faites au chapitre précédent, si du ligand libre est présent dans la solution, il devrait se complexer au zinc et l'on devrait voir apparaître la bande d'émission de transfert de charge caractéristique du complexe de zinc(II) tandis que l'émission due au ligand libre devrait disparaître. Or il n'en est rien (Figure 6-8). Cette expérience permet d'exclure la présence de ligand libre résiduel pour expliquer l'émission observée par excitation à courte longueur d'onde.

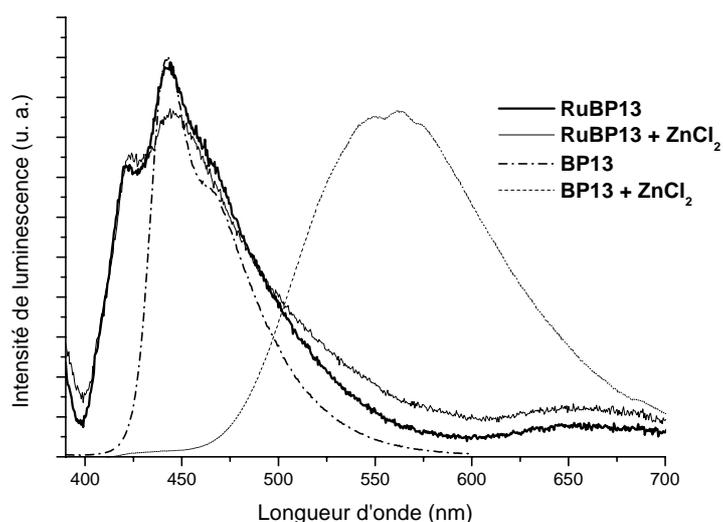


Figure 6-8 : Effet de l'ajout de zinc(II) sur l'émission de **RuBP13** dans le THF, en solution dégazée ($\lambda_{exc} = 370$ nm)

Il existe des cas décrits dans la littérature pour lesquels la fluorescence du ligand libre n'est pas totalement éteinte au sein de complexes de ruthénium^{2, 6, 7} ou de rhénium^{8, 9}.

Les rendements quantiques de luminescence ont été calculés dans le THF, le butyronitrile (BCN) et l'acétonitrile (AN). Les valeurs obtenues pour le complexe de référence $Ru(bpy)_3Cl_2$ sont également indiquées (Tableau 6-2).

	THF	BCN	AN
$Ru(bpy)_3Cl_2^{10}$	-	0,073	0,059
RuB13-OH	0,017	0,011	0,014
RuB13	0,008	0,008	-
RuBP13	0,03	0,005	0,002

Tableau 6-2 : Rendements quantiques d'émission de luminescence des complexes ($\lambda_{exc} = 480$ nm).

Comme on le constate ici, les complexes étudiés sont très peu émissifs, qu'ils comportent ou pas le chromophore pyrène. Ces valeurs sont en effet plus faibles que celles de complexes analogues décrits dans la littérature (Tableau 6-3). On peut constater que l'allongement du pont conjugué sur l'un des noyaux 2,2'-bipyridine induit une diminution progressive du rendement quantique de luminescence. Ainsi, la valeur calculée pour **RuBP13** vient-elle s'inscrire logiquement à la suite de celles trouvées dans le cas où le chromophore pyrène est séparé de la 2,2'-bipyridine par une simple liaison C-C⁵ ou par une triple liaison¹¹.

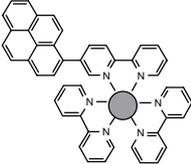
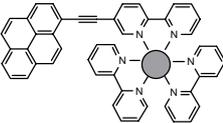
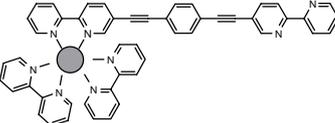
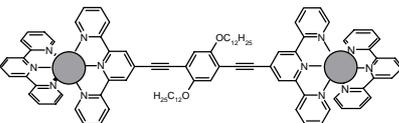
 = Ru ²⁺	λ_{max} (nm)	Φ	Référence
	640	0,100	5
	670	0,026	11
	650	0,056	12
	693	0,0028	13

Tableau 6-3 : Exemples de valeurs de rendements quantiques de luminescence dans l'acétonitrile dégazé pour d'autres complexes de ruthénium.

III-1-ii Emission de luminescence à basse température

Les spectres d'émission ont également été enregistrés à 77 K en utilisant les modes de détection de fluorescence et de phosphorescence du spectrofluorimètre. En mode phosphorescence, la lampe est utilisée en régime pulsé et un délai initial de 50 μ s, après l'éclair, est fixé avant l'acquisition du spectre.

Comme le montre la Figure 6-9, dans le cas de **RuBP13**, on observe une structuration importante des bandes entre 600 et 700 nm, la bande à 678 nm devenant la plus intense. En phosphorescence, l'émission centrée à 645 nm est éliminée dans les conditions d'acquisition choisies. Ceci indique que la durée de vie de l'état excité correspondant est nettement plus faible que 50 μ s. Par contre, la bande à 675 nm doit correspondre à une émission de durée plus

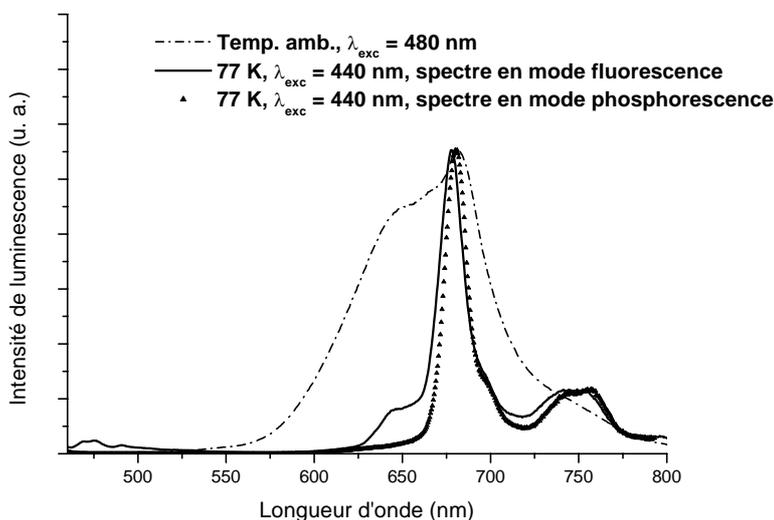


Figure 6-9 : Spectres d'émission de **RuBP13** dans le THF

longue. Sa forme correspond à celle du spectre de phosphorescence du pyrène observée par Castellano et coll. pour des complexes de ruthénium³. Dans notre cas, cette émission est décalée vers les plus grandes longueurs d'onde, ce qui est dû à l'extension de la conjugaison du ligand **BP13** par rapport à celui décrit par Castellano.

En choisissant un délai initial plus court (10 μ s) avant l'acquisition du spectre, l'émission à 645 nm est par contre observée (Figure 6-10). Ceci prouve que cette bande ne correspond pas à l'émission d'un état excité de type singulet mais à fort caractère triplet.

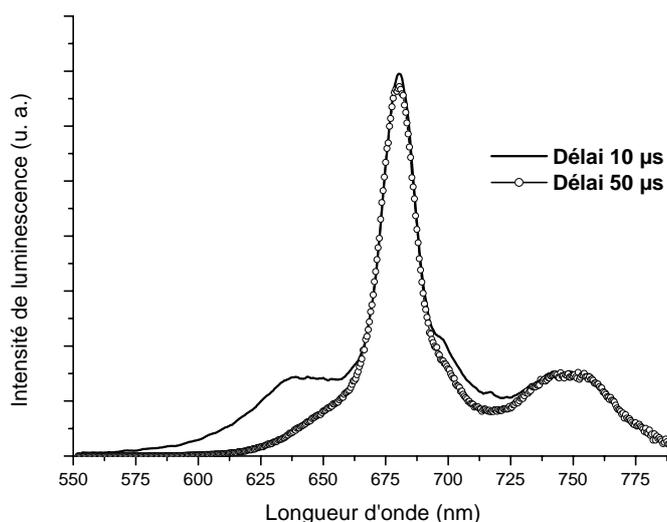


Figure 6-10 : Spectres d'émission résolue dans le temps de **RuBP13** en solution dégazée dans le THF à 77 K ($\lambda_{exc} = 400$ nm) à différents temps après l'excitation.

On peut également souligner que le rapport des intensités des bandes à 645 nm et 678 nm varie en fonction de la longueur d'onde d'excitation (Figure 6-11). Ces observations indiquent la contribution de deux états émissifs distincts à l'état excité.

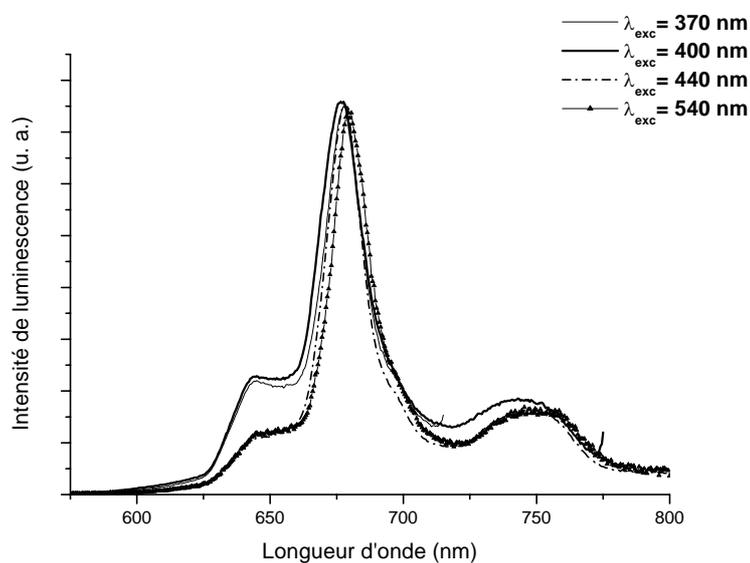


Figure 6-11 : Influence de la longueur d'onde d'excitation sur le rapport des intensités des bandes à 645 et 675 nm

Les spectres d'émission à basse température des complexes modèles ont également été enregistrés. La Figure 6-12 montre les spectres obtenus dans le THF pour **RuB13**.

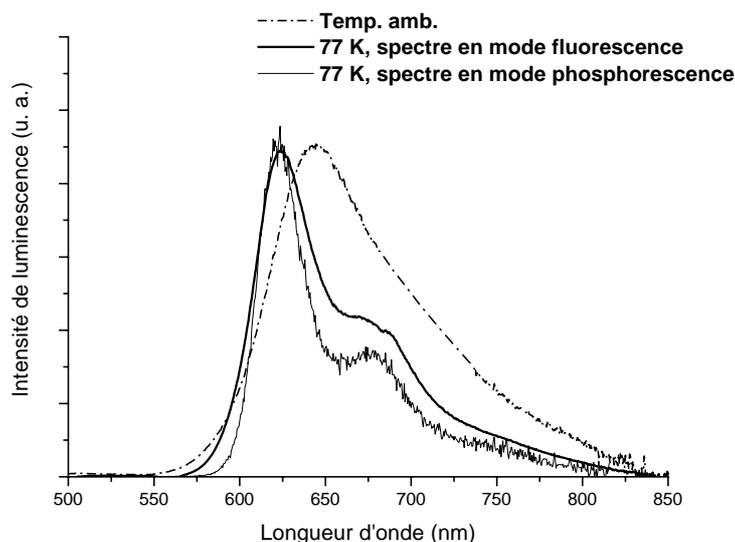


Figure 6-12 : Spectres d'émission de **RuB13** dans le THF à température ambiante et à 77 K ($\lambda_{exc} = 480$ nm)

Pour **RuB13**, on observe une structuration et un déplacement vers le bleu du spectre d'émission à basse température, comme dans le cas du complexe de référence $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ ¹⁴. Ceci est caractéristique d'une émission de type ³MLCT. D'autre part, l'enregistrement sous différents modes d'acquisition n'affecte pas la forme du spectre, ce qui va dans le sens d'une émission provenant d'un seul état excité. L'autre complexe modèle, **RuB13-OH**, possède un comportement tout à fait comparable à **RuB13**.

III-2 Régime dynamique

Les spectres d'émission résolue dans le temps ont été enregistrés au moyen du montage laser, équipé d'un analyseur OMA IV, du Professeur L. De Cola. Suivant la valeur de l'incrément temporel choisi (Figure 6-13A : 1 μs et Figure 6-13B : 10 μs), les spectres transitoires montrent une évolution de la forme du spectre d'émission plus ou moins marquée au cours du temps.

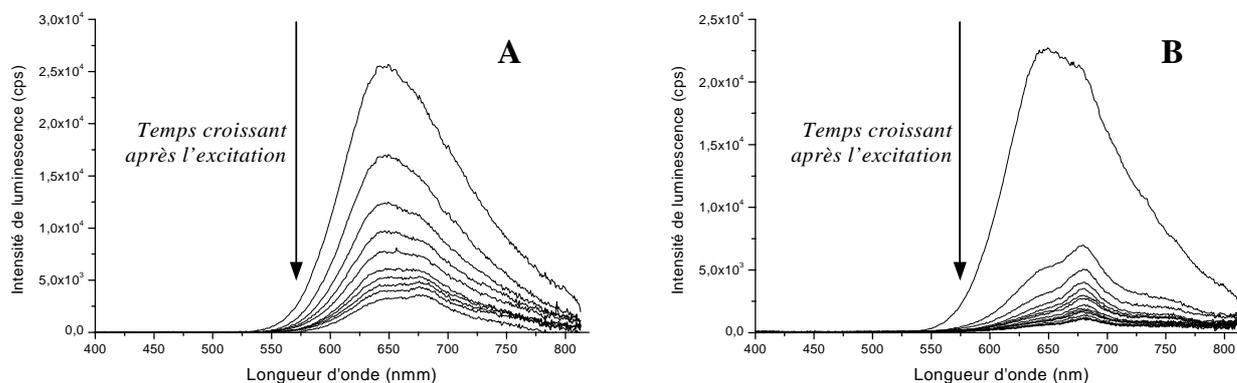


Figure 6-13 : Spectres d'émission résolue dans le temps de **RuBP13** en solution dégazée dans le butyronitrile ($\lambda_{exc} = 460$ nm) **A** : incrément de 1 μ s ; **B** : incrément de 10 μ s.

Le spectre enregistré, à température ambiante, juste après l'excitation est large et peu structuré. Après 50 μ s, il devient structuré et se déplace vers le rouge (Figure 6-14). L'émission centrée à 680 nm apparaît donc de plus longue durée de vie que celle centrée à 645 nm.

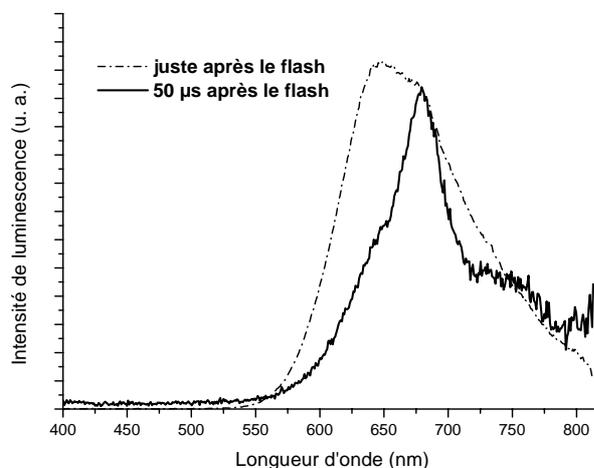


Figure 6-14 : Spectres normalisés d'émission résolue dans le temps de **RuBP13**, en solution dégazée dans le butyronitrile ($\lambda_{exc} = 460$ nm) à différents temps après l'excitation (température ambiante).

Ce même type de comportement a été observé à 77 K par plusieurs auteurs pour des complexes de ruthénium incorporant le chromophore pyrène^{3, 5, 15}. Dans tous les cas, la luminescence aux temps courts est attribuée à un état $^3\text{MLCT}$ prédominant, tandis qu'à des délais plus longs après l'excitation, l'émission de phosphorescence proviendrait d'un état $^3\pi,\pi^*$ centré sur le substituant conjugué comportant le groupe pyrène.

Les déclin de luminescence de **RuBP13** ont ainsi pu être mesurés. D'autres appareillages ont été également utilisés (voir Chapitre VI, Partie expérimentale) dans ce but. Les valeurs obtenues à température ambiante ainsi qu'à 77 K sont regroupées dans le Tableau 6-4 .

	Solvants	Température ambiante		77 K ^g	
		τ	$\lambda_{exc}/\lambda_{obs}$ (nm)	τ (μ s)	$\lambda_{exc}/\lambda_{obs}$ (nm)
Ru(bpy)₃Cl₂	AN	860 \pm 43 ^a ns	-	5,1 ^{a, b}	-
	THF	442 \pm 1,7 ns	480/640 ^c	-	-
RuB13-OH	BCN	361 \pm 0,1 ns	480/620 ^c	-	-
	AN	317 \pm 0,1 ns	480/640 ^c	-	-
RuB13	THF	-	-	35,5 \pm 0,5	480/620 et 670
	BCN	3,2 \pm 0,1 μ s	360/600 à 700	-	-
RuBP13	THF	-	-	34 \pm 1,7	440/645
	-	-	-	~ 600	440/678 et 750
	BCN	4 μ s et 40 μ s	460/650 à 750 ^{d, e}	-	-
	AN	3 μ s et 20 μ s	460/620 à 750 ^e	-	-

Tableau 6-4 : Durées de vie de luminescence des différents complexes de ruthénium

a : d'après référence 5 ; **b** : en matrice 4 :1 éthanol/méthanol ; **c** : déterminées avec un monochromateur Oriol 77250 et tube photomultiplicateur couplés à un oscilloscope Tektronix ; **d** : avec un analyseur OMA IV, incrément de 10 μ s, valeurs obtenues à \pm 10% ; **e** : avec une caméra à balayage de fente Hamamatsu C-5680, valeurs obtenues à \pm 10% ; **g** : avec un Spex Fluorolog I-212 équipé d'un phosphorimètre..

Les complexes modèles **RuB13-OH** et **RuB13** possèdent à température ambiante un déclin de luminescence monoexponentiel. La durée de vie dans le cas de **RuB13-OH**, sensible au solvant, est de l'ordre de 300 à 400 ns, plus faible donc que celle du complexe Ru(bpy)₃Cl₂ alors que pour **RuB13**, elle est beaucoup plus longue. Par contre, dans le cas de **RuBP13**, on observe des déclin biexponentiels avec une composante courte de 3-4 μ s et une plus longue de 20-40 μ s. En choisissant un incrément de 1 μ s au lieu de 10 μ s, dans le cas de l'expérience utilisant l'analyseur OMA IV (Tableau 6-4, note d), on ne détecte pas d'émission de plus courte durée de vie. Les poids relatifs de ces émissions varient peu en fonction des longueurs d'onde d'observation. La contribution de la composante courte passe de 80 % (λ_{obs} = 650 nm) à 70% (λ_{obs} = 750 nm). Cette évolution est en accord avec les poids relatifs de chacune des bandes, calculés à partir du spectre de luminescence stationnaire, à température ambiante, (par

déconvolution en gaussiennes). On peut noter que les durées de vie enregistrées pour **RuBP13** sont, comme dans le cas du complexe modèle **RuB13-OH**, sensibles au solvant.

A basse température, le déclin de luminescence du complexe modèle **RuB13** est monoexponentiel, la durée de vie étant de l'ordre de 35 μs , bien supérieure à celle du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ ($\approx 5\mu\text{s}$). A 77 K, la durée de vie obtenue à 645 nm pour **RuBP13** est du même ordre de grandeur. Lorsque la longueur d'onde d'observation est centrée sur la deuxième bande, à 675 nm, la durée de vie mesurée est nettement plus longue ($\approx 600\mu\text{s}$).

IV Absorption transitoire

Dans le but d'explorer davantage la nature des états excités émissifs, nous avons enregistré le spectre d'absorption transitoire, à température ambiante, du complexe **RuBP13** (Figure 6-15). Ce spectre présente un blanchiment de l'état fondamental entre 350 et 500 nm avec un minimum à 425 nm ainsi qu'un épaulement à 470 nm en accord avec le spectre d'absorption en régime stationnaire (Figure 6-5). Aux plus grandes longueurs d'onde, on observe une bande d'absorption large avec un maximum vers 650-700 nm. A chaque longueur d'onde d'observation et dans les conditions d'acquisition, le déclin est monoexponentiel et la durée de vie de l'état excité ($\approx 38 \pm 5\mu\text{s}$) est identique, aux erreurs expérimentales près, à la composante longue observée en émission résolue dans le temps.

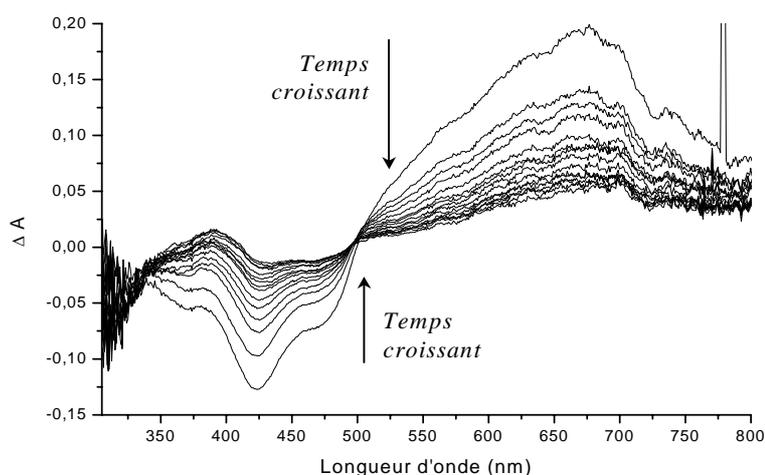


Figure 6-15 : Spectre d'absorption transitoire de **RuBP13** dans le butyronitrile, dégazé, à température ambiante, incrément temporel de 10 μs ($\lambda_{exc} = 460\text{ nm}$).

Ce spectre d'absorption transitoire diffère totalement du spectre d'absorption transitoire du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (Figure 6-16).

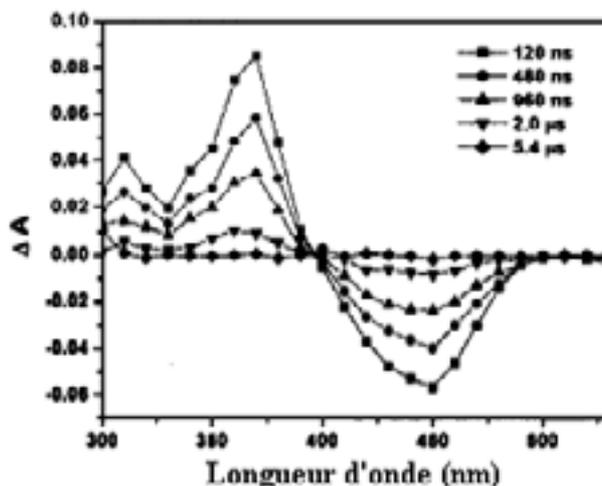


Figure 6-16 : Spectre d'absorption transitoire de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans l'acétonitrile dégazé ($\lambda_{\text{exc}} = 532$ ou 355 nm)³

De plus, il est important de souligner que les spectres d'absorption de complexes de type ruthénium-2,2'-bipyridine comportant un chromophore pyrène relié par un pont alcane présentent un maximum caractéristique de l'état triplet du pyrène (entre 400 et 500 nm) mais ne possèdent en aucun cas de bande d'absorption à plus de 600 nm¹⁵.

V Discussion

Le comportement photophysique de **RuBP13** peut être expliqué par la présence de deux états émissifs distincts. En effet, son spectre d'émission, à température ambiante, est composé de deux transitions (à 650 et 680 nm) dont la sensibilité vis-à-vis de l'oxygène est différente. De plus, le déclin de luminescence est toujours biexponentiel à température ambiante et on observe, en émission résolue dans le temps, une évolution de la forme du spectre.

L'état excité émissif de plus longue durée de vie est spécifiquement dû à la présence du chromophore pyrène. En effet, dans le cas des complexes modèles **RuB13** et **RuB13-OH**, les spectres d'émission sont simples et les déclins de luminescence monoexponentiels. Ces deux complexes présentent en fait des émissions caractéristiques d'un état ³MLCT de complexes de type « $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ ». De plus, pour **RuBP13**, la forme du spectre enregistré à 77 K, 50 μs après l'excitation, ressemble au spectre de phosphorescence du pyrène non substitué ou substitué par

des chaînes alkyle. Schmehl et coll. ont fait la même observation dans le cas d'un complexe de ruthénium comportant le chromophore pyrène directement attaché à une phénanthroline (Figure 1-26 composé **P** et Figure 6-17).

