



**HAL**  
open science

# SYNTHESES ET APPLICATIONS D'ARCHITECTURES MOLECULAIRES DE SYMETRIE PARTICULIERE :DES MOLECULES AUX NANOSCIENCES

Frederic Cherioux

► **To cite this version:**

Frederic Cherioux. SYNTHESES ET APPLICATIONS D'ARCHITECTURES MOLECULAIRES DE SYMETRIE PARTICULIERE :DES MOLECULES AUX NANOSCIENCES. Chimie. Université de Franche-Comté, 2005. tel-00312925

**HAL Id: tel-00312925**

**<https://theses.hal.science/tel-00312925>**

Submitted on 27 Aug 2008

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

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

Année 2005

**UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE**  
**U.F.R SCIENCES ET TECHNIQUES**

**SYNTHESE DE L'ACTIVITE SCIENTIFIQUE**  
**présentée pour obtenir**  
**L'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES**

**Par Frédéric CHERIOUX**

**SYNTHESES ET APPLICATIONS**  
**D'ARCHITECTURES MOLECULAIRES DE**  
**SYMETRIE PARTICULIERE :**  
**DES MOLECULES AUX NANOSCIENCES**

25 NOVEMBRE 2005

# Sommaire

<b>1</b>	<b>CURRICULUM VITAE .....</b>	<b>2</b>
1.1	ETAT CIVIL .....	2
1.2	DIPLOMES UNIVERSITAIRES .....	2
1.3	PRIX.....	2
1.4	FONCTIONS ET EXPERIENCES PROFESSIONNELLES .....	2
<b>2</b>	<b>COLLABORATIONS.....</b>	<b>3</b>
2.1	MESURES OPTIQUES NON-LINEAIRES .....	3
2.2	CARACTERISATIONS DES POLYMERES .....	3
2.3	ELECTROCHIMIE .....	3
2.4	CALCULS THEORIQUES.....	3
2.5	SONDES OPTIQUES POUR LES APPLICATIONS BIO-MEDICALES.....	3
2.6	NANOSCIENCES.....	4
2.7	COMPLEXES ORGANOMETALLIQUE .....	4
2.8	PROTEOMIQUE .....	4
<b>3</b>	<b>RESUME DE LA THESE.....</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>RECHERCHES POST-DOCTORALES.....</b>	<b>8</b>
4.1	GENERALITES .....	8
4.2	MOLECULES ET POLYMERES $\pi$ -CONJUGUES .....	8
4.3	COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES TETRANUCLEAIRES.....	20
4.4	COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES DINUCLEAIRES .....	25
4.5	MONOCOUCHE AUTO-ASSEMBLEES .....	47
<b>5</b>	<b>PERSPECTIVES DE RECHERCHE.....</b>	<b>52</b>
5.1	NANOTECHNOLOGIES POUR LES APPLICATIONS BIO-MEDICALES ET ENVIRONNEMENTALES.....	52
5.2	MOLECULES $\pi$ -CONJUGUEES.....	54
<b>6</b>	<b>AUTRES ACTIVITES LIEES AU METIER DE CHERCHEUR.....</b>	<b>56</b>
6.1	ENCADREMENTS .....	56
6.2	ENSEIGNEMENTS ET DIFFUSION DE L'INFORMATION SCIENTIFIQUE .....	58
6.3	ADMINISTRATION DE LA RECHERCHE.....	61
<b>7</b>	<b>LISTE DES PUBLICATIONS .....</b>	<b>64</b>
7.1	PUBLICATIONS INTERNATIONALES AVEC COMITE DE LECTURE .....	64
7.2	CONFERENCES INTERNATIONALES AVEC ACTES A COMITE DE LECTURE.....	68
7.3	COMMUNICATIONS AVEC SELECTION DES RESUMES AVEC OU SANS ACTE.....	69
7.4	MANUSCRITS .....	71
7.5	AUTRES PUBLICATIONS.....	71

# 1 Curriculum Vitae

## 1.1 Etat civil

**Nom et Prénom:** Chérioux Frédéric

**Fonction :** Chargé de Recherche CNRS

**Adresse Personnelle :** 17A Rue Jules Ferry, 25000 Besançon

**Adresse Professionnelle :** Laboratoire FEMTO-ST/LPMO UMR CNRS 6174, 32 Avenue de l'Observatoire, 25044 Besançon cedex

**Date et lieu de naissance :** 24 avril 1972 à Salins-les-Bains, Jura, France

**Nationalité :** Français

**Situation :** Marié, deux enfants

## 1.2 Diplômes universitaires

- 1999** Doctorat *ès* Chimie-Physique, Mention Très Honorable avec les Félicitations du Jury, Laboratoire de Chimie et Electrochimie Moléculaire, Université de Franche-Comté.
- 1996** D.E.A. *ès* Chimie-Physique des Interfaces, Mention Très Bien (2/25), Laboratoire de Chimie et Electrochimie Moléculaire, Université de Franche-Comté.
- 1995** Maîtrise *ès* Chimie-Physique, Mention Bien (1/8), Université de Franche-Comté.
- 1994** Licence *ès* Chimie-Physique, Mention Bien (1/47), Université de Franche-Comté.
- 1993** DEUG SSM-MPC Option Physique-Chimie, Mention Bien (1/98), Université de Franche-Comté.

## 1.3 Prix

- 2000** Prix de thèse EDF des 9<sup>èmes</sup> journées des écoles doctorales Pasteur (Besançon) et Carnot (Dijon) – Besançon.

## 1.4 Fonctions et expériences professionnelles

- 2003-** Chargé de Recherche au CNRS - Laboratoire FEMTO-ST, Département LPMO, UMR CNRS 6174, Université de Franche-Comté.
- 2000-03** Collaborateur Scientifique - Chargé de Cours - Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Suisse.
- 1999-00** Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche, Université de Franche-Comté.
- 1996-99** Allocataire-Moniteur, Université de Franche-Comté.

## 2 Collaborations

L'ensemble de mes travaux sont pluridisciplinaires. Ils sont soutenus par des collaborations avec plusieurs groupes de recherche.

### 2.1 Mesures optiques non-linéaires

Docteur Hervé MAILLOTTE, Laboratoire FEMTO-ST/Département d'Optique, UMR CNRS 6174, Université de Franche-Comté, Besançon.

Professeur Joseph ZYSS et Docteur Sophie BRASSELET, Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, Ecole Normale Supérieure de Cachan, UMR CNRS 8537, Cachan.

Professeur Abdellatif BOUCHALKHA et Docteur Rachid MOUNTASSER, Laboratoire d'Optoélectronique et d'Analyse Optique, Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, Université Hassan II, Mohammedia, Maroc.

### 2.2 Caractérisations des polymères

Professeur André-Jean ATTIAS, Laboratoire de Chimie des Polymères, UMR CNRS 7610, Université Pierre et Marie Curie, Paris.

### 2.3 Electrochimie

Professeur Saïd SADKI, Laboratoire Structures et Propriétés d'Architectures Moléculaires, UMR CEA-CNRS 5819, Université Joseph Fourier, DRFMC, CEA Grenoble, Grenoble.

### 2.4 Calculs théoriques

Professeur Jean-Yves SAILLARD, Département de Physicochimie, UPRES 1795, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Institut de Chimie de Rennes, Rennes.

### 2.5 Sondes optiques pour les applications bio-médicales

Professeur Tijani GHARBI, Docteur Nadège BODIN-COURJAL, Docteur Remo GUIST, Docteur Christian PIERALLI, Docteur Bruno WACOGNE, Ryad BENDOULA, Laboratoire FEMTO-ST/Département d'Optique, UMR CNRS 6174, Université de Franche-Comté, Besançon.

## **2.6 Nanosciences**

Docteur Bernard GAUTHIER-MANUEL, Laboratoire FEMTO-ST/Département LPMO, UMR CNRS 6174, Université de Franche-Comté, Besançon.

## **2.7 Complexes organométallique**

Professeur Georg SÜSS-FINK, Docteur Bruno THERRIEN, Mathieu TSCHAN, Laboratoire de Chimie Organométallique et de Catalyse Moléculaire, Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, Suisse.

## **2.8 Protéomique**

Docteur Wilfrid BOIREAU, Cyrille BRUNEAU, Laboratoire FEMTO-ST/Département LPMO, UMR CNRS 6174, Université de Franche-Comté, Besançon.

Docteur Patrick DUCOROY, Plateforme Protéomique IFR 100, Etablissement Français du Sang, Dijon.

### 3 Résumé de la thèse

Le traitement tout optique du signal est l'un des défis majeurs pour faire face au développement croissant des télécommunications. Cependant, malgré tous les efforts réalisés en matière d'ingénierie moléculaire, peu de composés possèdent les propriétés optiques non-linéaires nécessaires pour développer réellement des applications. Notre travail a consisté à synthétiser de nouveaux chromophores possédant des figures-de-mérite remarquables c'est-à-dire des propriétés optiques non-linéaires non-résonantes.

Des chromophores **1** et un polymère **2** possédant une structure électronique originale, de type Accepteur-Donneur-Accepteur ont été synthétisés ainsi que leur analogue push-pull (Schéma 1).

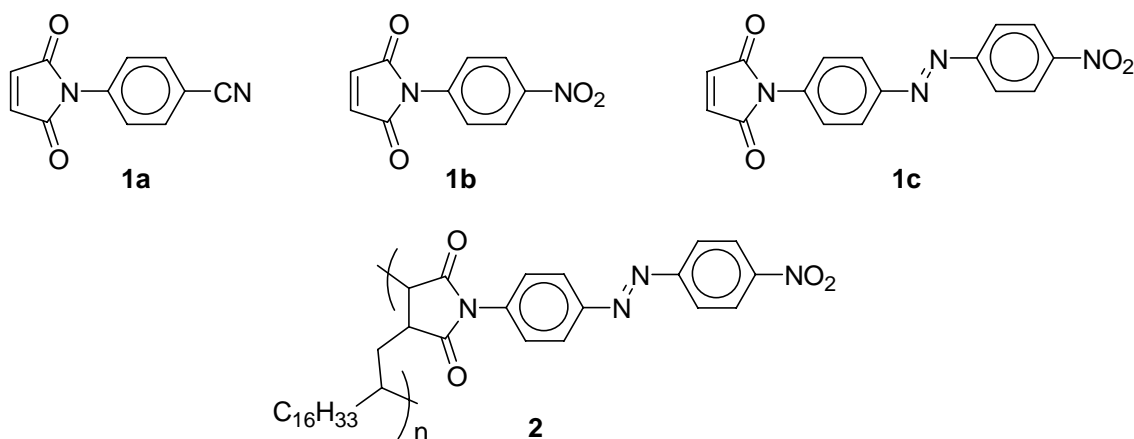


Schéma 1 : Molécules et polymère pull-push-pull

La mesure de leur effet Kerr a montré que ces nouvelles molécules **1** possédaient des figures-de-mérite trois fois plus importante que leur analogue push-pull.<sup>1</sup> L'origine de ce phénomène a été expliquée par des calculs semi-empiriques de leur seconde hyperpolarisabilité qui ont montré que l'insertion d'un groupement accepteur sur un groupement donneur d'électron diminue le moment dipolaire dans l'état fondamental mais pas dans le premier niveau excité.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> F. Chérioux, P. Audebert, H. Maillotte, L. Grossard, F. E. Hernandez, A. Lacourt, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2921.

<sup>2</sup> F. Chérioux, H. Maillotte, J.M. Dudley, P. Audebert, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *319*, 669.

Des molécules octupolaires ont été synthétisées par des méthodes simples et efficaces.<sup>3,4</sup> Dans le cas des composés **3**, l'axe de symétrie  $C_3$  est créé au cours de la synthèse alors que dans le cas des trications **4**, l'axe de symétrie  $C_3$  est introduit par le chlorure de cyanuryle. Leur symétrie octupolaire a été justifiée par des calculs de modélisation moléculaire et par des expériences électrochimiques.<sup>5</sup>

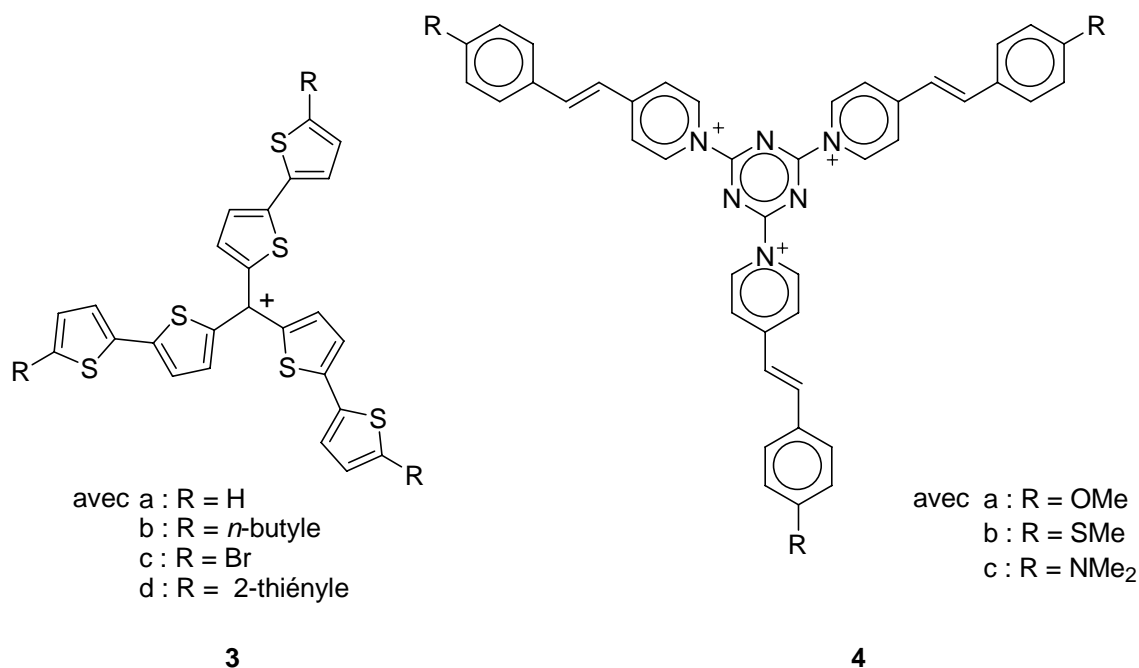


Schéma 2 : Octupoles 3 et 4

Des mesures « Harmonic Light Scattering (HLS) » ont montré que leurs non-linéarités optiques quadratiques, comprises entre  $10$  et  $30 \cdot 10^{-30}$  esu, sont non-résonantes.<sup>6,7</sup> L'absence de perte optique et leur très grande stabilité de ces composés en font d'excellents candidats pour le développement d'applications réalistes.

Cependant, ces cations **3** et **4** sont très peu solubles et malgré l'insertion de chaînes aliphatiques latérales, nous n'avons pu obtenir des solutions suffisamment concentrées pour observer une réponse lors des expériences Z-scan.

<sup>3</sup> F. Chérioux, L. Guyard, P. Audebert, *Chem. Commun.*, **1998**, 2225.

<sup>4</sup> F. Chérioux, L. Guyard, P. Audebert, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 1013.

<sup>5</sup> F. Chérioux, P. Audebert, P. Hapiot, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 1984.

<sup>6</sup> S. Brasselet, F. Chérioux, P. Audebert, J. Zyss, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 1915.

<sup>7</sup> F. Chérioux, S. Brasselet, P. Audebert, J. Zyss, *Nonlinear Optics*, **2000**, *25*, 419.



Pour palier ce problème, j'ai synthétisé une nouvelle famille de molécule qui contient le centre attracteur d'électron dérivé de la *s*-triazine contenu dans les trications **4** et les groupements donateurs d'électron de type oligothiényles des cations **3** (Schéma 3).

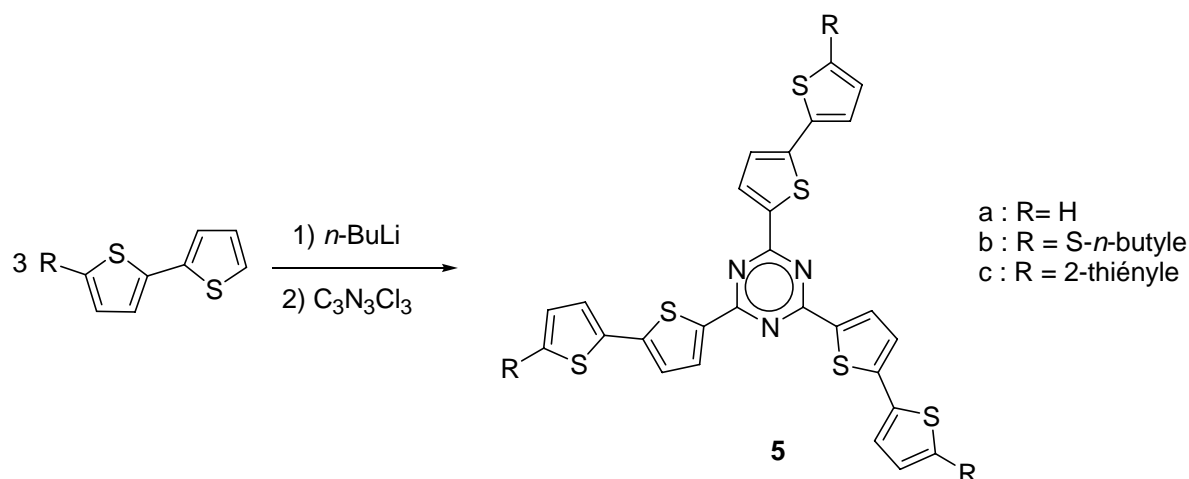


Schéma 3 : Synthèse des octupoles **5**

Ces molécules sont neutres et très solubles (par exemple, 0,1 mol·l<sup>-1</sup> dans le toluène). L'effet Kerr optique de ces octupoles moléculaires **5** a été étudié par la méthode Z-scan. Les résultats ont montré des figures-de-mérite importantes.<sup>8</sup> En effet, leur indice de réfraction non-linéaire est de l'ordre de cent fois celui du disulfure de carbone et aucune absorption multi-photonique n'a été détectée au cours des expériences.

<sup>8</sup> F. Chérioux, P. Audebert, H. Maillotte, J. Zyss, *Chem. Commun.*, **1999**, 2083.

## 4 Recherches post-doctorales

### 4.1 Généralités

Les différents aspects de mes recherches post-doctorales portent sur la synthèse de molécules et de polymères possédant des propriétés physiques (conduction électronique, optiques etc.), catalytiques ou susceptibles d'être intégrées dans des monocouches moléculaires. Ces travaux de recherche sont résumés dans ce chapitre. Je renvoie le lecteur aux publications dont l'intégralité des textes est rassemblée à la fin de ce manuscrit. Je terminerai par une présentation des axes de recherches que je souhaite développer au cours des prochaines années.

### 4.2 Molécules et polymères $\pi$ -conjugués

Au cours de mon doctorat, j'ai essentiellement conçu, synthétisé et étudié les propriétés optiques non-linéaires quadratiques et cubiques d'octupoles moléculaires de symétrie  $C_{3v}$  ou  $D_{3h}$ . Durant l'année passée en tant qu'ATER au Laboratoire de Chimie et Electrochimie Moléculaire (Université de Franche-Comté), j'ai principalement étudié les polymères  $\pi$ -conjugués présentant un effet Kerr optique important ou une bonne conductivité électronique.

#### 4.2.1 Polymères octupolaires pour la commutation optique

Si les octupoles ont été fortement étudiés sous leur forme moléculaire, peu de travaux portent sur des composés macromoléculaires possédant cette symétrie octupolaire. J'ai réalisé la synthèse de nouveaux octupoles moléculaires qui ont conduit à des polymères localement octupolaires. Nous avons montré que ces composés possèdent un effet Kerr optique important et non-résonant. Ce travail a fait l'objet d'une collaboration avec Joseph Zyss (LPQM, ENS Cachan) et le groupe Optique Non-Linéaire, dirigé par Hervé Maillotte (FEMTO-ST, Université de Franche-Comté).

### 4.2.1.1 Synthèse

Le monomère octupolaire a été synthétisé par une triple substitution nucléophile aromatique du 5-thioallyle-2,2'-bithiophène sur le chlorure de cyanuryle (Schéma 4) selon le procédé que nous avons décrit précédemment<sup>9</sup>.

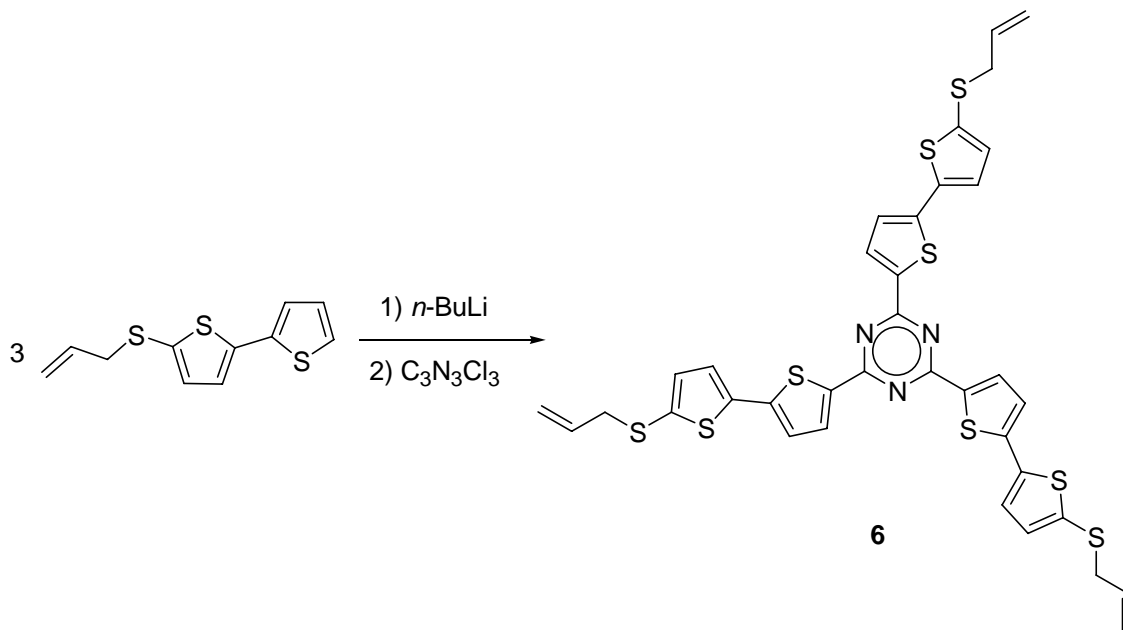


Schéma 4 : Synthèse du monomère octupolaire

Le chromophore **6** possède une fonction thioallyle terminale sur chaque branche. Ce groupement fonctionnel homopolymérise facilement par voie radicalaire en utilisant un amorceur de radicaux comme le 2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile) (AIBN)<sup>10</sup> pour conduire au polymère **7** (Schéma 5) De plus, ce composé **6** a été également copolymérisé avec du méthacrylate de méthyle (MMA) pour obtenir un copolymère **8** très processable (Schéma 5).<sup>11</sup>

<sup>9</sup> F. Chérioux, L. Guyard, P. Audebert, *Chem. Commun.*, **1998**, 2225.

<sup>10</sup> F. Chérioux, H. Maillotte, P. Audebert, J. Zyss, *Chem. Commun.*, **1999**, 2083.

<sup>11</sup> R. Mountasser, H. Maillotte, F. Chérioux, M. Ayadi, *Nonlinear Optics*, **2000**, 25, 373.

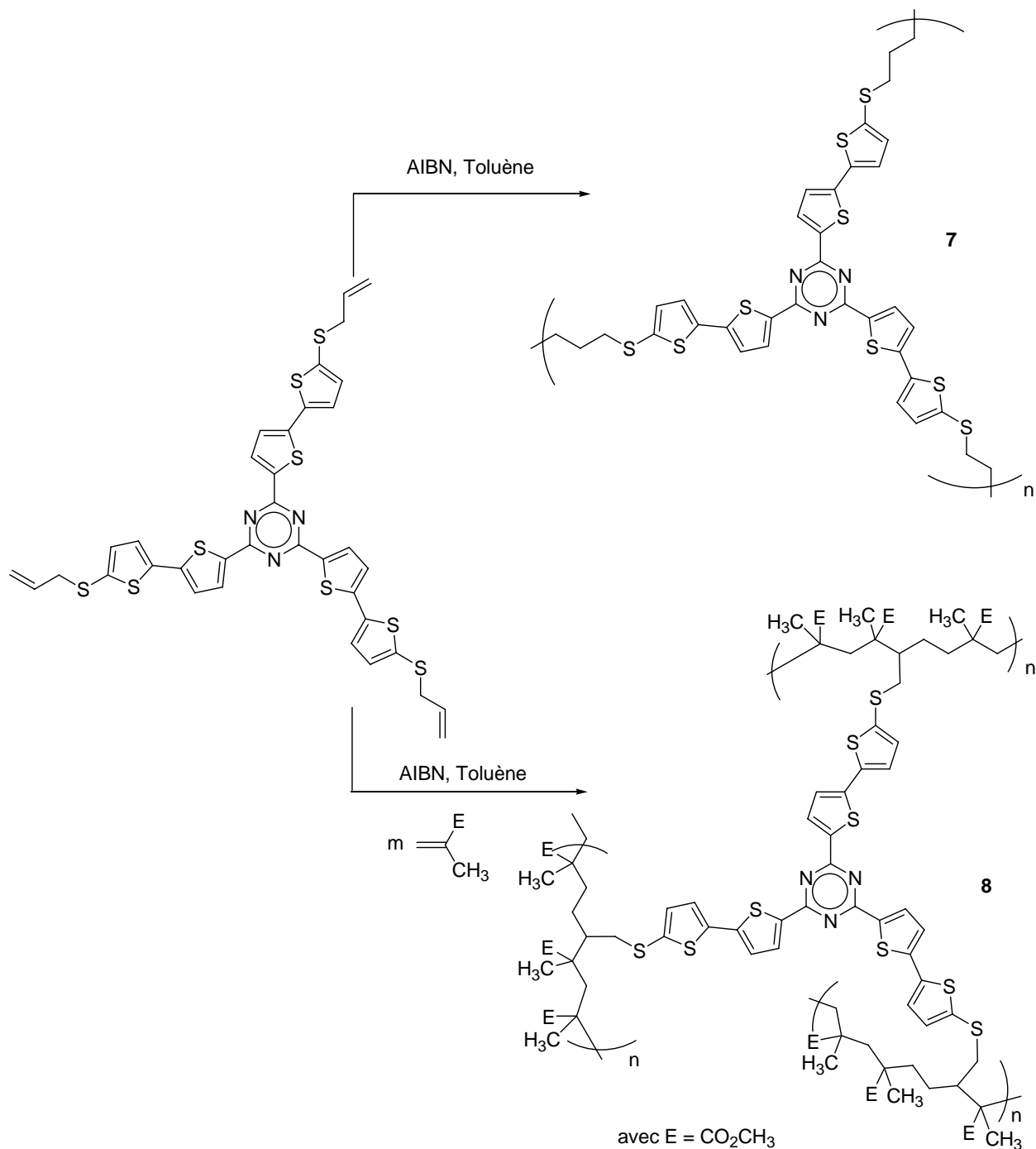


Schéma 5 : Synthèses des polymères octupolaires 7 et 8

Les spectres d'absorption UV-visible de ces polymères ont été mesurés en solution diluée dans le toluène, qui est également le solvant utilisé lors des expériences Z-scan. Les deux matériaux présentent une seule bande d'absorption dont le maximum est centré à 380 nm. L'effet Kerr optique de ces deux polymères a été mesuré par la méthode Z-scan numérique développée par Hervé Maillotte au Laboratoire d'Optique P.M. Duffieux (Université de Franche-Comté).