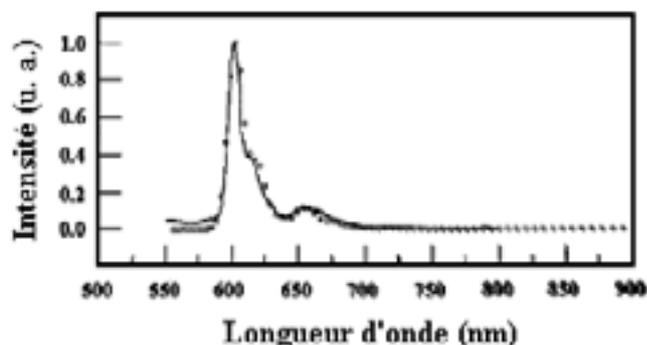


Figure 6-17 : Spectre d'émission à 77 K en matrice 4 : 1 éthanol/méthanol de **P**

Les auteurs ont conclu à une faible interaction entre le pyrène et le reste du système, du fait d'un angle de torsion important entre les noyaux pyrène et phénanthroline. Ce n'est a priori pas le cas pour **RuBP13**. En effet, le spectre d'absorption de **RuBP13** (Figure 6-4) témoigne d'une interaction entre les unités terminales du complexe. Ceci se traduit par un maximum d'émission largement déplacé vers les grandes longueurs d'onde ($\lambda_{\text{max}} \approx 590$ nm pour le pyrène et $\lambda_{\text{max}} \approx 680$ nm pour **RuBP13**). Cet effet bathochrome est sans doute une conséquence de la conjugaison du système. Un effet semblable a été constaté par Tokumaru, Arai et coll.¹⁶ ou encore par Möllerstedt et Wennerström¹⁷ dans le cas du *trans*-1-(3,3-diméthyl-but-1-enyl)pyrène et du *trans*-1-styrylpyrène, les maximums d'émission étant alors à 647 et 664 nm respectivement. Toutefois, la durée de vie de cet état triplet centré sur le ligand est plus courte que celle d'un pyrène¹⁸ (580 ms) à 77 K ou celle de complexes de ruthénium comportant un noyau pyrène rattaché au centre « Ru(bpy)₃ » par un pont alcane¹⁵. Le spectre d'absorption transitoire confirme également cette hypothèse, même s'il ne présente pas les caractéristiques de l'absorption de l'état triplet excité du pyrène ou de pyrène substitué par une chaîne alkyle¹⁹. En effet, Ziessel, Harriman et coll.^{11b} ont enregistré un spectre d'absorption transitoire présentant un blanchiment entre 350 et 450 nm et une absorption allant de 450 nm au proche infra-rouge, dans le cas d'un complexe de ruthénium comportant le noyau pyrène séparé de l'unité 2,2'-bipyridine par un pont acétylénique, et l'on attribué au triplet du pyrène perturbé par un substituant conjugué. L'hypothèse avancée est une intervention du pont dans la photophysique de leur complexe à l'état triplet. Ceci, compte tenu de la nature du pont dans **RuBP13**, est confirmé par

la nature peu structurée des spectres d'absorption du ligand libre comme du complexe. Le fait que la durée de vie, obtenue par absorption transitoire, soit identique à la composante longue, mesurée en émission, montre que l'état excité qui absorbe est le même que celui qui émet à 680 nm. Il doit s'agir d'un état triplet centré sur le ligand. Le fait que la plus courte durée de vie ne puisse être mesurée en absorption indique qu'une grande partie de l'excitation se situe sur l'état excité ^3LC .

Compte tenu de sa position et de sa forme, la bande à courte longueur d'onde (645 nm) et de courte durée de vie (3 μs) est attribuée à l'émission d'un état de type $^3\text{MLCT}$. A température ambiante ainsi qu'à basse température, le déclin enregistré pour cet état excité est le même que dans le cas de **RuB13**, en l'absence de pyrène. Sa longue durée de vie par rapport au complexe de référence $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ peut s'expliquer dans le cas de **RuB13** comme dans celui de **RuBP13** par l'extension de la conjugaison du ligand impliqué dans la transition MLCT^{20} (cf. chapitre I, III-2).

Afin de rendre compte des phénomènes photophysiques se produisant dans le complexe **RuBP13**, nous proposons le schéma récapitulatif suivant :

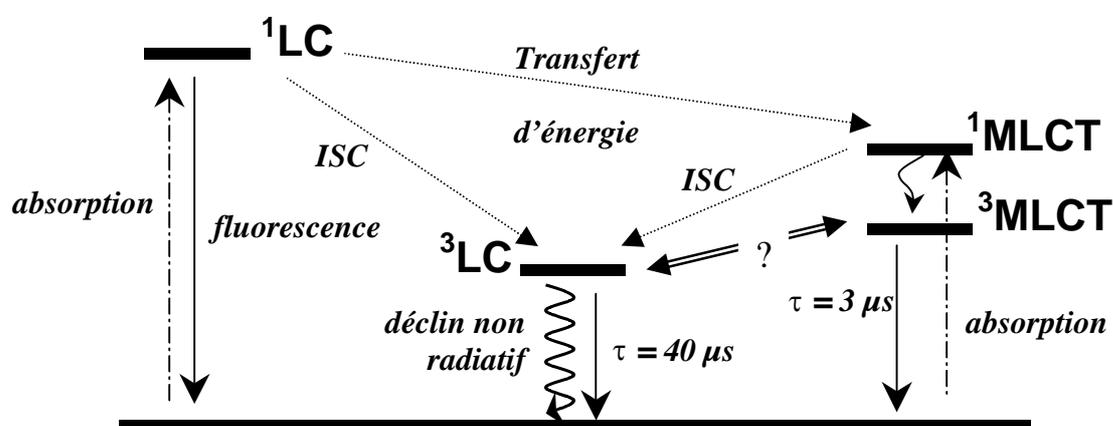


Figure 6-18 : Schéma récapitulatif des différents processus photophysiques à l'état excité de **RuBP13**

L'excitation à 370 nm, où les deux chromophores absorbent, conduit à la population des états ^1LC et $^1\text{MLCT}$. L'état excité centré sur le pyrène se relaxe soit par transfert d'énergie vers l'état excité $^1\text{MLCT}$, soit par passage inter système (ISC) vers le ^3LC , ceci étant possible du fait de l'effet d'atome lourd du ruthénium, soit encore par émission de fluorescence bien que l'hypothèse d'une émission due à une impureté ne puisse ici être totalement écartée. L'excitation

à 480 nm conduit préférentiellement à la population de l'état $^1\text{MLCT}$ qui se convertit très efficacement soit en $^3\text{MLCT}$ soit en ^3LC . L'état triplet ^3LC se relaxe alors soit par émission de phosphorescence ($\lambda_{\text{max}} = 680 \text{ nm}$, $\tau = 40 \text{ }\mu\text{s}$) soit par des processus non radiatifs. L'état $^3\text{MLCT}$ étant localisé à plus haute énergie, un transfert d'énergie électronique est possible vers l'état ^3LC . Le retour est sans doute permis thermiquement à température ambiante. A l'heure actuelle, nous n'avons pas obtenu de données spectroscopiques qui permettent de rendre compte de manière précise de l'interconversion de ces deux états. Une étude plus approfondie dans le domaine de la sub-picoseconde pourrait fournir des informations utiles.

VI Références

- ¹ V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 759-833.
- ² J.-E. Sohna, V. Carrier, F. Fages, E. Amouyal, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6061-6063.
- ³ D. S. Tyson, K. B. Henbest, J. Bialecki, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 8154-8161.
- ⁴ A. Del Guerzo, S. Leroy, F. Fages, R. H. Schmehl, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 359-366.
- ⁵ J. A. Simon, S. L. Curry, R. H. Schmehl, T. R. Schatz, P. Piotrowiak, X. Jin, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 11012-11022.
- ⁶ D. S. Tyson, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 10955-10960.
- ⁷ D. S. Tyson, K. C. R. Luman, X. Zhou, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4063-4071.
- ⁸ K. D. Ley, K. S. Schanze, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 171, 287-307.
- ⁹ K. A. Walters, K. D. Ley, C. S. P. Cavalaheiro, S. E. Miller, D. Gosztola, M. R. Wasielewski, A. P. Bussandri, H. van Willigen, K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8329-8342.
- ¹⁰ A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85-277.
- ¹¹ a) A. Harriman, M. Hissler, A. Khatyr, R. Ziessel, *Chem. Commun.*, **1999**, 735-736 ; b) M. Hissler, A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 3366-3381.
- ¹² A. El-ghayoury, A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 1512-1523.
- ¹³ A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, A. C. Benniston, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 4287-4290.
- ¹⁴ A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85-277.
- ¹⁵ G. J. Wilson, A. Launikonis, W. H. F. Sasse, A. W.-H. Mau, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 4860-4866.
- ¹⁶ H. Okamoto, T. Arai, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 2881-2890.
- ¹⁷ H. Möllerstedt, O. Wennerström, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **2001**, 139, 37-43.
- ¹⁸ S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug, *Handbook of photochemistry*, 2nd Edition.
- ¹⁹ G. J. Wilson, W. H. F. Sasse, A. W.-H. Mau, *Chem. Phys. Letters*, **1996**, 250, 583-588.
- ²⁰ S. Boyde, G. F. Strouse, W. E. Jones, Jr., T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7395-7396.

Conclusion

Au cours de ce travail nous avons conçu et développé une nouvelle famille d'oligomères conjugués photoactifs incorporant le chromophore pyrène et l'unité chélatante 2,2'-bipyridine. Ces deux groupes sont assemblés de façon covalente aux extrémités d'un pont de type oligo(phénylène vinylène) ou oligo(phénylène éthynylène).

L'étude photophysique en solution a bien montré que les propriétés optiques de ces molécules étaient très sensibles aux facteurs structuraux (étendue et nature du système π) mais aussi à la présence de cations métalliques. En effet, en présence de métaux, tels que le zinc(II), ces ligands se comportent comme des sondes moléculaires fluorescentes et forment des complexes de stœchiométrie métal:ligand 1:1. Les complexes mononucléaires de Zn^{2+} sont particulièrement intéressants. Ils émettent, en effet, une fluorescence dont les caractéristiques sont affectées par la polarité du solvant, mais aussi par la nucléophilie du contre-ion. L'interprétation de ces résultats repose sur la formation, au sein des complexes, d'états excités singulets à fort caractère de transfert de charge, alors que l'émission de fluorescence des ligands libres provient d'états π, π^* non polaires. Une approche théorique nous a permis de modéliser l'effet du zinc sur les niveaux énergétiques des ligands mais également de préciser l'influence de la nature du groupe aromatique terminal sur la répartition électronique des états fondamentaux et excités singulets.

La fonctionnalisation de ces composés, en vue de leur greffage sur un support solide pour former des couches minces, représente une perspective attrayante pour les étudier en phase solide, afin notamment d'en évaluer les applications potentielles en tant que dispositifs photoactifs. Cette approche est actuellement en cours, en collaboration avec une équipe du centre Le Ripault du CEA. L'application visée est la détection fluorométrique de vapeurs d'aromatiques nitrés.

Ces ligands permettent également l'obtention de complexes mononucléaires de ruthénium(II). L'étude approfondie de l'un d'entre eux a mis en avant l'apparition de propriétés photophysiques nouvelles du fait de l'émission d'un état triplet centré sur le chromophore pyrène modifié par le pont conjugué. Toutefois, des mesures complémentaires restent nécessaires pour une caractérisation plus précise des phénomènes photophysiques mis en œuvre dans ces complexes. Des études plus poussées, notamment dans un domaine de

temps plus courts, vont être poursuivies dans le laboratoire du Professeur L. De Cola, de l'université d'Amsterdam. De plus, dans la cadre de cette collaboration, l'incorporation de systèmes analogues dans des matrices polymères, en vue de l'élaboration de matériaux de type OLED, est envisagée. De même, les caractéristiques électrochimiques des complexes et des ligands libres correspondants devraient nous fournir des informations précieuses. Ce travail est en cours, en collaboration avec le Professeur J. Daub, de l'université de Regensburg (Allemagne).

En résumé, cette étude montre combien la complexation d'un ion métallique, par un système π conjugué, représente une approche très flexible pour en moduler les propriétés optiques. Selon la nature du métal utilisé, il est possible de favoriser sélectivement la population d'états excités de nature et de multiplicité différentes. Notamment, la chélation de métaux lourds, formant des complexes luminescents, offre la possibilité d'accéder aux états triplets et d'en exploiter la richesse de propriétés.

Chapitre 7 Partie Expérimentale



I Généralités

I -1 Solvants et réactifs

Les produits commerciaux employés proviennent pour la plupart des sociétés Aldrich, Acros, Lancaster et Fluka et sont utilisés sans purification préalable. Dans le cas contraire, la purification spécifique sera mentionnée dans le mode opératoire.

Les solvants de synthèse sont séchés et distillés, lorsque cela est précisé dans le mode opératoire, avant utilisation suivant les procédés classiques :

- THF, Toluène sur Na/benzophénone
- Acétone sur K_2CO_3
- Diéthylamine, diisopropylamine, pyridine, sur potasse
- Dichlorométhane, chloroforme sur $CaCl_2$
- Méthanol, éthanol sur magnésium

Les solvants d'élution commerciaux sont utilisés sans autre purification (SDS pur pour synthèse) exceptés le dichlorométhane (distillé sur $CaCl_2$), l'acétone, l'éther de pétrole (distillation simple) et l'acétonitrile (distillé sur sodium).

Pour la spectroscopie de fluorescence, des solvants commerciaux de qualité spectroscopique sont utilisés.

I -2 Caractérisations et purifications des produits

Chromatographie sur couche mince et sur colonne

Les chromatographies sur couche mince ont été réalisées sur plaque de silice Merk 60F254 ou plaque d'alumine Polygram Alox N / UV₂₅₄ (neutre de type T).

Les chromatographies sur colonne ont été réalisées sur gel de silice SDS 60 (granulométrie 70-200 microns) , d'alumine Acros activée neutre (50-200 microns), désactivée (7% d'eau en masse) avant utilisation, ou Séphadex CM C-25 Fluka.

Les conditions d'élution sont précisées dans chaque cas.

Points de Fusion

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un appareil électrothermique digital.

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN du proton (RMN ^1H) et du carbone (RMN ^{13}C) ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker AC200 (200 MHz pour le proton et 50 MHz pour le carbone) et Bruker AC250 (250 MHz pour le proton et 62,5 MHz pour le carbone). La nature des solvants deutérés utilisés est précisée pour chaque produit et les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS, $\delta = 0$ ppm) en utilisant les signaux résiduels des solvants deutérés comme référence. Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hz. Les abréviations utilisées pour définir les divers systèmes sont : s pour singulet, d pour doublet, t pour triplet, q pour quintuplet, dd pour doublet dédoublé, td pour triplet dédoublé, dt pour doublet de triplets, tt pour triplet de triplets, ddd pour doublets de doublets et m pour multiplet ou massif complexe.

Analyses centésimales

Les analyses centésimales des produits ont été réalisées au Service Central d'Analyse du C.N.R.S. à Vernaison.

Spectrométrie de masse

Les spectres de masses ont été réalisés par le Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (CESAMO) à l'université Bordeaux I.

Les spectres par impact électronique (EI) ($E = 70\text{eV}$) et LSIMS⁺ ($E = 35\text{KeV}$) ont été effectués sur un spectromètre VG Autospec-Q Micromass. Dans le cas de spectres enregistrés par la méthode LSIMS⁺, la matrice utilisée est l'alcool *m*-nitrobenzylique (NBA).

Les spectres en haute résolution ont été enregistrés selon la méthode LSIMS⁺ avec une résolution de 10000.

Infrarouge (IR)

Les spectres IR ont été enregistrés à partir de pastilles de KBr (1% en masse environ) sur un spectromètre à transformée de Fourier Perkin-Elmer Paragon 1000.

I-3 Spectroscopies optiques

Absorption électronique

Les spectres UV-visible ont été enregistrés sur des spectrophotomètres Hitachi U-3300, Hewlett Packard 8452 et 8453.

Les pesées, pour les déterminations des coefficients d'extinction, ont été effectuées à l'aide d'une microbalance Mettler ME 30 (sensibilité 10^{-6} g).

Luminescence en régime stationnaire

Appareillage :

Les spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés sur un appareil Hitachi F-4500 ou Spex Fluorolog I-212 équipé de doubles monochrommateurs et d'un porte échantillon thermostaté à 20°C.

Les spectres de phosphorescence à 77K ont été enregistrés sur l'appareil Spex Fluorolog I-212 équipé d'un phosphorimètre 1934D (lampe flash et module).

Les spectres enregistrés sur le Spex Fluorolog sont traités par un SpectrAcq et le programme Grams/32 5.22.

Rendement quantique de fluorescence (Φ_f) :

Les rendements quantiques de fluorescence ont été déterminés par comparaison avec le sulfate de quinine dans l'acide sulfurique 1N ($\Phi_f = 0,55$) pour les ligands libres et par comparaison avec $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans l'eau ($\Phi_f = 0,042$) pour les complexes de ruthénium(II), en solution dégazée. Dans le cas des complexes de zinc(II), le ligand libre correspondant a été pris comme référence (Chapitre IV). Les absorbances des solutions ont été ajustées à des valeurs inférieures à 0,08 à la longueur d'onde d'excitation.

La relation utilisée pour le calcul est la suivante :

$$\Phi_f = \frac{n^2}{n_0^2} \times \frac{S}{S_0} \times \frac{DO_0}{DO} \times \Phi_{f0}$$

S : Aire du spectre de fluorescence du composé à étudier

S_0 : Aire du spectre de fluorescence du composé de référence

DO : Densité optique de la solution étudiée à la longueur d'onde d'excitation

DO_0 : Densité optique de la solution de référence à la longueur d'onde d'excitation

n : Indice de réfraction du solvant de la solution étudiée

n_0 : Indice de réfraction du solvant de la solution de référence

Φ_{f0} : Rendement quantique de la référence

Expression des constantes radiatives et non radiatives (k_f et k_{nr})^{1,2} :

La constante de vitesse radiative k_f est définie par

$$k_f = \frac{\Phi_f}{\tau} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

Φ_f : Rendement quantique de fluorescence de la solution considérée

τ : durée de vie de l'émission considérée, en seconde

Afin de s'affranchir de la dépendance de la probabilité d'émission vis-à-vis de la longueur d'onde, la constante radiative réduite, $k_f/n^3\nu^3$, a été calculée en accord avec la relation suivante :

$$k_f = Kn^3\nu^3 M_f^2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

n : Indice de réfraction du solvant de la solution étudiée

ν : Fréquence du maximum d'émission, exprimé en nombre d'onde

M_f : Moment de transition de l'émission

K : constante

De la relation $\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{nr}}$ et de l'expression de k_f , on en déduit :

$$k_{nr} = \frac{(1 - \Phi_f)}{\tau} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

Φ_f : Rendement quantique de fluorescence de la solution considérée

τ : durée de vie de l'émission considérée, en seconde

Dégazage des solutions :

Deux techniques de dégazage ont été utilisées afin de minimiser la désactivation de la luminescence par l'oxygène.

Dégazage par barbotage d'argon : un courant d'argon est assuré dans la cellule avant (10 minutes environ) et pendant la mesure.

Dégazage par la technique de gel et de dégel : les dégazages ont été effectués grâce à une pompe à diffusion permettant d'atteindre une pression réduite de 10^{-6} Torr. La solution à dégazer est placée dans une cellule munie de robinets étanches, gelée dans de l'azote liquide et mise sous vide jusqu'à stabilisation de la pression. Le système est ensuite isolé de la pompe à diffusion, réchauffé, puis gelé à nouveau et remis sous pression réduite. Ces opérations sont répétées jusqu'à stabilisation de la pression vers 10^{-6} Torr.

Luminescence en régime dynamique

Spectre d'absorption transitoire et d'émission résolue dans le temps :

Ces spectres ont été enregistrés par un analyseur OMA IV³ (EG&G instruments), après excitation de la solution par un laser Coherent Infinity et une lampe éclair au xénon (X504, EG&G instruments). Des spectres d'émission résolue dans le temps ont également été enregistrés à l'aide d'une caméra à balayage de fente Hamamatsu C-5680⁴.

Des durées de vie ont pu être calculées à partir de ces spectres.

Mesures de durées de vie :

Les mesures de durées de vie ont été effectuées à l'aide :

- du montage laser du groupe du Professeur L. De Cola (Amsterdam) comprenant un laser Coherent Infinity, un monochromateur Oriel 77250 et tube photomultiplicateur couplés à un oscilloscope Tektronix (TDS 468). Les courbes expérimentales ont été analysées avec le programme Origin 6.0. (cas des composés **RuBP13**, **RuB13-OH**).

- du Spex Fluorolog I-212, à 77K, équipé du phosphorimètre.

I-4 Détermination des constantes de stabilité des complexes de zinc de BP11 et BP13

La constante d'association K_s entre le ligand libre L et le complexe ML formé avec le métal M peut s'écrire, dans le cas de complexes de stœchiométrie métal:ligand 1:1 :



La constante K_s peut être obtenue d'après les variations de la densité optique à des longueurs d'ondes d'observation appropriée. Cette méthode de titrage consiste à enregistrer le spectre de solutions de concentration constante en ligand et contenant des concentrations variables en cation. On mesure alors en absorption UV la densité optique DO de la solution. Or de la relation (1), on peut en déduire⁵ (2):

$$\frac{DO_0}{DO - DO_0} = \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_L - \varepsilon_{ML}} \times \left(\frac{1}{K_s [M]} + 1 \right) \quad (2)$$

ε_L : coefficient d'extinction du ligand à la longueur d'onde considérée.

ε_{LM} : coefficient d'extinction du complexe à la longueur d'onde considérée.

DO_0 : densité optique initiale de la solution à la longueur d'onde considérée

DO : densité optique de la solution à la longueur d'onde considérée

[M] : concentration en cation dans la solution

Or, si l'on raisonne en nombre d'équivalents de cations par rapport à la concentration initiale $[L]_0$ en ligand, on peut écrire (3) :

$$[M] = \text{nb équivalent cation} \times [L]_0 \quad (3)$$

si l'on considère la constante d'association suffisamment faible et donc que $[M] \sim [M]_0$.

Des relations (2) et (3), on peut en déduire qu'en traçant

$$DO_0 / (DO - DO_0) = f(1 / (\text{nb équivalent cation}))$$

on obtient une droite dont le rapport (pente / ordonnée à l'origine) correspond à $K_s \times [L]_0$.

Le sel métallique qui a été utilisé est $Zn(BF_4)_2$, dans le THF, pour des raisons de solubilité.

II Synthèse

II-1 Couplage de Sonogashira

Couplage au Palladium – Conditions 1

Dans un tube de Schlenck, le *composé iodé* et l'acétylénique sont solubilisés dans la diéthylamine fraîchement distillée. La solution est alors dégazée par la méthode de gel-dégel. Les catalyseurs (**Pd[PPh₃]₂Cl₂** et **CuI**) sont mis à l'état solide sous atmosphère d'argon dans un ballon type Grignard. La solution de diéthylamine est alors transférée dans le ballon contenant les catalyseurs, sous courant d'argon. Le milieu réactionnel est chauffé à 50°C, sous atmosphère d'argon, pendant 20 heures.

Couplage au Palladium – Conditions 2

Dans un tube de Schlenck, l'acétylénique est solubilisé dans la diéthylamine fraîchement distillée. La solution est alors dégazée par la méthode de gel-dégel. Les réactifs solides (catalyseurs - **Pd[PPh₃]₂Cl₂** et **CuI** - et le *composé iodé*) sont mis sous atmosphère d'argon dans un ballon type Grignard. La solution de diéthylamine est alors transférée dans le ballon contenant les réactifs solides, sous courant d'argon. Le milieu réactionnel est chauffé à 50°C, sous atmosphère d'argon, pendant 20 heures.

Couplage au Palladium – Conditions 3

Dans un tube de Schlenck, le *composé iodé* est solubilisé dans la diéthylamine fraîchement distillée. La solution est alors dégazée par la méthode de gel-dégel. Les réactifs solides (catalyseurs - **Pd[PPh₃]₂Cl₂** et **CuI** – et l'acétylénique) sont mis sous atmosphère d'argon dans un ballon type Grignard. La solution de diéthylamine est alors transférée dans le ballon contenant les réactifs solides, sous courant d'argon. Le milieu réactionnel est chauffé à 50°C, sous atmosphère d'argon, pendant 20 heures.

Couplage au Palladium – Conditions 4

Dans un tube de Schlenck, l'acétylénique est solubilisé dans la diéthylamine fraîchement distillée. La solution est alors dégazée par la méthode de gel-dégel. Les réactifs solides (catalyseurs - $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_2\text{Cl}_2$ et CuI - et le *composé halogéné*) sont mis sous atmosphère d'argon dans un ballon type Grignard. La solution de diéthylamine est alors transférée dans le ballon contenant les réactifs solides, sous courant d'argon. Le milieu est chauffé à 30°C, sous atmosphère d'argon, jusqu'à disparition d'un des réactifs.

Couplage au Palladium – Conditions 5

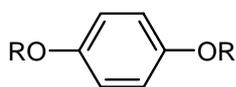
Dans un tube de Schlenck, le TMSA est solubilisé sous atmosphère inerte dans un mélange de toluène et de diisopropylamine (2,5:1 en volume) fraîchement distillés. La solution est alors dégazée par la méthode de gel-dégel. La *4-bromo-2,2'-bipyridine* (**29**) et le catalyseur $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$ sont introduits sous atmosphère inerte dans un tube de Schlenck. La solution de toluène et de diisopropylamine est alors transférée dans le tube de schlenck contenant les réactifs solides, sous courant d'argon. Après agitation 2 heures à température ambiante jusqu'à dissolution complète de **29**, le milieu réactionnel est chauffé à 80°C, sous atmosphère d'argon, pendant 20 heures.

Couplage au Palladium – Conditions 6

Dans un tube de Schlenck, l'acétylénique et la *4-bromo-2,2'-bipyridine* (**29**) sont solubilisés sous atmosphère inerte dans un mélange de toluène et de diisopropylamine (2,5:1 en volume) fraîchement distillés. La solution est alors dégazée par la méthode de gel-dégel. Le catalyseur $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$ est mis sous atmosphère inerte dans un tube de Schlenck. La solution de toluène et de diisopropylamine est alors transférée dans le tube de Schlenck contenant le catalyseur, sous courant d'argon. Le milieu réactionnel est chauffé à 80°C, sous atmosphère d'argon, pendant une durée variable.

II-2 Synthèse des intermédiaires benzéniques

Synthèse du 1,4-bis-octyloxy-benzène (1A)



1A, $R = n\text{-octyl-}$

A une solution de *p*-hydroquinone (6 g ; 54,5 mmol) dans l'acétone fraîchement distillée (220 mL) sont additionnés, sous courant d'azote, le carbonate de potassium (18,83 g ; 136 mmol) et le 1-bromooctane (22 mL ; 127 mmol). Le milieu réactionnel est porté au reflux pendant 5 jours. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé. Le solide obtenu est repris au dichlorométhane. L'insoluble est filtré. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse de soude à 5% puis à l'eau jusqu'au retour à neutralité, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le solide blanc ainsi obtenu est lavé au méthanol puis recristallisé dans de l'éthanol.

1A est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 65% (11,9 g ; 35,6 mmol).

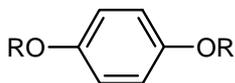
F = 59°C.

RMN ¹H (200MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,85-0,89 (m, 6H, -CH₃) ; 1,29-1,94 (m, 24H, -CH₂-) ; 3,90 (t, 4H, J = 6,4 Hz, -O-CH₂-) ; 6,81 (s, 4H, -H_{phényle}).

RMN ¹³C (62.9MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 14,2 (CH₃) ; 22,7 (CH₂) ; 26,1(CH₂) ; 29,4 (CH₂) ; 31,9 (CH₂) ; 68,7 (O-CH₂) ; 115,4 (C_{phényle}H) ; 153,3 (O- C_{phényle}).

SM m/z (IE) : 334,2 (M⁺).

Synthèse du 1,4-bis-(2-éthyl-héxyloxy)-benzène (1B)



1B, $R = 2\text{-(éthyl)hexyl-}$

A une solution de *p*-hydroquinone (11 g ; 100 mmol) dans du DMF (60 mL), sont additionnés, sous courant d'azote, le carbonate de potassium (45 g ; 325 mmol) et le 1-bromo-2-éthylhexane (32 mL ; 180 mmol). Le milieu réactionnel est chauffé à 80°C pendant 2 jours. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est versé dans 500 mL d'eau. La phase aqueuse est extraite au dichlorométhane (3x100 mL). Les phases organiques sont jointes, lavées par une solution de soude à 5% (3x50 mL), puis à l'eau jusqu'au retour à neutralité, séchées sur

sulfate de sodium et évaporées. L'huile marron obtenue est purifiée par chromatographie sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole).

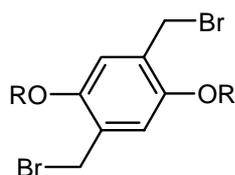
1B est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 42% (13,9 g ; 41.6 mmol).

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,97-1,02 (m, 12H, -CH₃) ; 1,4-1,85 (m, 18H, -CH- et -CH₂-) ; 3,85 (d, 4H, J = 2.19 Hz, -O-CH₂-) ; 6,89 (s, 4H, -H_{phényle}).

RMN ¹³C (62.9MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 11,2 (CH₃) ; 14,2 (CH₃) ; 23,2 (CH₂) ; 23,9 (CH₂) ; 29,2 (CH₂) ; 30,6 (CH₂) ; 39,6 (CH) ; 71,2 (O-CH₂) ; 115,4 (C_{phényle}H) ; 153,5 (O- C_{phényle}).

SM m/z (IE) : 334 (M⁺).

Synthèse du 1,4-bis-bromométhyl-2,5-dioctyloxy-benzène (2A)



2A, R = *n*-octyl-

A une suspension de paraformaldéhyde (8,2 g ; 273 mmol) et de **1A** (6,98 g ; 20,9 mmol) dans l'acide acétique (150 mL) est ajoutée une solution de HBr à 30% dans l'acide acétique (16 mL ; 80,3 mmol). Le milieu réactionnel est chauffé à 65°C pendant 24 heures. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est versé dans 500 mL d'eau. Le précipité ainsi formé est filtré puis recristallisé dans un mélange chloroforme-méthanol (98/2 en volume).

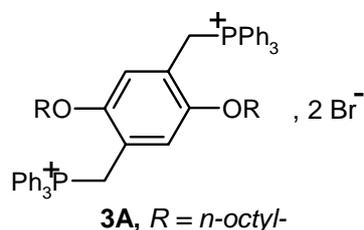
2A est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 68% (7,4 g ; 14,2 mmol).

F = 90-92°C.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,87 (t, 6H, J = 6,7Hz, -CH₃) ; 1,29-1.56 (m, 20H, -CH₂-) ; 1,74 (q, 4H, J = 6,4Hz, -O-CH₂-CH₂-) ; 3,96 (t, 4H, J = 6,4 Hz, -O-CH₂-) ; 4,51 (s, 4H, Br-CH₂-) ; 6,83 (s, 2H, -H_{phényle}).

RMN ¹³C (62.9MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 14,2 (CH₃) ; 22,7 (CH₂) ; 26,1(CH₂) ; 28,8 (Br-CH₂) ; 29,3 (CH₂) ; 31,9 (CH₂) ; 69,0 (O-CH₂) ; 114,6 (C_{phényle}H) ; 127,5 (CH₂- C_{phényle}) ; 150,6 (O- C_{phényle}).

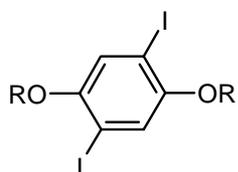
SM m/z (IE) : 520 (M⁺).

Synthèse du sel de bromure de [1,4-Bis-bromométhyl-2,5-dioctyloxy-benzène]phosphonium (3A)

Une suspension de **2A** (7,2 g ; 13,8 mmol) et de triphénylphosphine (7,26 g ; 27,7 mmol) dans du toluène (150 mL) est portée au reflux pendant 24 heures. Le milieu réactionnel est alors refroidi par un bain d'eau et de glace. Le précipité formé est filtré puis rincé avec du toluène froid. Le sel de diphosphonium **3A** est ainsi quantitativement obtenu sous forme d'un solide blanc (14,4 g ; 13,8 mmol).

F = 239-241°C.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,89 (t, 6H, J = 6,7 Hz, -CH₃) ; 1,03-1,28 (m, 24H, -CH₂-) ; 2,97 (t, 4H, J = 6,1, -O-CH₂-) ; 5,25 (d, 4H, J = 6,25 Hz, Br-CH₂-) ; 6,71 (s, 2H, -H_{phényle}) ; 7,58-7,74 (m, 30H, -P-(C₆H₅)₃).

Synthèse du 1,4-diiodo-2,5-dialkyloxy-benzène (4A et 4B)

4A, $R = n\text{-octyl-}$

4B, $R = 2\text{-(éthyl)hexyl-}$

La synthèse de ces deux composés, **4A** et **4B**, est identique, à l'exception du traitement.

A un mélange d'acide acétique - eau - acide sulfurique (200 mL/20 mL/2 mL en volume), sont ajoutés le 1,4-dialkyloxybenzène correspondant, **1A** ou **1B**, (6,68 g ; 20 mmol), l'iode (5,58 g ; 22 mmol) et le monoiodate de potassium (1,71 g ; 8 mmol), puis le milieu réactionnel est porté au reflux pendant 5 heures. Après refroidissement dans un bain d'eau et de glace, une solution aqueuse d'hydrosulfite de sodium 20% est additionnée jusqu'à disparition de la coloration brune due à l'iode.

Cas du composé 4A :

Le précipité blanc formé est filtré puis recristallisé dans un mélange éthanol - chloroforme (9/1 en volume ; 200 mL).

4A est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 70% (8,2 g ; 14 mmol).

F = 56°C.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,88 (t, 6H, J = 6,4 Hz, -CH₃) ; 1,29-1,31 (m, 16H, -CH₂-) ; 1,46-1,54 (m, 4H, -O-CH₂-CH₂-CH₂-) ; 1,79 (q, 4H, J = 6,4 Hz, -O-CH₂-CH₂-) ; 3,92 (t, 4H, J = 6,4 Hz, -O-CH₂-) ; 7,16 (s, 2H, -H_{phényle}).

RMN ¹³C (62.9MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 14,2 (CH₃) ; 22,7 (CH₂) ; 26,1 (CH₂) ; 29,3 (CH₂) ; 31,9 (CH₂) ; 70,4 (O-CH₂) ; 86,3 (I-C_{arom}) ; 122,8 (C_{phényle}H) ; 152,9 (O- C_{phényle}).

SM m/z (IE) : 586,0 (M⁺).

Cas du composé **4B** :

La phase aqueuse est extraite au dichlorométhane (3x30 mL). La phase organique est lavée par une solution aqueuse de soude à 5%, puis à l'eau jusqu'au retour à neutralité, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le résidu est repris avec un minimum de dichlorométhane, l'insoluble est filtré et la phase organique évaporée. L'huile ainsi obtenue est chromatographiée sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole).

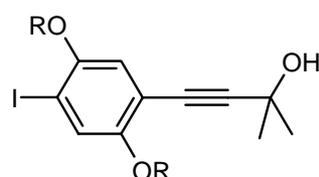
4B est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 75% (5,3 g ; 9 mmol).

RMN ¹H (200MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,86-0,97 (m, 12H, -CH₃) ; 1,1-1,8 (m, 18H, -CH₂- et -CH-) ; 3,82 (d, 4H, J = 2,58 Hz, -O-CH₂-) ; 7,17 (s, 2H, -H_{phényle}).

RMN ¹³C (62.9MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 11,3 (CH₃) ; 14,2 (CH₃) ; 23,1 (CH₂) ; 24,2 (CH₂) ; 29,1 (CH₂) ; 30,5 (CH₂) ; 39,5 (CH) ; 72,3 (O-CH₂) ; 86,1 (C_{phényle}I) ; 122,3 (C_{phényle}H) ; 152,9 (O-C_{phényle}).

SM m/z (IE) : 586 (M⁺).

Synthèse du 4-(4-iodo-2,5-dialkyloxy-phényl)-2-méthyl-but-3-yn-2-ol (**5A** et **5B**)



5A, R = *n*-octyl-

5B, R = 2-(éthyl)hexyl-

La synthèse de ces deux composés est réalisée d'après les **conditions 1** de couplage au palladium.

Cas du composé **5A** :

Cette synthèse est réalisée à partir de 5g de **4A** (8,5 mmol), 0,781 g de 2-méthyl-but-3-yn-2-ol (0,9 mL ; 9,3 mmol) en solution dans 35 mL de diéthylamine et de 83 mg de Pd[PPh₃]₂Cl₂ (0,12 mmol ; 1,4% molaire par rapport à **4A**) et 48

mg de CuI (0,36mmol ; 3% molaire par rapport à **4A**). Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le solide ainsi obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole avec un gradient de dichlorométhane allant de 75% à 100%, puis 1% de méthanol).

5A est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 50% (2,3 g ; 4,25 mmol).

F = 42°C.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,84-0,88 (m, 6H, -CH₃) ; 1,18-1,52 (m, 20H, -CH₂-) ; 1,62 (s, 6H, -C-(CH₃)₂) ; 1,69-1,78 (m, 4H, -O-CH₂-) ; 3,92 (t, 4H, J = 6,4 Hz, -O-CH₂-) ; 6,79 (s, 1H, -H₆) ; 7,24 (s, 1H, -H₃).

RMN ¹³C (62.9MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 14,1 (CH₃) ; 22,7 (CH₂) ; 26,1 (CH₂) ; 29,4 (CH₂) ; 31,5 (CH₃) ; 31,8 (CH₂) ; 65,8 (C-C≡C) ; 69,9 (O-CH₂) ; 70,2 (O-CH₂) ; 78,2 (-C≡C-) ; 87,5 (C₄) ; 98,7 (-C≡C-) ; 113,2 (C₁) ; 116,3 (C₆) ; 124,0 (C₃) ; 151,9 (O-C_{phényle}H) ; 154,5 (O-C_{phényle}H).

SM m/z (LSIMS⁺) : 542,2 (M⁺).

Cas du composé **5B** :

Cette synthèse est réalisée à partir de 4,5 g de **4B** (7,68 mmol), 0,694g de 2-méthyl-but-3-yn-2-ol (0,8 mL ; 8,2 mmol) en solution dans 70mL de diéthylamine et de 0,258 g de Pd[PPh₃]₂Cl₂ (0,37 mmol ; 4,8% molaire par rapport à **4B**) et 68 mg de CuI (0,36 mmol ; 4,6% molaire par rapport à **4B**). Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et l'huile ainsi obtenue est chromatographiée sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole avec un gradient de dichlorométhane allant de 25% à 100%, puis 1% de méthanol).

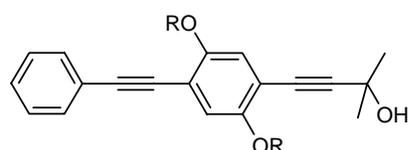
5B est obtenu sous forme d'une huile marron avec un rendement de 40% (1,66 g ; 3 mmol).

RMN ¹H (200MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,88-0,96 (m, 12H, -CH₃) ; 1,26-1,58 (m, 16H) ; 1,61 (s, 6H, -C-(CH₃)₂) ; 1,71-1,73 (m, 2H, -CH-) ; 3,81 (d, 4H, J = 5,2Hz, -O-CH₂) ; 6,79 (s, 1H, -H₆) ; 7,24 (s, 1H, -H₃).

RMN ¹³C (62.9MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 11,2 (CH₃) ; 14,0 (CH₃) ; 23,0 (CH₂) ; 23,9 (CH₂) ; 29,0 (CH₂) ; 30,5 (CH₂) ; 31,4 (CH₃) ; 39,5 (CH) ; 39,6 (CH) ; 65,6 (C-C≡C) ; 71,9 (O-CH₂) ; 72,2 (O-CH₂) ; 78,2 (-C≡C-) ; 87,13 (C₄) ; 98,6 (-C≡C-) ; 112,9 (C₁) ; 115,8 (C₆) ; 123,4 (C₃) ; 151,8 (O-C_{phényle}) ; 154,5(O-C_{phényle}).

SM m/z (IE) : 542 (M^+).

Synthèse du 4-(2,5-Bis-octyloxy-4-phényléthynyl-phényl)-2-méthyl-but-3-yn-2-ol (6A)



6A, $R = n\text{-octyl-}$

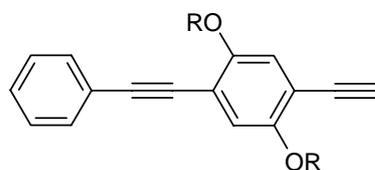
La synthèse de ce composé est réalisée d'après les **conditions 1** de couplage au palladium à partir de 0,102 g de phénylacétylène (0,11 mL ; 1,0 mmol) et 0,595 g de **5A** (1,1 mmol) en solution dans 30 mL de diéthylamine et de 84 mg de Pd[PPh₃]₂Cl₂ (0,12 mmol ; 12% molaire par rapport à **5A**) et 18 mg de CuI (0,09 mmol ; 9,4% molaire par rapport à **5A**). Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le solide ainsi obtenu est chromatographié sur colonne de silice (dépôt solide ; éluant : éther de pétrole-dichlorométhane, 25/75 en volume).

6A est obtenu sous forme d'un solide beige avec un rendement de 97% (500mg ; 0,97mmol).

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,86-0,89 (m, 6H, -CH₃) ; 1,27-1,63 (m, 20H, -CH₂-) ; 1,64 (s, 6H, -C(CH₃)₂) ; 1,78-1,85 (m, 4H, -O-CH₂-CH₂-) ; 3,96-4,00 (m, 4H, -O-CH₂-) ; 6,90 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 6,97 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,32-7,35 (m, 3H, -H_{phényle}) ; 7,45-7,55 (m, 2H, -H_{phényle}).

SM m/z (IE) : 516 (M^+).

Synthèse du 1-éthynyl-2,5-bis-octyloxy-4-phényléthynyl-benzène (7A)



7A, $R = n\text{-octyl-}$

Une solution de **6A** (500 mg ; 0,97 mmol) et de tBuOK (57,8 mg ; 0,51 mmol) dans du THF fraîchement distillé (60 mL) est portée au reflux 3,5 heures. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé. Le solide ainsi obtenu est repris au dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le solide est chromatographié sur colonne de silice (dépôt solide ; éluant : éther de pétrole avec un gradient de dichlorométhane allant de 0 à 15%).

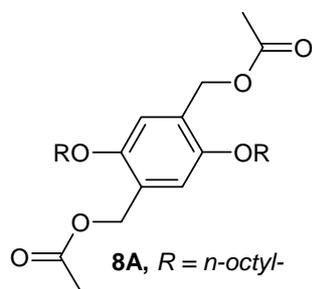
7A est obtenu sous forme d'un solide beige avec un rendement de 61% (270 mg ; 0,59 mmol).

RMN ^1H (250MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 0,83-0,89 (m, 6H, $-\text{CH}_3$) ; 1,20-1,55 (m, 20H, $-\text{CH}_2-$) ; 1,77-1,85 (m, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) ; 3,96-4,02 (m, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$) ; 6,97 (s, 1H, $-\text{H}_{\text{phényle}}$) ; 6,99 (s, 1H, $-\text{H}_{\text{phényle}}$) ; 7,32-7,35 (m, 3H, $-\text{H}_{\text{phényle}}$) ; 7,51-7,55 (m, 2H, $-\text{H}_{\text{phényle}}$).

RMN ^{13}C (50,3MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 14,0 (CH_3) ; 22,6 (CH_2) ; 25,9 (CH_2) ; 26,,1 (CH_2) ; 29,2 (CH_2) ; 31,8 (CH_2) ; 69,8 ($\text{O}-\text{CH}_2$) ; 80,1 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$) ; 82,2 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$) ; 112,8 (C_1) ; 117,1 (C_4) ; 118,1 (C_3 et C_6) ; 128,3 ($\text{C}_{\text{phényle}}$) ; 131,6 ($\text{C}_{\text{phényle}}$).

SM m/z (IE) : 458 (M^+).

Synthèse de l'éthanoate de 4-acétoxyméthyl-2,5-bis-octyloxy-benzyl (8A)



Une solution de **2A** (5,2g ; 10mmol), d'acétate de sodium (2,9 g ; 35,3 mmol) et de bromure de tétrabutylammonium (1,3 g ; 4,03 mmol) dans un mélange d'acétonitrile (100 mL) et de chloroforme (50 mL) est chauffée à 95°C pendant 48 heures. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est versé dans 200 mL

d'eau. La phase aqueuse est extraite au chloroforme (3x100 mL). La phase organique est lavée à l'eau (3x75 mL), séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le solide ainsi obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole avec un gradient de dichlorométhane allant de 25 à 50%).

8A est obtenu sous forme d'un solide beige avec un rendement de 55% (2,62 g ; 5,48 mmol).

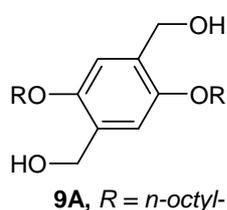
F = 75°C.

RMN ^1H (250MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 0,84-0,90 (m, 6H, $-\text{CH}_3$) ; 1,15-1,50 (m, 16H, $-\text{CH}_2$) ; 1,51-1,84 (m, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) ; 2,1(s, 6H, $-\text{CO}-\text{CH}_3$) ; 3,92 (t, 4H, J = 6,4Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2-$) ; 5,12 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{OAc}$) ; 6,86 (s, 2H, $-\text{H}_3$ et $-\text{H}_6$).

RMN ^{13}C (50,3MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 13,6 (CH_3) ; 14,0 (CH_3) ; 19,8 ($-\text{CO}-\text{CH}_3$) ; 21,0 (CH_2) ; 22,6 (CH_2) ; 24,3 (CH_2) ; 26,0 (CH_2) ; 29,2 (CH_2) ; 31,8 (CH_2) ; 61,6 ($\text{O}-\text{CH}_2$) ; 69,2 ($\text{O}-\text{CH}_2$) ; 113,9 ($\text{C}_{\text{phényle}}$) ; 125,3 ($\text{C}_{\text{phényle}}-\text{CH}_2$) ; 150,9 ($-\text{O}-\text{C}_{\text{phényle}}$).

SM m/z (IE) : 478 (M^+).

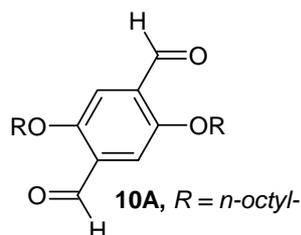
IR (KBr) : 1741 et 1717 cm^{-1} (ν $-\text{C}=\text{O}$).

Synthèse du (4-hydroxyméthyl-2,5-bis-octyloxy-phényl)méthanol (9A)

Une solution de **8A** (2,62 g ; 5,48 mmol) dans du THF anhydre (80 mL) est additionnée goutte à goutte à une suspension de LiAlH_4 (832 mg ; 21,9 mmol) dans du THF anhydre (20 mL) sous courant d'azote. Une fois l'addition terminée, le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 2 heures. L'excès de LiAlH_4 est neutralisé par ajout d'acétate d'éthyle (10 mL) à 0°C. Le milieu réactionnel est versé dans de l'eau (200 mL). La phase aqueuse est extraite au chloroforme (3x75 mL). La phase organique est lavée à l'eau (2x100 mL), séchée sur sulfate de sodium et évaporée.

9A est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 89% (1,92 g ; 4,87 mmol).

RMN ^1H (250MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 0,88 (t, 6H, $J = 6,4\text{Hz}$, $-\text{CH}_3$) ; 1,15-1,50 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$) ; 1,78 (q, 4H, $J = 6,4\text{Hz}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) ; 2,47 (s, 2H, $-\text{OH}$) ; 3,96 (t, 4H, $J = 6,4\text{Hz}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$) ; 4,66 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$) ; 6,84 (s, 2H, $-\text{H}_3$ et $-\text{H}_6$).

Synthèse du 2,5-di-octyloxy-benzène-1,4-dicarbaldéhyde (10A)

Une solution de **9A** (1,9 g ; 4,82 mmol), et de chlorochromate de pyridinium (4,15 g ; 19,28 mmol) dans du dichlorométhane (200mL) est agitée à température ambiante pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est directement passé sur colonne de silice (éluant : chloroforme). Le solide ainsi obtenu est de nouveau chromatographié sur colonne de silice (éluant : chloroforme).