Les résultats sont calibrés par rapport à l'indice de réfraction non-linéaire du CS<sub>2</sub>.<sup>12</sup> Toutes les expériences ont été réalisées en solution dans le toluène (concentration 0,10 mol.l<sup>-1</sup>). Les octupoles présentent tous un effet Kerr optique important en solution. Les indices non-linéaires des matériaux ont été extrapolés en phase solide à partir des données expérimentales mesurées en solution. Dans le cas du polymère **7**, l'indice de réfraction non-linéaire est de l'ordre de cent fois celui du CS<sub>2</sub><sup>10</sup> alors que le copolymère **8** présente un indice non-linéaire négatif d'environ vingt fois celui du CS<sub>2</sub>.<sup>11</sup> De plus, aucune absorption non-linéaire n'a été observée au cours de ces expériences ce qui induit que ces composés possèdent d'excellentes figures-de-mérite en solution.

#### 4.2.1.2 Limitation optique en couche mince solide

Des expériences de commutation en incidence rasante sur des films minces du copolymère **8** ont été réalisées au Laboratoire d'Optique P.M. Duffieux (Université de Franche-Comté) en collaboration avec Rachid Mountasser (Université de Mohammedia, Maroc). Ce copolymère se comporte comme un limiteur optique en raison de la diminution de son indice de réfraction à forte intensité.<sup>11</sup> La transmittance du film peut être diminuée de 40% avec des impulsions microjoules. La limitation peut être déclenchée par une impulsion unique et elle est complètement réversible, sans effet parasite ou néfaste qui pourrait provenir de l'accumulation de plusieurs tirs successifs. Le matériau en couche mince montre une très bonne stabilité au flux lumineux ainsi qu'une absence d'absorption linéaire ou non-linéaire. L'indice non-linéaire calculé du film est en bon accord avec les valeurs extrapolées issues des mesures Z-scan en solution (-20 fois le CS<sub>2</sub>). Ces résultats montrent que les polyoctupoles peuvent être utilisés pour réaliser des commutateurs optiques.

#### 4.2.1.3 Conclusion

Nous avons donc réussi à développer une nouvelle génération de matériaux organiques qui ont permis la réalisation d'un limiteur optique. Ces matériaux possèdent une structure électronique originale qui permet l'optimisation de leurs propriétés optiques non-linéaires. Nous avons mis en évidence l'intérêt de la symétrie dans la réalisation d'applications fondées sur un processus optique d'ordre trois.

---

<sup>12</sup> (a) A. O. Marcano, H. Maillotte, D. Métin, D. Gindre, *Opt. Lett.*, **1996**, *21*, 101. (b) A. O. Marcano, H. Maillotte, D. Métin, D. Gindre, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **1996**, *2370*, 405. (c) F. E. Hernandez, A. O. Marcano, H. Maillotte, *Opt. Commun*, **1997**, *134*, 529.

## 4.2.2 Molécules et Polymères pour l'effet Kerr optique

Dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux présentant un effet Kerr optique important et sans perte optique par absorptions mono- ou multiphotoniques, nous avons comparé des molécules symétriques avec des molécules asymétriques. Ces travaux ont fait l'objet d'une collaboration avec le Professeur André-Jean Attias du Laboratoire de Chimie des Polymères (Paris VI) et de l'Office National d'Etudes et Recherches Aérospatiales (ONERA-Châtillon).

### 4.2.2.1 Synthèses

Pour démontrer le rôle de la symétrie des chromophores sur l'amélioration des figures de mérite, nous avons synthétisé, d'une part, la molécule symétrique **9** et, d'autre part, les dipôles correspondants **10** et **11** (c'est-à-dire dissymétriques) en conservant le même groupement donneur d'électron (N,N-di-*n*-butylamino, Figure 1). En effet, dans le cas des systèmes symétriques, en raison des règles de sélection, l'absorption à deux photons entre le niveau fondamental et le niveau excité est impossible ce qui conduit à un décalage vers le bleu des bandes d'absorption multiphotonique de ces composés (c'est-à-dire vers des absorptions avec au moins trois photons). Les molécules ont été synthétisées par condensation de Knoevenagel entre la 6,6'-diméthyl-3,3'-bipyridine et des aldéhydes aromatiques substitués.<sup>13</sup>

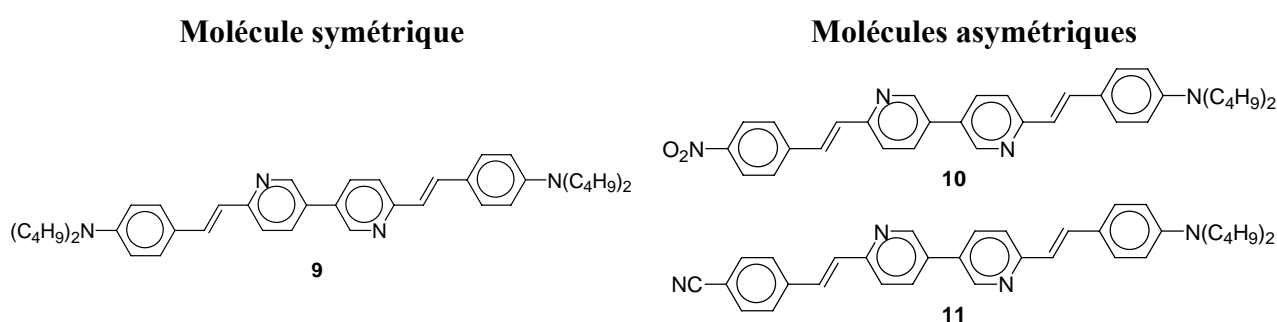


Figure 1 : Molécules symétriques et dipôles asymétriques étudiés

<sup>13</sup> A.-J. Attias, C. Cavalli, B. Bloch, N. Guillou, C. Noël, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 2057.

#### 4.2.2.2 Propriétés optiques non-linéaires

L'effet Kerr optique de ces molécules a été mesuré par la méthode Z-scan numérique développée par Hervé Maillotte au Laboratoire d'Optique P.M. Duffieux (Université de Franche-Comté). Les résultats montrent que toutes ces molécules possèdent un effet Kerr optique important, quelque soit leur structure électronique (symétrique ou dissymétrique). Les valeurs extrapolées en phase solide sont comprises entre  $1,0$  et  $3,7 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$ , qui sont des valeurs très proches de celles obtenues pour des monocristaux de polydiacétylène-*para*-toluènesulfonate (PDA-PTS) qui est l'une des références de l'optique non-linéaire cubique.<sup>14</sup>

En revanche, dans le cas d'un faisceau excitateur à  $1,064 \mu\text{m}$ , l'absorption non-linéaire peut devenir importante dans le cas des dipôles en fonction de la force respective des substituants formant leur paire accepteur/donneur d'électron, comme dans le cas du composé **10** [ $\text{NO}_2/\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ]. En effet, la position de la bande d'absorption dans le domaine UV-Visible de ces molécules dépend de ce paramètre. En revanche, comme attendu dans le cas du composé symétrique **9**, nous n'avons pas observé d'absorption non-linéaire avec la même excitation dans le proche infra-rouge.

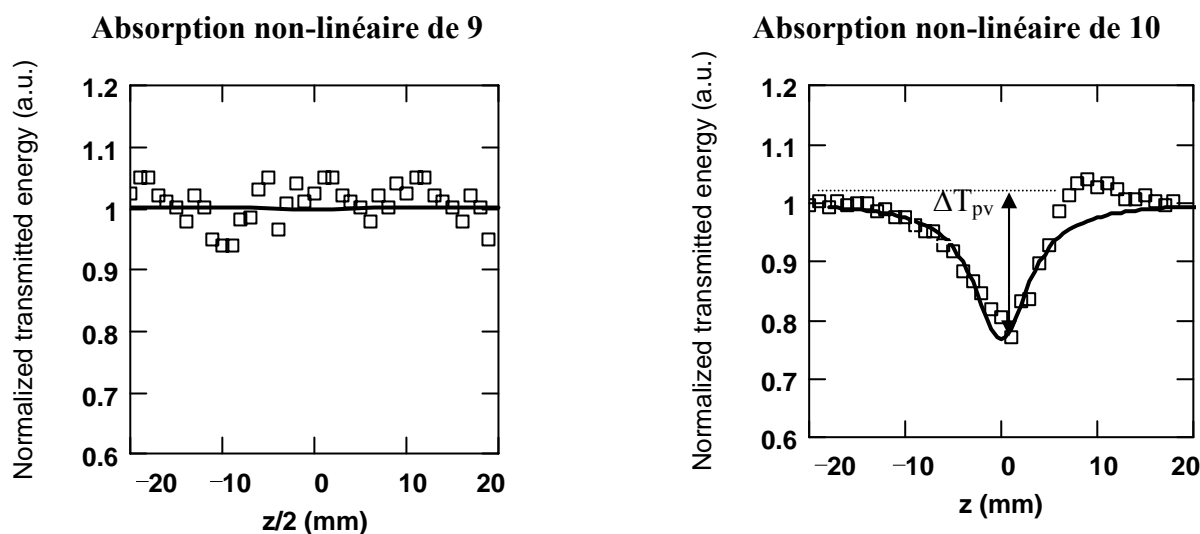


Figure 2 : Courbes Z-scan expérimentales enregistrées à  $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$  dans le dichlorométhane pour les molécules **9** (gauche) et **10** (droite). Paramètres :  $S = 1$  et énergie incidente =  $40 \mu\text{J}$  (gauche) et  $56 \mu\text{J}$  (droite). Données expérimentales :  $\square$ . Courbes théoriques calculées par la méthode de décomposition gaussienne : —

<sup>14</sup> a) B. Lawrence, M. Cha, J. U. Kang, W. E. Torruellas, G. I. Stegeman, G. Baker, J. Meth, S. Etemad, *Electron. Lett.* **1994**, *30*, 447. b) D. Y. Kim, B. Lawrence, W. E. Torruellas, G. I. Stegeman, G. Baker, J. Meth, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 1742. c) B. Lawrence, M. Cha, W. E. Torruellas, G. I. Stegeman, S. Etemad, G. Baker, F. Kajzar, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 2773.

Les courbes Z-scan (Figure 2) montrent clairement une absorption non-linéaire importante dans le cas du dipôle **10** (caractérisée par un creux,  $\Delta T_{pv}$ ) alors qu'aucune perte d'énergie liée à l'absorption n'est mesurable dans le cas du composé symétrique **9**.

#### 4.2.2.3 Conclusion

L'utilisation de la symétrie permet d'introduire un degré de liberté supplémentaire dans le choix des architectures possibles pour concevoir des molécules présentant un effet Kerr important et non résonant.<sup>15</sup> En effet, les règles de sélection des molécules symétriques permettent de s'affranchir du risque d'une réponse d'origine résonante, qui est possible dans le cas des dipôles car l'absorption non-linéaire est indirectement liée, entre autres, à la force respective des groupements donneurs et accepteurs d'électron les constituant. De plus, les molécules symétriques peuvent être utilisées pour le développement de polymères conjugués dans lesquels le chromophore est incorporé dans la chaîne principale du matériau (Schéma 6).

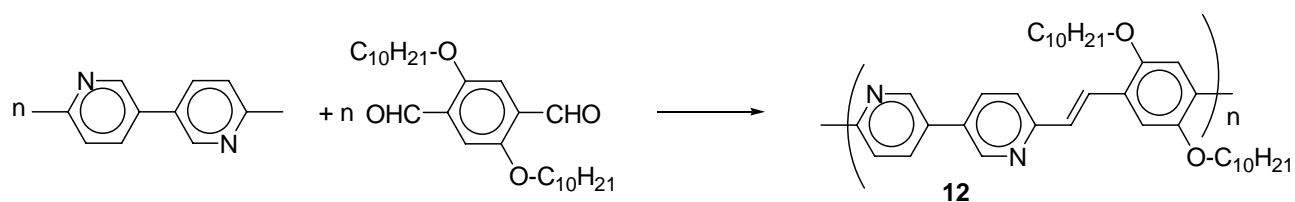


Schéma 6 : Synthèse d'un polymère conjugué symétrique

Ce matériau, qui présente une très grande processabilité en raison des chaînes latérales décyl oxy, est constitué d'unités symétriques conjuguées analogues aux molécules testées précédemment. Ce polymère possède un bon indice de réfraction non-linéaire ( $1,0 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$ ) et aucune absorption n'a été détectée dans nos conditions expérimentales.<sup>15</sup>

<sup>15</sup> a) F. Chérioux, A.-J. Attias, H. Maillotte, *Adv. Func. Mater.*, **2002**, *12*, 203. b) A.-J. Attias, C. Cavalli, N. Lemaître, F. Chérioux, H. Maillotte, I. Ledoux, J. Zyss, *J. Opt. Soc., Pure and Applied Optics*, **2002**, *4*, S212-S220.

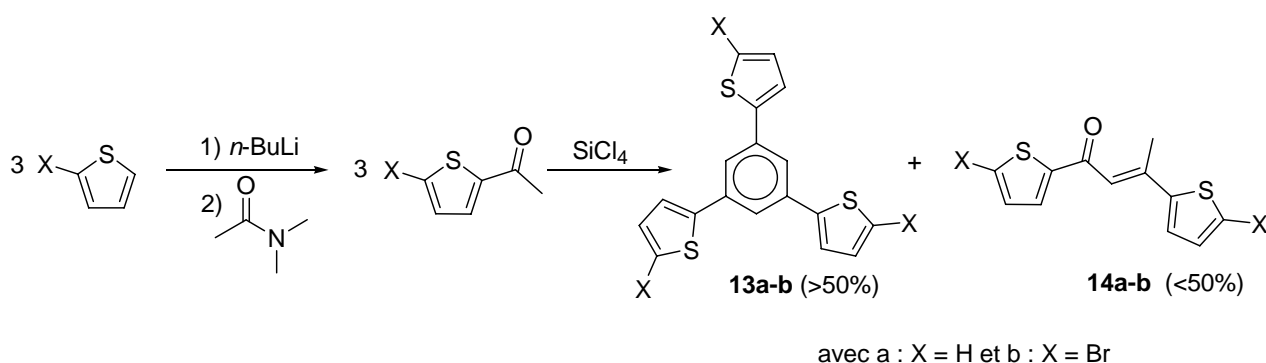


### 4.2.3 Polymères conducteurs octupolaires

L'électronique moléculaire est un domaine étudié depuis vingt-cinq ans, mais dont les phénomènes physiques commencent seulement à être connus. En particulier, certains travaux ont montré que la conduction ne se fait pas le long des chaînes polymères mais par des phénomènes inter-chaînes de transfert d'électron.<sup>16</sup> Par conséquent, l'une des solutions pour augmenter la conductivité électronique des polymères conducteurs consiste à insérer dans ces matériaux des nœuds de réticulation bi- ou tridimensionnels afin d'optimiser leur conductivité. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Laurent Guyard du Laboratoire de Chimie et Electrochimie Moléculaire (puis Laboratoire de Chimie des Matériaux et Interfaces) de l'Université de Franche-Comté.

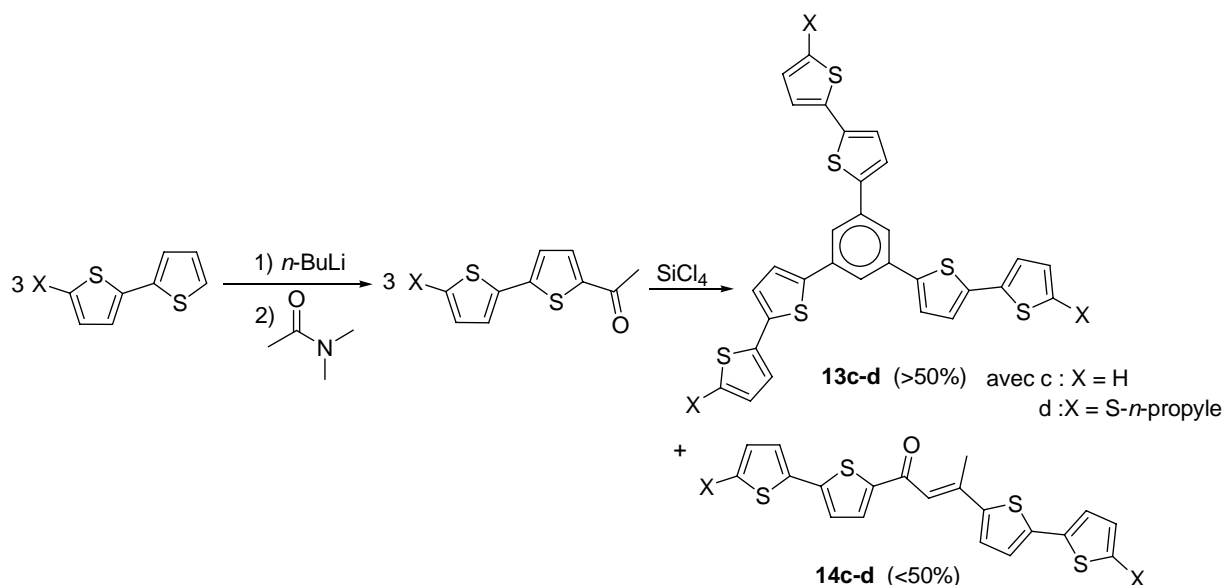
#### 4.2.3.1 Synthèses

En me fondant sur les stratégies de synthèse mises au point dans le cas de mes travaux de recherche sur les propriétés optiques des octupoles, j'ai développé des nouveaux agents de réticulation moléculaires des polymères conducteurs. La structure de ces molécules est constituée d'un noyau benzénique substitué en position 1,3,5 par des oligothiophènes. La synthèse de ces composés est fondée sur une réaction de triple cétylisation-déshydratation (Schéma 7).<sup>17</sup> Cette méthode a été choisie car les couplages organométalliques, comme par exemple celui entre le 1,3,5-tribromobenzène et les précurseurs adéquats, ne fournissent pas les composés cibles **13** en quantité suffisante.



<sup>16</sup> a) J. Tour, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 537. b) W. J. Feast, J. Tsiboulis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, E. W. Meijer, *Polymer*, **1996**, 37, 5017.

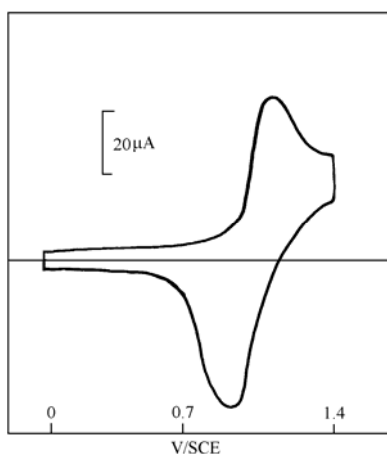
<sup>17</sup> S. S. Elmosy, A. G. M. Khalil, M. M. Girges, T. A. Salma, *J. Chem. Res. (m)*, **1997**, 1537



Lors de ces synthèses, les (*E*)-1,3-bis(oligothiényl)-but-2-én-1-ones **14** ont été également isolées. Elles correspondent à la double cétolisation-déshydratation. Les paramètres expérimentaux ont été optimisés afin de favoriser la formation des composés étoilés **13** par rapport aux but-2-én-1-ones.<sup>18</sup>

#### 4.2.3.2 Electrochimie

Les propriétés électrochimiques de ces molécules **13**, dont les bras sont de longueur variable, ont été étudiées en oxydation. Les molécules **13a-c** possèdent des voltammogrammes irréversibles avec des vitesses de balayage comprises entre 1 et 1000 V·s<sup>-1</sup>.



**Figure 3 : Voltammétrie cyclique de 13d (dichlorométhane, concentration : 1,3 mmol·l<sup>-1</sup>, Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> : 0,1 mol·l<sup>-1</sup>) avec une électrode de platine (1 mm de diamètre) à une vitesse de balayage de 7 V·s<sup>-1</sup>**

<sup>18</sup> F. Chérioux, L. Guyard, *Adv. Func. Mater.*, **2001**, *11*, 305

En revanche, la molécule **13d** possède une oxydation parfaitement réversible avec un potentiel de 1,10V/SCE à une vitesse de  $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  (Figure 3). Cette différence de comportement peut s'expliquer par l'effet électronique du substituant thio-*n*-propyle qui stabilise le radical cation formé au cours de l'oxydation sur la position alpha des sous-unités thiényle, c'est-à-dire sur l'atome de carbone portant ce substituant thio-*n*-propyle.<sup>19</sup>

Dans le cas des composés où la position  $\alpha$  des sous-unités thiényles n'est pas substituée, soit **13a** et **13c**, la synthèse de copolymères peut être envisagée par électropolymérisation entre ces agents de réticulation et du 2,2'-bithiophène. En effet, le mécanisme réactionnel de ce type de réaction nécessite la formation d'un radical cation sur cette position et la perte d'un proton.<sup>20</sup> Cependant, dans le cas de **13a**, aucun polymère n'a pu être synthétisé. Ce phénomène peut s'expliquer par la trop grande réactivité du radical cation formé en raison de la présence d'une seule sous-unité thiényle sur chacune des branches de cet octupole.<sup>21</sup>

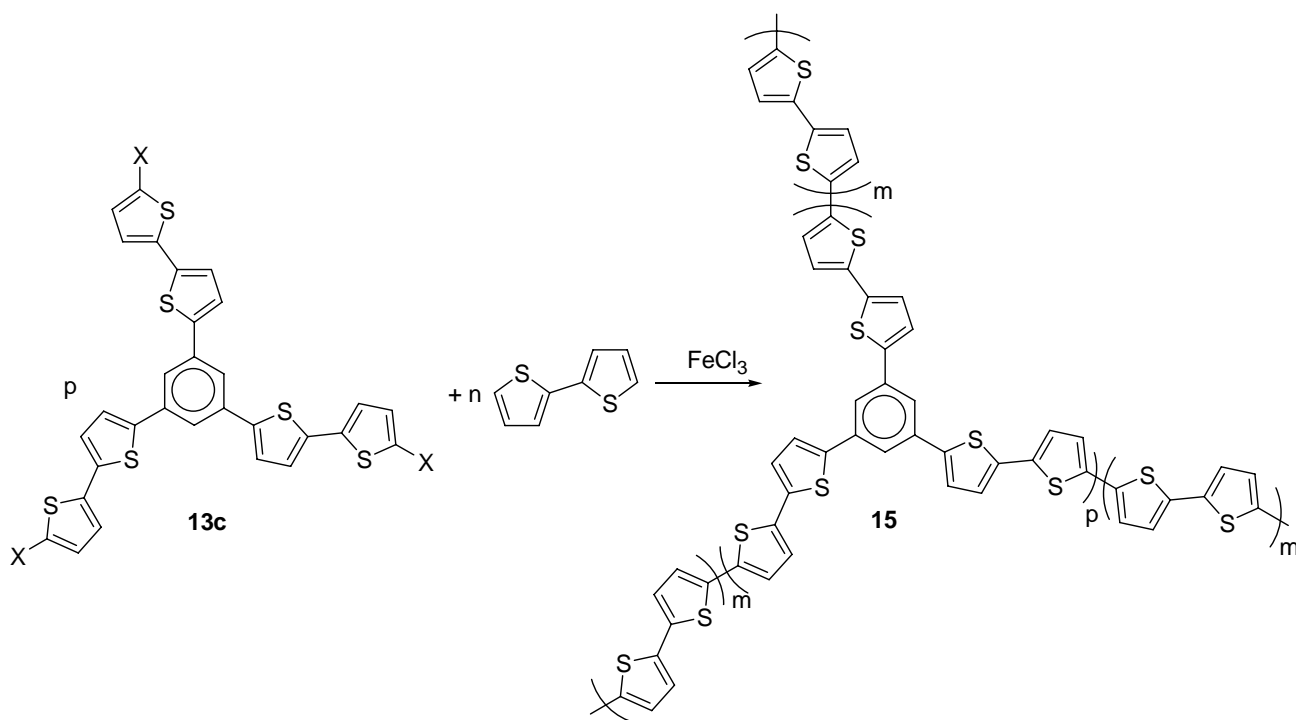


Schéma 8 : Polymérisation chimique du 2,2'-bithiophène avec l'agent de réticulation octupolaire 13c

<sup>19</sup> D. R. Greve, S. B. Schougaard, T. Geisler, J. C. Petersen, T. Bjornholm, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 1113.

<sup>20</sup> M. G. Hill, K. R. Mann, L. L. Miller, J.-F. Penneau, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2728.

<sup>21</sup> P. Hapiot, F. Demanze, A. Yassar, F. Garnier, *J. Chem. Phys. B*, **1996**, 100, 8397.