10A est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 64% (1,92 g ; 3,07 mmol).

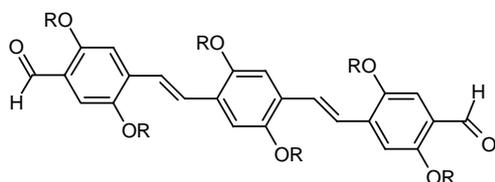
F = 85°C.

RMN ^1H (250MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 0,88 (t, 6H, $J = 6,4\text{Hz}$, $-\text{CH}_3$) ; 1,15-1,86 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$) ; 4,08 (t, 4H, $J = 6,4\text{Hz}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$) ; 7,42 (s, 2H, $-\text{H}_3$ et $-\text{H}_6$) ; 10,51 (s, 2H, $-\text{CHO}$).

RMN ^{13}C (50,3MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 14,0 (CH_3) ; 22,6 (CH_2) ; 26,0 (CH_2) ; 29,0 (CH_2) ; 29,2 (CH_2) ; 29,3 (CH_2) ; 31,8 (CH_2) ; 69,4 ($\text{O}-\text{CH}_2$) ; 111,8 ($\text{C}_{\text{phényle}}$) ; 129,4 ($\text{C}_{\text{phényle}}-\text{CH}_2$) ; 155,3 ($-\text{O}-\text{C}_{\text{phényle}}$) ; 189,3 ($-\text{CHO}$).

IR (KBr) : 1681 cm^{-1} (v -C=O).

Synthèse du *p*-tris (2,5-dioctyloxy-phénylènevinylène)-1,4-dicarbaldéhyde(11A)



11A, $R = n\text{-octyl}$ -

A une solution de **10A** (1,1 g ; 28,2 mmol), et de **3A** (1,472 g ; 14,1 mmol) dans du dichlorométhane fraîchement distillé (60 mL), est additionnée goutte à goutte, sous argon, une solution d'éthanolate de lithium (3,6 mL, 1M dans l'éthanol) à température

ambiante. Après addition, le milieu réactionnel est agité 0,5 heure de plus à température ambiante. Le milieu réactionnel est alors versé dans une solution aqueuse diluée d'acide chlorhydrique. La phase organique est lavée à l'eau jusqu'au retour à neutralité, séchée sur sulfate de sodium et évaporée.

Le solide orange est repris au dichlorométhane (50 mL) en présence d'iode (700 mg ; 2,75 mmol). La solution ainsi obtenue est agitée à température ambiante la nuit. L'excès d'iode est neutralisé par une solution aqueuse de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1M. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le solide obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole-dichlorométhane 50/50 en volume).

11A est obtenu sous forme d'un solide orange avec un rendement de 81% (1,27 g ; 1,15 mmol).

F = 120°C .

RMN ^1H (250MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 0,84-0,90 (m, 18H, $-\text{CH}_3$) ; 1,26-1,60 (m, 60H, $-\text{CH}_2$) ; 1,80-1,88 (m, 12H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) ; 4,00-4,13 (m, 12H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$) ; 7,15 (s, H, $-\text{H}_{\text{phényle}}$) ; 7,20 (s, H, $-\text{H}_{\text{phényle}}$) ; 7,33 (s, H, $-\text{H}_{\text{phényle}}$) ; 7,50 (d, 2H, $J = 16,8\text{Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}-$) ; 7,60 (d, 2H, $J = 16,8\text{Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}-$) ; 10,45 (s, 2H, $-\text{CHO}$).

Analyse Élémentaire pour $\text{C}_{72}\text{H}_{114}\text{O}_8$:

calculée : %C = 78,07% ; %H = 10,37%.

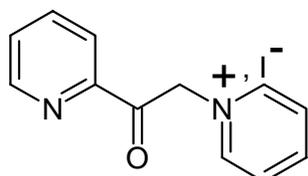
trouvée : %C = 77,88% ; %H = 10,54%.

SM m/z (LSIMS $^+$) : 1107 (M^+).

IR (KBr) : 1679 cm^{-1} (v -C=O) ; 1598 cm^{-1} (v C=C)

II-3 Synthèse des intermédiaires 2,2'-bipyridine

Synthèse de l'iodure de 1-(2-pyridylacétyl)pyridinium (20)

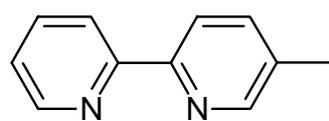
**20**

Une solution de 2-acétylpyridine (12 g ; 100 mmol) et d'iode (25,35 g ; 100 mmol) dans la pyridine fraîchement distillée (50 mL) est portée au reflux durant 15 heures. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est filtré sur verre fritté. Le solide est lavé à la pyridine puis recristallisé à chaud dans l'éthanol (750 mL) en présence de noir animal.

20 est obtenu sous forme de cristaux dorés avec un rendement de 90% (29,14 g ; 89,4 mmol).

RMN ¹H (250 MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) : 6,52 (s, 2H, -CH₂) ; 7,85 (ddd, 1H, J₁ = 7,3Hz, J₂ = 4,6Hz, J₃ = 1,5Hz, -H_{4pyridine}) ; 8,07-8,21 (m, 2H, -H_{5pyridine} et -H_{6pyridinium}) ; 8,29 (td, 2H, J₁ = 7,2Hz, J₂ = 0,9Hz, -H et -H) ; 8,75 (tt, 1H, J₁ = 7,6Hz, J₂ = 1,2Hz, -H_{4pyridinium}) ; 8,89 (dt, 1H, J₁ = 4,9Hz, J₂ = 1,5Hz, -H_{2pyridinium}) ; 9,02 (dd, 2H, J₁ = 6,7Hz, J₂ = 1,2Hz, -H_{3pyridine} et -H_{6pyridine}).

Synthèse de la 5-méthyl-2,2'-bipyridine (21)

**21**

La méthacroléine (4,86 mL ; 58,7 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une solution de **20** (17,3 g ; 53 mmol) et d'acétate d'ammonium (7,9 g ; 102 mmol) dans du méthanol fraîchement distillé (500 mL) à 75°C. Après addition complète de la méthacroléine, le reflux est poursuivi durant 7 heures. Le milieu réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé. L'huile marron ainsi obtenue est reprise au dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. L'huile est alors chromatographiée sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane avec un gradient de méthanol allant de 0 à 2%)

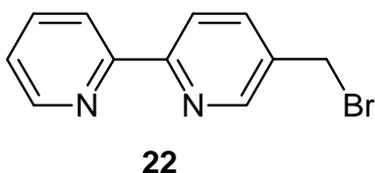
21 est obtenu sous forme d'une huile jaune avec un rendement de 85% (7,7 g ; 4,53 mmol).

RMN ^1H (250MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 2,3 (s, 3H, $-\text{CH}_3$) ; 7,15-7,27 (m, 1H, $-\text{H}_5$) ; 7,5-7,6 (m, 1H, $-\text{H}_4$) ; 7,71 (td, 1H, $J_1 = 7,8\text{Hz}$, $J_2 = 1,5\text{Hz}$, $-\text{H}_4$) ; 8,20-8,32 (m, 2H, $-\text{H}_3$ et $-\text{H}_3'$) ; 8,44 (s, 1H, $-\text{H}_6$) ; 8,57-8,66 (m, 1H, $-\text{H}_6$).

SM m/z (IE) : 334 (M^+).

Synthèse de la 2,2'-bipyridine-5-caraldéhyde (23)

Synthèse de la 5-bromométhyl-2,2'-bipyridine (22)

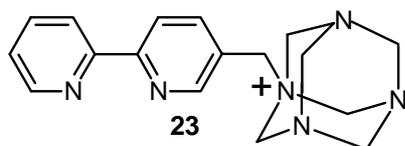


Une solution de **21** (4,4 g ; 25,88 mmol), N-bromosuccinimide (4,98 g ; 27,68 mmol) recristallisé dans l'eau et d'AIBN (quantité catalytique) dans du CCl_4 préalablement séché sur chlorure de calcium (130 mL) est portée au reflux pendant 10 heures sous irradiation visible.

Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est filtré sur papier filtre. Le filtrat est évaporé. Le solide obtenu est repris au dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et évaporée.

Le solide blanc **22** (5,9 g) ainsi obtenu est utilisé sans autre purification.

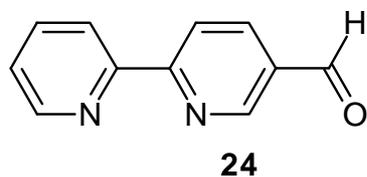
Synthèse du bromure de [N-(5-méthyl-2,2'-bipyridinyl)]hexaméthylènetétraammonium) (23)



Une solution de **22** (5,9 g ; 23,69 mmol), d'hexaméthylènetétraamine (3,57 g ; 32,44 mmol) dans du dichlorométhane (120 mL) est chauffée à 60°C pendant 24 heures. Après retour à température ambiante, le milieu

réactionnel est filtré sur verre fritté. Le solide obtenu est lavé au dichlorométhane puis séché au dessiccateur.

Le sel d'urotropinium **23** (4,74 g) ainsi obtenu est utilisé sans autre purification.

Synthèse de la 2,2'-bipyridinyl-5-carbaldéhyde (24)

Le sel d'urotropinium intermédiaire **23** (4,74 g) est porté au reflux dans de l'acide acétique 50% (30 mL d'acide acétique ; 30 mL d'eau) pendant 20 heures. Après retour à température ambiante, 150 mL d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel. La phase aqueuse est extraite à l'éther diéthylique (3x100 mL). La phase organique est lavée avec une solution aqueuse de soude 5% puis à l'eau jusqu'au retour à neutralité, séchée sur sulfate de sodium et évaporée.

24 est obtenu sous forme d'un solide beige avec un rendement de 28% à partir de la 5-méthyl-2,2'-bipyridine (1,33 g ; 7,24 mmol).

F = 100-101°C.

RMN ¹H (200MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 7,26-7,42 (m, 1H, -H_{5'}) ; 7,87 (td, 1H, J₁ = 7,9Hz, J₂ = 1,7Hz, -H_{4'}) ; 8,29 (dd, 1H, J₁ = 8,1Hz, J₂ = 2,0Hz, -H₄) ; 8,50 (d, 1H, J = 8,0Hz, -H_{3'}) ; 8,61 (d, 1H, J = 8,0Hz, -H_{6'}) ; 8,73 (m, 1H, -H₃) ; 9,1 (m, 1H, -H₆) ; 10,1 (s, 1H, -CHO).

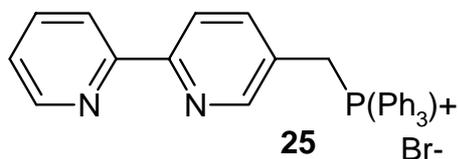
Analyse Élémentaire pour C₁₁H₈N₂O:

calculée : %C = 71,70% ; %H = 4,38% ; %N = 15,21%.

trouvée : %C = 70,98% ; %H = 4,50% ; %N = 15,02%.

SM m/z (IE) : 334 (M⁺).

IR (KBr) : 1702 cm⁻¹(v -CHO) ;

Synthèse du sel de bromure de 5-méthyl-2,2'-bipyridinne phosphonium (25)

Une solution de **22** (5,9 g ; 23,7 mmol) et de triphénylphosphine (6,71 g ; 25,58 mmol) dans du toluène (150 mL) est chauffée à 80°C pendant 24 heures. Le milieu réactionnel est alors refroidi par un bain d'eau et de glace. Le précipité formé est filtré sur fritté puis rincé avec du toluène froid. Le sel de phosphonium **25** est ainsi obtenu sous forme d'un solide beige avec un rendement de 66% (7,6 g ; 15,7 mmol).

F = 327°C.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 5,83 (d, 2H, J = 7,5Hz, -CH₂-) ; 7,20-7,26 (m, 1H, -H_{5'}) ; 7,40-7,90 (m, 17H, -H_{4'}, -H₄ et -P(C₆H₅)₃) ; 8,06 (d, 1H, J = 7,5Hz, -H_{3'}) ; 8,17 (d, 1H, J = 7,5Hz, -H_{6'}) ; 8,3 (s, 1H, -H₃) ; 8,52-8,60 (m, 1H, -H₆) ;

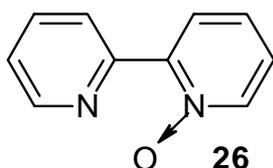
Analyse Élémentaire pour C₂₉H₂₄N₂PBr:

calculée : %C = 67,98% ; %H = 4,92% ; %N = 5,47% ; %P = 6,04% ; %Br = 15,59%.

trouvée : %C = 67,47% ; %H = 4,72% ; %N = 5,40% ; %P = 5,91% ; %Br = 15,38%.

SM m/z (IE) : 430 (M+1, -Br).

Synthèse de la N-oxyde-2,2'-bipyridine (26)



Une solution de *m*-CPBA (26,5 g ; 153,6 mmol) dans du chloroforme distillé sur chlorure de calcium (200 mL) est ajoutée goutte à goutte à 0°C à une solution de 2,2'-bipyridine (15 g ; 96 mmol) dans du chloroforme distillé sur chlorure de calcium (90 mL) sous atmosphère inerte. Le milieu réactionnel est ensuite agité à

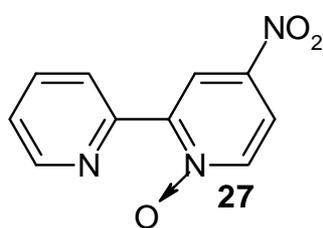
température ambiante pendant 16 heures. La phase organique est lavée avec une solution de carbonate de potassium 5% dans l'eau (3x220 mL), puis à l'eau (3x75 mL). La phase aqueuse est extraite à l'hexane bouillant (4x60 mL), puis au chloroforme (3x220 mL). Les phases organiques chloroformiques sont jointes, séchées sur sulfate de magnésium et évaporées.

26 est ainsi sous forme d'une huile brune avec un rendement de 67% (11 g ; 63,95 mmol).

RMN ¹H (200MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 7,22-7,41 (m, 3H, H₄, H₅ et H_{5'}) ; 7,82 (td, 1H, J₁ = 7,9Hz, J₂ = 1,8Hz, H_{4'}) ; 8,16 (dd, 1H, J₁ = 8,1Hz, J₂ = 2,2Hz, H₃) ; 8,29-8,33 (m, 1H, H_{6'}) ; 8,58 (dt, 1H, J₁ = 8,1Hz, J₂ = 1Hz, H₆) ; 8,70-8,74 (m, 1H, H_{3'}).

RMN ¹³C (62.9MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 124,3 ; 125,3 ; 125,5 ; 125,9 ; 136,2 ; 140,6 ; 149,4 ; 149,6.

IR (KBr) : 1252 cm⁻¹(v N→O).

Synthèse de la N-oxyde-4-nitro-2,2'-bipyridine (27)

Un mélange refroidi d'acide nitrique fumant (70 mL) et d'acide sulfurique à 98% (17 mL) est additionné lentement à 0°C à une solution de **26** (8,4 g ; 48,8 mmol) dans l'acide sulfurique à 98% (70 mL). Après addition et retour à température ambiante, le milieu réactionnel est chauffé à 90°C pendant 24 heures puis agité

à température ambiante pendant 15 heures. Le milieu réactionnel est versé sur environ 300 g de glace. Puis une solution de soude dans l'eau à 25% est ajoutée jusqu'à obtention d'un pH de 10-11. Le solide floconneux ainsi formé est filtré. Le filtrat est extrait au dichlorométhane. La phase organique ainsi que le solide dissout dans du dichlorométhane sont joints, séchés sur sulfate de sodium puis évaporés.

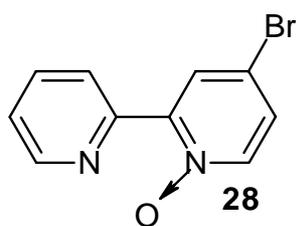
27 est obtenu sous forme d'un solide beige avec un rendement de 24% (2,5 g ; 11,5 mmol).

F = 191°C.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 7,43 (ddd, 1H, J₁ = 7,6Hz, J₂ = 4,7Hz, J₃ = 1,2Hz, H_{5'}) ; 7,88 (td, 1H, J₁ = 7,9Hz, J₂ = 1,8Hz, H_{4'}) ; 8,06 (dd, 1H, J₁ = 7,3Hz, J₂ = 3,0Hz, H₅) ; 8,36 (d, 1H, J = 7Hz, H₆) ; 8,75-8,85 (m, 1H, H_{6'}) ; 8,88 (d, 1H, J = 8,2Hz, H_{3'}) ; 9,16 (d, 1H, J = 3,3Hz, H₃).

RMN ¹³C (62.9MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 121,1 ; 122,9 ; 125,9 ; 126,8 ; 138,2 ; 143,5 ; 143,7 ; 148,1 ; 148,7 ; 151,1.

IR (KBr) : 1516 cm⁻¹(ν NO₂) ; 1344 cm⁻¹(ν NO₂) ; 1277 cm⁻¹(ν N→O).

Synthèse de la 4-bromo-2,2'-bipyridine (29)**Synthèse de la N-oxyde-4-bromo-2,2'-bipyridine (28)**

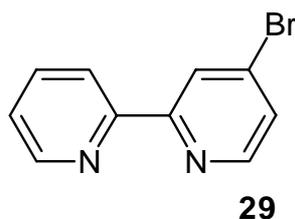
Le bromure d'acétyle (28 mL ; 378,7 mmol) est additionné goutte à goutte à 60°C à une solution de **27** (2,0 g ; 9,2 mmol) dans l'acide acétique (30 mL). Après addition, le milieu réactionnel est porté au reflux pendant 3 heures. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est versé sur environ 350 g de glace. Puis une

solution aqueuse de carbonate de potassium à 30% (300 mL) est ajoutée jusqu'à un pH 8. Le solide floconneux ainsi formé est filtré. Le filtrat est extrait au chloroforme (3x200 mL). La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis évaporée et jointe au précipité.

Le solide (1,85 g ; rendement de 80%) obtenu est un mélange de **28** et de 4-bromo-2,2'-bipyridine (**29**).

RMN ¹H (200MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 7,35-7,42 (m, 2H, H₅ et H_{5'}) ; 7,85 (td, 1H, J₁ = 7,9Hz, J₂ = 1,7Hz, H_{4'}) ; 8,16 (d, 1H, J = 6,9Hz, H₆) ; 8,40 (1H, d, J = 3,0Hz, H₃) ; 8,71-8,75 (m, 1H, H_{3'}) ; 8,93 (dt, 1H, J₁ = 8,1Hz, J₂ = 1,2Hz, 1H, H_{6'}).

Synthèse de la 4-bromo-2,2'-bipyridine (29)



PBr₃ (5 mL ; 69,4 mmol) est additionné goutte à goutte à une solution de **28** (1,03 g ; 4,1 mmol) dans le chloroforme (30 mL) à 0°C. Après addition, le milieu réactionnel est porté au reflux pendant 1 heure 30. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est versé sur environ 100 g de glace. Puis une solution aqueuse de soude à 20% (50 mL) est ajoutée jusqu'à obtention d'un pH de 8-9. La phase aqueuse est extraite au chloroforme (3x60 mL). La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis évaporée.

29 est obtenu sous forme d'un solide beige avec un rendement de 98% (950 mg ; 4,04 mmol).

F = 61°C.

RMN ¹H (200MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 7,34 (ddd, 1H, J₁ = 7,37Hz, J₂ = 4,7Hz, J₃ = 1,2Hz, H_{5'}) ; 7,47 (dd, 1H, J₁ = 5,2Hz, J₂ = 2Hz, H₅) ; 7,83 (td, J₁ = 7,9Hz, J₂ = 1,7Hz, H_{4'}) ; 8,39 (d, 1H, J = 7,9Hz, H_{3'}) ; 8,48 (d, 1H, J = 5,2Hz, H₆) ; 8,63 (d, 1H, J = 2,0Hz, H₃) ; 8,68 (m, 1H, H_{6'}).

RMN ¹³C (50,3MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 121,6 (CH) ; 124,4 (CH) ; 124,7 (CH) ; 127 (CH) ; 134,1 (CBr) ; 137,2 (CH) ; 149,2 (CH) ; 149,9 (CH) ; 154,8 (N-C-C) ; 156,5 (N-C-C).

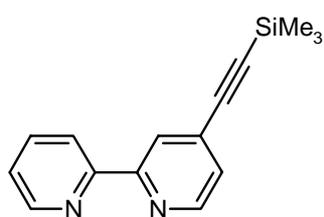
Analyse Élémentaire pour C₁₀H₇N₂Br:

calculée : %C = 51,06% ; %H = 2,98% ; %N = 11,91%.

trouvée : %C = 51,52% ; %H = 3,01% ; %N = 11,82%.

SM m/z (LSIMS⁺) : 234,9 (M⁺).

Synthèse de la 4-triméthylsilanyléthynyl-2,2'-bipyridine (30)



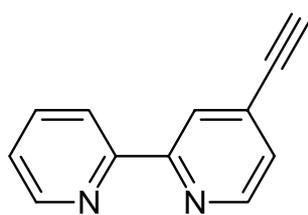
30

La synthèse de ce composé est réalisée d'après les **conditions 5** de couplage au palladium à partir de 0,27 mL de TMSA (1,95 mmol) en solution dans 20 mL de toluène et 8 mL de diisopropylamine et de 213 mg de **29** (0,9 mmol) et de 59 mg de Pd[PPh₃]₄ (5,6% molaire par rapport à **29**). Après retour à température ambiante, les solvants sont évaporés. Le solide ainsi obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane avec un gradient de méthanol allant de 1 à 2%).

30 est obtenu sous forme d'une huile marron avec un rendement de 74% (168,5 mg ; 0,67 mmol).

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,25 (s, 9H, Si-(CH₃)₃) ; 7,29-7,34 (m, 2H, -H₅ et -H_{5'}) ; 7,81 (td, 1H, J₁ = 7,9Hz, J₂ = 1,8Hz, -H_{4'}) ; 8,37 (d, 1H, J = 7,9Hz, -H_{3'}) ; 8,44 (s, 1H, -H₆) ; 8,61 (d, 1H, J = 5,1Hz, -H₃) ; 8,68 (d, 1H, J = 5,1Hz, -H_{6'}).

Synthèse de la 4-éthynyl-2,2'-bipyridine (31)



31

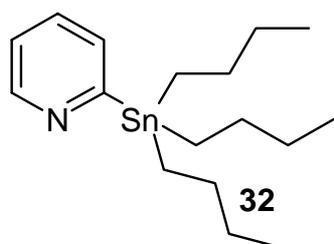
A une solution de **30** (154 mg ; 0,61 mmol) dans un mélange 1/1 (en volume) de THF et méthanol (16 mL) est ajouté le fluorure de potassium (45 mg ; 0,77 mmol). Le milieu réactionnel est chauffé à 25°C pendant 14 heures. Les solvants sont ensuite évaporés. Le solide ainsi obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane-méthanol 98/2 en volume).

31 est obtenu sous forme d'un solide avec un rendement de 94% (104 mg ; 0,58 mmol).

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 3,31 (s, 1H, -C≡CH) ; 7,29-7,36 (m, 2H, -H₅ et -H_{5'}) ; 7,81 (td, 1H, J₁ = 7,3Hz, J₂ = 1,8Hz, -H_{4'}) ; 8,36 (d, 1H, J = 7,9Hz, -H_{3'}) ; 8,48 (s, 1H, -H₆) ; 8,62-8,68 (m, 2H, -H₃ et -H_{6'}).

RMN ^{13}C (62.9MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 81,3 ($\text{C}\equiv\text{CH}$) ; 81,8 ($\text{C}\equiv\text{CH}$) ; 121,3 ; 123,8 ; 124,2 ; 126,0 ; 127,0 ; 137,1 ; 149,3.

Synthèse de la 2-tributylstannyl-pyridine (32)



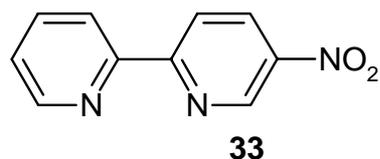
A 25mL d'éther diéthylique anhydre à -80°C , sont additionnés goutte à goutte une solution de butyllithium (20 mL) à 2,5M dans l'hexane, puis une solution de 2-bromopyridine (4,8 g ; 50 mmol) dans 50 mL d'éther diéthylique anhydre. Le milieu réactionnel est alors agité pendant 1heure. Une solution de chlorure de tributyl étain dans 10mL de THF anhydre est ensuite additionnée goutte à goutte. On laisse le milieu réactionnel revenir à température ambiante pendant la nuit. Une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium (150 mL) est ajoutée au milieu réactionnel. La phase organique est lavée à l'eau, avec une solution saturée en chlorure de sodium, séchée sur sulfate de magnésium et évaporée. L'huile obtenue est distillée sous pression réduite (8×10^{-5} mbar ; $98-103^\circ\text{C}$) au four à boules.

32 est obtenu sous forme d'une huile jaune avec un rendement de 90% (16,6 g ; 45,1 mmol).

RMN ^1H (250MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 0,7-1,7 (m, 36H, $\text{Sn}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4$) ; 7,05-7,11 (m, 1H, $-H_3$) ; 7,36-7,49 (m, 2H, $-H_4$ et $-H_5$) ; 8,72 (d, 1H, $J = 4,9\text{Hz}$, $-H_6$).

RMN ^{13}C (62.9MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 9,8 ; 13,6 ; 27,3 ; 29,2 ; 122,0 ; 132,4 ; 133,2 ; 150,5 ; 174,0 (C_2).

Synthèse de la 5-nitro-2,2'-bipyridine (33)



Une solution de **32** (4,5 g ; 12,2 mmol) dans le THF anhydre (40 mL), préalablement dégazée par la méthode de gel-dégel, est transférée sous pression d'argon dans un tube de Schlenk contenant le $\text{Pd}[\text{P}(\text{Ph}_3)_4]$ (418 mg ; 3% molaire par rapport à **32**). La solution ainsi obtenue est transférée sous pression d'argon dans un tricol contenant la 2-chloro-5-nitro-pyridine (1,85 g ; 11,67 mmol). Le milieu réactionnel est porté au reflux pendant 16 heures. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est passé sur

une petite colonne de célite (éluant : dichlorométhane). Les solvants sont évaporés. Le solide ainsi obtenu est chromatographié sur une colonne de silice (éluant : dichlorométhane).

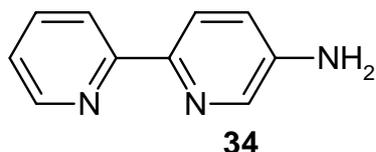
33 est obtenu sous forme d'un solide marron-rouge avec un rendement de 38% (890 mg ; 4,4 mmol).

F = 180°C.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 7,43 (ddd, 1H, J₁ = 7,6Hz, J₂ = 4,9Hz, J₃ = 1,2Hz, -H_{5'}) ; 7,90 (td, 1H, J₁ = 8,0Hz, J₂ = 1,8Hz, -H_{4'}) ; 8,53 (d, 1H, J = 7,9Hz, -H_{3'}) ; 8,59 (dd, 1H, J₁ = 8,6Hz, J₂ = 2,4Hz, -H_{6'}) ; 8,69 (d, 1H, J = 8,6Hz, -H₄) ; 8,73-8,76 (m, 1H, -H₃) ; 9,49 (d, 1H, J = 2,5Hz, -H₆).

SM m/z (LSIMS⁺) : 202,1 (M⁺).

Synthèse de la 2,2'-bipyridinyl-5-ylamine (34)

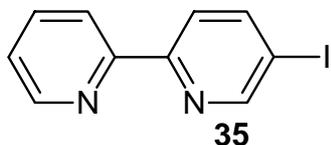


A une solution de **33** (510 mg ; 2,5 mmol) dans le méthanol (100 mL) sont ajoutés, sous courant d'argon, à froid, le palladium sur charbon (10% ; 120 mg) puis NaBH₄ (1,75 g ; 46,2 mmol). Le milieu réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 6 heures. Le milieu réactionnel est passé sur une petite colonne de célite (éluant : méthanol). Les solvants sont évaporés. Le solide ainsi obtenu est repris au dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, les phases aqueuses extraites au dichlorométhane. Les phases organiques sont jointes, séchées sur sulfate de sodium et évaporées.

34 est obtenu sous forme d'une huile jaune avec un rendement de 79% (340 mg ; 1,99 mmol).

RMN ¹H (200MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 3,48-3,64 (s, 2H, -NH₂) ; 7,11 (dd, 1H, J₁ = 8,5Hz, J₂ = 2,8Hz, -H_{5'}) ; 7,19-7,26 (m, 1H, -H₄) ; 7,76 (td, 1H, J₁ = 7,6Hz, J₂ = 1,7Hz, -H_{4'}) ; 8,15-8,26 (m, 3H, -H₃, -H_{3'} et -H₆) ; 8,61 (d, 1H, J = 5,0Hz, -H_{6'}).

SM m/z (IE) : 171,1 (M⁺).

Synthèse de la 5-iodo-2,2'-bipyridine (35)

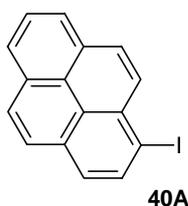
A une solution de **34** (375 mg ; 2,2 mmol) dans l'acide sulfurique 0,33N (7,4 mL) est ajoutée à froid, goutte à goutte, une solution aqueuse de NaNO₂ (265 mg ; 3,84 mmol dans 4,5 mL). Le milieu réactionnel est ensuite versé lentement dans une solution refroidie de iodure de potassium (670 mg ; 4 mmol) dans l'acide sulfurique 0,33N (5 mL). Le mélange est agité à 0°C pendant 40 minutes. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est chauffé à 40°C pendant 2 heures. Après retour à température ambiante de nouveau, une solution aqueuse de soude à 10% est ajoutée. La phase aqueuse est extraite au chloroforme. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et évaporée.

35 est obtenu sous forme d'un solide beige avec un rendement de 59% (366,6 mg ; 1,3 mmol).

F = 115°C.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 7,40-7,45 (m, 1H, -H_{5'}) ; 7,91 (td, 1H, J₁ = 7,6Hz, J₂ = 1,8Hz, -H_{4'}) ; 8,17 (dd, 1H, J₁ = 8,5Hz, J₂ = 2,1Hz, -H₄) ; 8,32 (d, 1H, J = 8,3Hz, -H₃) ; 8,44 (d, 1H, J = 7,9Hz, -H_{3'}) ; 8,69-8,73 (m, 1H, -H_{6'}) ; 8,90 (d, 1H, J = 2,1Hz, -H₆).

SM m/z (IE) : 282,0 (M⁺).

II-4 Synthèse des intermédiaires pyrène**Synthèse du 1-iodo-pyrène (40A)**

Le pyrène (10 g ; 49,4 mmol) est dissout à chaud (90°C) dans l'acide acétique (300 mL). Le milieu est refroidi à 40°C et sont ajoutés successivement l'eau (30 mL), l'iode (6,25 g ; 24,6 mmol), le monoiodate de potassium (2,12 g ; 9,9 mmol) et l'acide sulfurique à 98% (3 mL). Le milieu réactionnel est agité à 40°C pendant 4 heures. Après retour à température ambiante, l'insoluble marron est filtré, lavé à l'eau puis séché.

40A est obtenu sous forme de poudre marron avec un rendement de 59 % (9,54 g ; 29,1 mmol)

F = 83°C.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 7,89 (d, 1H, J = 10,2Hz, -H₁₀) ; 8,01-8,35 (m, 7H, -H_{pyr}) ; 8,52 (d, 1H, J = 10,4Hz, -H₂).

RMN ¹³C (62,9MHz, CDCl₃), δ(ppm) : 96,0 (C₁) ; 123,9 ; 125,0 ; 125,6 ; 125,9 ; 126,0 ; 126,5 ; 127,1 ; 127,4 ; 128,0 ; 129,4 ; 131,0 ; 132,5 ; 137,0.

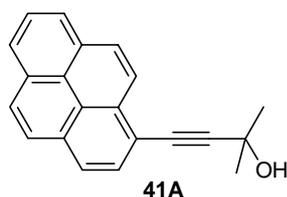
Analyse Élémentaire pour C₁₆H₉I :

calculée : %C = 58,56% ; %H = 2,76% ; %I = 38,67%.

trouvée : %C = 58,14% ; %H = 2,80% ; %I = 39,00%.

SM m/z (LSIMS⁺) : 327,9 (M⁺).

Synthèse du 2-méthyl-4-pyren-1-yl-but-3-yn-2-ol (41A)



La synthèse de ce composé est réalisée d'après les **conditions 2** de couplage au palladium à partir de 0,312 g de 2-méthyl-but-3-yn-2-ol (0,36 mL ; 3,7 mmol) en solution dans 20 mL de diéthylamine et de 1g de **40A** (3 mmol), 83 mg de Pd[PPh₃]₂Cl₂ (0,12 mmol ; 1,4% molaire par rapport à **40A**) et 48 mg de CuI (0,36 mmol ; 3% molaire par rapport à **40A**). Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le solide ainsi obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole avec un gradient de dichlorométhane allant de 50% à 100%).

41A est obtenu sous forme d'un solide beige avec un rendement de 82% (713 mg ; 2,5 mmol).

F = 119,5°C.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 1,80 (s, 6H, -C(CH₃)₂) ; 7,99-8,24 (m, 8H, -H_{pyr}) ; 8,51 (d, 1H, J = 9,1Hz, -H₂).

RMN ¹³C (62,9MHz, CDCl₃), δ(ppm) : 32,1 (CH₃) ; 81,5 (C≡C) ; 99,8 (C≡C) ; 124,8 ; 125,7 ; 125,9 ; 126,0 ; 126,6 ; 127,6 ; 128,5 ; 128,7 ; 130 ; 131,6.

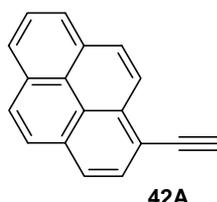
Analyse Élémentaire pour C₂₁H₁₆O :

calculée : %C = 88,73% ; %H = 5,63%.

trouvée : %C = 88,96% ; %H = 5,63%.

SM m/z (LSIMS⁺) : 284,1 (M⁺).

Synthèse du 1-éthynyl-pyrène (42A)



Une solution de **41A** (606 mg ; 2,13 mmol) et de tertibutylate de potassium (85,3 mg ; 0,76 mmol) dans le THF fraîchement distillé (50 mL) est portée au reflux durant 1 heure. Après retour à température ambiante le solvant est évaporé. Le solide ainsi obtenu est chromatographié sur colonne de silice (dépôt solide ; éluant : éther de pétrole-dichlorométhane 85/15 en volume).

42A est obtenu sous forme d'un solide beige avec un rendement de 85% (410 mg ; 1,81 mmol).

F = 120,5°C.

RMN ¹H (200MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 3,64 (s, 1H, -C≡CH) ; 7,98-8,23 (m, 8H, -H_{pyr}) ; 8,59 (d, 1H, J = 9,1Hz, -H₂).

RMN ¹³C (50,3MHz, CDCl₃), δ(ppm) : 82,6 (HC≡C) ; 82,8 (HC≡C) ; 124,3 ; 125,3 ; 125,6 ; 125,7 ; 126,2 ; 127,1 ; 128,4 ; 128,5 ; 130,1 ; 131,2 ; 131,5.

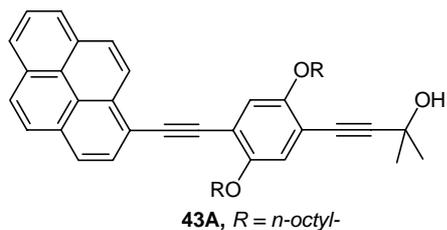
Analyse Élémentaire pour C₁₈H₁₀ :

calculée : %C = 95,55% ; %H = 4,45%.

trouvée : %C = 95,46% ; %H = 4,39%.

SM m/z (LSIMS⁺) : 226,0 (M⁺).

Synthèse du 4-(2,5-dioctyloxy-4-pyren-1-yléthynyl-phényl)-2-méthyl-but-3-yn-2-ol (43A)



La synthèse de ce composé est réalisée d'après les **conditions 1** de couplage au Palladium à partir de 400 mg de **42A** (1,77 mmol) et 1,03 g de **5A** (1,9 mmol) en solution dans 60 mL de diéthylamine et de 148,6 mg de Pd[PPh₃]₂Cl₂ (0,21 mmol ; 12% molaire par rapport à **42A**) et 35 mg de CuI (0,18 mmol ; 10,4% molaire par

rapport à **42A**). Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le solide ainsi obtenu est repris au dichlorométhane et l'insoluble est filtré. Le filtrat est évaporé et chromatographié sur colonne de silice (dépôt solide ; éluant : dichlorométhane).

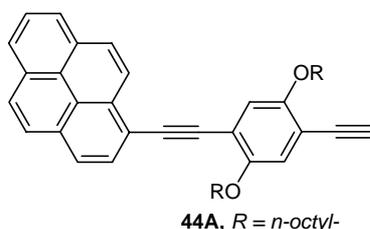
43A est obtenu sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 87% (985 mg ; 1,53 mmol).

F = 114-115°C.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,82 (t, 3H, J = 7 Hz, -CH₃) ; 0,89 (t, 3H, J = 7Hz, -CH₃) ; 1,2-2,06 (m, 24H, -CH₂-) ; 1,67 (s, 6H, -C(CH₃)₂) ; 4,05 (t, 2H, J = 6,4 Hz, -O-CH₂-) ; 4,11 (t, 2H, J = 6,4Hz, -O-CH₂-) ; 6,99 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,14 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,98-8,23 (m, 8H, -H_{pyr}) ; 8,83 (d, 1H, J = 9,15Hz, -H₂).

SM m/z (LSIMS⁺) : 640,3 (M⁺).

Synthèse du 1-(4-éthynyl-2,5-dioctyloxy-phényléthynyl)-pyrène (44A)



A une solution de **43A** (792 mg ; 1,23 mmol) dans le toluène (60 mL) sont ajoutées des pastilles broyées de soude (510 mg ; 12,7 mmol). Le milieu réactionnel est porté au reflux durant 2,5 heures puis filtré à chaud sur papier filtre. Le filtrat est lavé à l'eau jusqu'au retour à neutralité. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le solide ainsi obtenu est chromatographié sur colonne de silice (dépôt solide ; éluant : éther de pétrole avec un gradient de dichlorométhane allant de 20% à 100%).

44A est obtenu sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 80% (580 mg ; 1 mmol).

F = 94,5°C.

RMN ¹H (200MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,81 (t, 3H, J = 7 Hz, -CH₃) ; 0,91 (t, 3H, J = 7Hz, -CH₃) ; 1,1-2,05 (m, 24H, -CH₂-) ; 3,41 (s, 1H, -C≡CH) ; 4,08 (t, 4H, J = 6,4Hz, -O-CH₂-) ; 7,05 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,16 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 8,02-8,23 (m, 8H, -H_{pyr}) ; 8,83 (d, 1H, J = 9,1Hz, -H₂).

RMN ^{13}C (50,3MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 14,2 ; 22,8 ; 26,1 ; 26,3 ; 29,4 ; 29,6 ; 29,7 ; 31,9 ; 69,8 ; 70,0 ; 80,3 ; 82,4 ; 91,8 ; 94,6 ; 117,1 ; 117,5 ; 124,6 ; 125,6 ; 126,1 ; 126,3 ; 127,3 ; 128,3 ; 129,5 ; 131,3 ; 131,4 ; 132,2 ; 153,9 ; 155,0.

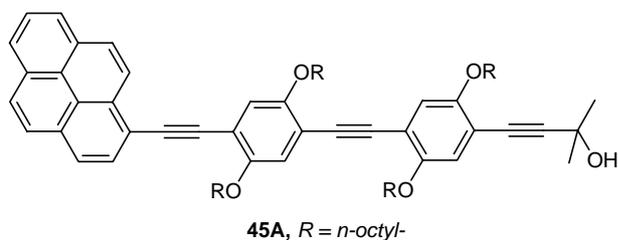
Analyse Élémentaire pour $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{O}_2$:

calculée : %C = 86,55% ; %H = 7,96%.

trouvée : %C = 85,45% ; %H = 7,04%.

SM m/z (LSIMS⁺) : 582,3 (M^+).

Synthèse du 4-[4-(2,5-dioctyloxy-4-pyren-1-yléthynyl-phényléthynyl)-2,5-dioctyloxy-phényl]-2-méthyl-but-3-yn-2-ol (45A)



La synthèse de ce composé est réalisée d'après les **conditions 1** de couplage au palladium à partir de 110 mg de **44A** (0,19 mmol) et 130 mg de **5A** (0,24 mmol) en

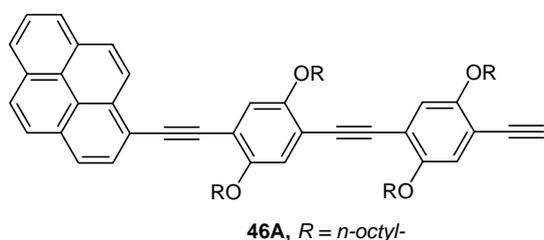
solution dans 20 mL de diéthylamine et de 3,0 mg de $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_2\text{Cl}_2$ (0,004 mmol ; 2,3% molaire par rapport à **44A**) et 3,0mg de CuI (0,016 mmol ; 8,3% molaire par rapport à **44A**). Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le solide ainsi obtenu est chromatographié sur colonne de silice (dépôt solide ; éluant : éther de pétrole).

45A est obtenu sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 74% (140 mg ; 0,14 mmol).

RMN ^1H (250MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 0,85-0,90 (m, 12H, $-\text{CH}_3$) ; 1,10-1,60 (m, 40H, $-\text{CH}_2$) ; 1,65 (s, 6H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ; 1,75-2,10 (m, 8H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) ; 3,96-4,15 (m, 8H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$) ; 6,93 (s, 1H, $-\text{H}_{\text{phényle}}$) ; 7,00 (s, 1H, $-\text{H}_{\text{phényle}}$) ; 7,09 (s, 1H, $-\text{H}_{\text{phényle}}$) ; 7,18 (s, 1H, $-\text{H}_{\text{phényle}}$) ; 7,99-8,25 (m, 8H, $-\text{H}_{\text{pyr}}$) ; 8,85 (d, 1H, $J = 9,15\text{Hz}$, $-\text{H}_2$).

SM m/z (IE) : 997,7 ($\text{M}+1$).

Synthèse du 1-[4-(4-éthynyl-2,5-bis-octyloxy-phényléthynyl)-2,5-bis-octyloxy-phényléthynyl]-pyrène (46A)



Une solution de **45A** (140 mg ; 0,14 mmol) et de tBuOK (10,5 mg ; 0,1 mmol) dans du THF fraîchement distillé (20 mL) est portée au reflux 3 heures. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé. Le solide ainsi obtenu est

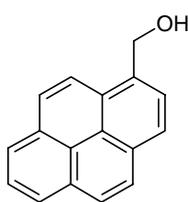
chromatographié sur colonne de silice (dépôt solide ; éluant : éther de pétrole avec un gradient de dichlorométhane allant de 10 à 25%).

46A est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 84% (110 mg ; 0,12 mmol).

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,79-0,89 (m, 12H, -CH₃) ; 1,23-1,60 (m, 40H, -CH₂) ; 1,80-2,05 (m, 8H, -O-CH₂-CH₂-) ; 3,98-4,16 (m, 8H, -O-CH₂-) ; 6,99 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,02 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,09 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,18 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 8,04-8,25 (m, 8H, -H_{pyr}) ; 8,85 (d, 1H, J = 9,15Hz, -H₂).

SM m/z (LSIMS⁺) : 938 (M⁺).

Synthèse du pyrène-1-yl-méthanol (50A)



50A

A une suspension de LiAlH₄ (0,95 g ; 25 mmol) dans du THF fraîchement distillé (30 mL) est additionnée goutte à goutte une solution de 1-pyrèncarboxaldéhyde (4,6 g ; 20 mmol) dans du THF fraîchement distillé (60 mL) à température ambiante, sous courant d'azote. Après addition, le milieu réactionnel est agité pendant 23 heures. L'excès de LiAlH₄ est hydrolysé par addition lente d'eau. Le milieu réactionnel est ensuite acidifié par addition goutte à goutte d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 10%. La phase aqueuse est extraite au toluène. La phase organique est lavée à l'eau jusqu'au retour à neutralité, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le solide jaune ainsi obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane).

50A est obtenu sous forme d'un solide crème avec un rendement de 87% (4,02 g ; 17,3 mmol)

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 2,02 (s, 1H, -OH) ; 5,34 (s, 2H, -CH₂-OH) ; 7,97-8,20 (m, 8H, -H_{pyr}) ; 8,30 (d, 1H, J = 9,15Hz, -H_{2pyr}).

Analyse Élémentaire pour C₁₇H₁₂O:

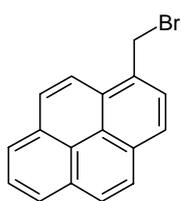
calculée : %C = 87,93% ; %H = 5,17%.

trouvée : %C = 87,22% ; %H = 5,16%.

SM m/z (IE) : 232 (M⁺).

IR (KBr) : 3243 cm⁻¹(ν -OH).

Synthèse du 1-bromométhyl-pyrène (51A)



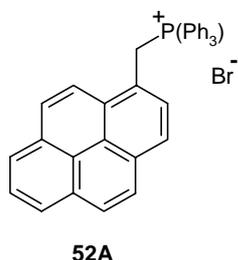
51A

A une solution de **50A** (3 g ; 12,9 mmol), et de pyridine (0,52 mL ; 6,5 mmol) dans du chloroforme fraîchement distillé (50 mL) est additionnée goutte à goutte une solution de PBr₃ (61 mL ; 6,5 mmol) à 0°C. Après addition et retour à température ambiante, le milieu réactionnel est agité pendant 0,5 heure puis de la glace et du chloroforme (100 mL) sont ajoutés.

Le milieu réactionnel est décanté. La phase organique est lavée à l'eau, avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium puis de nouveau à l'eau jusqu'au retour à neutralité, séchée sur sulfate de sodium et évaporée.

51A est obtenu sous forme d'un solide marron avec un rendement de 92% (3,5 g ; 11,9 mmol).

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 5,23 (s, 2H, -CH₂-OH) ; 7,97-8,24 (m, 8H, -H_{pyr}) ; 8,36 (d, 1H, J = 9,15Hz, -H_{2pyr}).

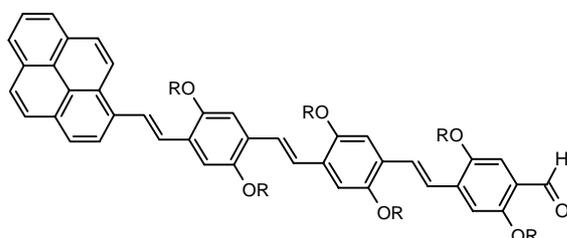
Synthèse du sel de bromure de (1-méthyl-pyrène)phosphonium (52A)

Une solution de **51A** (3,5 g ; 11,9 mmol), et de triphénylphosphine (4,33 g ; 16,7 mmol) dans du toluène fraîchement distillé (150 mL) est portée au reflux 4 heures. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est refroidi par un bain d'eau et de glace. Le précipité formé est filtré puis rincé avec du toluène froid.

52A est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 79% (5,37 g ; 9,4 mmol).

RMN ¹H (200MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 6,06 (d, 2H, J = 14,5 Hz, -CH₂-PPh₃) ; 7,35-7,93 (m, 24H, -H_{arom}).

SM m/z (LSIMS) : 477 (M⁺, -Br⁻).

Synthèse du 4-[2-(4-{2-[2,5-Bis-octyloxy-4-(2-pyren-1-yl-vinyl)-phenyl]-vinyl}-2,5-bis-octyloxy-phenyl)-vinyl]-2,5-bis-octyloxy-benzène-1-carbaldéhyde (53A)

53A, R = *n*-octyl-

A une solution de **11A** (0,600 g ; 0,54 mmol), et de **52A** (0,308 g ; 0,54 mmol) dans du dichlorométhane fraîchement distillé (100 mL), est additionné goutte à goutte, sous argon, une solution d'éthanolate de lithium (0,6 mL, 1M dans l'éthanol) à température

ambiante. Après addition, le milieu réactionnel est agité 4 heures de plus à température ambiante. Le milieu réactionnel est alors lavé à l'eau (3 x 25 mL) jusqu'au retour à neutralité. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et évaporée.

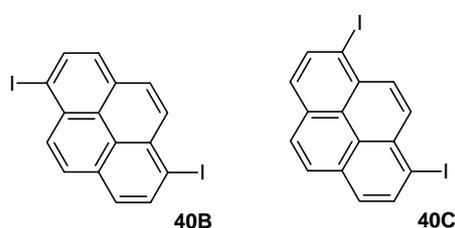
Le solide rouge obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole-dichlorométhane 50/50 en volume).