En revanche, les propriétés électrochimiques de **13c** se sont avérées en adéquation avec la formation de polythiophènes réticulés. Ces matériaux peuvent être synthétisés en grande quantité par une oxydation chimique (avec  $\text{FeCl}_3$ ) ou sous la forme d'un film mince électrodéposé sur une électrode. Ils sont insolubles dans les solvants classiques. Ainsi, ce type de matériau a été développé par cette méthode en contrôlant le degré de réticulation en fixant le rapport entre la quantité de molécule **13c** et celle de 2,2'-bithiophène (Schéma 8). Ces polymères présentent des voltammogrammes réversibles en électro-oxydation avec un potentiel de l'ordre de 0,9 V/SCE qui est en parfait accord avec les potentiels des polythiophènes linéaires décrits dans la littérature (Figure 4).<sup>22</sup>

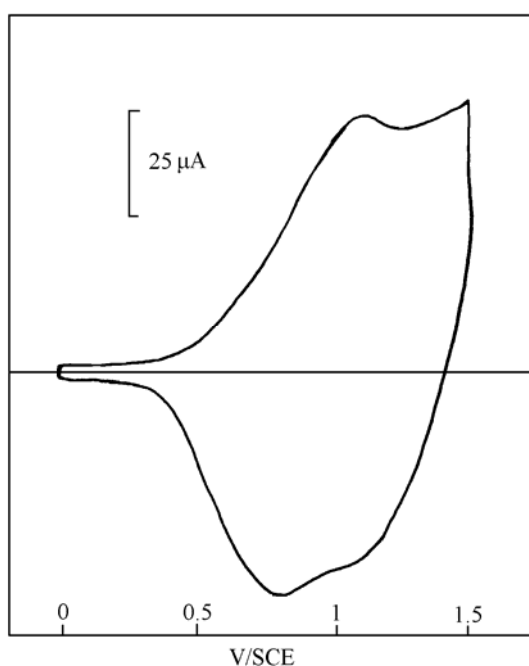


Figure 4 : Voltammétrie cyclique d'un film du polymère 15 déposé sur une électrode de carbone (1 mm de diamètre) immergée dans du dichlorométhane. Electrolyte  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  de  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ . Vitesse de balayage de  $2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

Les mesures de conduction électronique montrent que le coefficient de diffusion du transfert de charge est de l'ordre de  $2\cdot 10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , c'est-à-dire une amélioration d'un facteur trois entre un polythiophène réticulé et son analogue non-réticulé. Ceci démontre que la conjugaison interchaîne est plus favorable dans le cas où des centres octupolaires conducteurs sont insérés dans les polymères conjugués.<sup>18</sup>

<sup>22</sup> J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 173.

#### 4.2.4 Effet Kerr optiques de 2-pyridone, Travaux de doctorat de S. Burger.

La synthèse de la 3,6-diphenyl-2-(1*H*)-pyridone-4-carboxylate d'éthyle a été décrite par S. Perrin *et al.*<sup>23</sup> puis généralisée par S. Burger *et al.*<sup>24</sup> La méthode de synthèse permet d'introduire des groupements donneurs ou accepteurs d'électron aux extrémités de ces molécules (Schéma 9).

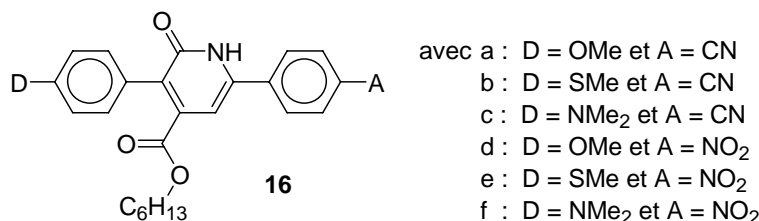


Schéma 9 : 2-pyridone disubstituées

L'avantage de ces hétérocycles hexagonaux est de posséder une configuration *s-trans* bloquée ce qui évitera l'isomérisation de leurs deux doubles liaisons. En effet, l'isomérisation *cis-trans* des doubles liaisons dans les molécules *push-pull* peut induire une variation de leurs non-linéarités optiques.<sup>25</sup> Les 3,6-diaryl-2-pyridone **16** ont été étudiées par la méthode *Z-scan* numérique développée au LOPMD (Laboratoire d'Optique PM Duffieux) de l'Université de Franche-Comté. Les indices de réfraction non-linéaires et les absorptions non-linéaires de ces molécules ont été déterminés par cette méthode *Z-scan* numérique et calibrés par rapport à ceux du CS<sub>2</sub> (sulfure de carbone), étalon standard de l'effet Kerr optique. Les résultats, très satisfaisants, montrent que ces composés ont un indice de réfraction non-linéaire sept à vingt fois plus grand que celui du CS<sub>2</sub>. De plus, l'absorption à deux photons est négligeable pour ces molécules, ce qui est en accord avec les mesures des bandes d'absorption maximale établies par spectroscopie UV-visible. Par conséquent, les figures-de-mérite de ces molécules sont importantes.<sup>26</sup>

<sup>23</sup> a) S. Perrin, K. Monnier, B. Laude, M. M. Kubicki, O. Blacque, *Tet. Lett.*, **1998**, 39, 1753. b) S. Perrin, K. Monnier, B. Laude, M. M. Kubicki, O. Blacque, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 297.

<sup>24</sup> S. Burger, K. Monnier, S. Perrin, B. Laude, *J. Chem. Res.(S)*, **2002**, 355.

<sup>25</sup> A. Galvan-Gonzalez, M. Canva, G. I. Stegeman, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 3306.

<sup>26</sup> S. Burger, F. Chérioux, K. Monnier-Jobé, H. Maillotte, B. Laude, *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, 12, 339.

Nous avons effectué la synthèse d'un copolymère contenant un motif 2-pyridone. Pour cela, une double liaison a été introduite à l'extrémité de la chaîne alkyle du donneur d'électron pour obtenir la 3-*p*-allyloxyphenyl-6-*p*-cyanophenyl-2-*1H*-pyridone-4-carboxylate d'hexyle **17**. Cette 2-pyridone a été engagée dans une réaction de copolymérisation par voie radicalaire avec le chlorure de *p*-vinylbenzyle (Schéma 10).

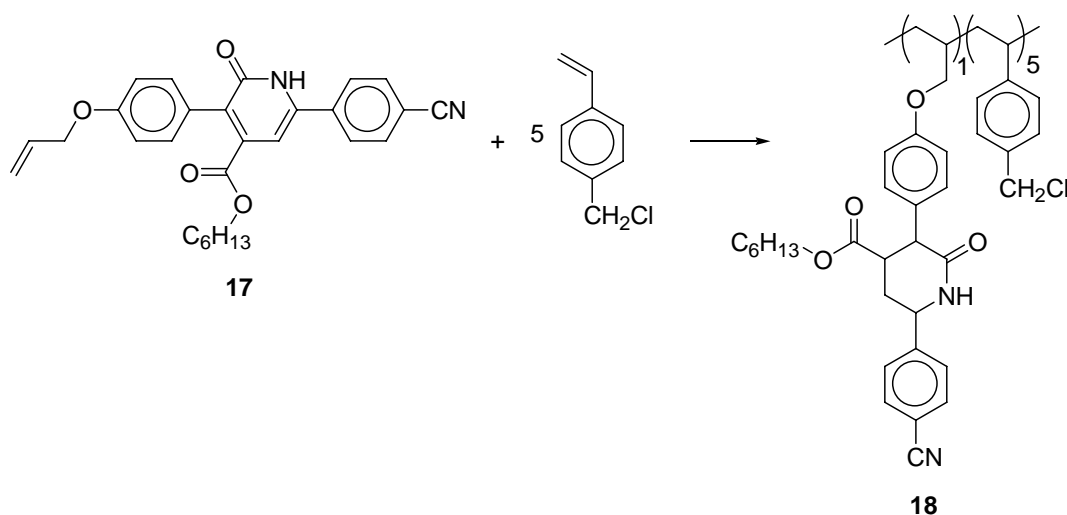


Schéma 10 : Copolymérisation entre une 2-pyridone et le chlorure de *p*-vinylbenzyle

Le copolymère **18** obtenu présente 17% en mole de chromophore. Il a été testé en optique non-linéaire d'ordre trois, en solution dans le dichlorométhane et il conserve les propriétés ONL cubique du monomère dont il est issu, c'est-à-dire environ dix fois l'indice de réfraction non-linéaire du disulfure de carbone. Les 3,6-diaryl-2-pyridone présentent donc un potentiel important du point de vue de la chimie macromoléculaire. Ces travaux ont été réalisés par Sylvain Burger dans le cadre de son doctorat effectué au Laboratoire de Chimie des Matériaux et des Interfaces (Université de Franche-Comté). Il a soutenu sa thèse le 14 décembre 2001 et il est actuellement en stage post-doctoral sous la direction du professeur R. Neier à l'Université de Neuchâtel (Suisse).

### 4.3 Complexes organométalliques tétranucléaires

Ces travaux ont été réalisés lors de mon stage post-doctoral sous la direction de Professeur Georg Süss-Fink à l'Université de Neuchâtel entre octobre 2000 et septembre 2003.

### 4.3.1 Généralités

Certains complexes organométalliques possèdent des structures tridimensionnelles qui sont très difficilement accessibles dans le domaine de la chimie organique. Par exemple, il est possible d'accéder à des molécules tétraédriques comme le dication  $[(\mu_3\text{-H})_4\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ .<sup>27</sup> En accord avec les règles de Wade, ce cluster possède cinquante-huit électrons alors que la configuration la plus stable devrait en compter soixante. Cette déficience électronique permet d'envisager de faire réagir ce cluster avec divers nucléophiles tels que les anions suivants  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  ou  $\text{CN}^-$ .

### 4.3.2 Réactivité de $[(\mu_3\text{-H})_4\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ avec $\text{NaN}_3$ et activité catalytique du complexe $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4(\mu_3\text{-OH})]^{2+}$

#### 4.3.2.1 Synthèse de $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4(\mu_3\text{-OH})]^{2+}$

La déficience électronique de  $[(\mu_3\text{-H})_4\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  permet d'envisager de le faire réagir avec divers nucléophiles tels que  $\text{OH}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  ou  $\text{CN}^-$ . Aucune réaction n'a pu être observée entre  $[(\mu_3\text{-H})_4\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  et le cyanure de potassium ou l'hydroxyde de sodium. En revanche, le cluster  $[(\mu_3\text{-H})_4\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  réagit quantitativement avec l'azoture de sodium (Schéma 11).

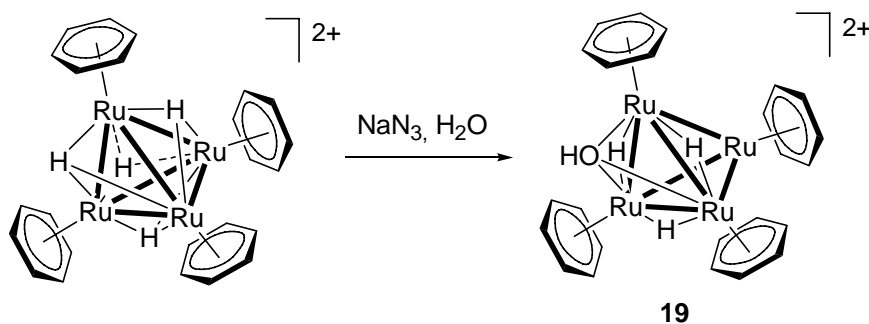


Schéma 11 : Synthèse du complexe  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4(\mu_3\text{-OH})]^{2+}$

La structure moléculaire du dication  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4(\mu_3\text{-OH})]^{2+}$  (**19**) a été déterminée par une analyse aux rayons X d'un monocristal de son sel de chlorure.<sup>28</sup>

<sup>27</sup> G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3215.

<sup>28</sup> F. Chérioux, A. Maisse-François, H. Stoeckli-Evans, A. Neels, G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2184.

Ce dication possède un groupement hydroxo pontant de type  $\mu_3$  sur l'une des faces du tétraèdre (formé par les quatre atomes de ruthénium) qui a substitué l'un des hydrures du dication précurseur.

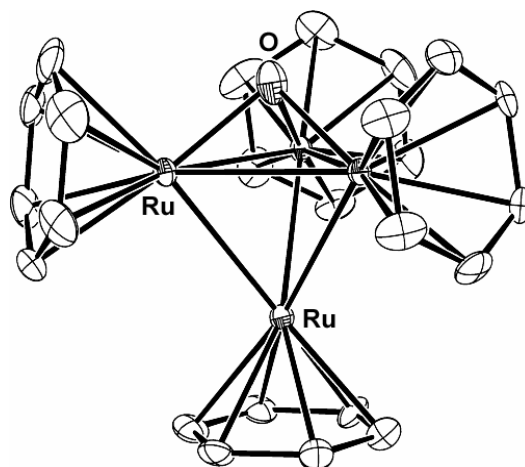


Figure 5 : Structure moléculaire de  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4(\text{OH})]^{2+}$  (les atomes d'hydrogène sont omis)

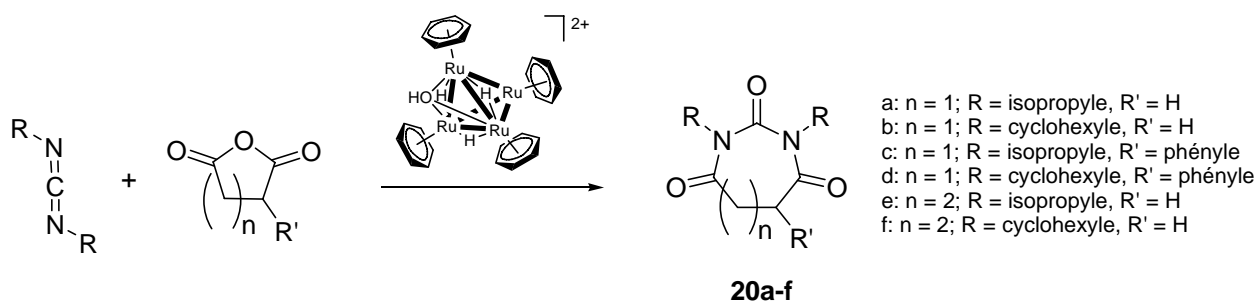
Du point de vue du décompte électronique, le cluster initial  $[(\mu_3\text{-H})_4\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  est électro-déficient (58 électrons) alors que le complexe final,  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4(\mu_3\text{-OH})]^{2+}$  possède 60 électrons c'est-à-dire la configuration stable pour un cluster tétraédrique selon les règles de Wade. Ainsi, la force motrice de cette réaction est la substitution d'un hydruire (ligand  $\mu_3$ , donnant un électron) par un groupement hydroxo (ligand  $\mu_3$ , donnant trois électrons) pour fournir un produit plus stable.

Cependant, le mécanisme réactionnel n'est pas totalement élucidé car aucune réaction n'a été observée en traitant directement  $[(\mu_3\text{-H})_4\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  par des anions hydroxydes. L'azoture de sodium semble jouer un rôle fondamental dans cette synthèse. L'hypothèse formulée pour le mécanisme réactionnel serait la formation d'un complexe stable,  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4(\text{N}_3)]^+$  qui pourrait ensuite être réduit et hydrolysé pour conduire à  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4(\mu_3\text{-OH})]^{2+}$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{NH}_2\text{Na}$ . Cependant, malgré de nombreuses tentatives, aucun intermédiaire réactionnel n'a pu être isolé ou caractérisé.

#### 4.3.2.2 Activités catalytiques

Le cluster  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4(\mu_3\text{-OH})]^{2+}$  a été utilisé en tant que catalyseur de la condensation des anhydrides d'acides carboxyliques sur les 1,3-carbodiimides (Schéma 12).

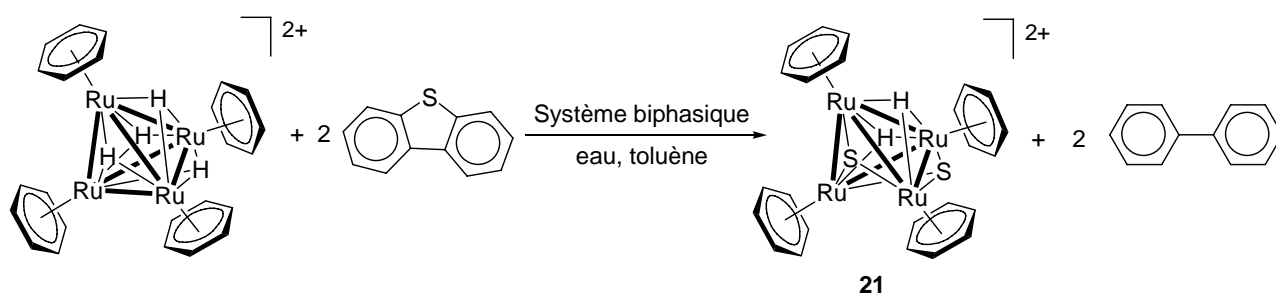


Schéma 12 : Synthèse organique catalysée par  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4(\mu_3\text{-OH})]^{2+}$ 

Cette réaction conduit à des analogues supérieurs **20** de l'acide barbiturique.<sup>29</sup> Cette stratégie d'allongement de la taille d'un cycle par condensation est originale dans le cadre de la synthèse de composés organiques contenant un cycle de taille médiane (c'est-à-dire sept à neuf chaînons).

### 4.3.3 Hydrodésulfurisation des thioéthers aromatiques

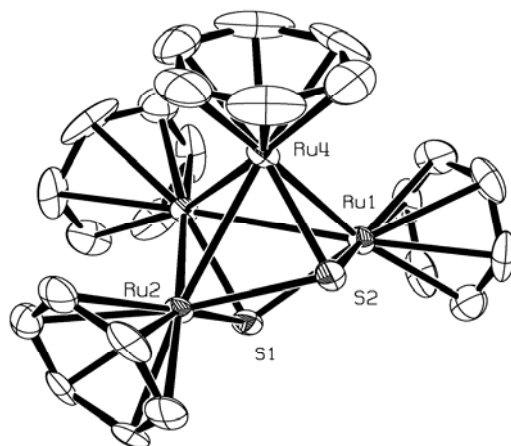
Le dication tétranucléaire  $[(\mu_3\text{-H})_4\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  a été aussi utilisé dans le cadre de la réaction de désulfurisation des molécules aromatiques contenant une fonction thioéther. Cette réaction fait l'objet de nombreuses études car ces composés sont produits lors de la combustion des hydrocarbures et ils sont à l'origine de l'empoisonnement des catalyseurs contenus dans les pots catalytiques des voitures.<sup>30</sup> Le complexe  $[(\mu_3\text{-H})_4\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  réagit avec deux équivalents de thioéthers aromatiques (thiophène, benzothiophène et dibenzothiophène) pour fournir les deux molécules organiques correspondantes qui ont perdu leur atome de soufre et un nouveau complexe organométallique, de formule  $[(\mu_3\text{-H})_2\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$  (**21**), qui a « piégé » les deux atomes de soufre libérés (Schéma 13).

Schéma 13 : Hydrodésulfurisation du dibenzothiophène par  $[(\mu_3\text{-H})_4\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ 

<sup>29</sup> F. Chérioux, G. Süß-Fink, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 6653.

<sup>30</sup> H. Topsøe, B. S. Claussen, and F. E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis, in Catalysis: Science and Technology*, Eds. J. R. Anderson and M. Boudart, vol. 11, Springer-Verlag, Berlin, **1996**.

Cette réaction se déroule dans un système biphasique eau : hydrocarbure relativement respectueux de l'environnement. Cette réaction d'hydrodésulfurisation est particulière car, dans tous les autres cas décrits dans la littérature, un seul équivalent d'organosulfure réagit avec le complexe organométallique alors que nous avons observé une réaction où deux molécules ont réagi par molécule de cluster. De plus, pour la première fois dans le cadre d'une réaction d'hydrodésulfurisation, la structure moléculaire du complexe organométallique formé au cours de ce processus a été déterminée par une analyse aux rayons X d'un monocristal de son sel de chlorure.



**Figure 6 : Structure moléculaire du dication  $[(\mu_3\text{-H})_2\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$  (les atomes d'hydrogène sont omis)**

La structure moléculaire du dication  $[(\mu_3\text{-H})_2\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$  (**21**) montre que la liaison Ru1-Ru2 a été scindée et que la liaison Ru3-Ru4 a été étirée, conduisant à un squelette métallique de type « butterfly » (Figure 6). La configuration électronique stable de ce type de géométrie est, suivant les règles de Wade, de soixante quatre électrons. L'hydrodésulfurisation conduit au remplacement des deux ligands  $\mu_3\text{-H}$  (donnant chacun un électron) par deux  $\mu_3\text{-S}$  (donnant chacun quatre électrons). Le décompte électronique passe donc de 58 pour  $[(\mu_3\text{-H})_4\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  à 64 pour  $[(\mu_3\text{-H})_2\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ , c'est-à-dire d'une configuration électro-déficiente vers une configuration stable. L'une des conséquences pour satisfaire les règles de Wade est l'ouverture de l'une des six liaisons Ru-Ru du squelette métallique de  $[(\mu_3\text{-H})_4\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ . Cette étude nous a permis de démontrer que la force motrice de cette réaction d'hydrodésulfurisation résulte de l'addition de deux effets intrinsèques au dication  $[(\mu_3\text{-H})_4\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$  : 1) son l'électro-déficience et 2) la modification structurale de son squelette métallique qui conduit à une structure de type « butterfly ».<sup>31</sup>

<sup>31</sup> F. Chérioux, B. Therrien, G. Süss-Fink, *Chem. Commun.*, **2004**, 204.

## 4.4 Complexes organométalliques dinucléaires

### 4.4.1 Généralités

Les complexes organométalliques suscitent une très grande attention à cause de leur structure particulière, de leur propriété électronique et de leur potentiel catalytique inhérent. Cependant, les entités dinucléaires sont relativement peu étudiées. Une nouvelle méthode de synthèse qui permet de développer des entités dinucléaires originales tant au niveau de leur structure électronique que de leur réactivité chimique a été mise au point.

### 4.4.2 Réaction du *p*-mercaptophénol avec $[(\eta^6\text{-arène})\text{RuCl}_2]_2$ ou $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2$

#### 4.4.2.1 Synthèses

Le premier objectif a été de trouver une méthode pour insérer des groupements organiques dans les complexes précurseurs dinucléaires. Nous avons mis en évidence que les complexes  $[(\eta^6\text{-arène})\text{RuCl}_2]_2$  et  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2$  réagissent spécifiquement avec la fonction mercapto du *p*-mercaptophénol (*p*-HS-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH) dans l'éthanol<sup>32</sup> pour donner respectivement les cations de type  $[(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_3]^+$  **22** (Schéma 14) et le cation  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-}p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_3]^+$  **23** (Schéma 15).

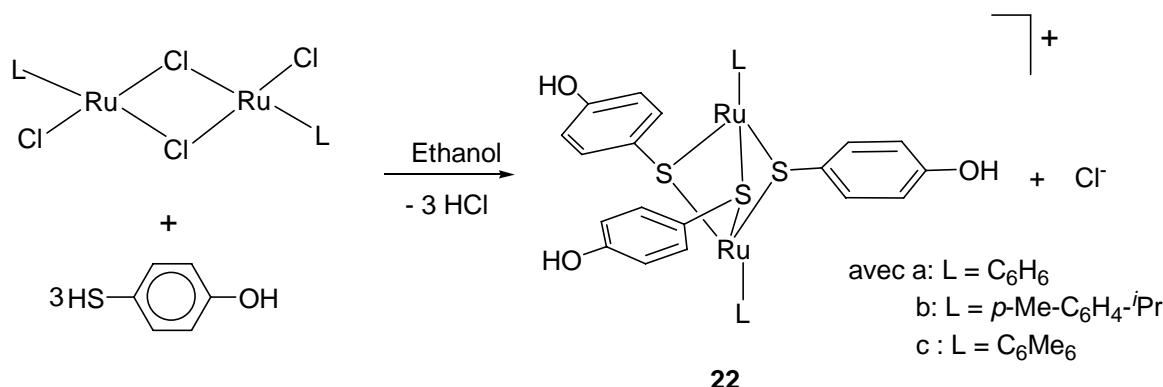
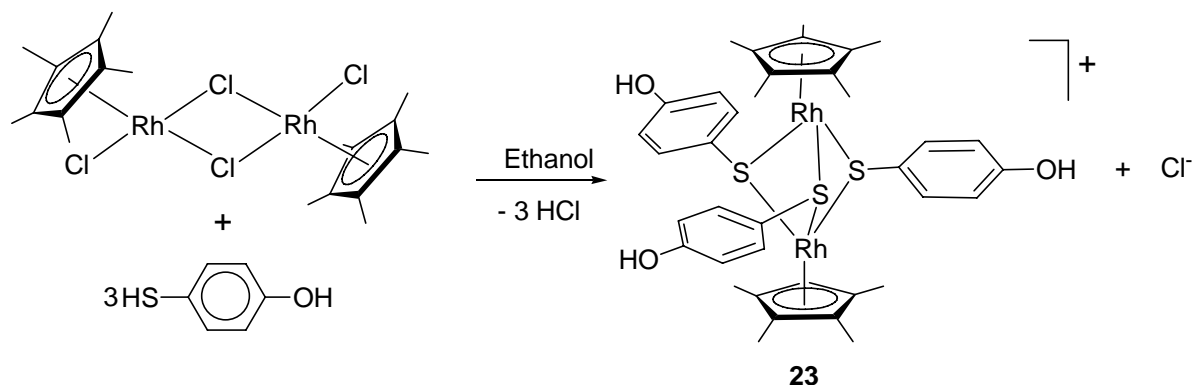


Schéma 14 : Synthèse de  $[\text{L}_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_3]^+$  (**22**)

<sup>32</sup> F. Chérioux, T. Monnier, C. M. Thomas, G. Süß-Fink, *Polyhedron*, **2002**, 22, 543.

Schéma 15 : Synthèse de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-}p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_3]^+$ 

Ces réactions sont quantitatives. Aucune trace de cations possédant au moins un pont oxo n'a été décelée au cours des expériences. Les complexes sont tous orangés et lorsqu'ils sont isolés sous la forme d'un sel d'hexafluorophosphate, ils sont très solubles dans les solvants organiques usuels (acétone, alcools, chloroforme). La structure moléculaire des cations  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-}p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_3]^+$  (**22b**) et  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-}p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_3]^+$  (**23**) a été caractérisée par une analyse aux rayons X d'un monocristal de leur sel d'hexafluorophosphate.

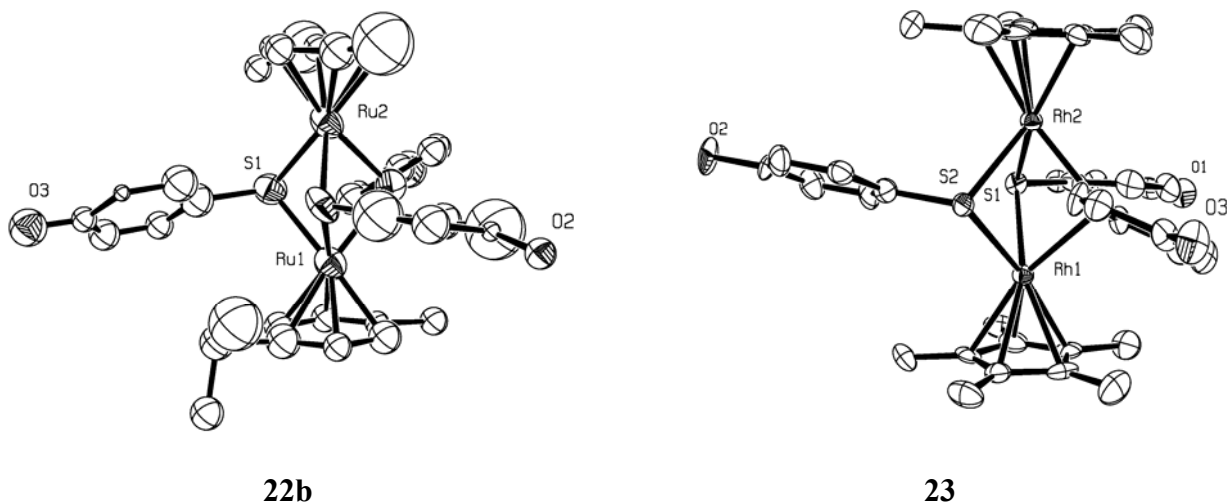


Figure 7 : Structure moléculaire de 22b et 23 (les atomes d'hydrogène sont omis)

La structure montre que le squelette  $\text{Rh}_2\text{S}_3$  constitue une bipyramide trigonale dans laquelle chaque ligand thiolato porte à son extrémité un groupement organique fonctionnel (OH).

Ce type de structure avait déjà été isolé et caractérisé par Maitlis *et al.* lors de la réaction de  $\text{Pb}(\text{S-C}_6\text{F}_5)_4$  et  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2$ <sup>33</sup> et nos résultats sont en parfait accord les leurs. Cependant, leur méthode synthétique ne permet pas d'accéder à des complexes polyfonctionnels.

L'introduction de groupements hydroxy terminaux permet d'envisager leur fonctionnalisation par des groupements diphenylphosphino, insérés *via* une estérification avec l'acide 2-diphénylphosphinobenzoïque, afin de générer des précurseurs de sites catalytiques à la périphérie de ces cations (Schéma 16).

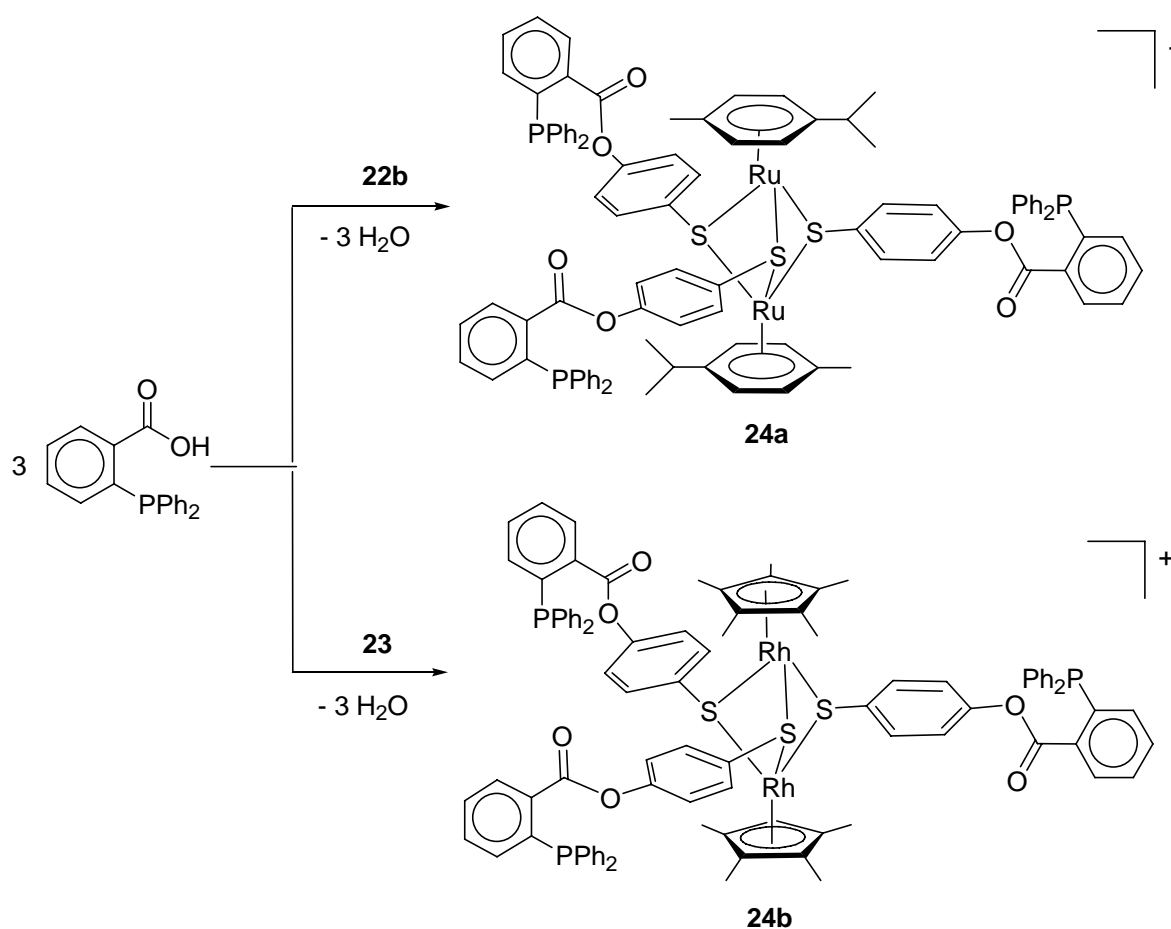


Schéma 16 : Insertion de trois diphenylphosphines terminales par estérification

<sup>33</sup> J. J. Garcia, H. Torrens, H. Adams, N. A. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 74.

De plus, des complexes avec six groupements diphénylphosphino terminaux ont été synthétisés en deux étapes (Schéma 17 et Schéma 18).

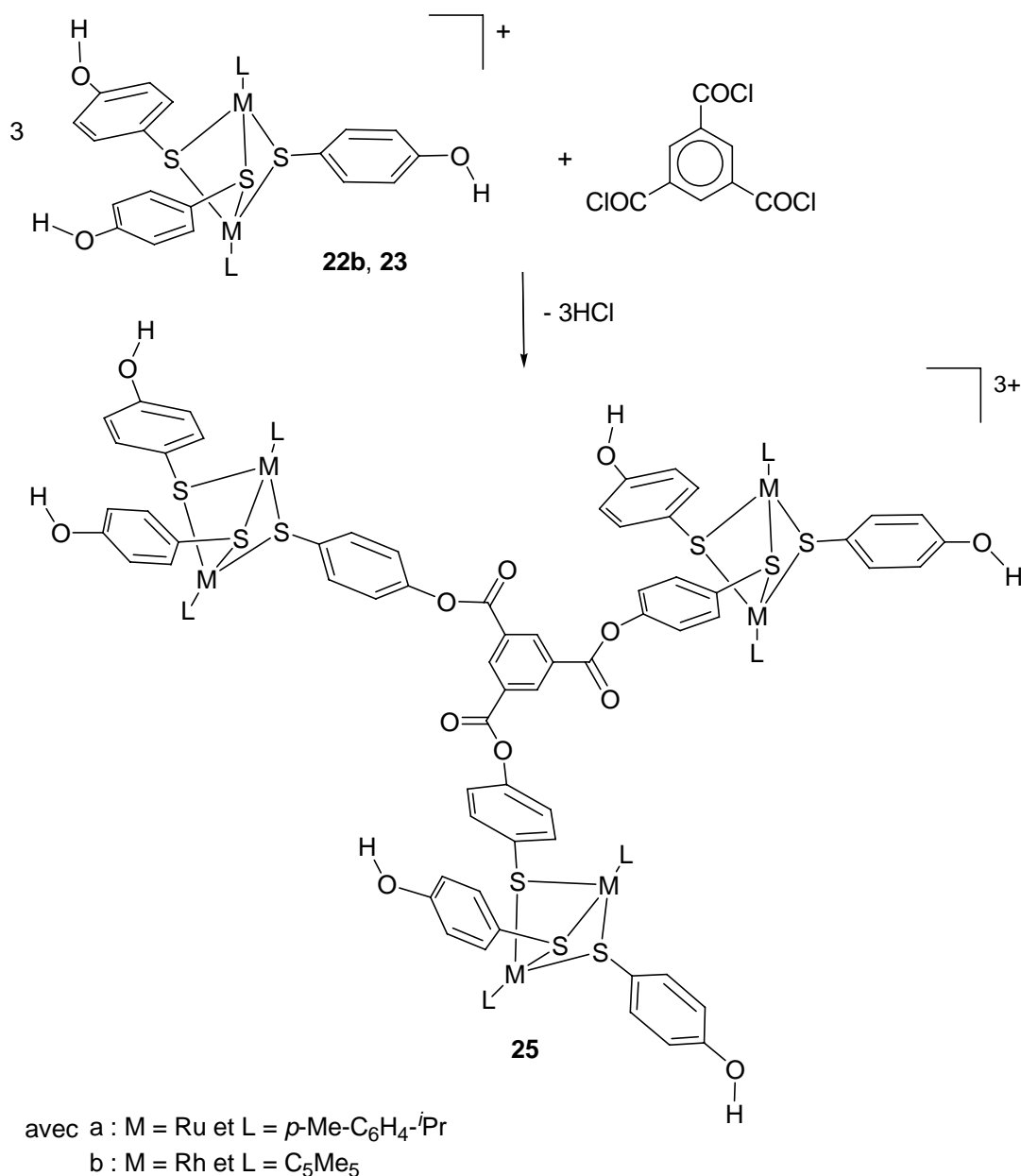


Schéma 17 : Estérification du chlorure de l'acide trimésique par 22b et 23

La première étape consiste à fonctionnaliser le chlorure de l'acide trimésique par un très large excès des cations **22b** et **23** pour éviter les réactions parasites de couplage intermoléculaire. Puis, les six groupements hydroxy des trications **25** sont estérifiés par l'acide 2-diphénylphosphinobenzoïque (Schéma 18).

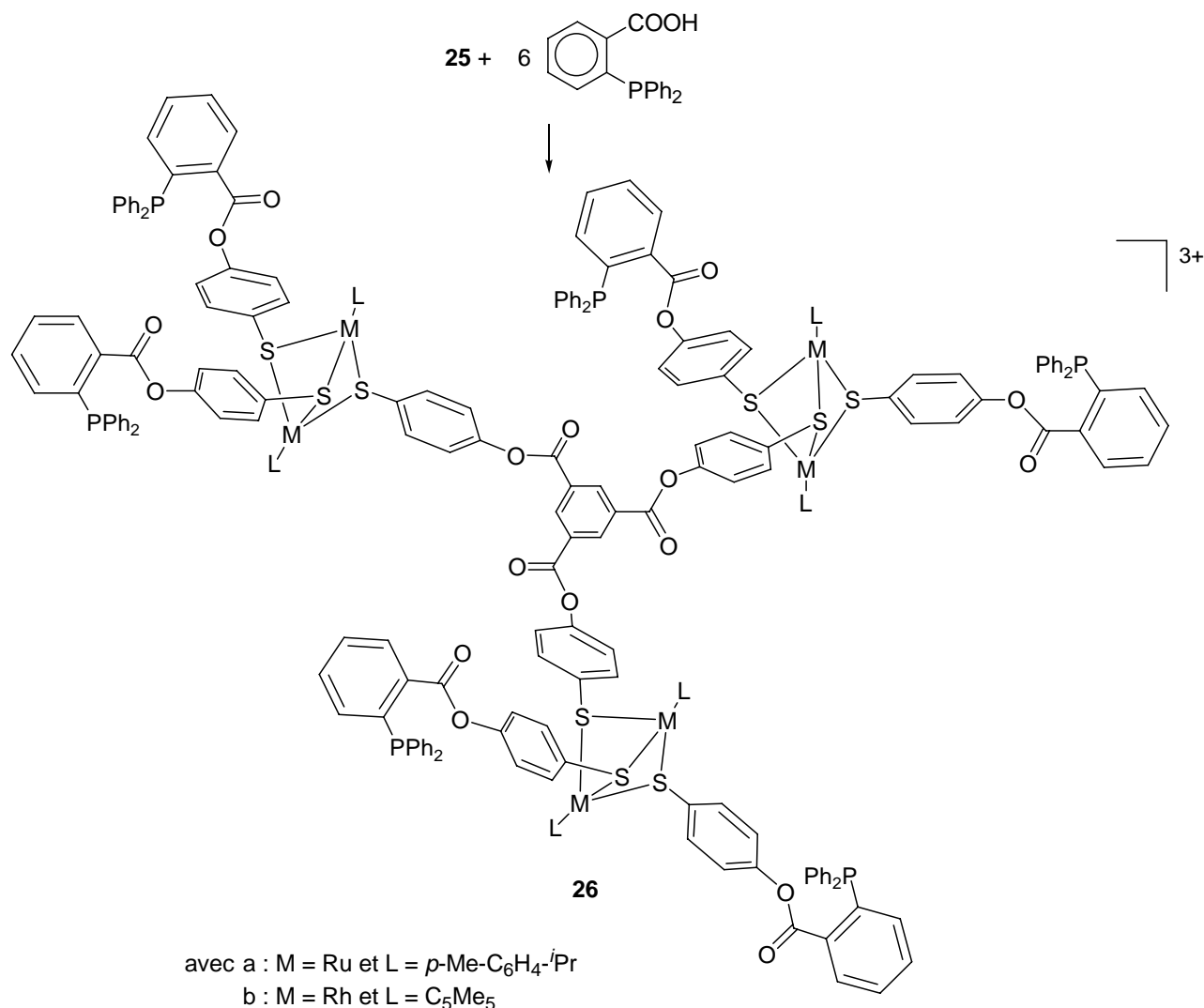


Schéma 18 : Synthèse des trications 26

Ces composés **25** et **26** ont été isolés en tant que sel de chlorure et caractérisés par les méthodes spectroscopiques usuelles (RMN et IR) et par spectrométrie de masse.<sup>34</sup>

#### 4.4.2.2 Activités catalytiques

Le procédé Monsanto est un processus industriel majeur de la synthèse de l'acide acétique à partir du méthanol et du monoxyde de carbone. Il utilise un catalyseur au rhodium, [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>, mais aucun ligand auxiliaire. Cependant, des travaux ont montré que les ligands auxiliaires de type phosphine sont capables d'activer l'étape d'addition oxydante lors du cycle catalytique associé à ce procédé.<sup>35</sup>

<sup>34</sup> F. Chérioux, C. M. Thomas, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 4377.

<sup>35</sup> C. M. Thomas, G. Süß-Fink, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 125; et références citées.

Les esters issus de l'acide 2-diphénylphosphinobenzoïque sont capables de coordonner le rhodium (I) issu du précurseur  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ , et les complexes obtenus présentent une excellente activité catalytique pour carbonylation du méthanol en acide acétique. Ces derniers sont stables aux conditions catalytiques (170°C et 25 bars de CO) et sont donc réutilisables.<sup>36</sup> Par conséquent, les complexes **24a** et **26a** ont été utilisés comme ligands auxiliaires pour la réaction de carbonylation du méthanol catalysée par  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ .

Catalyseur	Co-catalyseur	Ratio	Temps (min)	TON (min)	TOF ( $\text{min}^{-1}$ )
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$			20	400	20
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$	<b>[24a]Cl</b>	1:4	20	1300	65
Solide issu de la ligne précédente		1:4	20	1200	60
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$	<b>[26a]Cl</b>	3:4	20	180	9
$\text{RuCl}_3$	<b>[24b]Cl</b>	1:4	20	0	0
$\text{RuCl}_3$	<b>[26b]Cl</b>	3:4	20	0	0

**Tableau 1 : Carbonylation catalytique du méthanol. Conditions expérimentales : 22 bars, 170°C, catalyseur/méthane/iodométhane/eau 1:2000:200:1000. TON (Turnover number) et TOF (Turnover frequency) sont calculés par le nombre de mole de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  formés divisé par le nombre de mole de rhodium et par mole de rhodium par unité de temps, respectivement**

Les résultats (Tableau 1) montrent très clairement que la combinaison d'un cœur contenant du ruthénium et du rhodium à la périphérie augmente fortement les performances catalytiques de la carbonylation du méthanol par rapport au procédé Mosanto. Ces catalyseurs sont recyclables car le solide obtenu après un cycle catalytique avec **[24a]Cl** est toujours aussi actif (TON de 1200). En revanche, l'augmentation du nombre de sites catalytiques périphériques n'induit pas d'augmentation de cette activité (**[26a]Cl**). De plus, les assemblages inverses (cœur de rhodium et périphérie de ruthénium, **[24b]Cl** et **[26b]Cl**) ne présentent aucune activité catalytique dans nos conditions expérimentales.

Nous avons montré que la réaction entre  $[(\eta^6\text{-arène})\text{RuCl}_2]_2$  et  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2$  et le *p*-mercaptophénol est spécifique et qu'elle peut être mise à profit pour développer de nouveaux cocatalyseurs très actifs et réutilisables pour la carbonylation du méthanol.

<sup>36</sup> a) C. M. Thomas, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 3005. b) C. M. Thomas, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, **2002**.



### 4.4.3 Réaction du *p*-bromothiophénol avec $[(\eta^6\text{-arène})\text{RuCl}_2]_2$ ou $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2$

#### 4.4.3.1 Synthèses

Les structures moléculaires des cations **22** et **23** montrent une géométrie très intéressante car il apparaît que ces complexes possèdent trois branches coplanaires disposées en étoile. Malheureusement, il est particulièrement difficile de synthétiser des oligomères  $\pi$ -conjugués terminés par une fonction SH libre car ce groupement n'est pas toléré par la très grande majorité des couplages organométalliques qui sont utilisés pour synthétiser les oligomères  $\pi$ -conjugués.<sup>37</sup> Ainsi, nous avons choisi de synthétiser des complexes qui possèdent des atomes de brome sur chaque terminaison des trois branches organiques (Schéma 19).

Le choix de cette stratégie est motivé par la possibilité d'allonger la longueur de conjugaison des bras organiques par couplages organométalliques pour développer des oligomères  $\pi$ -conjugués en forme d'étoile dont le centre est une bipyramide trigonale  $\text{M}_2\text{S}_3$  (M : métal).

La réaction entre le *p*-bromothiophénol et  $[(\eta^6\text{-arène})\text{RuCl}_2]_2$  ou  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2$  conduit aux complexes **27** quantitativement.<sup>38,39</sup>

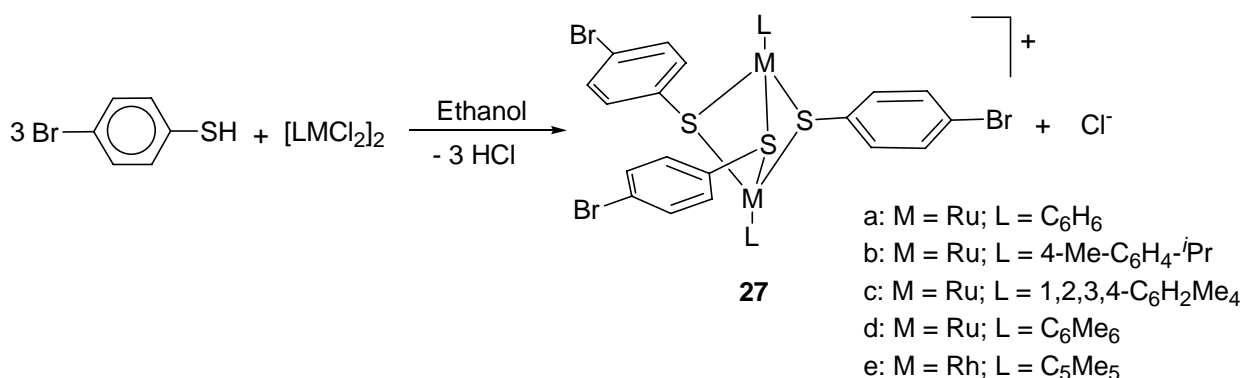


Schéma 19 : Synthèse des cations de type  $\text{L}_2\text{M}_2(\text{S-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_3^+$

<sup>37</sup> K. Müllen, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Eds. K. Müllen and G. Wegener, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.

<sup>38</sup> F. Chérioux, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1043.

<sup>39</sup> F. Chérioux, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 834.

Toutes les structures moléculaires de ces cations **27** ont été confirmées par des analyses aux rayons X d'un monocristal de leur sel d'hexafluorophosphate (Figure 8).

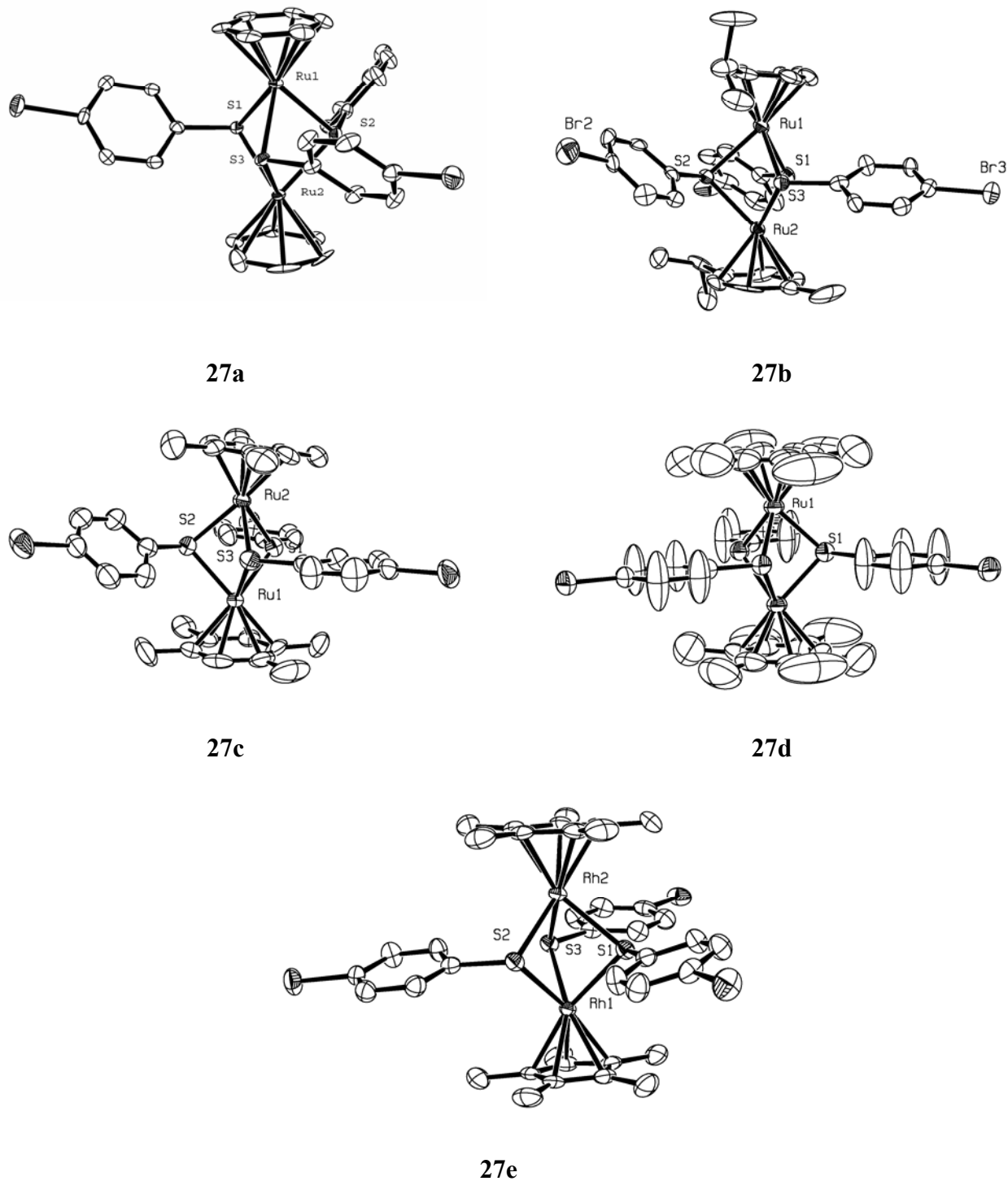
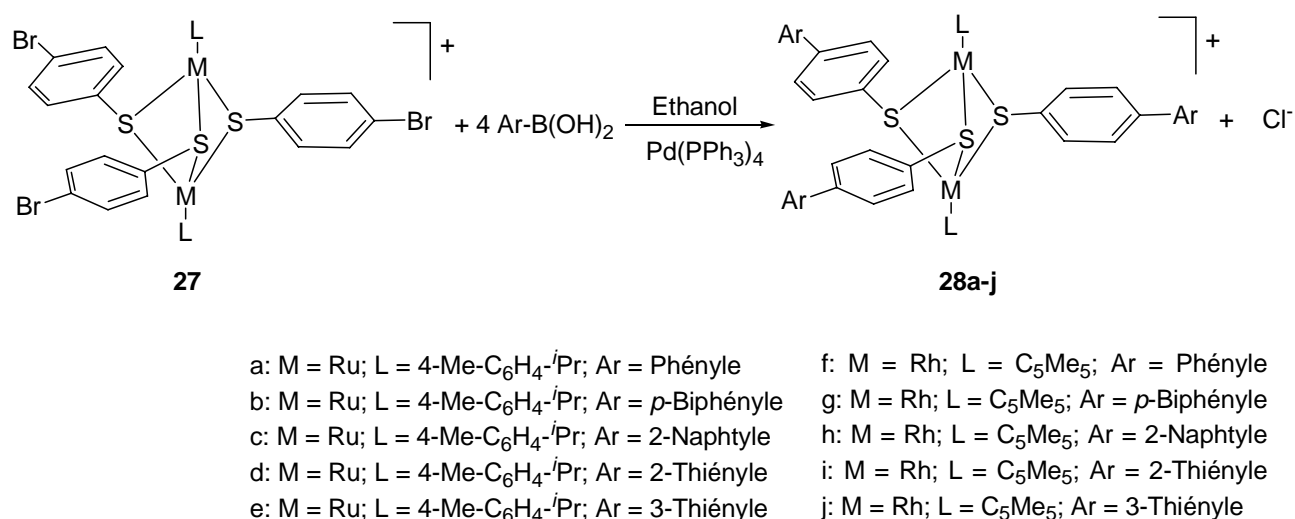


Figure 8 : Structure moléculaire des cations **27** (les atomes d'hydrogène sont omis)

Du point de vue structurel, il est intéressant de remarquer que l'encombrement stérique des ligands arènes portés par les centres métalliques influence fortement sur l'angle de torsion des ligands thiolato.