53A (mélange *cis-trans*) est obtenu sous forme d'un solide orange avec un rendement de 52% (0,360 g ; 0,28 mmol) et utilisé sans autre purification.

RMN ^1H (200MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 0,80-0,91 (m, 18H, $-\text{CH}_3$) ; 1,20-1,60 (m, 60H, $-\text{CH}_2$) ; 1,80-2,00 (m, 12H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) ; 3,98-4,12 (m, 12H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$) ; 7,00-8,36 (m, massif des aromatiques) ; 10,43 (s, 0,55H, $-\text{CHO}$) ; 10,45 (s, 0,45H, $-\text{CHO}$).

II-5 Synthèse des intermédiaires disubstitués pyrène

Synthèse du 1,6- et du 1,8-diiodo-pyrène (40B et 40C)



Le pyrène (12 g ; 59,3 mmol) est dissout à chaud (90°C) dans l'acide acétique (400 mL). Le milieu est refroidi à 40°C et sont ajoutés successivement l'eau (40 mL), l'iode (15,07 g ; 59,36 mmol), le monoiodate de potassium (5,14 g ; 24 mmol) et l'acide sulfurique à 98% (4m L). Le milieu réactionnel est agité à 40°C pendant 4 heures. Après retour à température ambiante, l'insoluble marron est filtré. Le solide est lavé au dichlorométhane puis à l'eau et séché au dessiccateur avant d'être dissout à chaud dans du toluène (300 mL). Le mélange de **40B** et **40C** (70/30 d'après la RMN ^1H), est obtenu après recristallisation sous forme d'aiguilles marron avec un rendement global de 32 % (8,8 g ; 19,4 mmol).

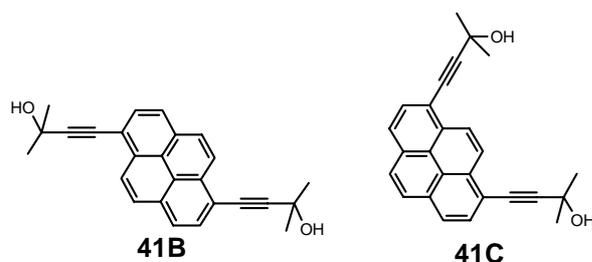
F = $120-140^\circ\text{C}$

RMN ^1H (200MHz, CDCl_3), δ (ppm) :

Pour le 1,6-diiodo-pyrène : 7,92 (d, 2H, $J = 8,1\text{Hz}$, $-\text{H}_3$ et $-\text{H}_8$) ; 8,1 (d, 2H, $J = 9,1\text{Hz}$, $-\text{H}_4$ et $-\text{H}_9$) ; 8,34 (d, 2H, $J = 9,1\text{Hz}$, $-\text{H}_5$ et $-\text{H}_{10}$) ; 8,54 (d, 2H, $J = 8,1\text{Hz}$, $-\text{H}_2$ et $-\text{H}_7$).

Pour le 1,8-diiodo-pyrène : 7,91 (d, 2H, $J = 8,1\text{Hz}$, $-\text{H}_3$ et $-\text{H}_6$) ; 8,07 (s, 2H, $-\text{H}_4$ et $-\text{H}_5$) ; 8,39 (s, 2H, $-\text{H}_9$ et $-\text{H}_{10}$) ; 8,54 (d, 2H, $J = 8,2\text{Hz}$, $-\text{H}_2$ et $-\text{H}_7$).

Synthèse du 4-[6-(3-Hydroxy-3-méthyl-but-1-ynyl)-pyrène-1-yl]-2-méthyl-but-3-yn-2-ol et du 4-[8-(3-Hydroxy-3-méthyl-but-1-ynyl)-pyrène-1-yl]-2-méthyl-but-3-yn-2-ol (41B** et **41C**)**



La synthèse de ces composés est réalisée d'après les **conditions 2** de couplage au palladium à partir de 0,868 g de 2-méthyl-but-3-yn-2-ol (1 mL ; 10,3 mmol) en solution dans 60 mL de diéthylamine et de 2 g du mélange **40B/40C** (4,4 mmol), 68,1 mg de Pd[PPh₃]₂Cl₂ (0,097 mmol ; 2,2% molaire par rapport au mélange **40B/40C**) et 23 mg de CuI (0,12 mmol ; 2,75% molaire par rapport au mélange **40B/40C**). Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le solide ainsi obtenu est repris au dichlorométhane. L'insoluble est filtré sur fritté, lavé au dichlorométhane et séché.

Il s'agit de **41B** obtenu ainsi sous forme d'une poudre crème avec un rendement de 66% (1,07 g ; 2,92 mmol).

Le filtrat est chromatographié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane pur puis 1% de méthanol).

41C est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 33% (538 mg ; 1,47 mmol).

41B:

F = 237-238°C.

RMN ¹H (200MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 1,81 (s, 12H, -C-(CH₃)₂) ; 8,09-8,13 (m, 6H, -H₃, -H₄, -H₅, -H₈, -H₉ et -H₁₀) ; 8,52 (d, 2H, J = 9,1Hz, -H₂ et -H₇).

RMN ¹³C (50,3MHz, CDCl₃), δ(ppm) : 82,4 (C≡C) ; 82,9 (C≡C) ; 117,2 ; 125,0 ; 126,2 ; 128,2 ; 130,4 ; 131,3 ; 132,4 ; 132,7.

Analyse Élémentaire pour C₂₆H₂₂O₂ :

calculée : %C = 85,24% ; %H = 6,01%.

trouvée : %C = 83,91% ; %H = 6,06%.

SM m/z (IE) : 366 (M⁺).

41C:

F = 95-100°C.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 1,80 (s, 12H, -C-(CH₃)₂) ; 8,04 (s, 2H, -H₃ et -H₆) ; 8,11 (s, 4H, -H₄, -H₅, -H₉ et -H₁₀) ; 8,60 (s, 2H, -H₂ et -H₇).

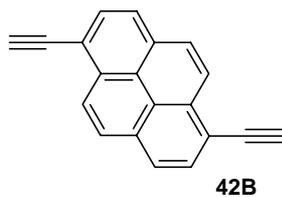
RMN ¹³C (50,3MHz, CDCl₃), δ(ppm) : 31,8 (-CH₃) ; 66,1 (-C-C≡C) ; 81,1 (C≡C) ; 100,0 (C≡C) ; 117,9 ; 125,0 ; 126,2 ; 127,9 ; 131,3 ; 131,8.

Analyse Élémentaire pour C₂₆H₂₂O₂ :

calculée : %C = 85,24% ; %H = 6,01%.

trouvée : %C = 84,10% ; %H = 6,02%.

SM m/z (IE) : 366 (M⁺).

Synthèse du 1,6-diéthynyl-pyrène (42B)

A une solution de **41B** (500 mg ; 1,34 mmol) dans le toluène (20 mL) sont ajoutées des pastilles broyées de soude (480 mg ; 12 mmol). Le milieu réactionnel est porté au reflux durant 3 heures. Le milieu réactionnel est alors filtré à chaud. Après refroidissement, la phase organique est lavée à l'eau jusqu'au retour à neutralité, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le solide obtenu est recristallisé à chaud dans le toluène.

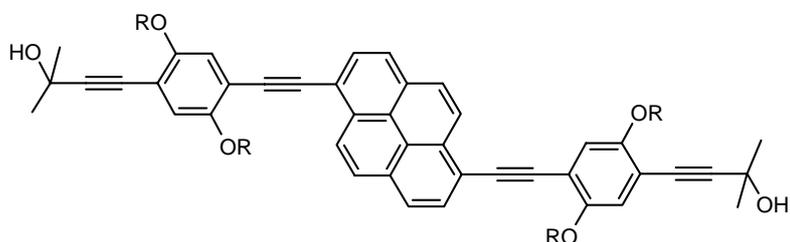
42B est obtenu sous forme d'aiguilles marron avec un rendement de 58% (200 mg ; 0,8 mmol).

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 3,64 (s, 2H, -C≡CH) ; 8,13-8,22 (m, 6H, -H₃, -H₄, -H₅, -H₈, -H₉ et -H₁₀) ; 8,62 (d, 2H, J = 9,1Hz, -H₂ et -H₇).

RMN ¹³C (50,3MHz, CDCl₃), δ(ppm) : 83,0 (C≡C) ; 125,1 ; 126,3 ; 128,3 ; 130,6.

SM m/z (IE) : 250 (M⁺).

Synthèse du 4-(4-{6-[4-(3-hydroxy-3-méthyl-but-1-ynyl)-2,5-bis-(2-éthyl-héxyloxy)-phényléthynyl]-pyrèn-1-yléthynyl}-2,5-bis-(2-éthyl-héxyloxy)-phényl)-2-méthyl-but-3-yn-2-ol (43B)



43B, R = 2-(éthyl)hexyl-

La synthèse de ce composé est réalisée d'après les **conditions 1** de couplage au palladium à partir de 401 mg de **42B** (1,6 mmol) et 1,701g de **5B** (3,13 mmol) en solution dans 50 mL de diéthylamine et de 115,5 mg de Pd[PPh₃]₂Cl₂ (0,16 mmol ; 10,25% molaire par rapport à **42B**) et 30,8 mg de CuI (0,16 mmol ; 10,25% molaire par rapport à **42B**). Après 5 heures, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante, le solvant évaporé. Le solide ainsi obtenu est repris au dichlorométhane, l'insoluble rouge est filtré sur papier. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le solide est chromatographié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane).

43B est obtenu sous forme d'un solide orange avec un rendement de 61% (1,03 g; 0,95 mmol).

F = 150°C.

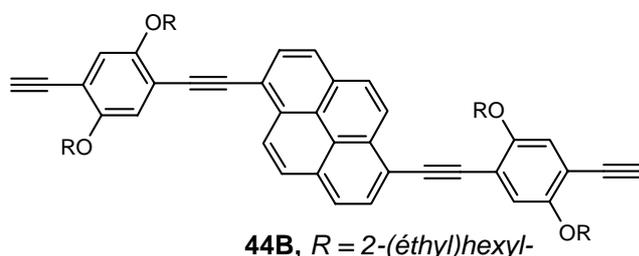
RMN ¹H (200MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,85-1,03 (m, 24H, -CH₃) ; 1,2-1,85 (m, 44H, -CH₂-) ; 1,66 (s, 12H, -C-(CH₃)₂) ; 3,93-4,0 (m, 8H, -O-CH₂-) ; 7,0 (s, 2H, -H_{phényle}) ; 7,14 (s, 2H, -H_{phényle}) ; 8,10-8,21 (m, 6H, -H₃, -H₄, -H₅, -H₈, -H₉ et -H₁₀) ; 8,80 (d, 2H, J = 9,1Hz, -H₂ et -H₇).

Analyse Élémentaire pour C₇₄H₉₄O₆ :

calculée : %C = 82,33% ; %H = 8,78%.

trouvée : %C = 82,65% ; %H = 8,72%.

SM m/z (LSIMS⁺) : 1079 (M+1).

Synthèse du 1,6-bis-(4-éthynyl-2,5-bis-(2-éthyl-héxyloxy)-phényléthynyl)-pyrène (44B)

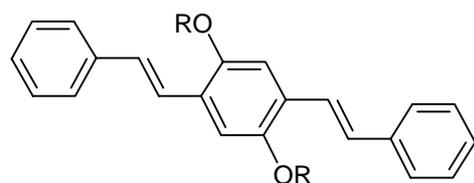
A une solution de **43B** (380 mg ; 0,35 mmol) dans le toluène (20 mL) sont ajoutées des pastilles broyées de potasse (260 mg ; 4,63 mmol). Le milieu réactionnel est porté au reflux durant 1

heure. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est filtré sur papier filtre. L'insoluble est lavé au dichlorométhane. La phase organique est évaporée. Le solide ainsi obtenu est chromatographié sur colonne de silice (dépôt solide ; éluant : éther de pétrole avec un gradient de dichlorométhane allant de 1% à 25%).

44B est obtenu sous forme d'une huile jaune avec un rendement de 53% (180 mg ; 0,18 mmol).

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,80-1,05 (m, 24H, -CH₃) ; 1,2-2,0 (m, 44H, -CH₂-) ; 3,37 (s, 2H, -C≡CH) ; 3,95-4,05 (m, 8H, -O-CH₂-) ; 7,06 (s, 2H, -H_{phényle}) ; 7,17 (s, 2H, -H_{phényle}) ; 8,12-8,21 (m, 6H, -H₃, -H₄, -H₅, -H₈, -H₉ et -H₁₀) ; 8,81 (d, 2H, J = 9,1Hz, -H₂ et -H₇).

SM m/z (LSIMS⁺) : 963 (M+1).

II-6 Synthèse des produits finaux de type OPV**Synthèse du 1,4-dioctyloxy-2,5-distyryl-benzène (Ph11)**

Ph11, R = n-octyl-

A une solution de **3A** (1,85 g ; 1,77 mmol) et de benzaldéhyde (0,36 mL ; 3,54 mmol) dans du dichlorométhane (75mL) fraîchement distillé, est additionnée goutte à goutte, et sous courant d'argon, une solution d'éthanolate de lithium (5 mL ; 1M dans

l'éthanol). Après addition, le milieu réactionnel est agité pendant une nuit à température ambiante. Le milieu réactionnel est alors versé dans une solution aqueuse diluée d'acide

chlorhydrique. La phase organique est lavée à l'eau jusqu'au retour à neutralité, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le solide ainsi obtenu est repris avec du dichlorométhane (80 mL) en présence d'iode (0,9 g ; 3,54 mmol). La solution ainsi obtenue est agitée à température ambiante pendant 24 heures. L'excès d'iode est neutralisé par une solution aqueuse de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1M. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le solide obtenu est chromatographié une première fois sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole-dichlorométhane 75/25 en volume) puis sur colonne d'alumine désactivée (dépôt solide ; éluant : éther de pétrole avec un gradient de dichlorométhane allant de 0% à 25%).

Ph11 est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 55% (520 mg ; 0,97 mmol).

RMN ^1H (200MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 0,83-0,92 (m, 6H, $-\text{CH}_3$) ; 1,20-1,56 (m, 20H, $-\text{CH}_2-$) ; 1,88 (q, 4H, $J = 7,9\text{Hz}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) ; 4,06 (t, 4H, $J = 6,4\text{Hz}$, $-\text{O}-\text{CH}_2$) ; 7,10-7,56 (m, 12H, $-\text{H}_{\text{phényle}}$) ; 7,13 (s, 2H, $-\text{H}_{\text{phényle}}$) ; 7,14 (d, 2H, $J = 16,5\text{Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}-$).

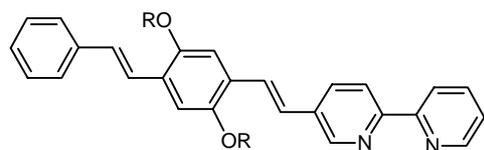
Analyse Élémentaire pour $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{O}_2$:

calculée : %C = 84,76% ; %H = 9,29%.

trouvée : %C = 83,92% ; %H = 9,29%.

SM m/z (IE) : 538 (M^+).

Synthèse de la 5-[2-(2,5-dioctyloxy-4-styryl-phényl)-vinyl]-2,2'-bipyridine (B11)



B11, $R = n\text{-octyl-}$

A une solution de **3A** (3,69 g ; 3,5 mmol), de **24** (650 mg ; 3,5 mmol) et de benzaldéhyde (0,36 mL ; 3,54 mmol) dans du dichlorométhane (150 mL) fraîchement distillé, est additionnée goutte à goutte et sous courant d'argon une solution d'éthanolate de lithium (9,1 mL ; 1M dans l'éthanol). Après addition, le milieu réactionnel est agité 0,5 heure à température ambiante. Le milieu réactionnel est alors versé dans une solution aqueuse diluée d'acide chlorhydrique. La phase organique est lavée à l'eau jusqu'au retour à neutralité, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le solide ainsi obtenu est repris avec du dichlorométhane (150 mL) en présence d'iode (1,7 g ; 6,7 mmol). La solution ainsi obtenue est agitée à température ambiante la nuit. L'excès d'iode est neutralisé par une solution aqueuse de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1M. La phase organique

est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le solide obtenu est chromatographié sur colonne d'alumine désactivée (dépôt solide ; éluant : éther de pétrole avec un gradient de dichlorométhane allant de 5% à 100%). Les fractions contenant majoritairement **B11** sont jointes et chromatographiées sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane avec un gradient de méthanol allant de 1% à 4%).

B11 est obtenu sous forme d'un solide orange avec un rendement de 11% (238 mg ; 0,39 mmol).

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,83-0,92 (m, 6H, -CH₃) ; 1,20-1,60 (m, 20H, -CH₂-) ; 1,88 (m, 4H, -O-CH₂-CH₂-) ; 4,07 (t, 4H, J = 6,4Hz, -O-CH₂) ; 4,08 (t, 4H, J = 6,4Hz, -O-CH₂) ; 7,16 (d, 1H, J = 16,5Hz, -CH=CH-) ; 7,14-7,56 (m, 9H, -CH=CH-, -H_{phényle} et -H_{5'bpy}) ; 7,43 (d, 1H, J = 16,5Hz, -CH=CH-) ; 7,61 (d, 1H, J = 16,5Hz, -CH=CH-) ; 7,83 (td, 1H, J₁ = 7,6Hz, J₂ = 1,8Hz, -H_{4'bpy}) ; 7,99 (dd, 1H, J₁ = 8,2Hz, J₂ = 2,1Hz, -H_{4'bpy}) ; 8,38-8,42 (m, 2H, -H_{3'bpy} et -H_{3'bpy}) ; 8,69 (d, 1H, J = 4,6Hz, -H_{6'bpy}) ; 8,79 (d, 1H, J = 2,1Hz, -H_{6'bpy}).

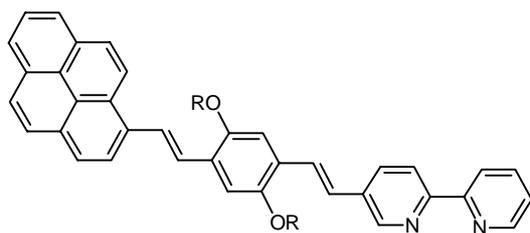
Analyse Élémentaire pour C₄₂H₅₂N₂O₂ :

calculée : %C = 81,78% ; %H = 8,50% ; %N = 4,54%.

trouvée : %C = 81,68% ; %H = 8,69% ; %N = 4,46%.

SM m/z (IE) : 616 (M⁺).

Synthèse du 5-{2-[2,5-dioctyloxy-4-(2-pyrène-1-yl-vinyl)-phényl]-vinyl}-2,2'-bipyridine (BP11)



BP11, R = *n*-octyl-

A une suspension de **3A** (4,2 g ; 4 mmol) dans du THF (60 mL) fraîchement distillé, l'hydrure de sodium à 95% (650 mg ; 25,7 mmol) est ajouté par petites spatulées à température ambiante. Le pyrène carbaldéhyde (920,3 mg ; 4 mmol) en solution dans du THF (10 mL) est ensuite additionné goutte à goutte. Après addition, le milieu réactionnel est chauffé à 30°C. Une solution de **24** (800 mg ; 4,35 mmol) dans du THF (10 mL) est additionnée goutte à goutte. Le milieu réactionnel est chauffé à 30°C pendant 40 heures. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé. Le solide ainsi obtenu est repris avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau jusqu'au retour à

neutralité, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le solide orange obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane).

BP11, solide orange, est obtenu sous forme du mélange *cis/trans* avec un rendement de 32% (946 mg ; 1,28 mmol).

Isomérisation de BP11

Une solution de **BP11** (946 mg ; 1,28 mmol) et d'iode (1,045 g ; 4,11 mmol) dans du dichlorométhane (125 mL) est agitée à température ambiante 12 heures. Le milieu réactionnel est ensuite dilué puis lavé avec une solution aqueuse de Na₂S₂O₃ 1M jusqu'à disparition de la couleur brune. La phase aqueuse est lavée avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le solide ainsi obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane) puis recristallisé par un mélange dichlorométhane - méthanol

BP11, est ainsi obtenu sous forme *trans* avec un rendement de 20% à partir du pyrène carbaldéhyde (592 mg ; 0,8 mmol).

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,81-0,91 (m, 6H, -CH₃) ; 1,20-1,66 (m, 20H, -CH₂-) ; 1,87 (m, 4H, -O-CH₂-CH₂-) ; 4,12-4,19 (m, 4H, -O-CH₂-) ; 7,21 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,22 (d, 1H, J = 16,5Hz, -CH=CH-) ; 7,31 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,31-7,38 (m, 1H, -H_{5'ppy}) ; 7,66 (d, 1H, J = 16,5Hz, -CH=CH-) ; 7,69 (d, 1H, J = 16,2Hz, -CH=CH-) ; 7,87 (t, 1H, J = 7,Hz, -H_{4'ppy}) ; 8,00-8,38 (m, 10H, -H_{pyr}, -H_{4'ppy} et -CH=CH-) ; 8,45-8,49 (m, 2H, -H_{3ppy} et -H_{3'ppy}) ; 8,53 (d, 1H, J = 9,5Hz, -H_{2pyr}) ; 8,71-8,73 (m, 1H, -H_{6'ppy}) ; 8,83 (s, 1H, -H_{6ppy}).

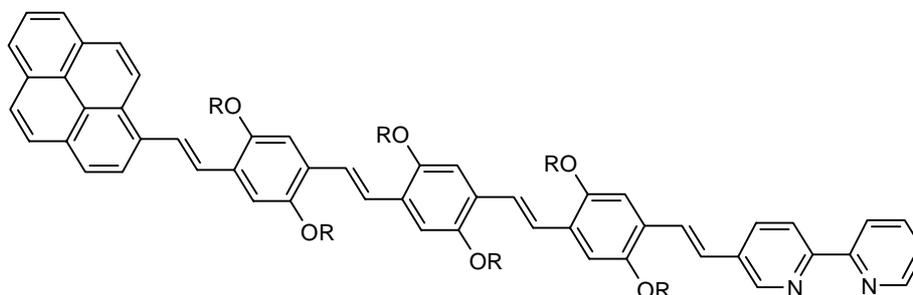
Analyse Élémentaire pour C₅₂H₅₆N₂O₂ :

calculée : %C = 84,28% ; %H = 7,62% ; %N = 3,78%.

trouvée : %C = 83,88% ; %H = 7,23% ; %N = 3,93%.

SM m/z (IE) : 740 (M⁺).

Synthèse de la 5-(2-{4-[2-(4-{2-[2,5-bis-octyloxy-4-(2-pyren-1-yl-vinyl)-phenyl]-vinyl}-2,5-bis-octyloxy-phenyl)-vinyl]-2,5-bis-octyloxy-phenyl}-vinyl)-[2,2']bipyridine (BP31)



BP31, $R = n\text{-octyl}$ -

A une solution de **53A** (0,310 g ; 0,22 mmol), et de **25** (0,169 g ; 0,33 mmol) dans du dichlorométhane fraîchement distillé (75 mL), est additionnée goutte à goutte, sous argon, une solution d'éthanolate de lithium (0,37 mL, 1M dans l'éthanol) à température ambiante. Après addition, le milieu réactionnel est agité 4 heures de plus à température ambiante. Le milieu réactionnel est alors dilué puis lavé à l'eau (4 x 30 mL) jusqu'au retour à neutralité. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et évaporée.

Le solide rouge obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane-méthanol 99/1 en volume).

BP31 est obtenu sous forme d'un solide orange, mélange d'isomères *cis* et *trans*, avec un rendement de 94% (0,300 g ; 0,20 mmol)

Isomérisation de BP31

Une solution de **BP31** (0,300 g ; 0,20 mmol) et d'iode (0,500 g ; 1,96 mmol) dans du dichlorométhane (60 mL) est agitée à température ambiante 24 heures. Le milieu réactionnel est ensuite dilué puis lavé avec une solution aqueuse de Na₂S₂O₃ 1M jusqu'à disparition de la couleur brune. La phase aqueuse est lavée avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le solide ainsi obtenu est chromatographié à deux reprises sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane) puis recristallisé par un mélange dichlorométhane - méthanol

BP31, est ainsi obtenu sous forme *trans* avec un rendement de 50% à partir de **53A** (160 mg ; 0,11 mmol).