Ainsi, dans le cas du complexe **27a**, les ligands benzéniques sont faiblement encombrants, donc les branches aromatiques possèdent un angle de torsion très important (environ  $48^\circ$ ) alors qu'il n'est plus que de  $25^\circ$  pour **27b**,  $3^\circ$  pour **27c** et nul dans le cas de ligand hexaméthylbenzène **27d**. Cette coplanarité est fondamentale pour observer une très forte conjugaison entre les branches oligomères  $\pi$ -conjugués. D'ailleurs, **27d** possède un axe de symétrie  $C_3$  et un plan de symétrie, il appartient donc au groupe  $D_{3h}$ .

En raison de leur structure, l'insertion d'oligomères  $\pi$ -conjugués dans ces cations semble intéressante pour utiliser éventuellement ces briques moléculaires dans le domaine de la nanoélectronique. Pour cela, les atomes de brome terminaux sont utilisés car ils sont des points de fixation des oligomères conjugués. Les cations **27** réagissent avec des acides boroniques aromatiques *via* des réactions de couplage de Suzuki catalysées par  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (Schéma 20).



**Schéma 20 : Couplages de Suzuki entre des acides boroniques aromatiques et les cations 27**

Les rendements de ces synthèses sont compris entre 75 et 85% en fonction du métal et de l'acide boronique utilisé. Dans tous les cas, les cations trisubstitués **28** sont les seuls produits isolés, car aucune trace de dérivé mono- ou disubstitué n'a été détectée lors de l'analyse par spectrométrie de masse des bruts réactionnels. La structure moléculaire de certains cations **28** a été déterminée par une analyse aux rayons X d'un monocristal de leur sel d'hexafluorophosphate.

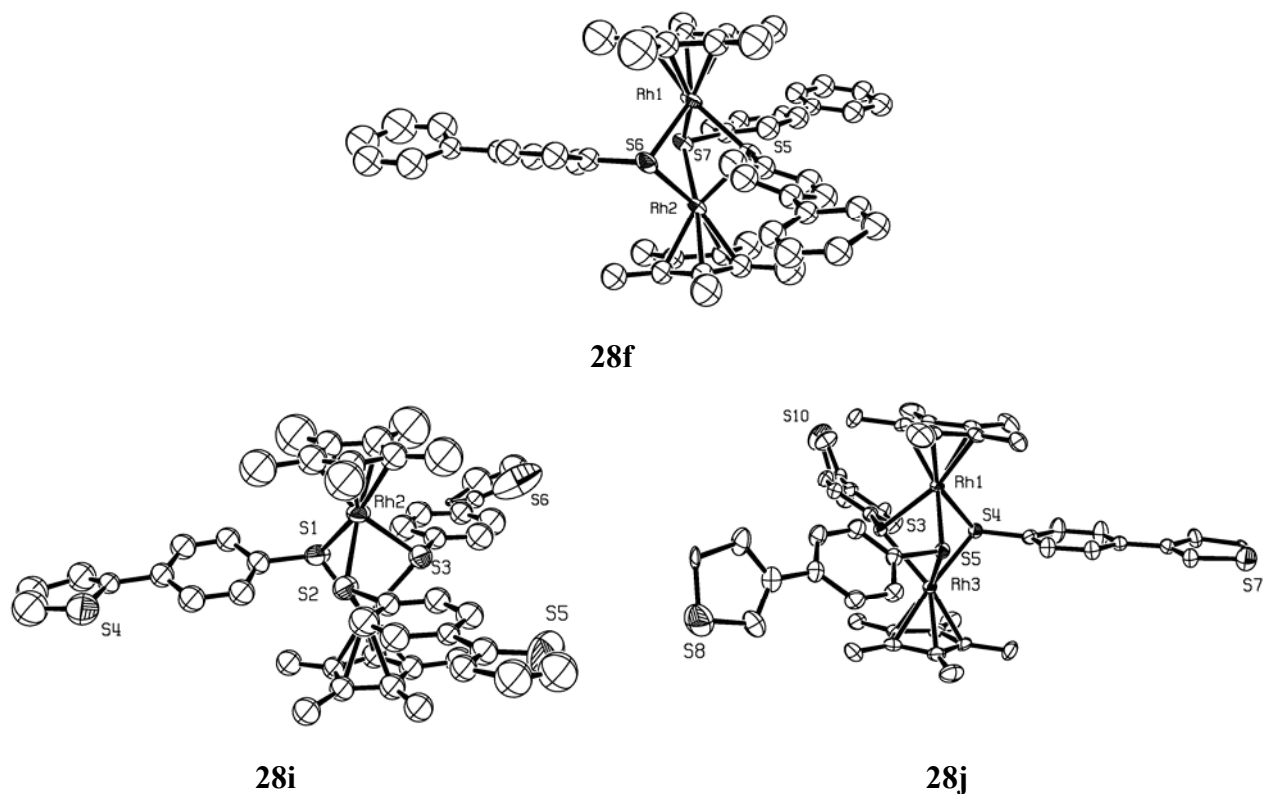
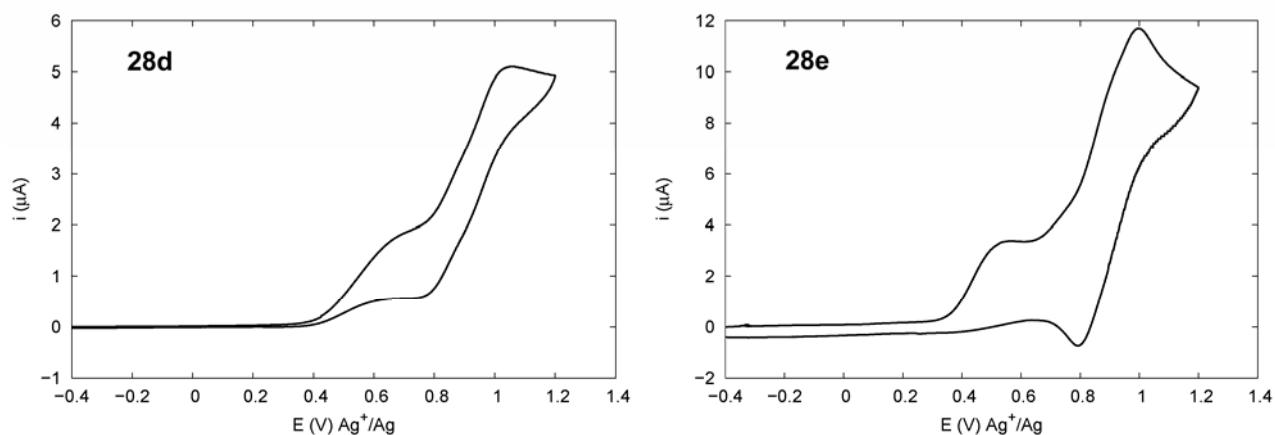


Figure 9 : Structure moléculaire des cations 28f, 28i et 28j (les atomes d'hydrogène sont omis)

#### 4.4.3.2 Electrochimie

Les cations **28d-e** et **28i-j** possèdent trois groupements thiénylène à leur périphérie. Les propriétés électrochimiques de ces cations ont été étudiées en oxydation par voltammétrie cyclique.<sup>40</sup> La Figure 10 montre les voltammogrammes obtenus.



<sup>40</sup> F. Chérioux, B. Therrien, S. Sadki, C. Comminges, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 2365-2371.

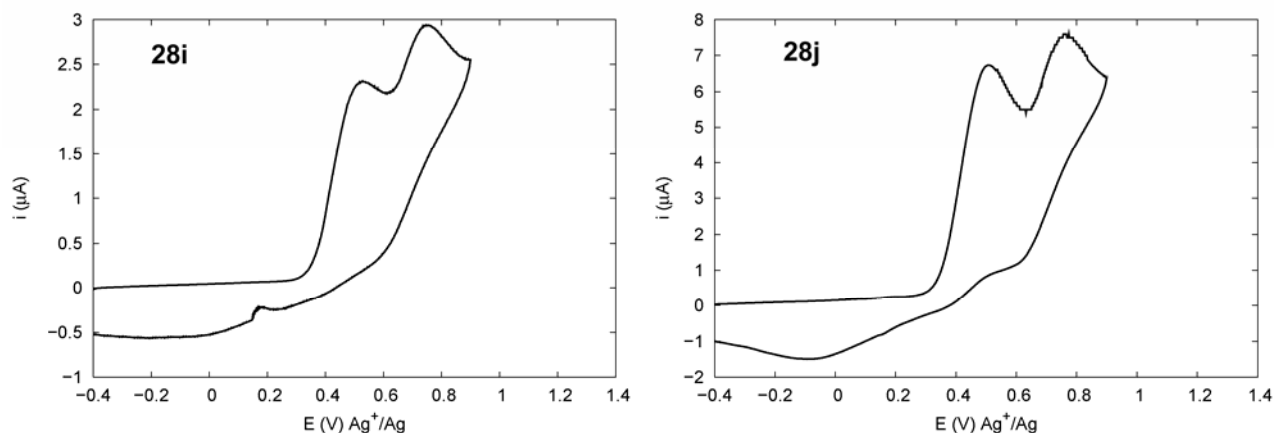


Figure 10 : Voltammogrammes (entre -0,4 et 1,2V) des cations **28d-e** et **28i-j** enregistrés dans le dichlorométhane (concentration  $1,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Electrolyte  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ , électrode de travail en platine (référence  $10^{-2} \text{ M Ag}^+/\text{Ag}$ ) et vitesse de balayage de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Tous les cations possèdent une première oxydation, notée  $E_{pA1}$ , dont le potentiel oscille entre 0,51 et 0,73 V. Cette oxydation est irréversible sauf dans le cas de **28j** où la vague retour est mesurée à -0,09 V. Ce potentiel,  $E_{pA1}$ , peut correspondre à l'oxydation d'un ligand thiolato  $\mu_2\text{-S}$ . (Tableau 2)

Cation	$E_{pA1}$ (V)	$E_{pA2}$ (V)	$E_{pC1}$ (V)	$E_{pC2}$ (V)
<b>28d</b>	0,722	1,060		0,746
<b>28e</b>	0,552	0,998		0,792
<b>28i</b>	0,524	0,756		
<b>28j</b>	0,510	0,764	- 0,090	

Tableau 2 : Potentiels d'oxydation des cations **28d-e** et **28i-j** enregistrés dans le dichlorométhane (concentration  $1,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Electrolyte  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ , électrode de travail en platine (référence  $10^{-2} \text{ M Ag}^+/\text{Ag}$ ) et vitesse de balayage de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Les cations qui possèdent des centres ruthénium **28d-e** présentent une seconde vague réversible dont le potentiel est de 0,903 V et 0,895 V, respectivement. D'après les données de la littérature, cette vague correspond à l'oxydation de Ru(II) en Ru(III).<sup>41</sup> En revanche, dans le cas des cations possédant des centres rhodium **28i-j**, un pic irréversible, noté  $E_{pA2}$ , est observé et attribué à l'oxydation de Rh(III) en Rh(IV).

<sup>41</sup> P. Štěpnička, R. Gyepes, O. Lavastre, P.H. Dixneuf, *Organometallics*, **1997**, *16*, 5089.

Les motifs thiényle s'oxydent irréversiblement à des potentiels plus élevés, entre 1,225 et 1,404V, en fonction des cations.<sup>40</sup> Ces potentiels sont en inadéquation avec ceux des centres métalliques et aucun polymère n'a pu être électrosynthétisé par cette méthode. La solution pour résoudre ce problème pourrait être soit d'abaisser le potentiel d'oxydation des motifs thiényle en augmentant la longueur des oligomères<sup>22</sup> soit de remplacer ces sous-unités thiényle par des motifs 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) dont le potentiel d'oxydation est beaucoup plus faible.<sup>42</sup>

#### 4.4.4 Réaction des thiophénols avec $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^+$ - Doctorat de M. Tschan

##### 4.4.4.1 Analyse rétrosynthétique

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que des complexes terminés par trois atomes de brome pouvaient facilement réagir avec des acides boroniques *via* des réactions de couplage de Suzuki pour former des nouvelles entités porteuses d'oligomères  $\pi$ -conjugués. Cependant, ces cations ne peuvent être utilisés pour réaliser des polymères conjugués processables car les produits obtenus présentent un taux de réticulation très élevé qui est rédhibitoire de la formation de polymères conjugués solubles et caractérisables. Pour palier ce problème, nous avons donc essayé de synthétiser des complexes qui ne porteraient que deux atomes de brome terminaux du type  $[\text{L}_2\text{M}_2(\mu_2\text{-}p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_2(\mu_2\text{-}p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-X})]^+$  (avec  $\text{X} \neq \text{Br}$ ) car, dans ces conditions, des polymères conjugués linéaires pourraient être facilement accessibles par couplage organométallique.<sup>37</sup>

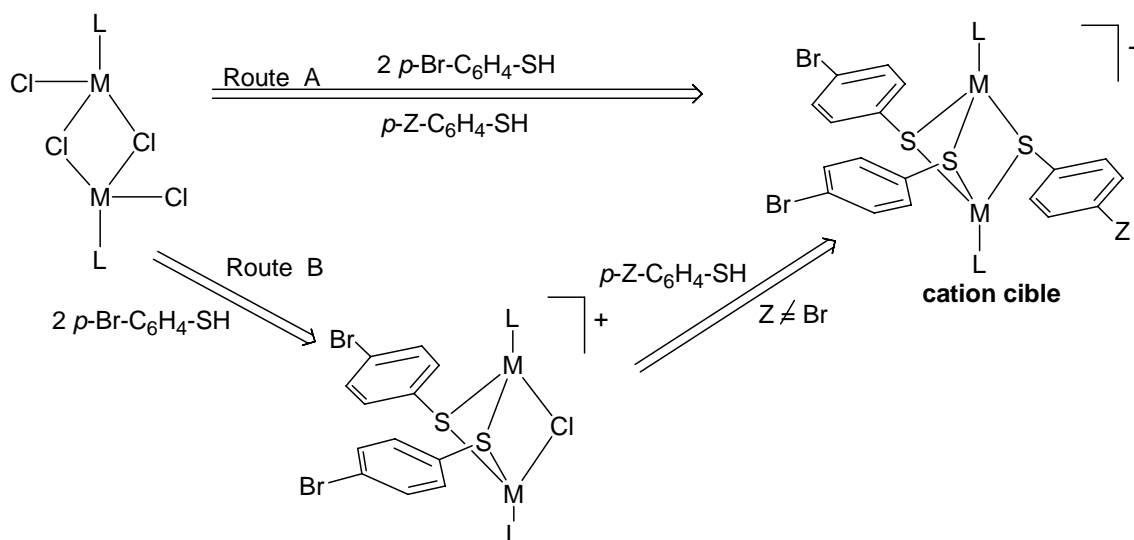


Schéma 21 : Analyse rétrosynthétique des complexes  $[\text{L}_2\text{M}_2(\mu_2\text{-}p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_2(\mu_2\text{-}p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-X})]^+$

<sup>42</sup> J. Roncali, P. Blanchard, P. Frère, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 1589.

L'analyse rétrosynthétique montre qu'il existe deux méthodes de synthèses possibles : la première consiste à mettre en réaction le précurseur organométallique de type  $[LMCl_2]_2$  avec deux thiophénols différents (Route A) pour obtenir le complexe du type  $[L_2M_2(\mu_2-p-S-C_6H_4-Br)_2(\mu_2-p-S-C_6H_4-X)]^+$  (avec  $X \neq Br$ ) alors que la seconde consiste à isoler les complexes de type  $[L_2M_2(\mu_2-p-S-C_6H_4-Br)_2Cl]^+$  puis à le faire réagir avec un autre thiophénol (Route B).

La synthèse selon la route A conduit à un mélange contenant les quatre complexes possibles. Malheureusement, il s'est avéré impossible de séparer les cations produits.

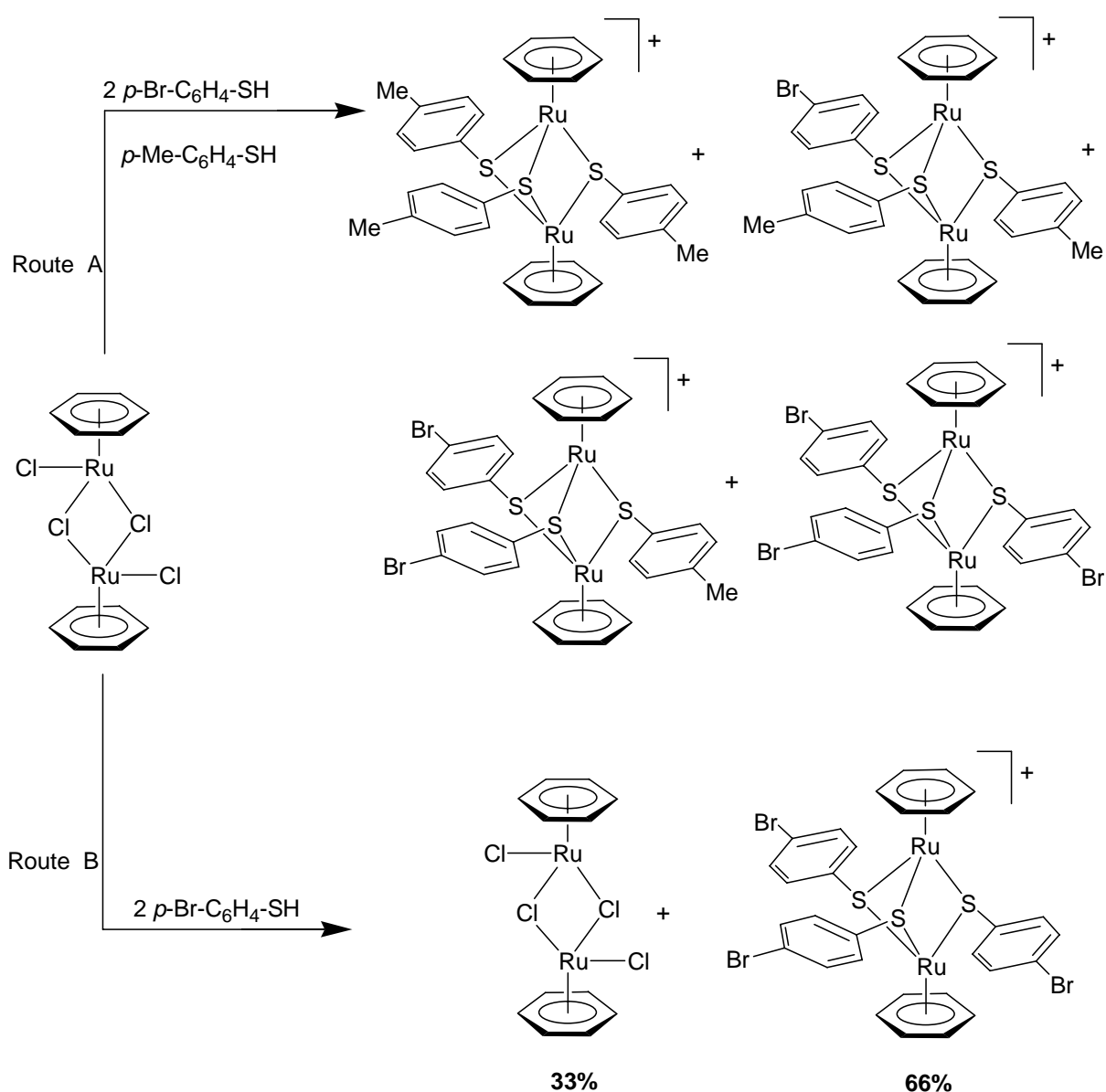


Schéma 22 : Tentatives de fonctionnalisation multiples de  $[(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2]_2$





Malgré la présence d'un seul équivalent de thiophénol substitué, la formation du composé possédant un seul ligand thiolato **29**, et celui comportant deux sous-unités de ce type **30**, est observée. Mais, ces composés sont séparables par chromatographie préparative.<sup>44</sup> Le rapport entre les quantités des composés **29** et **30** peut être orienté en fonction de la taille de l'arène porté par les centres métalliques. Plus il est encombrant, plus la formation du composé **29** est accrue car la gêne stérique de l'arène ralentit la fixation d'un autre ligand thiolato. Cette hypothèse est confirmée par la structure moléculaire de certains de ces cations qui a été déterminée par des analyses aux rayons X d'un monocristal de leur sel de tétrafluoroborate (Figure 11).

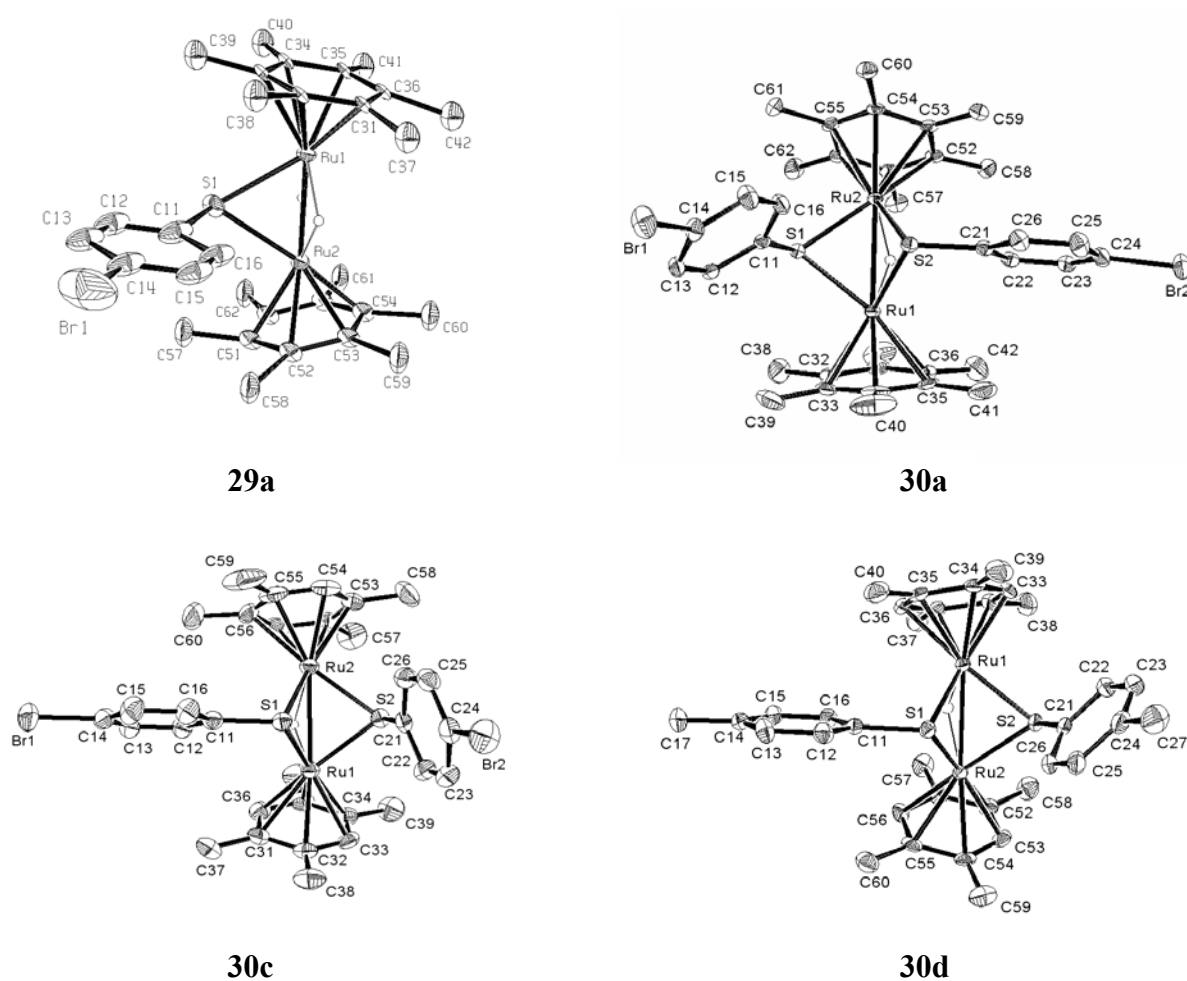


Figure 11 : Structure moléculaire des cations **29a**, **30a**, **30c** et **30d** (les atomes d'hydrogène sont omis)

<sup>44</sup> M. J.-L. Tschan, F. Chérioux, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2405.

Dans tous les cas, les arènes portés par les centres métalliques ne sont plus coplanaires contrairement aux complexes **22**, **23**, **24**, **27** ou **28**. L'angle entre ces arènes et le plan médian est de l'ordre de 30° entre leur plan médian.

Lorsque  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^+$  est traité par deux équivalents thiophénol substitué, seul le cation **30** correspondant est formé. Aucune trace du cation **29** (contenant un seul ligand thiolato) n'a été observée (Schéma 24).

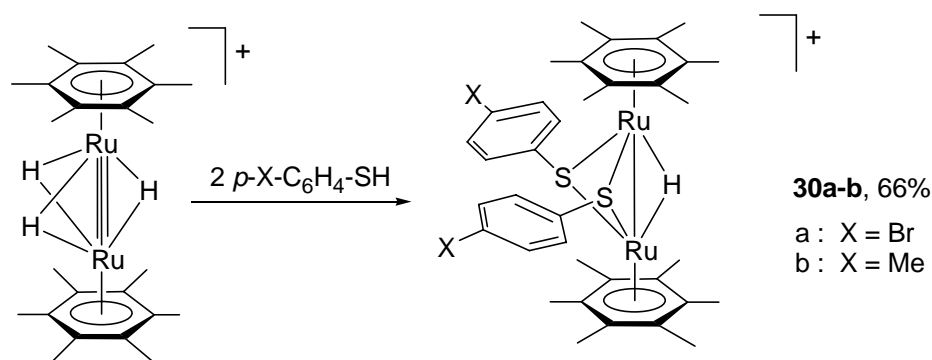


Schéma 24 : Réaction de  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^+$  avec deux équivalents de thiophénol substitué

Dans le cas du cation **30a** qui possède deux atomes de brome terminaux, les bras organiques des ligands thiolato peuvent être allongés par un double couplage de Suzuki avec par exemple, l'acide 3-thiophène boronique (Schéma 25).