RMN ^1H (200MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm) : 0,84-0,93 (m, 18H, $-\text{CH}_3$) ; 1,30-1,62 (m, 60H, $-\text{CH}_2-$) ; 1,84-1,99 (m, 12H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) ; 4,00-4,19 (m, 12H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$) ; 7,21-7,35 (m, 6H, $-\text{H}_{\text{phényle}}$, $-\text{CH}=\text{CH}-$) ; 7,24 (d, 1H, $J = 17,2\text{Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{bipyridine}$) ; 7,55 (s, 1H, $-\text{H}_{\text{phényle}}$) ; 7,58 (s, 1H, $-\text{H}_{\text{phényle}}$) ; 7,66 (d, 1H, $J = 17,2\text{Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{bipyridine}$) ; 7,74 (d, 1H, $J = 16,5\text{Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{pyrène}$) ; 7,83 (td, 1H, $J_1 = 7,6\text{Hz}$, $J_2 = 1,7\text{ Hz}$, $-\text{H}_{4'\text{bpy}}$) ; 8,34 (d, 1H, $J = 17,8\text{Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{pyrène}$) ; 7,98-8,46 (m, 11H, $-\text{H}_{3\text{bpy}}$, $-\text{H}_{3'\text{bpy}}$, $-\text{H}_{4\text{bpy}}$, H_{pyr}) ; 8,58 (d, 1H, $J = 9,4\text{Hz}$, $-\text{H}_{2\text{pyr}}$) ; 8,65-8,68 (m, 1H, $-\text{H}_{6'\text{bpy}}$) ; 8,79 (s, 1H, $-\text{H}_{6\text{bpy}}$).

Analyse Élémentaire pour $\text{C}_{100}\text{H}_{132}\text{N}_2\text{O}_6$:

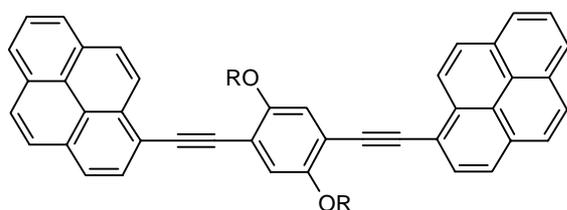
calculée : %C = 82,41% ; %H = 9,06% ; %N = 1,92%.

trouvée : %C = 81,34% ; %H = 9,30% ; %N = 1,98%.

SM m/z (LSIMS $^+$) : 1458 (M+1).

II-7 Synthèse des produits finaux de type OPE

Synthèse du 1,4-dioctyloxy-2,5-bis-pyrényléthynyl-benzène (P12)



P12, $R = n\text{-octyl-}$

La synthèse de ce composé est réalisée d'après les **conditions 1** de couplage au palladium à partir de 510 mg de **42A** (2,25 mmol) et 673 mg de **2A** (1,15 mmol) en solution dans 20 mL de diéthylamine et de 39,7 mg de $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_2\text{Cl}_2$ (0,056 mmol ; 5% molaire par rapport à **42A**) et 19,5 mg de CuI (0,1 mmol ; 8,9% molaire par rapport à **42A**). Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le solide ainsi obtenu est repris avec du dichlorométhane. L'insoluble est filtré puis recristallisé dans un mélange THF-méthanol.

P12 est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 28% (500 mg ; 0,64 mmol).

F = 200°C.

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,70-0,85 (m, 6H, -CH₃) ; 1,20-1,68 (m, 20H, -CH₂-) ; 2,00-2,13 (m, 2H, -O-CH₂-CH₂-) ; 4,23 (t, 4H, J = 6,1Hz, -O-CH₂-) ; 7,11 7,19 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 8,05-8,26 (m, 16H, -H_{pyr}) ; 8,89 (d, 2H, J = 9,4Hz, -H_{2pyr}).

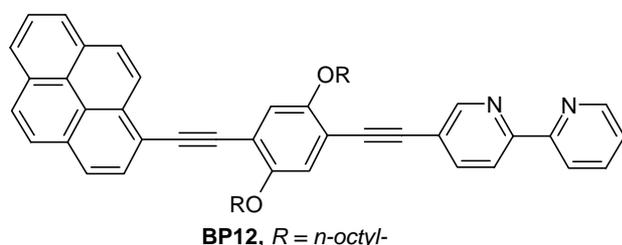
Analyse Élémentaire pour C₅₈H₅₄O₂ :

calculée : %C = 88,96% ; %H = 6,95%.

trouvée : %C = 88,02% ; %H = 6,89%.

SM m/z (IE) : 782,2 (M⁺).

Synthèse de la 5-(2,5-dioctyloxy-4-pyrène-1-yléthynyl-phényléthynyl)-2,2'-bipyridine (BP12)



La synthèse de ce composé est réalisée d'après les **conditions 2** de couplage au palladium à partir de 198 mg de **44A** (0,34 mmol) en solution dans 50 mL de diéthylamine et de 126 mg de **35** (0,44

mmol), 18,7 mg de Pd[PPh₃]₂Cl₂ (0,03 mmol ; 7,8% molaire par rapport à **44A**) et 13,9 mg de CuI (0,07 mmol ; 21,5% molaire par rapport à **44A**). Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le solide ainsi obtenu est chromatographié sur colonne de silice une première fois (dépôt solide ; éluant : dichlorométhane avec un gradient de méthanol allant de 0% à 2%), puis une seconde fois (dépôt solide ; éluant : éther de pétrole avec un gradient de dichlorométhane allant de 75% à 100%, puis 1% de méthanol).

BP12 est obtenu sous forme d'un solide orange avec un rendement de 72% (180 mg ; 0,24 mmol).

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,72-0,88 (m, 6H, -CH₃) ; 1,12-1,68 (m, 20H, -CH₂-) ; 1,87 (q, 2H, J = 7,9Hz, -O-CH₂-CH₂-) ; 2,02 (q, 2H, J = 7,9Hz, -O-CH₂-CH₂-) ; 4,06-4,16 (m, 4H, -O-CH₂-) ; 7,11 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,19 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,28-7,33 (m, 1H, -H_{5' bpy}) ; 7,81 (td, 1H, J₁ = 7,6Hz, J₂ = 1,8Hz, -H_{4' bpy}) ; 7,91 (dd, 1H, J₁ = 8,5Hz, J₂ = 2,1Hz, -H_{4 bpy}) ; 8,00-8,26 (m, 9H, -H_{pyr}) ; 8,39-8,45 (m, 2H, -H_{3 bpy} et -H_{3' bpy}) ; 8,77-8,79 (m, 1H, -H_{6' bpy}) ; 8,82 (s, 1H, -H_{6 bpy}).

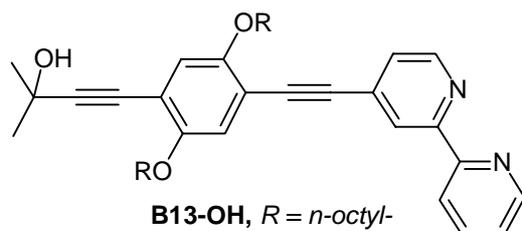
Analyse Élémentaire pour C₅₂H₅₂N₂O₂ :

calculée : %C = 84,75% ; %H = 7,11% ; %N = 3,80%.

trouvée : %C = 82,47% ; %H = 7,12% ; %N = 4,17%.

SM m/z (LSIMS⁺) : 737,5 (M+1).

Synthèse de la 4-[4-(2,2'-bipyrid-4-yléthynyl)-2,5-dioctyloxy-phényl]-2-méthyl-but-3-yn-2-ol(B13-OH)



La synthèse de ce composé est réalisée d'après les **conditions 4** de couplage au palladium à partir de 87 mg de **31** (0,48 mmol) en solution dans 60 mL de diéthylamine et de 300 mg de **5A** (0,55 mmol), 21,5 mg de Pd[PPh₃]₂Cl₂ (0,03 mmol ; 6,3%

molaire par rapport à **31**) et 20,8 mg de CuI (0,11 mmol ; 22,6% molaire par rapport à **31**). Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé. Le solide obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane-méthanol 98/2 en volume).

B13-OH est obtenu sous forme d'une huile brune avec un rendement de 75% (216 mg ; 0,36 mmol).

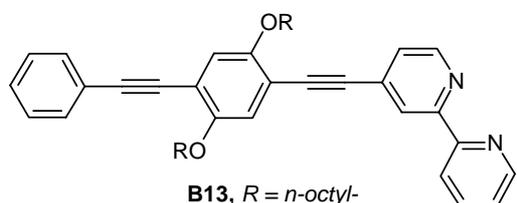
RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,80-0,90 (m, 6H, -CH₃) ; 1,20-1,60 (m, 20H, -CH₂-) ; 1,64 (s, 6H, -C(CH₃)₂) ; 1,78-1,88 (m, 4H, -O-CH₂-CH₂-) ; 3,98 (t, 2H, J = 6,1Hz, -O-CH₂-CH₂-) ; 4,00 (t, 2H, J = 6,1Hz, -O-CH₂-CH₂-) ; 6,92 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 6,98 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,30-7,39 (m, 2H, -H_{5bpy} et -H_{5'bpy}) ; 7,83 (td, 1H, J₁ = 7,9Hz, J₂ = 1,8Hz, -H_{4'bpy}) ; 8,41 (dt, 1H, J₁ = 7,9Hz, J₂ = 1,2Hz, -H_{3'bpy}) ; 8,51-8,53 (m, 1H, -H_{6bpy}) ; 8,63-8,69 (m, 2H, -H_{3bpy} et -H_{6'bpy}).

Analyse Élémentaire pour C₃₉H₅₀N₂O₃ :

calculée : %C = 78,75% ; %H = 8,47% ; %N = 4,71%.

trouvée : %C = 78,24% ; %H = 8,50% ; %N = 4,77%.

SM m/z (IE) : 595,3 (M+1).

Synthèse de la 4-(2,5-bis-octyloxy-4-phényléthynyl-phényléthynyl)-2,2'-bipyridine (B13)

La synthèse de ce composé est réalisée d'après les **conditions 4** de couplage au palladium, mais à 50°C, à partir de 250 mg de **7A** (0,546 mmol) en solution dans 75 mL de diéthylamine et de 169 mg de **29** (0,72 mmol), 31 mg de Pd[PPh₃]₂Cl₂ (0,044

mmol ; 8% molaire par rapport à **7A**) et 21 mg de CuI (0,11 mmol ; 20,2% molaire par rapport à **7A**). Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé. Le solide obtenu est chromatographié sur colonne de silice (dépôt solide ; éluant : éther de pétrole avec un gradient de dichlorométhane allant de 50% à 100% puis avec un gradient de méthanol allant jusqu'à 5%). La fraction principale (190 mg) est ensuite chromatographiée sur colonne d'alumine désactivée (dépôt solide ; éluant : éther de pétrole avec un gradient de dichlorométhane allant de 0% à 50%).

B13 est obtenu sous forme d'un solide avec un rendement de 28% (93,5 mg ; 0,15 mmol).

RMN ¹H (200MHz, CD₂Cl₂), δ (ppm) : 0,73-0,96 (m, 6H, -CH₃) ; 1,20-1,70 (m, 20H, -CH₂) ; 1,75-2,0 (m, 4H, -O-CH₂-CH₂-) ; 4,05 (t, 2H, J = 6,4Hz, -O-CH₂-CH₂-) ; 4,07 (t, 2H, J = 6,4Hz, -O-CH₂-CH₂-) ; 7,07 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,09 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,31-7,58 (m, 7H, -H_{5bpy}, -H_{5'bpy} et -H_{phényle}) ; 7,85 (td, 1H, J₁ = 7,9Hz, J₂ = 2,0Hz, -H_{4'bpy}) ; 8,44 (d, 1H, J = 7,9Hz) ; 8,56 (s, 1H, -H_{6bpy}) ; 8,64-8,70 (m, 2H, -H_{3bpy} et -H_{6'bpy}).

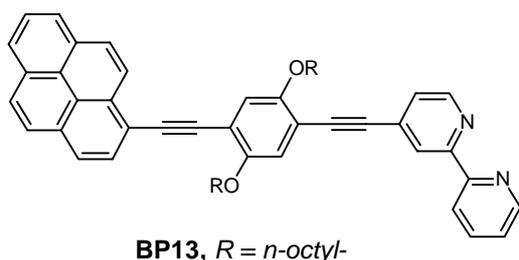
RMN ¹³C (62.9MHz, CD₂Cl₂), δ(ppm) : 14,3 (CH₃) ; 23,1 (CH₂) ; 26,5 (CH₂) ; 29,7 (CH₂) ; 32,3 (CH₂) ; 70,1 (O-CH₂) ; 117,2 ; 117,5 ; 121,3 ; 123,1 ; 124,4 ; 125,5 ; 128,9 ; 132,0 ; 137,3 ; 149,6 (-C_{2'bpy}).

Analyse Élémentaire pour C₄₂H₄₈N₂O₂, (avec 1,5H₂O) :

calculée : %C = 82,31% (78,87%) ; %H = 7,89% (7,98%) ; %N = 4,57% (4,38%).

trouvée : %C = 78,38% ; %H = 7,81% ; %N = 4,58%.

SM m/z (LSIMS⁺) : 613 (M+1).

Synthèse de la 4-(2,5-dioctyloxy-4-pyrène-1-éthynyl-phényléthynyl)-2,2'-bipyridine (BP13)

La synthèse de ce composé est réalisée d'après les **conditions 4** de couplage au palladium à partir de 200 mg de **44A** (0,34 mmol) en solution dans 50 mL de diéthylamine et de 107 mg de **29** (0,45 mmol), 18,6 mg de Pd[PPh₃]₂Cl₂ (0,03 mmol ;

7,7% molaire par rapport à **44A**) et 12,3 mg de CuI (0,06 mmol ; 18,8% molaire par rapport à **44A**). Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le solide ainsi obtenu est repris avec du dichlorométhane. L'insoluble est filtré sur papier filtre. Le filtrat est chromatographié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane avec un gradient de méthanol allant de 0% à 10%).

BP13 est obtenu sous forme d'un solide orange avec un rendement de 70% (177,5 mg ; 0,24 mmol).

RMN ¹H (200MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,79-0,91 (m, 6H, -CH₃) ; 1,24-2,10 (m, 24H, -CH₂-) ; 4,10-4,20 (4H, -O-CH₂-) ; 7,12 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,20 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,33-7,46 (m, 2H, -H_{bpy}) ; 7,84-7,93 (m, 1H, -H_{bpy}) ; 8,00-8,25 (m, 8H, -H_{pyr}) ; 8,44-8,78 (m, 4H, -H_{bpy}) ; 8,85 (d, 1H, J = 9,1Hz, -H_{2pyr}).

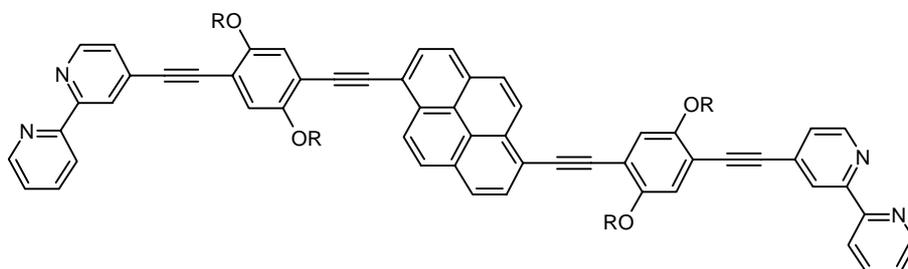
Analyse Élémentaire pour C₅₂H₅₂N₂O₂ :

calculée : %C = 84,75% ; %H = 7,11% ; %N = 3,80%.

trouvée : %C = 84,12% ; %H = 7,07% ; %N = 3,89%.

SM m/z (LSIMS⁺) : 737,5 (M+1).

Synthèse du 1,6-di[2-[4-(2,2'bipyrid-4-yléthynyl)-2,5-di(2-(éthyl)hécyl)phényl]éthynyl]pyrène (BP14)



BP14, $R = 2\text{-(éthyl)hécyl-}$

La synthèse de ce composé est réalisée d'après les **conditions 6** de couplage au palladium à partir de 150 mg de **44B** (0,15 mmol) et 78 mg de **29** (0,33 mmol) en solution dans 10 mL de toluène et 4 mL de diisopropylamine et de 23 mg de Pd[PPh₃]₄ (0,02 mmol ; 12,8% molaire par rapport à **44B**). Le milieu réactionnel est chauffé à 80°C, sous atmosphère d'argon, pendant 24 heures. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé. Le solide obtenu est chromatographié sur colonne de silice (dépôt solide ; éluant : éther de pétrole avec un gradient de dichlorométhane allant de 50% à 100%, puis dichlorométhane avec un gradient de méthanol allant de 0% à 2%).

BP14 est obtenu sous forme d'un solide orange avec un rendement de 61% (120 mg ; 0,1 mmol).

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 0,79-2,04 (m, 60H, chaînes alkyles) ; 4,02-4,09 (8H, -O-CH₂-) ; 7,14 (s, 2H, -H_{phényle}) ; 7,22 (s, 2H, -H_{phényle}) ; 7,33-7,46 (m, 4H, -H_{bpy}) ; 7,84-7,91 (m, 2H, -H_{bpy}) ; 8,14-8,27 (m, 6H, -H_{pyr}) ; 8,38-8,43 (m, 2H, -H_{bpy}) ; 8,57 (s, 2H, -H_{bpy}) ; 8,66-8,78 (m, 4H, -H_{bpy}) ; 8,84 (d, 2H, J = 9,1Hz, -H_{2pyr} et -H_{7pyr}).

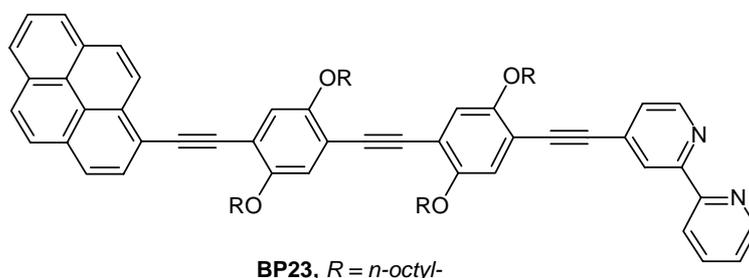
Analyse Élémentaire pour C₃₉H₅₀N₂O₃ :

calculée : %C = 83,11% ; %H = 7,45% ; %N = 4,41%.

trouvée : %C = 82,01% ; %H = 7,77% ; %N = 3,56%.

SM m/z (LSIMS⁺) :1271 (M+1).

Synthèse de la 4-[4-(2,5-bis-octyloxy-4-pyren-1-yléthynyl-phényléthynyl)-2,5-bis-octyloxy-phényléthynyl]-2,2'-bipyridine (BP23)



La synthèse de ce composé est réalisée d'après les **conditions 6** de couplage au palladium à partir de 320 mg de **46A** (0,345 mmol) et 94,4 mg de **29** (0,39 mmol) en solution dans 20 mL de toluène et 8 mL de diisopropylamine et de 134 mg de Pd[PPh₃]₄ (0,11 mmol ; 34% molaire par rapport à **46A**). Le milieu réactionnel est chauffé à 80°C, sous atmosphère d'argon, pendant 39 heures. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé. Le solide obtenu est chromatographié sur colonne de silice (dépôt solide ; éluant : éther de pétrole avec un gradient de dichlorométhane allant de 50% à 100%, puis dichlorométhane avec un gradient de méthanol allant de 0% à 1%). La fraction principale est de nouveau chromatographiée sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane) puis sur colonne d'alumine (dépôt solide ; éluant : éther de pétrole avec un gradient de dichlorométhane allant de 50 à 100%).

BP23 est obtenu sous forme d'un solide orange avec un rendement de 31% (116 mg ; 0,1 mmol).

RMN ¹H (200MHz, CD₂Cl₂), δ (ppm) : 0,77-0,92 (m, 12H, -CH₃) ; 1,26-1,64 (m, 40H, -CH₂-) ; 1,85-2,1 (m, 8H, -O-CH₂-CH₂-) ; 4,05-4,19 (m, 8H, -O-CH₂-CH₂-) ; 7,08 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,11 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,12 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,23 (s, 1H, -H_{phényle}) ; 7,31-7,43 (m, 2H, -H_{5bpy}, et -H_{5'bpy}) ; 7,85 (td, 1H, J₁ = 7,9Hz, J₂ = 2,0Hz, -H_{4'bpy}) ; 8,03-8,29 (m, 8H, -H_{pyr}) ; 8,44 (d, 1H, J = 7,9Hz) ; 8,57 (s, 1H, -H_{6bpy}) ; 8,64-8,70 (m, 2H, -H_{3bpy} et -H_{6'bpy}) ; 8,85 (d, 1H, J = 9,1Hz, -H_{2pyr}).

Analyse Élémentaire pour C₇₆H₈₈N₂O₄ :

calculée : %C = 83,44% ; %H = 8,05% ; %N = 2,56%.

trouvée : %C = 83,34% ; %H = 8,25% ; %N = 2,62%.

SM m/z (LSIMS⁺) : 1094 (M+1).

II-8 Complexe de zinc

Synthèse du complexe de Zn(II) de BP11 (BP11-ZnCl₂)

Une suspension de **BP11** (30 mg ; 0,04 mmol) et de ZnCl₂ (à 98%, 6,8 mg ; 0,05 mmol) dans du dichlorométhane fraîchement distillé (10 mL) est agité à température ambiante à l'abri de la lumière pendant 24 heures. Le solvant est ensuite évaporé et le solide lavé à l'éther diéthylique, puis séché dans un dessiccateur.

BP11-ZnCl₂ est obtenu sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 65% (24,6 mg ; 0,026 mmol).

Analyse Élémentaire pour C₅₂H₅₆N₂O₂ZnCl₂ :

calculée : %C = 71,03% ; %H = 6,65% ; %N = 3,19% ; %Cl = 8,06% ; %Zn = 7,43%.

trouvée : %C = 69,69% ; %H = 6,31% ; %N = 3,23% ; %Cl = 8,09% ; %Zn = 6,84%.

II-9 Complexes de ruthénium

Formation des complexes de Ruthénium bisbipyridine – Conditions générales

Une solution du ligand et de [Ru(bipyridine)₂Cl₂, 2H₂O] dans de l'éthanol fraîchement distillé est portée au reflux sous courant d'azote pendant 20 heures. Après retour à température ambiante, une solution aqueuse de KPF₆ est ajoutée au milieu réactionnel en large excès. Le milieu réactionnel est centrifugé (20mn à 3000 tr/mn), le surnageant retiré et le culot séché au dessiccateur.

Formation du complexe RuBP13

Cette complexation est réalisée à partir de 29,8 mg de **BP13** (0,04 mmol) et 21,4 mg de [Ru(bipyridine)₂Cl₂, 2H₂O] (0,04 mmol) en solution dans 12 mL d'éthanol.

Le solide orange ainsi obtenu est chromatographié deux fois sur colonne d'alumine désactivée (éluant : dichlorométhane avec un gradient de méthanol allant de 0,5% à 1%).

RuBP13 est obtenu sous forme d'un solide orange avec un rendement de 62% (35,7 mg ; 0,025 mmol).

SM m/z (LSIMS⁺) :

Basse résolution : 1150,8 (M⁺, perte des deux PF₆⁻, 100%) ; 1294,9 (M⁺, perte d'un PF₆⁻, 34,2%).

Haute résolution : calculée pour C₇₂H₆₈N₆O₂RuPF₆ : 1295,409674

Mesurée : 1295,408906 même formule brute

Formation du complexe RuB13-OH

Cette complexation est réalisée à partir de 33,4 mg de **B13-OH** (0,056 mmol) et 27,8 mg de [Ru(bipyridine)₂Cl₂, 2H₂O] (0,053 mmol) en solution dans 15 mL d'éthanol.

Le solide rouge ainsi obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : mélange d'eau, de chlorure de sodium, d'acétonitrile et de méthanol dans les proportions 10-1(en masse)-40-1). Après élimination des solvants et du sel, la fraction principale est reprise avec de l'éthanol. Une solution aqueuse de KPF₆ est ajoutée en large excès. La solution et le précipité résultants sont centrifugés (20mn à 3000 tr/mn), le surnageant retiré et le culot séché au dessiccateur.

RuB13-OH est obtenu sous forme d'un solide rouge avec un rendement de 49% (30mg ; 0,026mmol).

SM m/z (LSIMS⁺) :

Basse résolution : 1008,5 (M⁺, perte des deux PF₆⁻, 100%) ; 1153,6 (M⁺, perte d'un PF₆⁻, 20%).