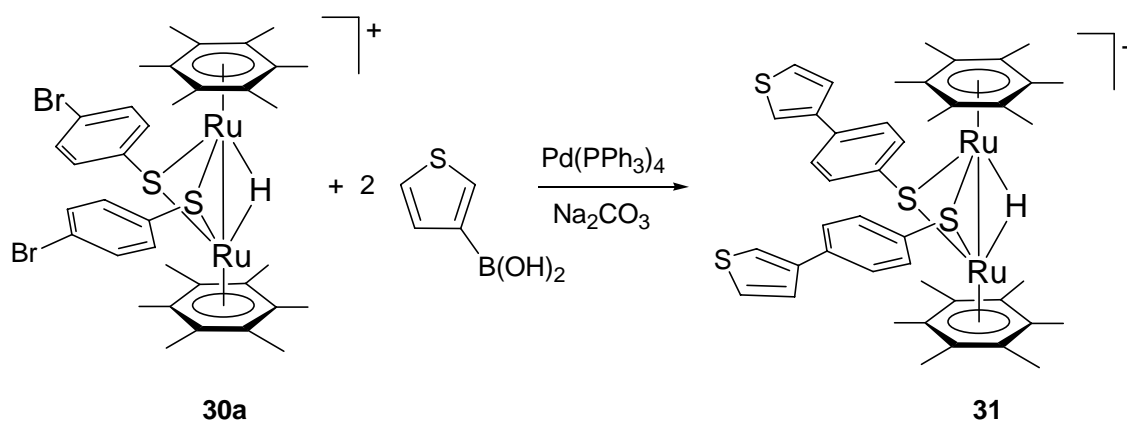


Schéma 25 : Couplage de Suzuki entre le cation **30a** et l'acide 3-thiophène boronique

La structure moléculaire du cation **31** a été déterminée par une analyse aux rayons X d'un monocristal de son sel de tétrafluoroborate (Figure 12).

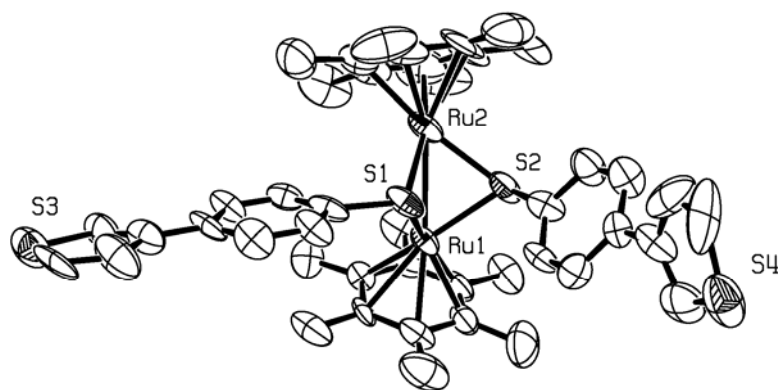
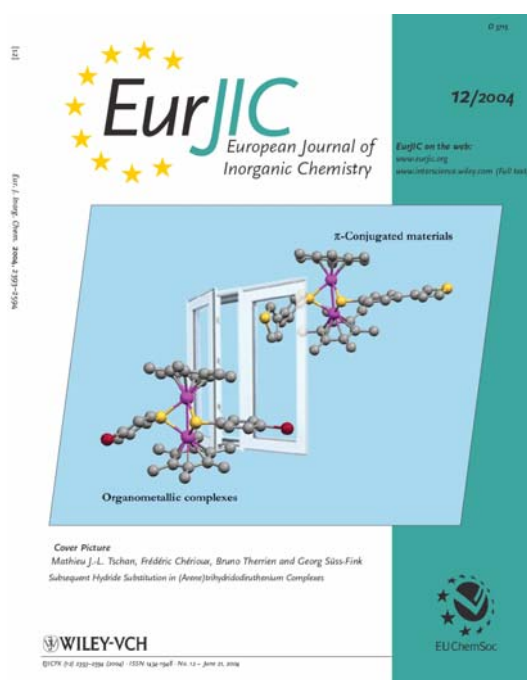


Figure 12 : Structure moléculaire du cation 31

Ces travaux ont été sélectionnés pour faire la couverture du volume de European Journal of Inorganic Chemistry dans lequel ils ont été publiés.<sup>44</sup>



Le concept de cette image est la passerelle que nous avons mise au point pour insérer des oligomères conjugués dans des complexes organométalliques dinucléaires

Figure 13 : Couverture de European Journal of Inorganic Chemistry, 2004, Issue 12.

Ainsi, cette stratégie devrait nous permettre d'accéder à de nouvelles familles de polymères conjugués en utilisant des diacides boroniques conjugués et le complexe dibromé **30a**. Ces travaux sont en cours de réalisation.

#### 4.4.4.3 Polymères

En revanche, lorsque  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^+$  est traité par un excès de thiophénol, le cation **30** correspondant est le seul produit formé. Aucune trace du cation cible contenant trois ligands thiolato n'a été observée. (Schéma 26)

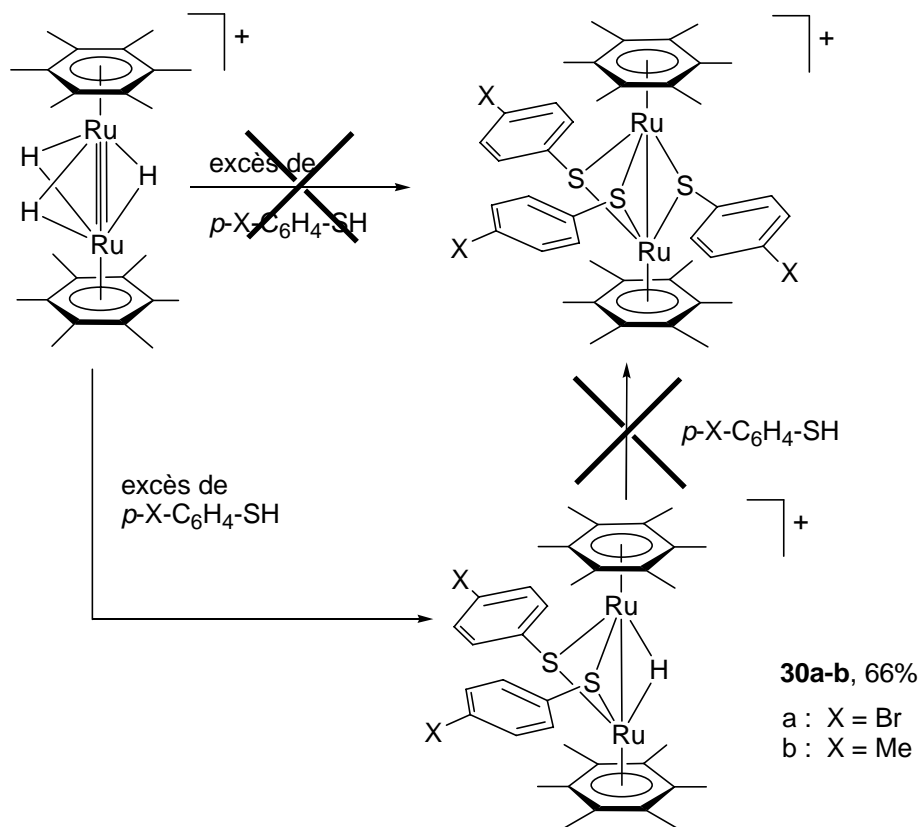


Schéma 26 : Réaction d'un excès de thiophénols avec  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^+$

De plus, les cations **30** ne réagissent pas avec les thiophénols, pour conduire aux analogues possédant trois ligands thiolato. Cette grande différence de réactivité peut s'expliquer par la gêne stérique induite par les substituants hexaméthylbenzène portés par les atomes de ruthénium. Ces groupements masquent le dernier hydride pontant les centres métalliques comme l'a montré la structure moléculaire des cations **30** (Voir Figure 11) et doivent empêcher la substitution de celui-ci par un troisième ligand thiolato.

En revanche, cette réactivité particulière peut être mise à profit dans la synthèse de polymères  $\pi$ -conjugués avec une structure en zig-zag parfaitement contrôlée et contenant des centres métalliques (Schéma 27).

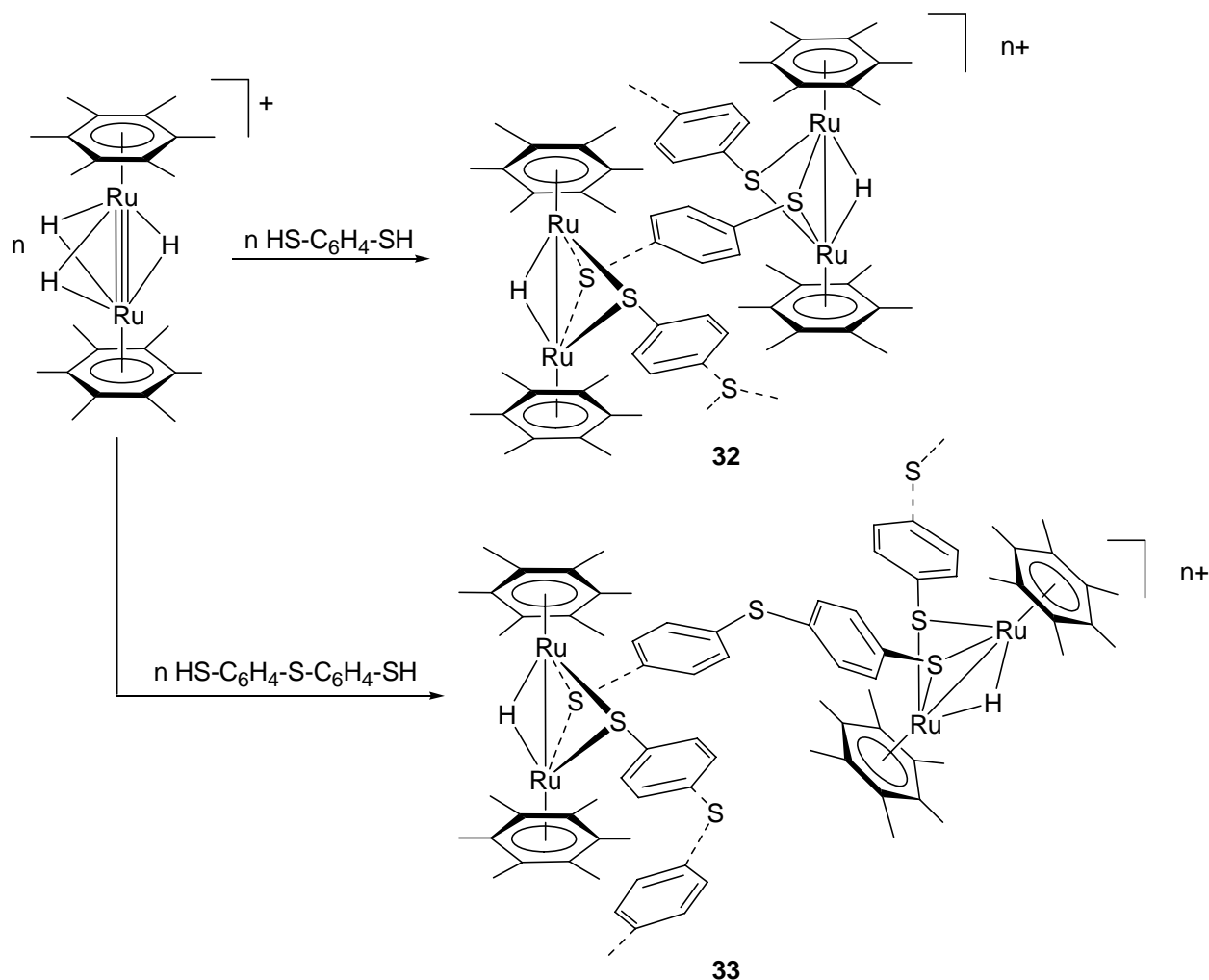


Schéma 27 : Synthèse de polymère contenant des motifs dinucléaires de type  $[(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^+$

En effet, puisque la réaction entre le cation  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^+$  et les thiophénols ne peut conduire qu'à des cations contenant deux ligands thiolato, alors la réaction entre  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^+$  et des molécules terminées par deux fonctions thiophénol devrait conduire à des polymères.

Les deux dithiophénols utilisés ont permis la synthèse de polymères qui sont de couleur rouge et qui sont partiellement solubles dans les solvants organiques usuels (acétone, dichlorométhane etc.). L'étude de leurs propriétés physico-chimiques (électrochimiques, photophysiques, conduction) est en cours de réalisation.

#### 4.4.5 Réaction des phosphines secondaires et tertiaires avec $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^+$ - Doctorat de M. Tschan

Nous avons étudié dans le paragraphe précédent, la réaction entre les thiophénols substitués et le cation  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^+$ . Nous nous sommes intéressés ensuite à la réactivité de ce cation avec les phosphines secondaires (Schéma 28).

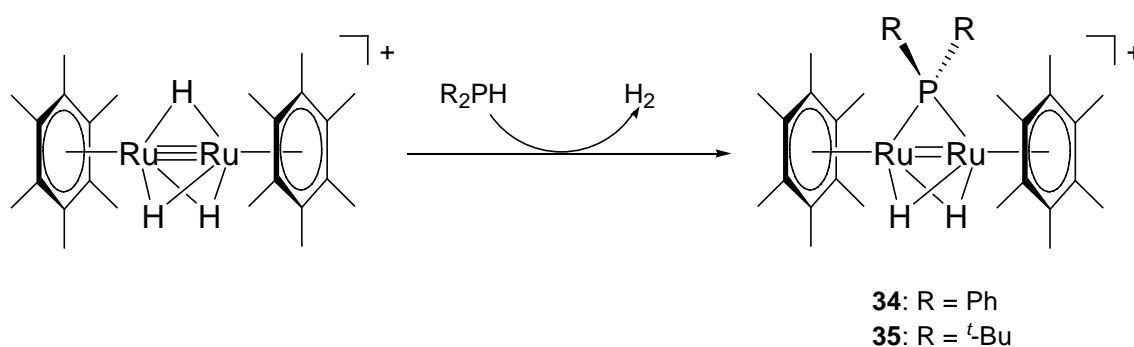


Schéma 28 : Réaction de  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^+$  avec les phosphines secondaires

La réaction est quantitative. Les structures moléculaires des cations **34** et **35** ont été déterminées par des analyses aux rayons X d'un monocristal de leur sel de tétrafluoroborate. (Figure 14)

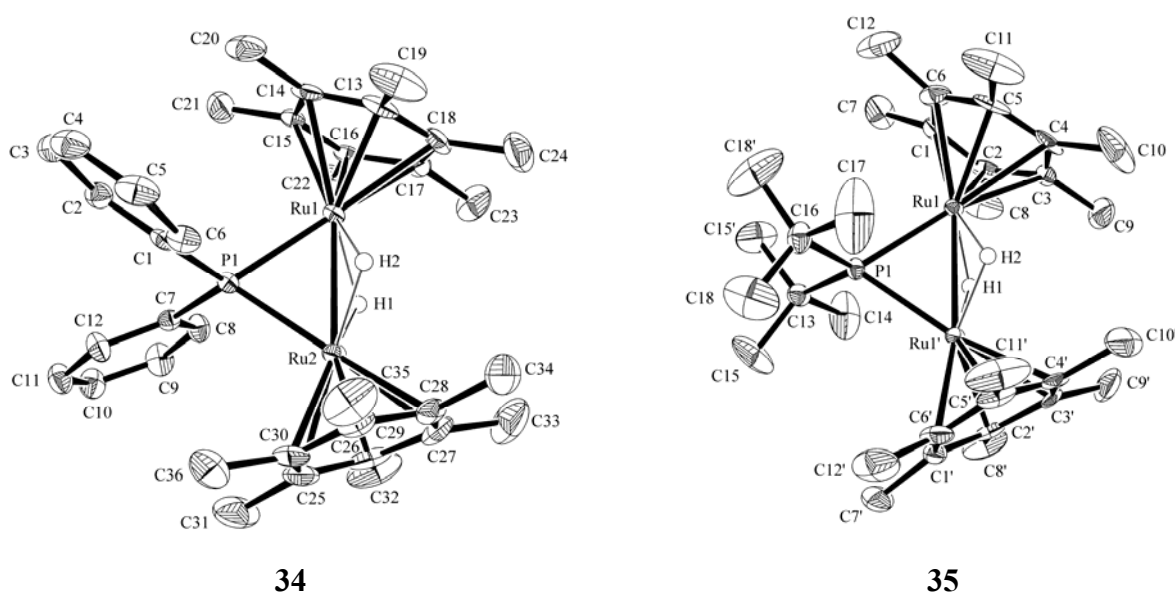


Figure 14 : Structure moléculaire des cations **34** et **35** (les atomes d'hydrogène sont omis)

Ces cations présentent une structure similaire aux cations **29**. Par conséquent, la réactivité du cation  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^+$  vis-à-vis des thiophénols ou des phosphines secondaires est identique. Les ligands hexaméthylbenzène ne sont pas parallèles en raison de la gêne stérique occasionnée par les substituants de l'atome de phosphore.

De façon très surprenante, le composé **34** est également accessible avec un rendement excellent (80%) lorsque le complexe  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^+$  est mis en réaction avec la triphénylphosphine à température ambiante sous pression d'hydrogène (3 atmosphères).

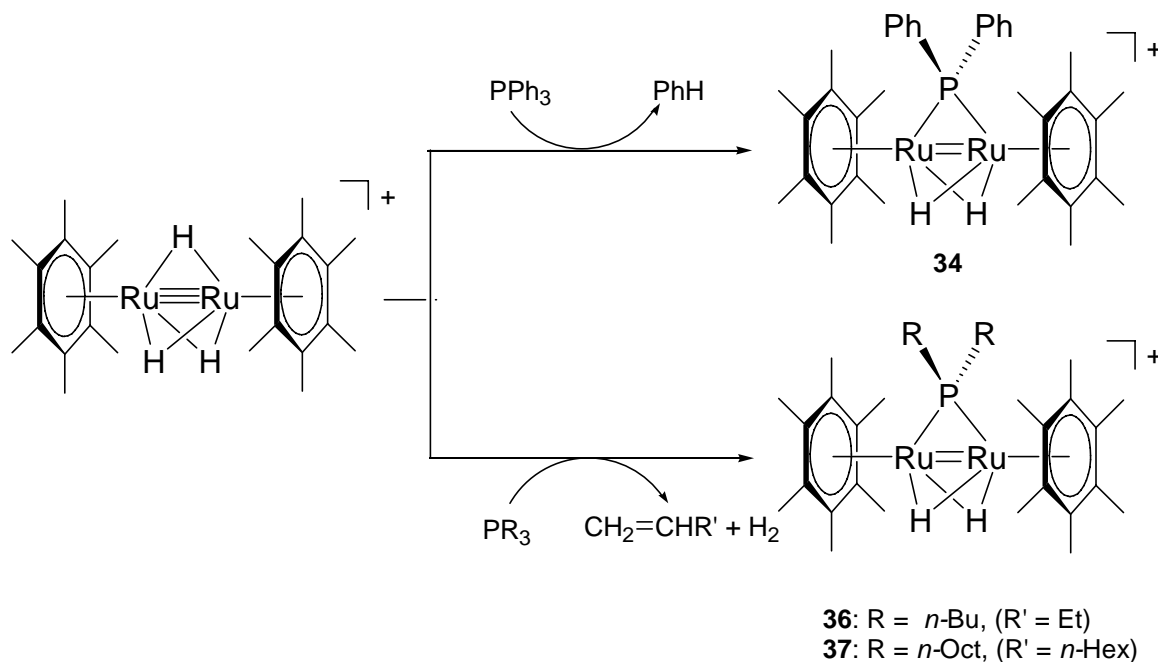


Schéma 29 : Réaction de  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^+$  avec des phosphines tertiaires

L'activation de l'une des liaisons C-P d'une phosphine tertiaire aromatique est surprenante dans la mesure où les conditions standards pour ce type de réaction sont beaucoup plus violentes (thermolyses).<sup>45</sup> En revanche, c'est la première fois que l'activation d'une liaison C-P dans une phosphine tertiaire aliphatique est observée car, généralement dans ce cas précis, seule l'activation de la liaison C-H est observée.<sup>46</sup> Des analyses par chromatographie en phase gazeuse ont montré que l'oléfine terminale correspondant au substituant alkyle de la phosphine initiale est éliminée au cours de la réaction. Ceci permet d'envisager une étape de type H<sub>β</sub>-élimination au cours de l'activation de la liaison C-P par  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^+$  dans le cas des phosphines tertiaires aliphatiques (Schéma 29).

<sup>45</sup> P. E. Garrou, *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 171. et références citées.

<sup>46</sup> A. J. Deeming, R. E. Kimber, M. Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 2589.

Par ailleurs, dans le cas de la réaction avec la triphénylphosphine, un intermédiaire réactionnel, de formule  $[(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-Ph})]^+$  **38**, a pu être isolé et cristallisé. La structure moléculaire de ce composé **38** a été élucidée par l'analyse aux rayons X d'un monocrystal de son sel de tétrafluoroborate (Figure 15).

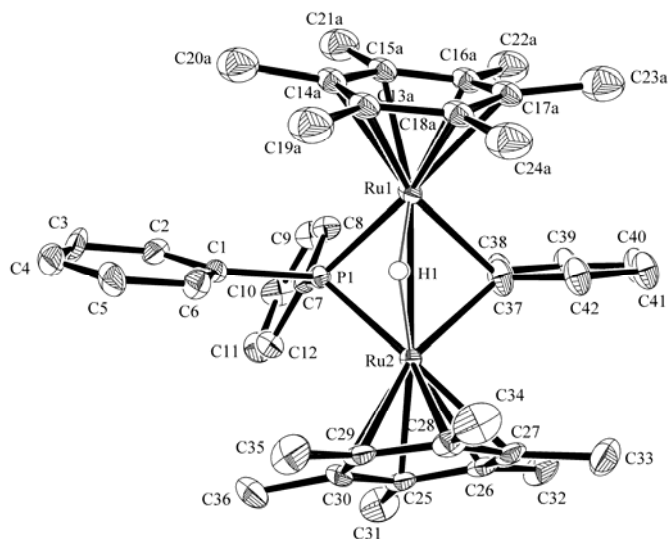


Figure 15 : Structure moléculaire de  $[(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-Ph})]^+$  (les atomes d'hydrogène sont omis)

Lorsque ce cation  $[(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-Ph})]^+$  (**38**) est placé sous cinq atmosphères d'hydrogène à température ambiante, le cation **34** est obtenu quantitativement. Ceci apporte la preuve que **38** est un intermédiaire réactionnel de l'activation de la liaison C-P des phosphines aromatiques par  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^+$ . L'hypothèse suivante a été proposée pour le mécanisme réactionnel de cette réaction :<sup>47</sup>

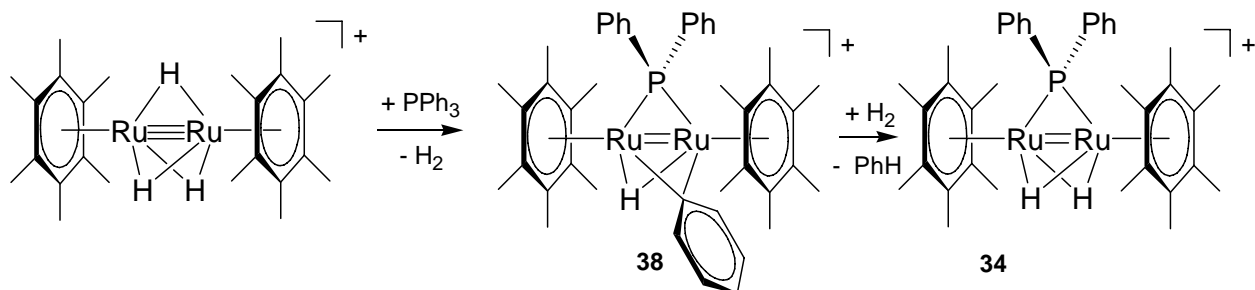


Schéma 30 : Proposition de mécanisme réactionnel pour l'activation de C-P dans les phosphines aromatiques

<sup>47</sup> M. J.-L. Tschan, F. Chérioux, L. Karmazin-Brelot, G. Süß-Fink, *Organometallics*, **2005**, *24*, 1974.



Nous avons également montré que la réaction d'une phosphine mixte telle que  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  avec  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^+$  conduisait à  $[(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\mu_2\text{-PMe}_2)]^+$  via un intermédiaire réactionnel de formule  $[(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\mu_2\text{-PMe}_2)(\mu_2\text{-Ph})]^+$ . Cette réaction confirme que l'activation d'une liaison  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-P}$  est plus difficile que pour une liaison  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-P}$ , en accord avec l'observation de Carty.<sup>48</sup>

#### 4.4.6 Conclusion

Les complexes (arènes)ruthénium di- ou tétranucléaires sont des briques moléculaires qui sont accessibles relativement facilement et en une grande quantité. Nous avons synthétisé des complexes de ce type qui peuvent être modifiés pour présenter des propriétés catalytiques intéressantes. Par ailleurs, nous avons mis en évidence que la réactivité des complexes du type  $(\text{MLCl}_2)_2$  (M : Ru ou Rh, L : arène) avec les molécules aromatiques possédant une fonction thiol permettaient le développement de nouvelles familles de composés avec une très grande variété fonctionnelle et dont les propriétés électrochimiques ou catalytiques ont été étudiées. L'activation de la liaison C-P dans les phosphines tertiaires a été observée dans des conditions douces par le cation  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^+$ . Le mécanisme réactionnel a été élucidé grâce à l'isolement et la caractérisation complète d'un intermédiaire réactionnel.

### 4.5 Monocouches auto-assemblées

Ces travaux sont en cours de réalisation depuis mon arrivée au Laboratoire FEMTO-ST (ex-LPMO, UPR 3203) en tant que chargé de recherche au CNRS en octobre 2003.

#### 4.5.1 Sondes optiques pour la détection de substances chimiques

Ce travail consiste en la mise au point de nouveaux biocapteurs spécifiques fondés sur une cavité Fabry-Perrot fibrée comme décrit dans la figure suivante :

---

<sup>48</sup> A. J. Carty, *Pure Appl. Chem.*, **1982**, *54*, 113.

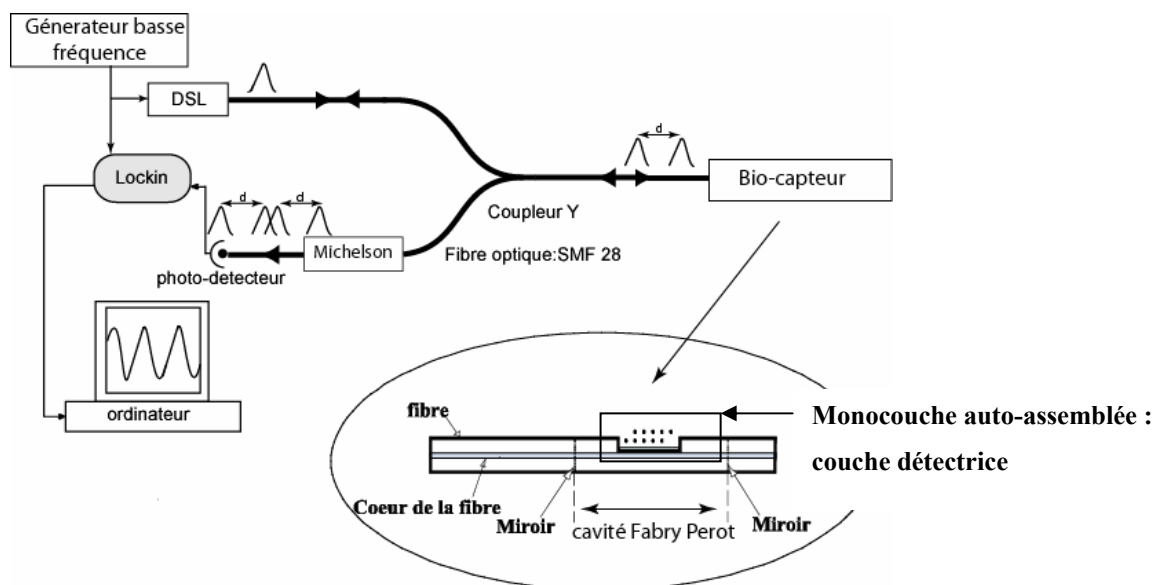


Figure 16 : Biocapteurs fondés sur une cavité Fabry-Perrot fibrée

Ce travail est interdisciplinaire car il nécessite, d'une part la mise en œuvre de nouveaux outils optiques expérimentaux et théoriques et d'autre part la (bio-)fonctionnalisation de fibres optiques par des monocouches organiques sensibles. Ryad Bendoula et Rémo Guist (Laboratoire FEMTO-ST/Département d'optique) ont montré la faisabilité d'une cavité Fabry-Perrot fibrée ainsi que son usinage. En parallèle, des monocouches auto-assemblées, de type avidine-biotine, ont été synthétisées sur des supports plans en verre (Schéma 31).

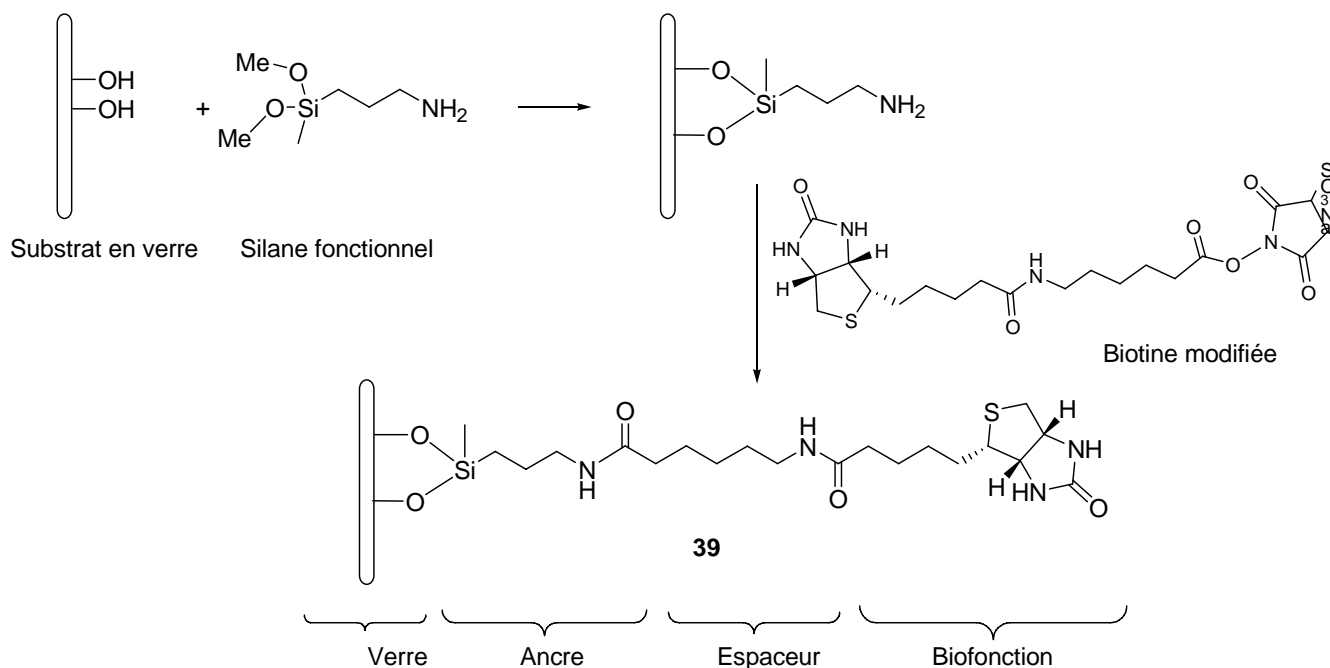


Schéma 31 : Fonctionnalisation d'un substrat en verre par une monocouche auto-assemblée

Le choix d'étudier des monocouches auto-assemblées est motivé par la nécessité d'avoir une couche sensible de très faible épaisseur et très régulière car la sonde optique est constituée par un champ évanescent. L'épaisseur et l'indice de réfraction optique ont été mesurés par ellipsométrie. Ces résultats montrent que le substrat est fonctionnalisé par une monocouche dont l'indice est de 1,446 et l'épaisseur est de 24Å. Cette valeur est en parfait accord avec la longueur de la molécule synthétisée qui est de 24,8Å (issue d'un modèle moléculaire). Des simulations numériques sont en cours pour déterminer les paramètres structuraux et optiques de ces capteurs afin d'optimiser leurs seuils de détection.

#### 4.5.2 Monocouches auto-assemblées pour les piles à combustible

De nombreux travaux portent actuellement sur les piles à combustibles car ce sont, potentiellement, des sources d'énergie en accord avec les nouvelles directives européennes concernant les énergies renouvelables et le développement durable. Dans le cas de source d'énergie portable, la miniaturisation des piles à combustible nécessite la mise au point de systèmes très compacts. L'une des solutions proposées par Bernard Gauthier-Manuel (Laboratoire FEMTO-ST/LPMO) consiste à fabriquer un cœur de pile à partir d'un substrat en silicium nanoporeux (Figure 17).

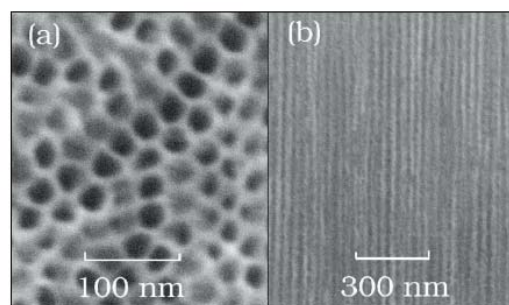


Figure 17 : Membrane en silicium poreux de type  $n^+$ . (a) Vue de face, (b) vue en coupe

Les pores, dont la taille n'est que de quelques nanomètres de diamètre, sont remplis par du Nafion<sup>®</sup> qui est un polymère conducteur de proton. La figure ci-dessous montre clairement la diffusion de ce polymère dans les nanopores du substrat.

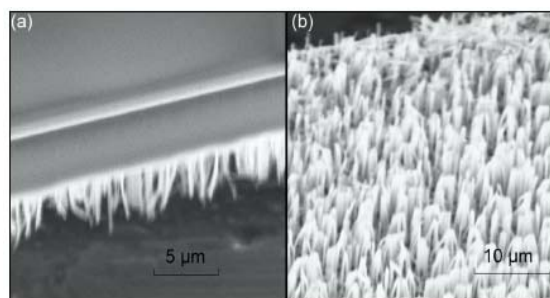
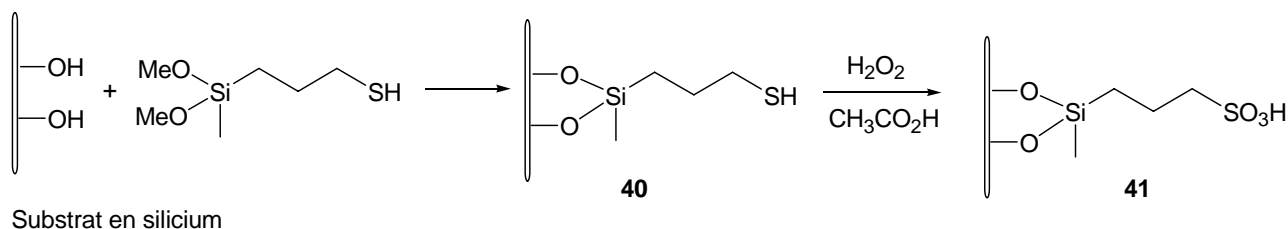


Figure 18 : Diffusion du Nafion<sup>®</sup> dans les nanopores (a) vue en coupe et (b) vue de la face arrière

Les premiers résultats sont prometteurs.<sup>49</sup> Cependant, la solution utilisant un polymère pour conduire les protons n'est pas optimale en raison des problèmes de gonflement de celui-ci car la conduction de proton nécessite une hydratation de la matrice polymère. Pour remplacer ce matériau, nous avons choisi de greffer sur la surface des pores du substrat en silicium, une monocouche auto-assemblée qui pourrait conduire les protons. Ainsi, aucune variation de volume du cœur de la pile ne pourra nuire au fonctionnement de celle-ci.



**Schéma 32 : Fonctionnalisation de nanopores en silicium par du diméthoxyméthyl-3-mercaptopropylsilane**

Le silane choisi possède une extrémité thiol qui peut être facilement oxydée en acide sulfonique.<sup>50</sup> Ce motif est identique aux groupements conducteurs de protons du Nafion<sup>®</sup>, ce qui devrait assurer une conduction similaire entre les deux substrats mais sans les inconvénients du polymère. En effet, l'autre extrémité du silane est constituée par un groupement diméthoxysilyle qui peut être greffé sur des substrats en silicium oxydés à leur surface en silanol. La présence de deux groupements alkoxy permet de former une monocouche auto-assemblée très dense sans croissance tridimensionnelle, contrairement au cas des trialkoxysilanes,<sup>51</sup> qui pourrait boucher les pores et nuire à la fonctionnalisation complète de la surface spécifique du substrat.

Plusieurs micropiles à combustibles possédant des membranes en silicium poreux, greffées par des monocouches de silane fonctionnel **40** et **41**, ont été caractérisées par Tristan Pichonat, doctorant au département LPMO de FEMTO-ST.

Pour comparer l'effet du greffage, une pile référence a été testée dans les mêmes conditions expérimentales. Cette pile est constituée d'une membrane greffée par le sel de sodium de l'acide N-3-(triméthoxysilyl)propyl-diéthylènediamine triacétique (noté silane acide dans la Figure 19).

<sup>49</sup> a) T. Pichonat, B. Gauthier-Manuel, D. Hauden, *Fuels Cells Bull.*, **2004**, 8, 11. b) T. Pichonat, B. Gauthier-Manuel, D. Hauden, *Chem. Eng. J.*, **2004**, 101, 107. c) T. Pichonat, B. Gauthier-Manuel, *WO Patent*, WO 2004/091026.

<sup>50</sup> Z. Xiao, J. Gu, D. Huang, Z. Lu, Y. Wei, *Surf. Appl. Sci.*, **1998**, 125, 85.

<sup>51</sup> J. H. Moon, J. W. Shin, S. Y. Kim, J. W. Park, *Langmuir*, **1996**, 12, 4621.

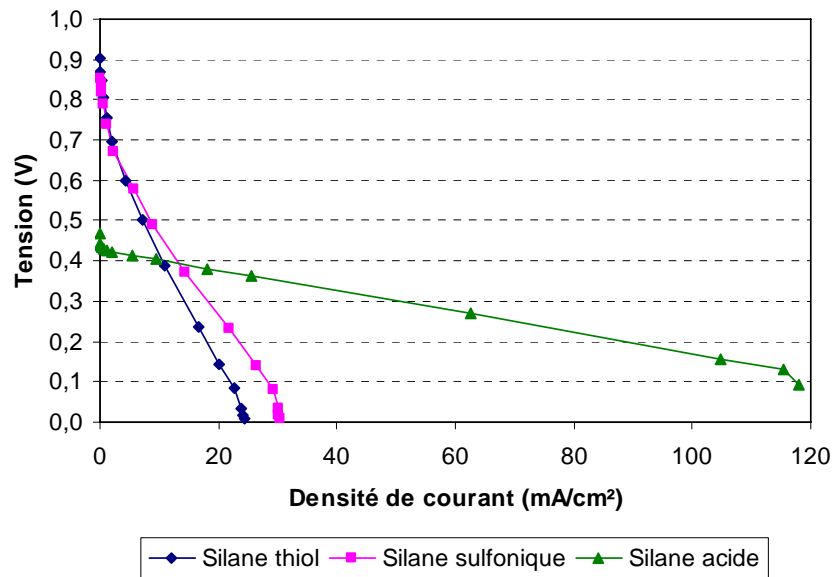


Figure 19 : Courbe densité de courant-tension des micropiles à combustible

Les résultats montrent que les substrats greffés **40** et **41** ont une conduction protonique plus faible que celle mesurée dans le cas du silane acide. Cette grandeur est inversement proportionnelle à la pente des courbes « densité de courant-tension ». La tension d'abandon (densité de courant nulle) est plus grande pour les piles contenant **40** et **41** ce qui montre une perméabilité au gaz hydrogène plus faible pour ces matériaux que dans le cas du silane « acide ». Ce phénomène, appelé cross-over, est l'un des problèmes majeurs du bon fonctionnement d'une pile à combustible.

Pour conclure, les premiers résultats sont prometteurs, de nouvelles études sont en cours afin d'optimiser la conduction protonique des monocouches fonctionnelles greffées dans le cœur des piles. L'un des axes prioritaires consiste à optimiser le taux de greffage sur toute la surface des membranes nanoporeuse. Ces travaux nécessitent la mise en œuvre de techniques originales pour analyser le cœur des nanopores.

## 5 Perspectives de recherche

Au cours de mes travaux de recherche, j'ai développé des matériaux moléculaires (organiques ou inorganiques) et des polymères possédant des propriétés optiques ou électroniques particulières. Sur la base de mon expérience dans le domaine de la conception et de l'élaboration de nouvelles entités moléculaires ou macromoléculaires, je souhaite développer de nouveaux dispositifs qui seraient fondés sur l'intégration de molécules ou d'oligomères sur des surfaces afin de réaliser des assemblages supramoléculaires *via* une approche bottom-up.

### 5.1 Nanotechnologies pour les applications bio-médicales et environnementales

#### 5.1.1 Microsystèmes chromatographiques pour la séparation des protéines

L'objectif est la fonctionnalisation de micro-colonnes à base de silicium poreux par des molécules organiques susceptibles de capter spécifiquement puis de libérer des protéines modifiées lors de pathologies ou durant les protocoles de conservation des cellules issues du foie humain, tel que la cryogénie. La stratégie pour réaliser ces micro-colonnes se déroule en trois étapes :

- a) Identification des couples de fonctions organiques qui sont utilisées comme ancre au sein des protéines cibles et à la surface des pores du silicium. Le critère fondamental est de trouver des réactions chimiques qui soient spécifiques, réversibles et compatibles avec un environnement physiologique.
- b) Synthèse des molécules organiques cibles.
- c) Fonctionnalisation de la surface des pores du silicium constituant les micro-colonnes par les molécules organiques synthétisées.

Les premiers travaux consistent en la mise au point d'une méthode de fonctionnalisation de la surface des pores des membranes en silicium poreux par molécules organiques qui pourront être utilisées pour la séparation de certaines protéines modifiées. Ce projet s'inscrit dans le cadre d'un plan pluriformation (2004-07) au sein de l'Université de Franche-Comté intitulé : « Microtechniques pour la protéomique ».

### 5.1.2 Capteurs intégrés sur niobate de Lithium

Les capteurs optiques sont très attractifs pour l'analyse biomédicale, agroalimentaire, pharmacologique, ou environnementale, car ils permettent la mesure de phénomènes physiques, chimiques ou biologiques en temps réel, de façon non destructive et avec une très grande sensibilité. L'un des principes de fonctionnement de ces capteurs consiste en la mesure d'un changement d'indice de réfraction d'un élément sensible (par exemple d'un polymère) en fonction de la présence de molécules cibles. Cette variation produit un effet optique sur une lumière cohérente par l'intermédiaire d'un transducteur (guide d'onde planaire ou fibre). Les capteurs optiques constituent ainsi des outils d'analyse performants pour l'étude cinétique de phénomènes très variés tels que la détection de composés chimiques, de protéines ou d'acides nucléiques par des dispositifs interférométriques. Cependant, les substrats exploités pour la détection de substances chimiques ou biologiques sont généralement passifs : il s'agit du verre, du nitrure de silicium, du silicium, de polymères. Pour améliorer les performances de détection (stabilité, sensibilité, gamme dynamique de résolution), il est souvent intéressant de rajouter une partie active à ces composants. En intégrant la fonction capteur directement sur des composants en niobate de lithium, il serait donc possible d'améliorer la compacité des dispositifs de détection, tout en optimisant les performances telles que la sensibilité ou la gamme de résolution dynamique.

Ce projet est complètement novateur car aucun travail ne mentionne la réalisation de capteurs en niobate de lithium pour la détection de substance chimique ou biologique par des méthodes optiques. Cette absence de publication, malgré l'intérêt évident que présente le développement de capteurs  $\text{LiNbO}_3$ , peut être expliquée par l'existence d'importants verrous technologiques à surmonter :

- 1) la détection optique nécessite un dispositif exaltant les ondes évanescentes, ce qui ne peut être obtenu qu'à l'aide de guides optiques à saut d'indice ou à fort gradient d'indice.

- 2) la fonctionnalisation du niobate de lithium. Il n'existe que ce seul exemple dans toute la littérature de greffage d'une monocouche auto-assemblée sur un substrat en niobate de lithium.<sup>52</sup>

---

<sup>52</sup> J.C. Andle, J.F. Vetelino, M.W. Lade, *Sensors and actuators B*, **1992**, 8, 191.

Mon travail consistera à généraliser la fonctionnalisation du niobate de lithium par des molécules difonctionnelles dont l'une des extrémités pour se fixer sur ce substrat et l'autre servira de sonde pour capter des molécules cibles. Les applications visées par ce nouveau type de capteur pourront être la détection de nombreux polluants organiques tels que les composés organiques volatiles (benzène) ou les gaz nocifs (monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, ozone, dichlore) qui résultent de la pollution urbaine et qui sont un fléau pour la santé des habitants des mégapoles. Une collaboration avec Ignacio Zaldivar Huerta de l'INAOE (Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica) de l'Université de Puebla au Mexique et Nagège Bodin (FEMTO-ST, Département d'Optique, Besançon) est en cours pour la réalisation de ces dispositifs.

## 5.2 Molécules $\pi$ -conjuguées

### 5.2.1 Dendrimères et oligomères

La poursuite de mes travaux sur les molécules  $\pi$ -conjuguées portera sur l'élaboration de dendrimères et d'oligomères conjugués dont les motifs structuraux seront organisés autour de cœur de symétrie octupolaire. L'intérêt de ce type d'architecture sera d'une part d'optimiser les propriétés physiques (optiques non-linéaires, conduction électronique, fluorescence) par la symétrie et d'autre part de rechercher un effet « dendrimère » sur ces propriétés en comparant les résultats obtenus entre les oligomères et les dendrimères.

Les briques moléculaires pourront être, par exemple, organométalliques telles que les complexes du type  $[L_2M_2(\mu_2-p-S-Ar)_3]^+$  où M est un métal, L, un ligand possédant un axe de symétrie  $C_3$  et Ar désigne un oligomère organique  $\pi$ -conjugué. Les propriétés physiques de ces complexes pourront être comparées avec les précurseurs aromatiques HS-Ar.

### 5.2.2 Assemblage supramoléculaire sur des surfaces

Je souhaite développer un nouvel axe de recherche dont l'objectif sera de déposer ou de greffer des molécules  $\pi$ -conjuguées sur des surfaces et ensuite de faire croître des édifices par assemblages supramoléculaires. Du point de vue chimique, l'essentiel du travail consistera à mettre au point des molécules « Janus » dont l'une des faces pourra être compatible avec les substrats choisis (silicium, niobate de lithium) et l'autre face pourra être mise à profit pour des développer les édifices supramoléculaires.



Le principal challenge de ce type de dispositif serait de pouvoir intégrer une seule molécule possédant les propriétés électroniques ou optiques sur un support. Cela permettrait de tester les propriétés de molécule sinon unique au moins en nombre limité et de mieux comprendre leurs propriétés afin de les optimiser. Du point de vue applicatif, cette approche devrait conduire à la réalisation de fils moléculaires ou d'objets confinés qui pourraient par exemple être mis à profit en électronique moléculaire ou pour les mémoires de très haute capacité. Ces travaux sont par essence pluridisciplinaires. Le rôle du chimiste est de concevoir puis de synthétiser les molécules qui sont le cœur du projet puis de les greffer ou de les déposer sur les substrats.

## 6 Autres activités liées au métier de chercheur

### 6.1 Encadrements

#### 6.1.1 Thèses

##### 6.1.1.1 Sylvain Burger, Octobre 1998-2001

Co-encadrement du Doctorat effectué au Laboratoire de Chimie et Electrochimie Moléculaire, Université de Franche-Comté. Titre : *Synthèse et étude des propriétés optiques non-linéaires d'ordre trois de nouvelles molécules push-pull à transmetteur hétérocyclique hexagonal ou pentagonal*. **Membre du jury de Thèse, Soutenance 14 décembre 2001.**

*Publication associée :*

2-Pyridone as a new photochemically stable structural design for the off-resonant optical Kerr effect, S. Burger, F. Chérioux, K. Jobe, B. Laude, H. Maillotte\*, *Advanced Functional Materials*, **2002**, 12, 339-346.

##### 6.1.1.2 Mathieu Tschan, depuis Octobre 2002

Co-encadrement du Doctorat effectué au Laboratoire de Chimie Organométallique et Catalyse Moléculaire. Institut de Chimie Neuchâtel, Suisse. Titre : *Ingénierie moléculaire organométallique fondée sur des complexes dinucléaires (arène)ruthénium*.

*Publications associées :*

3. Sulfur-containing trinuclear arene ruthenium clusters, M. J.-L. Tschan, B. Therrien, F. Chérioux, G. Süss-Fink\*, *Journal of Molecular Structure*, **2005**, 743, 177-181.

2. Reactivity of the unsaturated complex  $[(C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$  towards phosphines: Synthesis and molecular structure of the dinuclear cations  $[(C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-PR_2)(\mu_2-H)_2]^+$  and characterization of a P-C bond activation intermediate  $[(C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-PPh_2)(\mu_2-H)(\mu_2-Ph)]^+$ , M. J.-L. Tschan, F. Chérioux, L. Karmazin-Brelot, G. Süss-Fink\*, *Organometallics*, **2005**, 24, 1974-1981.

1. Subsequent hydride substitution in dinuclear arene ruthenium trihydrido complexes: Synthesis and structure of thiolato-bridged diruthenium cations of the type  $[H_2(arene)_2Ru_2(p-X-C_6H_4-S)]^+$  and  $[H(arene)_2Ru_2(p-X-C_6H_4-S)_2]^+$ , M. J.-L. Tschan, F. Chérioux\*, B. Therrien, G. Süss-Fink, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2004**, 2405-2411.

## 6.1.2 Autres stagiaires

### 6.1.2.1 Vincent PREMEL, Juin - Juillet 1997

Stage de BTS Photonique effectué au Laboratoire d'Optique P.-M. Duffieux, Université de Franche-Comté. Titre : *Mise en évidence de non-linéarités optiques du troisième ordre de nouveaux chromophores par méthode Z-scan numérique.*

### 6.1.2.2 Yves PAGANI et Nicolas VERNAY, Avril - mai 1998

Stage de Maîtrise ès Sciences Physique effectué au Laboratoire de Chimie et Electrochimie Moléculaire, Université de Franche-Comté. Titre : *Comparaison entre les propriétés ONL<3> théoriques et expérimentales de certains polyènes.*

**6.1.2.3 Rosa ERCE MONTILLA, Septembre-Octobre 1999 :** Stage dans le cadre de sa thèse de doctorat espagnol effectué par au Laboratoire d'Optique P.M. Duffieux, Université de Franche-Comté. Titre : *Mesures Z-scan de matrices hybrides sol-gel dopées par des nanocristaux de PbS.*

### 6.1.2.4 Aurora CRUZ, Mars - Avril 2001

Stage de Licence ès Chimie effectué au Laboratoire de Chimie Organométallique et Catalyse Moléculaire, Institut de Chimie Neuchâtel, Suisse. Titre : *Synthèses et études des propriétés catalytiques de clusters de ruthénium fonctionnalisés par des groupements alkoxy.*

### 6.1.2.5 Thierry CALESTANI, Novembre - Décembre 2001

Stage de Licence ès Chimie effectué au Laboratoire de Chimie Organométallique et Catalyse Moléculaire, Institut de Chimie Neuchâtel, Suisse. Titre : *Synthèses de clusters de ruthénium fonctionnalisés par des acides aminés.*

### 6.1.2.6 Tiffany Monnier, Juillet 2001 - Juin 2002

Stage de technicienne (3<sup>ème</sup> année) effectué au Laboratoire de Chimie Organométallique et Catalyse Moléculaire, Institut de Chimie Neuchâtel, Suisse. Titre : *Synthèses et études des propriétés catalytiques de clusters de ruthénium fonctionnalisés.*

*Publication associée :*

Specific reactivity of SH versus OH functions towards dinuclear arene ruthenium units: Synthesis of cationic complexes of the type  $[(\text{arene})_2\text{Ru}_2(\text{SR})_3]^+$ , F. Chérioux\*, C. M. Thomas, T. Monnier, G. Süss-Fink, *Polyhedron*, **2003**, 22, 543-548.

### 6.1.2.7 Yves Casta, Avril - Juin 2002

Stage de Licence *ès* Chimie effectué au Laboratoire de Chimie Organométallique et Catalyse Moléculaire, Institut de Chimie Neuchâtel, Suisse. Titre : *Synthèse de nouveaux catalyseurs pour la carbonylation du méthanol.*

### 6.1.2.8 Thomas Pinault, Avril - Juin 2003

Stage de Maîtrise *ès* Chimie effectué au Laboratoire de Chimie Organométallique et Catalyse Moléculaire, Institut de Chimie Neuchâtel, Suisse. Titre : *Synthèse de nouveaux oligothiophènes.*

*Publication associée :*

An Iterative Strategy for the Synthesis of Oligothiophenes by Catalytic Cross-Coupling Reactions, T. Pinault, F. Chérioux\*, B. Therrien, G. Süss-Fink, *Heteratom Chemistry*, **2004**, *15*, 121-126.