Haute résolution : calculée pour C₅₉H₆₆N₆O₃Ru : 1008,421902

Mesurée : 1008,423988 même formule brute

Formation du complexe RuB13

Cette complexation est réalisée à partir de 56 mg de **B13** (0,09 mmol) et 53 mg de [Ru(bipyridine)₂Cl₂, 2H₂O] (0,102 mmol) en solution dans 20 mL d'éthanol.

Le solide orange ainsi obtenu est chromatographié sur gel de séphadex (éluant : eau avec 20% d'éthanol et 15% d'acétone en volume ; gradient salin de 0M à 0,06M). Après élimination des solvants et du sel, la fraction principale est reprise avec de l'acétone. Le sel est filtré, le filtrat évaporé. Le solide obtenu est repris au dichlorométhane et lavé avec une solution aqueuse saturée de KPF₆. La phase organique est séchée et le solide obtenu est séché au dessiccateur.

RuB13 est obtenu sous forme d'un solide rouge avec un rendement de 8% (10 mg ; 0,007 mmol).

SM m/z (LSIMS⁺) :

Basse résolution : 1026 (M⁺, perte des deux PF₆⁻, 100%).

III Références

- ¹ J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, New York, **1970**.
- ² T. Soujanya, A. Philippon, S. Leroy, M. Vallier, F. Fages, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 9408-9414.
- ³ J. M. Haider, M. Chavarot, S. Weidner, I. Sadler, R. M. Williams, L. De Cola, Z. Pikramenou, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3912-3921.
- ⁴ B. Schlicke, P. Belser, Luisa De Cola, E. Sabbioni, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 4207-4214.
- ⁵ J. Bourson, B. Valeur, *J. Phys. Chem*, **1989**, 93, 3871-3876

Annexe A Données cristallographiques
obtenues pour BP11

La résolution de la structure a été réalisée à l'aide d'un enregistreur Enraf-Nonius Kappa-CCD. La radiation utilisée correspond à la raie K_{α} du molybdène ($\lambda = 0,7107\text{\AA}$). La structure a été résolue à l'aide du programme DIRDIF¹. Les affinements structuraux ont été réalisés à l'aide du programme SHELX-97².

Données cristallographiques :

Formule brute	$C_{52}H_{56}N_2O_2$
Masse molaire (g.mol^{-1})	740
Température (K)	298
Géométrie du cristal	prisme
Dimensions du cristal (mm)	0,3 x 0,5 x 0,6
Couleur	jaune
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	$\overline{P1}$
a (\AA)	9,1118 (4)
b (\AA)	14,910 (1)
c (\AA)	16,662 (1)
V (\AA^3)	2152,4 (3)
α	77,516 (5)
β	82,081 (5)
γ	78,112 (2)
Molécules par maille Z	2
Densité du cristal (g.cm^{-3})	1,143
Absorption linéaire μ (mm^{-1})	0,07
Angles limites de mesure θ ($^{\circ}$)	$0,998 < \theta < 27,62$
Bornes de variation de h; k; l	-11 ; 10 / -18 ; 19 / -20 ; 21

Nombre de réflexions enregistrées	9 869
Nombre de réflexions indépendantes	2 966
Critère retenu	$I > 3\sigma(I)$
Nombre de variables	511
Facteurs d'accord	
R	0,065
WR	0,076
S	1,46
Densité électronique résiduelle ($e\text{\AA}^{-3}$)	-0,19 et 0,20

Projection ORTEP de BP11³

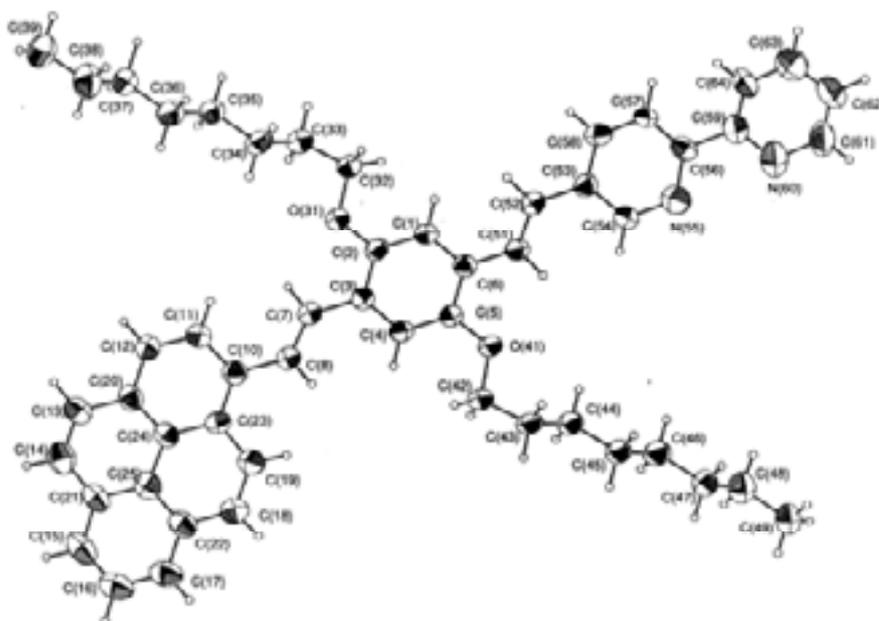


Table des paramètres de position

Atomes	x/a	y/b	z/c	U (iso)
O (31)	0,5679 (2)	0,14169 (15)	0,69884 (13)	0,0764 (15)
O (41)	0,4398 (2)	-0,21125 (14)	0,82213 (13)	0,0714 (14)
N (55)	0,8250 (3)	-0,3157 (2)	1,1286 (2)	0,090 (2)
N (60)	0,9748 (3)	-0,4122 (3)	1,2671 (2)	0,110 (3)
C (1)	0,5856 (3)	0,0015 (2)	0,8045 (2)	0,063 (2)
C (2)	0,5383 (3)	0,0532 (2)	0,7312 (2)	0,061 (2)
C (3)	0,4558 (3)	0,0185 (2)	0,6840 (2)	0,0571 (19)
C (4)	0,4236 (3)	-0,0707 (2)	0,7144 (2)	0,062 (2)
C (5)	0,4705 (3)	-0,1232 (2)	0,7881 (2)	0,0558 (19)
C (6)	0,5531 (3)	-0,0885 (2)	0,8353 (2)	0,0554 (19)
C (7)	0,4076 (3)	0,0763 (2)	0,6064 (2)	0,069 (2)
C (8)	0,3283 (3)	0,0578 (2)	0,5536 (2)	0,071 (2)
C (10)	0,2818 (3)	0,1176 (2)	0,4756 (2)	0,063 (2)
C (11)	0,3115 (3)	0,2086 (2)	0,4530 (2)	0,072 (2)
C (12)	0,2705 (3)	0,2666 (2)	0,3805 (2)	0,074 (2)
C (13)	0,1548 (4)	0,2955 (3)	0,2491 (2)	0,083 (3)
C (14)	0,0891 (4)	0,2651 (3)	0,1954 (2)	0,091 (3)
C (15)	-0,0098 (4)	0,1373 (4)	0,1577 (2)	0,099 (3)
C (16)	-0,0423 (4)	0,0476 (4)	0,1775 (3)	0,109 (3)
C (17)	-0,0118 (4)	-0,0083 (3)	0,2535 (3)	0,099 (3)
C (18)	0,0965 (4)	-0,0337 (2)	0,3851 (3)	0,085 (3)
C (19)	0,1687 (4)	-0,0044 (2)	0,4385 (2)	0,080 (2)
C (20)	0,1981 (3)	0,2359 (3)	0,3253 (2)	0,068 (2)
C (21)	0,559 (4)	0,1744 (3)	0,2130 (2)	0,077 (3)
C (22)	0,0564 (3)	0,0234 (3)	0,3089 (2)	0,079 (3)
C (23)	0,2067 (3)	0,0863 (2)	0,4214 (2)	0,061 (2)
C (24)	0,1664 (3)	0,1448 (3)	0,3465 (2)	0,060 (2)
C (25)	0,0917 (3)	0,1148 (3)	0,2889 (2)	0,070 (2)
C (32)	0,6408 (3)	0,1830 (2)	0,7490 (2)	0,073 (2)
C (33)	0,6551 (3)	0,2792 (2)	0,7004 (2)	0,074 (2)

C (34)	0,5071 (3)	0,3440 (2)	0,6842 (2)	0,078 (2)
C (35)	0,5227 (3)	0,4434 (2)	0,6436 (2)	0,074 (2)
C (36)	0,3720 (4)	0,5074 (3)	0,6283 (2)	0,091 (3)
C (37)	0,3811 (4)	0,6070 (2)	0,5929 (2)	0,090 (3)
C (38)	0,2196 (5)	0,6696 (3)	0,5874 (3)	0,123 (3)
C (39)	0,2261 (5)	0,7677 (3)	0,5515 (3)	0,132 (3)
C (42)	0,3693 (3)	-0,2558 (2)	0,7737 (2)	0,070 (2)
C (43)	0,3541 (3)	-0,3515 (2)	0,8241 (2)	0,073 (2)
C (44)	0,5040 (3)	-0,4164 (2)	0,8386 (2)	0,072 (2)
C (45)	0,4906 (3)	-0,5152 (2)	0,8820 (2)	0,073 (2)
C (46)	0,6422 (4)	-0,5797 (2)	0,8911 (2)	0,080 (2)
C (47)	0,6345 (3)	-0,6803 (2)	0,9312 (2)	0,073 (2)
C (48)	0,7857 (4)	-0,7450 (3)	0,9348 (2)	0,088 (3)
C (49)	0,7806 (4)	-0,8461 (3)	0,9706 (2)	0,097 (3)
C (51)	0,6066 (3)	-0,1445 (2)	0,9124 (2)	0,061 (2)
C (52)	0,6561 (3)	-0,1134 (2)	0,9702 (2)	0,066 (2)
C (53)	0,7187 (3)	-0,1685 (2)	1,0452 (2)	0,059 (2)
C (54)	0,7633 (3)	-0,2642 (2)	1,0576 (2)	0,071 (2)
C (56)	0,8421 (3)	-0,2675 (3)	1,1879 (2)	0,065 (2)
C (57)	0,7997 (3)	-0,1750 (2)	1,1781 (2)	0,065 (2)
C (58)	0,7416 (4)	-0,1271 (2)	1,1091 (2)	0,079 (2)
C (59)	0,9079 (3)	-0,3197 (3)	1,2639 (2)	0,068 (2)
C (61)	1,0367 (4)	-0,4582 (3)	1,3392 (3)	0,110 (3)
C (62)	1,0325 (5)	-0,4146 (4)	1,4026 (3)	0,105 (3)
C (63)	0,9619 (4)	-0,3224 (4)	1,3956 (3)	0,107 (3)
C (64)	0,9029 (4)	-0,2772 (3)	1,3267 (3)	0,079 (3)

Table des longueurs de liaisons (Å)

O (31) – C(2)	1.380 (3)	O (41) – C (5)	1.381 (3)
N (55) – C (54)	1.384 (4)	N (55) – C (56)	1.383 (4)
N (60) – C (59)	1.381 (4)	N (60) – C (61)	1.379 (5)
C (1) – C (2)	1.368 (4)	C (1) – C (6)	1.405 (4)
C (2) – C (3)	1.397 (4)	C (3) – C (4)	1.392 (4)
C (3) – C (7)	1.458 (4)	C (4) – C (5)	1.376 (4)
C (5) – C (6)	1.397 (4)	C (6) – C (51)	1.459 (4)
C (7) – C (8)	1.317 (4)	C (8) – C (10)	1.469 (4)
C (10) – C (11)	1.400 (4)	C (10) – C (23)	1.410 (4)
C (11) – C (12)	1.374 (4)	C (12) – C (20)	1.402 (4)
C (13) – C (14)	1.340 (5)	C (13) – C (20)	1.437 (4)
C (14) – C (21)	1.407 (5)	C (15) – C (16)	1.390 (5)
C (15) – C (21)	1.422 (5)	C (16) – C (17)	1.385 (5)
C (17) – C (22)	1.389 (5)	C (18) – C (19)	1.366 (4)
C (18) – C (22)	1.416 (4)	C (19) – C (23)	1.424 (4)
C (20) – C (24)	1.406 (4)	C (21) – C (25)	1.415 (4)
C (22) – C (25)	1.423 (4)	C (23) – C (24)	1.406 (4)
C (24) – C (25)	1.441 (4)	C (32) – C (33)	1.508 (4)
C (33) – C (34)	1.509 (4)	C (34) – C (35)	1.516 (4)
C (35) – C (36)	1.521 (4)	C (36) – C (37)	1.490 (4)
C (38) – C (39)	1.465 (5)	C (42) – C (43)	1.514 (4)
C (43) – C (44)	1.518 (4)	C (44) – C (45)	1.516 (4)
C (45) – C (46)	1.517 (4)	C (46) – C (47)	1.517 (4)
C (47) – C (48)	1.511 (4)	C (48) – C (49)	1.504 (4)
C (51) – C (52)	1.320 (4)	C (52) – C (53)	1.457 (4)
C (53) – C (54)	1.380 (4)	C (53) – C (58)	1.398 (4)
C (56) – C (57)	1.334 (4)	C (56) – C (59)	1.469 (4)
C (57) – C (58)	1.330 (4)	C (59) – C (64)	1.327 (4)
C (61) – C (62)	1.347 (6)	C (62) – C (63)	1.380 (5)
C (63) – C (64)	1.322 (5)		

Table des angles de liaison (°)

C (54) – N (55) – C (56)	117.5 (3)	C (59) – N (60) – C (61)	116.4 (3)
C (2) – C (1) – C (6)	121.4 (3)	O (31) – C (2) – C (1)	123.2 (3)
O (31) – C (2) – C (3)	115.6 (3)	C (1) – C (2) – C (3)	121.2 (3)
C (2) – C (3) – C (4)	117.4 (3)	C (2) – C (3) – C (7)	119.2 (3)
C (4) – C (3) – C (7)	123.4 (3)	C (3) – C (4) – C (5)	121.9 (4)
O (41) – C (5) – C (4)	124.5 (3)	O (41) – C (5) – C (6)	114.8 (3)
C (4) – C (5) – C (6)	120.7 (3)	C (1) – C (6) – C (5)	117.4 (3)
C (1) – C (6) – C (51)	121.5 (3)	C (5) – C (6) – C (51)	121.1 (3)
C (3) – C (7) – C (8)	129.0 (3)	C (7) – C (8) – C (10)	127.7 (3)
C (8) – C (10) – C (11)	120.2 (3)	C (8) – C (10) – C (23)	122.0 (3)
C (11) – C (10) – C (23)	117.8 (3)	C (10) – C (11) – C (12)	122.1 (3)
C (11) – C (12) – C (20)	120.7 (3)	C (14) – C (13) – C (20)	121.3 (3)
C (13) – C (14) – C (21)	121.1 (4)	C (16) – C (15) – C (21)	122.1 (3)
C (15) – C (16) – C (17)	119.9 (4)	C (16) – C (17) – C (22)	120.4 (3)
C (19) – C (18) – C (22)	122.3 (3)	C (18) – C (19) – C (23)	121.9 (4)
C (12) – C (20) – C (13)	121.5 (4)	C (12) – C (20) – C (24)	118.4 (4)
C (13) – C (20) – C (24)	120.1 (3)	C (14) – C (21) – C (15)	123.6 (4)
C (14) – C (21) – C (25)	119.3 (4)	C (15) – C (21) – C (25)	117.1 (3)
C (17) – C (22) – C (18)	121.8 (4)	C (17) – C (22) – C (25)	120.1 (4)
C (18) – C (22) – C (25)	118.0 (4)	C (10) – C (23) – C (19)	122.7 (4)
C (10) – C (23) – C (24)	120.4 (3)	C (19) – C (23) – C (24)	116.9 (4)
C (20) – C (24) – C (23)	120.5 (3)	C (20) – C (24) – C (25)	117.5 (4)
C (23) – C (24) – C (25)	122.0 (3)	C (21) – C (25) – C (22)	120.3 (3)
C (21) – C (25) – C (24)	120.7 (4)	C (22) – C (25) – C (24)	118.9 (4)
C (32) – C (33) – C (34)	114.6 (3)	C (33) – C (34) – C (35)	114.0 (3)
C (34) – C (35) – C (36)	113.0 (3)	C (35) – C (36) – C (37)	115.0 (3)
C (42) – C (43) – C (44)	113.7 (2)	C (43) – C (44) – C (45)	114.3 (2)
C (44) – C (45) – C (46)	113.0 (3)	C (45) – C (46) – C (47)	115.0 (3)
C (46) – C (47) – C (48)	114.4 (3)	C (47) – C (48) – C (49)	115.5 (4)
C (6) – C (51) – C (52)	126.2 (3)	C (51) – C (52) – C (53)	127.3 (3)
C (52) – C (53) – C (54)	122.9 (3)	C (52) – C (53) – C (58)	122.0 (3)
C (54) – C (53) – C (58)	115.1 (3)	N (55) – C (54) – C (53)	122.4 (3)
N (55) – C (56) – C (57)	121.7 (3)	N (55) – C (56) – C (59)	119.2 (3)

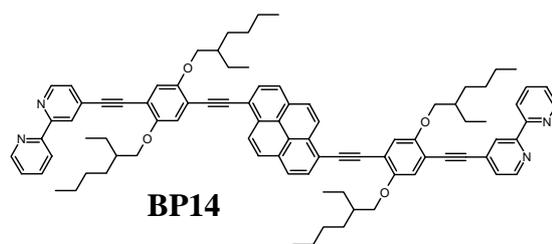
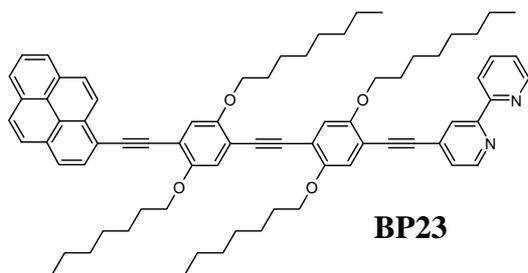
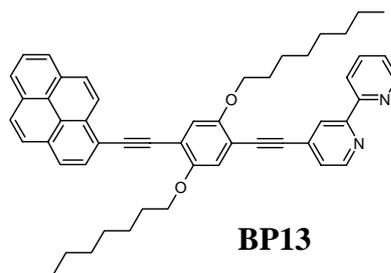
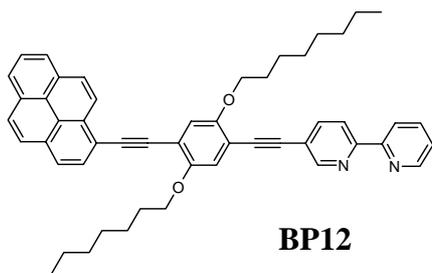
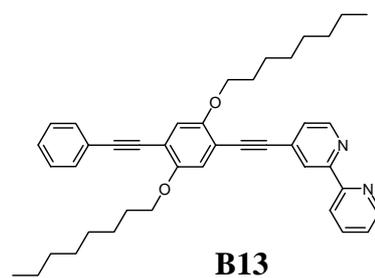
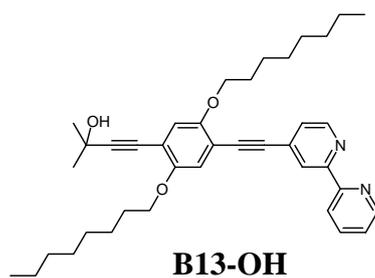
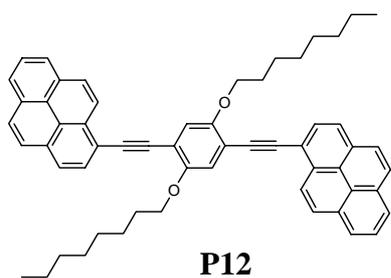
C (57) – C (56) – C (59)	119.1 (4)	C (56) – C (57) – C (58)	119.5 (3)
C (53) – C (58) – C (57)	123.7 (3)	N (60) – C (59) – C (56)	118.3 (3)
N (60) – C (59) – C (64)	121.9 (4)	C (56) – C (59) – C (64)	119.7 (4)
N (60) – C (61) – C (62)	121.5 (4)	C (61) – C (62) – C (63)	119.0 (3)
C (62) – C (63) – C (64)	120.2 (4)	C (59) – C (64) – C (63)	120.9 (3)

Références

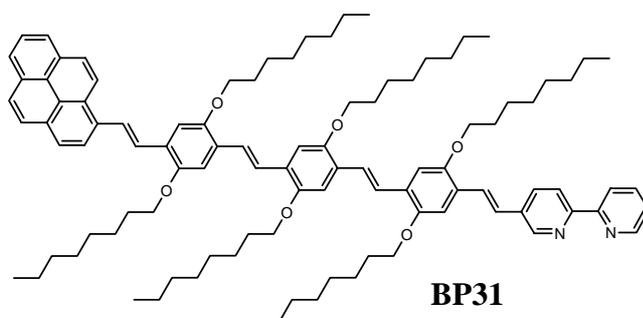
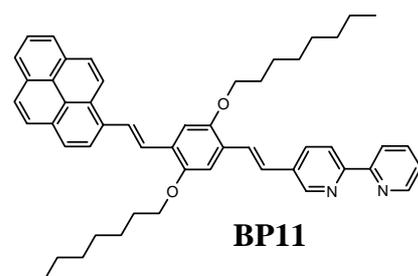
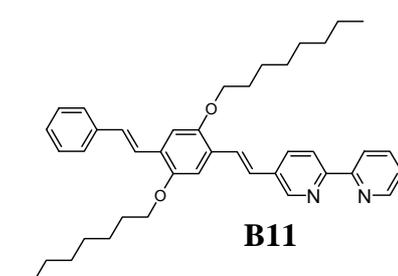
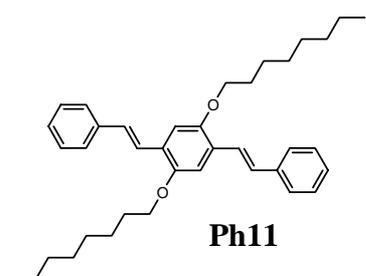
- ¹ P. T. Beurskens, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits, C. Smykalla, *The DIRDIF Program System – Practical session and exercices*, NATO ASI Ser., Ser. B, **1991**, 274 (Direct Methods Solving Cryst. Struct.), 369-378.
- ² G. M. Sheldrick, *Program for the Determination and the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- ³ C. K. Johnson, *ORTEP-II. A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA, **1976**.

Annexe B Structure des molécules
cibles et de leurs modèles

✳Ligands à pont OPE :



✳Ligands à pont OPV :



RESUME

Au cours de ce travail nous avons conçu et synthétisé une nouvelle famille d'oligomères conjugués photoactifs incorporant le chromophore pyrène et l'unité chélatante 2,2'-bipyridine. Ces deux groupes sont assemblés de façon covalente aux extrémités d'un pont de type oligo(phénylène vinylène) ou oligo(phénylène éthynylène). L'étude photophysique de ces ligands montre combien la complexation d'un ion métallique, par un système π conjugué, représente une approche très flexible pour en moduler les propriétés optiques. Selon la nature du métal utilisé, il est possible de favoriser sélectivement la population d'états excités de nature et de multiplicité différentes. Notamment, la chélation de métaux lourds, comme le ruthénium(II), offre la possibilité d'accéder aux états triplets et d'en exploiter la richesse de propriétés.

MOTS CLES

- Synthèse organique
- Formation de complexes de métaux de transition
- Ligands conjugués photoactifs
- Pyrène
- 2,2'-bipyridine
- Ruthénium
- Effet de la complexation
- Luminescence
- Fluorescence
- Transfert de charge

SUMMARY

We report the design and synthesis of newly conjugated ligands based on pyrene as fluorescent group and 2,2'-bipyridine as chelating unit. These two groups are covalently assembled by an oligo(vinylene-phenylene) or oligo(ethynylene-phenylene) group. Photophysical investigation have underlined a dramatic modulation of the optical properties of these ligands upon addition of cations. Indeed, complexation of a metal ion, by a conjugated π system, provides a flexible way to tune the photophysical characteristics of this kind of compounds. Depending on the ion used, it is possible to populate excited states of different kind and spin multiplicity. Particularly, complexation of heavy metals, like ruthenium(II), provides an easy way to access triplet excited states.

KEY WORDS

- Organic synthesis
- Transition metal complex formation
- Photoactive conjugated ligands
- Pyrene
- 2,2'-bipyridine
- Ruthenium
- Complexation effect
- Luminescence
- Fluorescence
- Charge transfer