### 6.1.2.9 Benoit Izing, Avril - Juin 2004

Stage de Maîtrise *ès* Chimie effectué au Département LPMO, Laboratoire FEMTO-ST, Besançon. Titre : *Méthodes de détection du 2,4,6-trichloroanisole.*

### 6.1.2.10 Romain Bedel, Juin - Septembre 2004

Stage de Maîtrise *ès* Biochimie effectué au Département LPMO, Laboratoire FEMTO-ST, Besançon. Titre : *Synthèse de nouveaux silanes pour la micro-chromatographie des protéines.*

## 6.2 Enseignements et diffusion de l'information scientifique

### 6.2.1 Généralités

J'ai débuté mon expérience d'enseignant en tant que moniteur à l'UFR Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté en octobre 1996, et j'ai assuré un service d'enseignement de 64 heures annuelles durant les trois années de mon doctorat. J'ai essentiellement effectué des travaux pratiques et des travaux dirigés de chimie générale en seconde année de premier cycle. L'objectif pédagogique de ces enseignements portait sur l'initiation à la chimie organique tant du point de vue mécanistique qu'expérimentale à des étudiants de premier cycle universitaire. Les méthodes spectroscopiques classiques (RMN, IR) ont été abordées et mises en pratique. J'ai participé aux rédactions des sujets d'examen.

Puis, j'ai obtenu un poste d'attaché temporaire d'enseignement et de recherche (mi-temps) à l'UFR Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté. J'ai alors pu enseigner la chimie organique en maîtrise (*ès chimie* et *ès chimie-physique*).

Ensuite, j'ai réalisé un cours « en ligne » complet (magistral, exercices et auto-évaluation) de chimie générale pour les étudiants de premier cycle universitaire en Suisse durant les trois années de mon stage post-doctoral et j'ai aussi dispensé un cours magistral de chimie générale en remplacement du professeur Süss-Fink durant un semestre.

Depuis que j'ai été recruté en tant que chargé de recherche au CNRS, j'enseigne en troisième année d'école d'ingénieur (ISIFC) la chimie organique appliquée au développement de capteurs biomédicaux. Ces matières s'intègrent directement dans mes champs de recherche et l'enseignement me permet de constater combien le fossé entre l'étudiant et le chercheur peut se creuser facilement si l'on n'y prête pas attention.

## **6.2.2 Années 1996-1999 : Moniteur, Université de Franche-Comté, 64h équivalent travaux dirigés (ETD)**

### **6.2.2.1 Année 1996-1997**

- DEUG SM (option SP) 2<sup>ème</sup> année :

44 heures ETD de travaux pratiques de chimie organique (approche des manipulations courantes en synthèse organique : recristallisation, distillation).

- DEUG SV (option COB) 1<sup>ère</sup> année

21,5 heures ETD de travaux dirigés de chimie organique (introduction aux mécanismes réactionnels de la Chimie Organique).

### **6.2.2.2 Année 1997-1998**

-DEUG SM (option SP) 2<sup>ème</sup> année

16 heures ETD de travaux dirigés de chimie organique (spectroscopie IR et RMN <sup>1</sup>H, étude des différentes fonctions de la chimie organique) et 24 heures ETD de travaux pratiques de chimie organique (approche des manipulations courantes en synthèse organique : recristallisation, distillation).

- DEUG SV (option COB) 1<sup>ère</sup> année :

21,5 heures ETD de travaux dirigés de chimie organique (introduction aux mécanismes réactionnels de la chimie organique).

### 6.2.2.3 Année 1998-1999

- DEUG SV (option BC) 2<sup>ème</sup> année :

17 heures ETD de travaux dirigés de chimie organique (spectroscopie IR et RMN <sup>1</sup>H, étude des différentes fonctions de la chimie organique) et 32 heures ETD de travaux pratiques de chimie organique (approche des manipulations courantes en synthèse organique : recristallisation, distillation).

- DEUG SV (option BG) 2<sup>ème</sup> année :

17 heures ETD de travaux dirigés de chimie organique (étude des différentes fonctions de la chimie organique).

## 6.2.3 Années 1999-2000 : Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche, Université de Franche-Comté, 96h équivalent travaux dirigés

### 6.2.3.1 Maîtrise ès Chimie-Physique et Maîtrise ès Chimie

19 heures ETD de travaux dirigés de chimie organique (chimie hétérocyclique, oses et osides, fonctions tri- et tétravalentes). Ces travaux dirigés avaient pour vocation d'approfondir les connaissances des groupements fonctionnels organiques tri- et tétravalents et d'aborder la résolution de synthèses totales et l'utilisation des méthodes spectroscopiques (IR, RMN multi-dimensionnelle, Masse) pour l'élucidation de structures complexes. J'ai participé aux rédactions des sujets d'examen.

### 6.2.3.2 DEUG SM (option SP) 2<sup>ème</sup> année :

48 heures ETD de travaux dirigés de chimie organique (spectroscopie IR et RMN <sup>1</sup>H, étude des différentes fonctions de la chimie organique) et 31 heures ETD de travaux pratiques de chimie organique (approche des manipulations courantes en synthèse organique : recristallisation, distillation).

## 6.2.4 Années 2000-2003 : Webmestre, Conférence Universitaire Suisse, Neuchâtel.

J'ai participé à la conception et à la mise en place d'un système de cours, travaux dirigés et d'auto évaluation électronique. Ce projet avait pour objectif d'apporter un nouveau support pour l'enseignement de la chimie générale aux étudiants de première année de premier cycle universitaire en sciences de la vie.

Ce cours complète l'enseignement *ex cathedra* en apportant une dimension pédagogique supplémentaire par l'utilisation des (nouvelles) technologies de communication pour montrer les points fondamentaux sous un angle différent. Ce travail constituait la source de financement de mes trois années de stage post-doctoral et il occupait environ vingt pour cent de mon temps de travail. Ce module a fait l'objet d'une publication dans *Chimia* (2003). Il est accessible à l'adresse : <http://chimge.unil.ch/Fr/pagesprincipales/modules/modules.html>

### **6.2.5 Années 2002-2003 : Chargé de Cours, Institut de Chimie, Neuchâtel (Suisse)**

Cours magistral et travaux dirigés de Chimie Générale 1<sup>ère</sup> Année, Remplacement du Professeur G. Süss-Fink pour un semestre. Ce cours magistral de 24h avait pour objectif pédagogique l'enseignement des concepts fondamentaux de la chimie générale aux étudiants de premier cycle universitaire (commun à tous les étudiants scientifiques de l'Université de Neuchâtel). J'ai été nommé examinateur fédéral afin de pouvoir rédiger et corriger les examens finaux des étudiants en pharmacie et médecine.

### **6.2.6 Années 2004-2005 : Chargé de recherche, FEMTO-ST.**

Cours magistral de chimie organique en troisième année d'école d'ingénieur (ISISFC) à l'Université de Franche-Comté (4h). J'enseigne les applications de la chimie organique pour le développement de capteurs biomédicaux et environnementaux. L'objectif de ce cours est de sensibiliser les futurs ingénieurs aux problèmes et aux avantages de l'utilisation de mono-couches organiques auto-assemblées pour fabriquer les couches sensibles des capteurs.

## **6.3 Administration de la recherche**

### **6.3.1 Responsable informatique (1996-2003)**

Ma tâche consistait en la gestion du parc informatique des laboratoires où j'ai travaillé ainsi que dans la maintenance des sites internet.

### **6.3.2 Responsable de la commission « périodiques pour la recherche » du laboratoire FEMTO-ST (depuis janvier 2004)**

J'ai mis en place cette commission afin d'optimiser les ressources bibliographiques de FEMTO-ST en fonction des besoins de l'ensemble des personnels travaillant au laboratoire. Ceci se fait en interaction avec le service commun de documentation de l'Université de Franche-Comté. Nous avons réussi à trouver un financement pour accéder à l'intégralité des publications de l'American Chemical Society et de l'Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc.

### **6.3.3 Responsable de la salle de chimie du département LPMO de FEMTO-ST (depuis janvier 2004)**

J'assure la gestion des consommables et du matériel mis en libre service dans la salle de chimie du département LPMO. Je participe à la formation du personnel aux techniques classiques de synthèse, de traitement de surface, de purification et aux risques liés aux manipulations de produits chimiques.

### **6.3.4 Expert pour l'Observatoire des Micro et NanoTechnologies – thématique nanoconstruction (depuis juin 2005)**

Les micro- et nanotechnologies seront au coeur de la plupart des produits de demain. En raison du fort contenu technologique de ce secteur et des énormes investissements qu'il peut occasionner, il est vital pour les acteurs de la recherche et du monde économique de décrypter et de mesurer, au plus tôt, ses évolutions pour faire les bons choix. C'est pour détecter précocement les signaux faibles annonciateurs de rupture dans les domaines des nanotechnologies que **l'Observatoire des Micro et Nano Technologies (OMNT)** a été créé par le CEA et le CNRS. Il a pour mission d'assurer une **veille stratégique continue** sur des thèmes clés des micro et nanotechnologies pour l'ensemble des acteurs en présence. L'Observatoire est sans équivalent en Europe : les synthèses sont réalisées par un réseau de plus de 200 experts. L'Observatoire édite ses travaux sous forme de synthèses bimestrielles et annuelles. Il organise régulièrement des séminaires thématiques ainsi qu'un séminaire annuel.



L'activité de l'OMNT est soutenue en partie par le Ministère délégué à la Recherche *via* le programme de Recherche Technologique de Base (Mesure d'accompagnement). Le CEA et le CNRS ont officialisé en mai 2005 la création de l'Observatoire des Micro et Nano Technologies en Unité Mixte de Service (UMS) dédiée à la veille stratégique dans ces domaines. La création de l'UMS fait suite à une collaboration de plusieurs années entre le CEA et le CNRS pour cette activité de veille stratégique. La constitution d'une UMS marque l'implication complète des deux organismes dans le pilotage et le fonctionnement opérationnel du nouvel Observatoire, qui dispose ainsi d'une couverture nationale.

Mon rôle dans la thématique nanoconstruction est d'apporter la vision du chimiste de synthèse sur les projets novateurs dans ce domaine des nanotechnologies qui est par définition pluridisciplinaire.

## 7 Liste des publications

### 7.1 Publications internationales avec comité de lecture

28. Sulfur-containing trinuclear arene ruthenium clusters,  
M. J.-L. Tschan, B. Therrien, **F. Chérioux**, G. Süß-Fink\*, *Journal of Molecular Structure*, **2005**, 743, 177-181.
27. Synthesis, molecular structure and electrochemical properties of the star-shaped dinuclear complexes  $[\text{Ru}_2(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}^i\text{Pr})_2(\mu_2\text{-S-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})_3]^+$  and  $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\mu_2\text{-S-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})_3]^+$ ,  
**F. Chérioux\***, B. Therrien, C. Comminges, S. Sadki, G. Süß-Fink, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2005**, 690, 2365-2371.
26. Reactivity of the unsaturated complex  $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  towards phosphines: Synthesis and molecular structure of the dinuclear cations  $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PR}_2)(\mu_2\text{-H})_2]^+$  and characterization of a P–C bond activation intermediate  $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-Ph})]^+$ ,  
M. J.-L. Tschan, **F. Chérioux**, L. Karmazin-Brelot, G. Süß-Fink\*, *Organometallics*, **2005**, 24, 1974-1981.
25. Subsequent hydride substitution in (arene)trihydridoruthenium complexes: Synthesis and structure of thiolato-bridged diruthenium cations of the type  $[\text{H}_2(\text{arene})_2\text{Ru}_2(p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-S})]^+$  and  $[\text{H}(\text{arene})_2\text{Ru}_2(p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-S})_2]^+$ ,  
M. Tschan, **F. Chérioux\***, B. Therrien, G. Süß-Fink, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2004**, 2405-2411.
24. An iterative strategy for the synthesis of oligothiophenes by catalytic cross-coupling reactions,  
T. Pinault, **F. Chérioux\***, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Heteratom Chemistry*, **2004**, 15, 121-126.
23. Synthesis and structural characterisation of new cationic dinuclear ruthenium(II) thiolato complexes of the type  $[\text{Ru}_2(\eta^6\text{-arene})_2(\mu\text{-}p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_3]^+$ ,  
**F. Chérioux**, B. Therrien\*, G. Süß-Fink, *Inorganica Chimica Acta*, **2004**, 357, 834-838.

- 22.** Elimination of sulfur from aromatic heterocycles by a water-soluble arene ruthenium cluster: Synthesis and molecular structure of  $[\text{H}_2\text{S}_2\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]\text{Cl}_2$ ,  
**F. Chérioux\***, B. Therrien, G. Süss-Fink, *Chemical Communications*, **2004**, 204-206.
- 21.** General chemistry for students enrolled in a life sciences curriculum,  
J.C. Bunzli, E. Fernandez, D. Imbert, A.S. Chauvin, F. Emmenegger, C. Rauzy, C. Piguet, N. Ouali, S. Koller, G. Süss-Fink, **F. Chérioux**, *Chimia*, **2003**, 57, 99.
- 20.** Electron deficiency in tetrahedral transition-metal clusters: electronic structure and magnetic properties of  $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$ ,  
R. Gauthier, J.-Y. Saillard, **F. Chérioux**, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Inorganic Chemistry*, **2003**, 42, 8278-8282.
- 19.** First star-like oligophenylene molecules containing a dinuclear organometallic core,  
**F. Chérioux\***, B. Therrien, G. Süss-Fink, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2003**, 1043-1047.
- 18.** Specific reactivity of SH versus OH functions towards dinuclear arene ruthenium units: Synthesis of cationic complexes of the type  $[(\text{arene})_2\text{Ru}_2(\text{SR})_3]^+$ ,  
**F. Chérioux\***, C. M. Thomas, T. Monnier, G. Süss-Fink, *Polyhedron*, **2003**, 22, 543-548.
- 17.** 6,6'-distyryl-3,3'-bipyridine derivatives: a novel class of tunable chromophores for second- and third-order nonlinear optical applications,  
A.J. Attias\*, C. Cavalli, N. Lemaître, **F. Chérioux**, H. Maillotte, I. Ledoux, J. Zyss, *Journal of Optical Society, Pure and Applied Optics*, **2002**, 4, S212-S220.
- 16.** A surprising double carbon-nitrogen coupling reaction catalyzed by  $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4(\text{OH})]^{2+}$ : Synthesis of unusual barbiturate analogues,  
**F. Chérioux\***, G. Süss-Fink, *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, 6653-6655.
- 15.** Dendritic systems based on dinuclear ruthenium or rhodium units generating peripheral catalytic sites,  
**F. Chérioux\***, C. M. Thomas, B. Therrien, G. Süss-Fink, *Chemistry a European Journal*, **2002**, 8, 4377-4382.

- 14.** Synthesis and molecular structure of N,N'-dicyclohexyl-N-(2-pyrazinoyl)urea,  
**F. Chérioux\***, B. Therrien, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Acta Crystallography E58*, **2002**, o27-o29.
- 13.** Symmetric and asymmetric conjugated 3,3'-bipyridine derivatives as a new class of third-order NLO chromophores with an enhanced non-resonant, nonlinear refractive index in the picosecond range,  
**F. Chérioux**, A.J. Attias\*, H. Maillotte, *Advanced Functional Materials*, **2002**, *12*, 203-208;  
*Erratum: 2002*, *12*, 734.
- 12.** 2-Pyridone as a new photochemically stable structural design for the off-resonant optical Kerr effect,  
S. Burger, **F. Chérioux**, K. Jobe, B. Laude, H. Maillotte\*, *Advanced Functional Materials*, **2002**, *12*, 339-346.
- 11.** Nucleophilic addition reactions on the electron-deficient cluster dication  $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ : synthesis and structural characterisation of the water-soluble cluster cations  $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4(\text{CO})]^+$  and  $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4(\text{OH})]^{2+}$ ,  
**F. Chérioux**, A. Maise-François, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink\*, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, **2001**, *14*, 2184-2187.
- 10.** Synthesis, molecular computations and electrochemical properties of original 1,3,5-tris(oligothienyl)benzenes derivatives : A new generation of 2D or 3D reticulating agent,  
**F. Chérioux\***, L. Guyard, *Advanced Functional Materials*, **2001**, *11*, 305-309.
- 9.** New octupolar star-shaped molecules with non-resonant quadratic optical nonlinearities,  
**F. Chérioux\***, S. Brasselet, P. Audebert, J. Zyss, *Nonlinear Optics*, **2000**, *25*, 419-423.
- 8.** Picosecond optical limiting action through a thin MMA-octupole copolymer layer near the total reflection state,  
R. Mountasser\*, H. Maillotte, **F. Chérioux**, M. Ayadi, *Nonlinear Optics*, **2000**, *25*, 373-378.

7. Enhancement of non-resonant nonlinear refractive index with reduction of absorption in push-pull molecules by reduction of their donor group strength,  
**F. Chérioux**, H. Maillotte\*, J.M. Dudley, P. Audebert, *Chemical Physics Letters*, **2000**, 319, 669-673.
6. Synthesis and characterization of an octupolar polymer and new molecular octupoles with off-resonant third order optical nonlinearities,  
**F. Chérioux\***, P. Audebert, H. M Maillotte, J. Zyss, *Chemical Communications*, **1999**, 2083-2084.
5. New octupolar star-shaped structures for quadratic nonlinear optics,  
S. Brasselet, **F. Chérioux**, P. Audebert, J. Zyss\*, *Chemistry of Materials*, **1999**, 11, 1915-1920.
4. Synthesis and electrochemical properties of new star-shaped thiophene oligomers and their polymers,  
**F. Chérioux\***, L. Guyard, P. Audebert, *Chemical Communications*, **1998**, 2225-2226.
3. Synthesis, electrochemical properties and molecular computations of new tris(thienyl)methylcations,  
**F. Chérioux**, L. Guyard, P. Audebert\*, *Advanced Materials*, **1998**, 10, 1013-1018.
2. New star-shaped molecules with extended electronic delocalization,  
**F. Chérioux**, P. Audebert\*, P. Hapiot, *Chemistry of Materials*, **1998**, 10, 1984-1989.
1. New third-order nonlinear polymers functionalized with disperse red and disperse orange chromophores with increased stability,  
**F. Chérioux**, P. Audebert\*, H. Maillotte\*, L. Grossard, F. E. Hernandez, A. Lacourt, *Chemistry of Materials*, **1997**, 9, 2921-2927.

## 7.2 Conférences internationales avec actes à comité de lecture

5. Picosecond optical limiting action through a MMA-octupole copolymer layer near the total reflexion state,  
R. Mountasser, H. Maillotte, M. Ayadi, **F. Chérioux**, *5<sup>th</sup> International Conference on Organic Nonlinear Optics*, 12-16 Mars **2000**, Davos, Suisse. *ICONO'5 Technical Digest*, **2000**, F6-1,2.
4. New disubstituted organic compounds with enhanced non-resonant nonlinear refraction in the picosecond range,  
A.J. Attias, **F. Chérioux**, H. Maillotte, *5<sup>th</sup> International Conference on Organic Nonlinear Optics*, 12-16 Mars **2000**, Davos, Suisse. *ICONO'5 Technical Digest*, **2000**, H1-1,2.
3. New octupolar star-shaped molecules with non-resonant quadratic optical nonlinearities,  
**F. Chérioux**, S. Brasselet, P. Audebert, J. Zyss, *5<sup>th</sup> International Conference on Organic Nonlinear Optics*, 12-16 Mars **2000**, Davos, Suisse. *ICONO'5 Technical Digest*, **2000**, H9-1,2.
2. Synthesis and characterization of an octupolar polymer and new molecular octupoles with off-resonant refractive index,  
**F. Chérioux**, H. Maillotte, J. Zyss, P. Audebert, *5<sup>th</sup> International Conference on Organic Nonlinear Optics*, 12-16 Mars **2000**, Davos, Suisse. *ICONO'5 Technical Digest*, **2000**, H8-1,2.
1. Modification of push-pull molecules and polymers for higher nonlinear refraction and lower linear and nonlinear absorptions,  
**F. Chérioux**, P. Audebert, H. Maillotte, *SPIE's 43<sup>rd</sup> Annual meeting, Optical Sciences, Engineering and Instrumentation*, 19-24 Juillet **1998**, San Diego, USA. Organic-Inorganic hybrid materials for photonic, *Proceedings SPIE Eds. L. G. Hubert-Pfalzgraf and S. Najafi*, **1998**, 3469, 182-190.

### 7.3 Communications avec sélection des résumés avec ou sans acte

17. Carbon-Phosphorus Bond Cleavage Reactions in Dinuclear Arene Ruthenium Complexes, M. J.-L. Tschan, **F. Chérioux**, L. Karmazin, G. Süss-Fink, *IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis*, July 17-21<sup>st</sup>, **2005**, Geneva, Switzerland.
16. Optical fiber sensor for allergen detection, R. Bendoula, B. Wacogne, R. Giust, **F. Chérioux**, P. Sandoz, T. Gharbi, *European Conferences on Biomedicine European Conferences on Biomedical*, June 12-16<sup>th</sup> **2005**, Munich, Germany.
15. Sondes optiques pour la détection des allergènes, R. Bendoula, B. Wacogne, R. Giust, **F. Chérioux**, T. Gharbi, *Journées Sciences, Technologies, Imagerie pour la Médecine*, 21-23 Mars **2005**, Nancy, France.
14. Picosecond time response measurements of an octupolar polymer, A. Bouchalka, H. Maillotte, **F. Chérioux**, R. Mountasser, *The First Morocco-Korea Bilateral Symposium on Polymers, Materials and Nano-technology*, November 22-26 **2004**, Ifrane, Morocco.
13. Sondes optiques pour la détection de substances chimiques, R. Bendoula, B. Wacogne, R. Giust, **F. Chérioux**, T. Gharbi, *Contrôle et Mesures Optiques pour l'Industrie*, 15-19 Novembre **2004**, Saint-Etienne, France.
12. Subsequent hydride substitution in dinuclear arene ruthenium trihydrido complexes: Synthesis and structure of thiolato-bridged diruthenium cations of the type  $[\text{H}_2(\text{arene})_2\text{Ru}_2(p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-S})]^+$  and  $[\text{H}(\text{arene})_2\text{Ru}_2(p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-S})_2]^+$ , M. J.-L. Tschan, **F. Chérioux**, B. Therrien, G. Süss-Fink, *Fall Meeting, Swiss Society of Chemistry*, October 6-8, **2004**, Zurich, Switzerland.
11. Dendritic Systems Based on Dinuclear Ruthenium Units Generating Peripheral Catalytic Sites, **F. Chérioux**, C. M. Thomas, B. Therrien, G. Süss-Fink, *Fall Meeting, Swiss Society of Chemistry*, October 15-18, **2002**, Basel, Switzerland.

10. Transmission non linéaire à travers une couche mince au voisinage de l'angle limite. Cas d'un nouveau polymère octupolaire à fort effet Kerr non résonnant  
R. Mountasser, H. Maillotte, **F. Chérioux**, 5<sup>ème</sup> *Rencontre du non-linéaire 2002*, 14 - 15 mars **2002**, Paris, France. *Comptes-rendus des rencontres du non linéaire*, **2002**, 171-176.
9. Effet Kerr optique dans des octupoles organiques : de la synthèse du monomère à la réalisation d'une commutation,  
**F. Chérioux**, H. Maillotte, R. Montasser, P. Audebert, J. Zyss, *Lumières sur les systèmes moléculaires organisés*, 20-22 Juin **2000**, Marly-le-Roy, France.
8. Mesure de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois d'une couche mince par réfraction non linéaire,  
R. Mountasser, H. Maillotte, **F. Chérioux**, A. Bouchalka, A. Elazark, M. Ayadi, 2<sup>èmes</sup> *Journées Nationales d'Optique*, 27-28 Avril **2000**, Meknes, MAROC. *Proceedings*, **2000**, 155-158.
7. Synthèses et propriétés électrochimiques de nouveaux oligomères thiophéniques en étoiles et leurs polymères,  
L. Guyard, **F. Chérioux**, P. Audebert, *Journées des Polymères Conducteurs 1999*, 20-24 Septembre **1999**, Aussois, France.
6. Synthèses et propriétés de nouveaux octupoles possédant une grande délocalisation électronique,  
**F. Chérioux**, L. Guyard, P. Audebert, *Journées des Polymères Conducteurs 1999*, 20-24 Septembre **1999**, Aussois, France.
5. Application en ONL du troisième ordre de nouvelles structures conjuguées à base de 3,3'-bipyridine,  
**F. Chérioux**, A.-J. Attias, *Journées des Polymères Conducteurs 1999*, 20-24 Septembre **1999**, Aussois, France.
4. Commutation tout optique dans une couche mince polymérique,  
R. Mountasser, H. Maillotte, **F. Chérioux**, 1<sup>ères</sup> *Journées Nationales d'Optique*, **1998**, Tetouan, MAROC. *Proceedings*, **1998**, 197-200.



3. Synthesis, electrochemical properties and molecular computations of new tris(thienyl) methylations,  
L. Guyard, **F. Chérioux**, P. Audebert, *Molecular Electrochemistry '98*, 14-17 Octobre **1998**, Le Tronchet, France.
2. Multichannel TPD Z-scan method for n<sub>2</sub> measurement of new polymers,  
H. Maillotte, A. O. Marcano, F. E. Hernandez, **F. Chérioux**, P. Audebert, L. Grossard, *Summer school NATO-ASI Advanced Sciences Institute « Beam Shaping and Control with Nonlinear Optics »*, 4-16 Août **1997**, Cargèse, France.
1. Synthèse de nouveaux polymères push-pull et étude de leurs propriétés optiques non-linéaires d'ordre trois par la méthode Z-scan numérique,  
**F. Chérioux**, P. Audebert, L. Grossard, H. Maillotte, *GDR matériaux pour l'optique non-linéaire*, 14-16 Octobre **1996**, Autrans, France.

## 7.4 Manuscripts

2. Synthèses, caractérisations et études des propriétés optiques non-linéaires non-résonantes de nouveaux matériaux moléculaires organiques,  
**F. Chérioux**, Doctorat ès Chimie-Physique, Université de Franche-Comté, Besançon, France, **1999**.
1. Synthèse et études de nouveaux matériaux possédant des propriétés optiques non-linéaires d'ordre 3,  
**F. Chérioux**, DEA ès Chimie-Physique, Université de Franche-Comté, Besançon, France, **1996**.

## 7.5 Autres publications

2. Molécules symétriques et asymétriques à coeur 3,3' bipyridine : nouvelle classe de chromophores non résonnants pour l'ONL du 3<sup>ème</sup> ordre en régime picoseconde,  
A.J. Attias\*, F. Chérioux, H. Maillotte, *ONERA TP*, **2002**, 60, S2-T16854.
1. Cours de Chimie Générale, <http://chimge.unil.ch/Fr/pagesprincipales/modules/modules.html> ,  
G. Süss-Fink, **F. Chérioux**, Campus Virtuel Suisse, **2002**.