



HAL
open science

Synthèse de complexes organométalliques de type Push-Pull et étude de leurs propriétés optiques et électroniques

Raphaël Durand

► **To cite this version:**

Raphaël Durand. Synthèse de complexes organométalliques de type Push-Pull et étude de leurs propriétés optiques et électroniques. Chimie organique. Université de Rennes, 2018. Français. NNT : 2018REN1S065 . tel-02073181

HAL Id: tel-02073181

<https://theses.hal.science/tel-02073181>

Submitted on 19 Mar 2019

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

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

THÈSE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1
COMUE UNIVERSITÉ BRETAGNE LOIRE

ÉCOLE DOCTORALE N° 595
Matière, Molécules et Matériaux
Spécialité : « *Chimie Moléculaire et Macromoléculaire* »

Par

Raphaël DURAND

**« Synthèse de complexes organométalliques de type Push-Pull
et étude de leurs propriétés optiques et électroniques »**

Thèse présentée et soutenue à Lannion, le vendredi 23 novembre 2018
Unité de recherche : Institut des Sciences Chimiques de Rennes – UMR CNRS 6226 – ISCR
Équipe : Organométalliques : Matériaux et Catalyse (OMC)
UFR Sciences et Propriétés de la Matière – Université de Rennes 1

Rapporteurs avant soutenance :

Pr Raquel ANDREU SOLANO – Profesor Titular
de Universidad
Universidad de Zaragoza – Espagne

Pr Rinaldo POLI – Professeur des Universités
Institut National Polytechnique de Toulouse

Composition du Jury :

Pr Gilles LEMERCIER – Professeur des Universités
Université de Reims Champagne-Ardenne
Président du jury

Pr Raquel ANDREU SOLANO – Profesor Titular de Universidad
Universidad de Zaragoza – Espagne

Pr Rinaldo POLI – Professeur des Universités
Institut National Polytechnique de Toulouse

Pr Françoise ROBIN-LE GUEN – Professeure des Universités
Université de Rennes 1 – IUT de Lannion
Directrice de thèse

Dr Sylvain ACHELLE – Maître de Conférences HDR
Université de Rennes 1 – IUT de Lannion
Codirecteur de thèse

Dr Sébastien GAUTHIER – Maître de Conférences
Université de Rennes 1 – IUT de Lannion
Coencadrant de thèse

À tous ceux que j'aime

Theory is when you know everything but nothing works.

Practice is when everything works but no one knows why.

In our lab theory and practice are combined: nothing works and no one knows why.

Albert Einstein

REMERCIEMENTS

L'ensemble de mes travaux de thèse, du premier jour jusqu'à la soutenance, a été un succès grâce au soutien et à la collaboration d'un grand nombre de personnes. C'est donc tout naturellement que je tiens à les remercier.

Tout d'abord, il convient de commencer avec mes directeurs et encadrants de thèse. Merci à Françoise Le Guen, Sylvain Achelle et Sébastien Gauthier pour leur patience, leurs conseils, leur disponibilité pendant ces 3 années et les discussions fructueuses que nous avons eues à intervalles réguliers.

Les autres membres du laboratoire, passés et présents, m'ont permis de passer de bons moments et parfois d'avoir un point de vue extérieur tout à fait intéressant sur ma chimie. Merci à Pascal, Nolwenn, Bertrand et Émilie.

Le venue des doctorants tchèques a été une bonne période pour parler de tout et de rien avec Milan et Michaela. Qu'ils en soient remerciés.

Les différents stagiaires ont donné un certain dynamisme et une présence humaine au labo. Sans eux, je me serais senti bien seul. Merci à Massi, Julien, Jonathan, Kellyn, Allison et Ariel.

Les différentes molécules que j'ai obtenues ont été caractérisées par spectrométrie de masse par Philippe Jehan et Fabian Lambert du Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest. Leurs propriétés physico-chimiques ont été analysées par mes différents collaborateurs : Nicolas Le Poul et Laurianne Wojcik de Brest, Jean-Yves Saillard et Samia Kahlal de Brest et Alberto Barsella de Strasbourg. Je les remercie tous pour tout le travail qu'ils ont chacun et chacune accompli.

Mon travail de thèse a été évalué par Raquel Andreu (rapporteuse), Rinaldo Poli (rapporteur) et Gilles Lemercier (examinateur), ce dernier m'ayant fait l'honneur de présider mon jury. Ce fut un plaisir de les rencontrer lors de ma soutenance et j'espère les revoir à l'avenir dans un autre contexte. Merci à eux.

La vie à l'IUT de Lannion a été riche en enseignements, dans tous les sens du terme. Notamment grâce aux deux missions d'enseignement que j'ai effectuées en encadrant les étudiants de première année du DUT Mesures Physiques lors des TP de thermodynamique et de chimie générale. Un merci tout particulièrement à Loïc et à mon directeur de thèse Sylvain qui m'ont permis de faire ces deux séries de TP, deux années de suite. Des TP qui tournent autant que possible grâce au travail efficace des trois techniciens du département de Mesures Physique. Merci à Estelle, heRVé et Yvan. Je pense aussi à tous les enseignants et enseignants-chercheurs de MP avec qui j'ai pu échanger au gré de mes rencontres dans les couloirs ou à la cafétéria. Je ne prends pas le risque de tous vous nommer pour ne pas commettre d'impair en cas d'oubli, mais sachez que le cœur y est.

Que serait la vie à l'IUT sans tout le personnel qui se consacre à faire tourner cette grosse machine et à faire réussir ses étudiants ? Probablement pas grand-chose. Voyons donc ces personnes qui soutiennent cet établissement. Pour le service technique, merci à Zébulon (toujours de bonne humeur), Brigitte, Mado, Christophe, Erwane et Philippe T. Pour la scolarité, merci à Isabelle et Anne-Marie. Pour l'administration, merci à Xûan, Christine R et

Christine R, Odile, Matthias, Nadia, Claudine et Aline. Le fameux CRI qui fait ce qu'il peut avec les informations qu'il arrive à obtenir. Merci à Sébastien, Annie, Christelle, Pierre-Yves, Yvon, Étienne, Luigi, Hélène et Cédric pour leur aide diverse concernant les pépins en informatique. Je tiens à remercier chaleureusement la direction de l'IUT, à savoir Philippe Anglade, Monique Thual et Arnaud Martin.

Je donne aussi une dédicace spéciale à la cellule psychologique de l'accueil, j'ai nommé Murielle (Mumu pour les intimes) et Catherine C, ainsi qu'à notre infirmière, Dominique, qui sait de quoi elle parle en matière de santé.

Un esprit sain dans un corps sain. Telle pourrait être l'une des devises du Crous qui accueille, nourrit, loge et aide les étudiants. Afin de faire de la bonne chimie, il est nécessaire de bien manger. Merci à Sandrine, Arnaud, Cathy, Patricia et tous les autres membres du Crous pour les petits plats préparés le midi. De bonne qualité, je n'ai ni grossi ni maigri entre le début et la fin de ma thèse. Au niveau de la cafétéria, je remercie Renée, Sandrine et Christelle pour leur délicate attention, notamment pour le chocolat chaud de 15h50, juste avant la fermeture. J'en garderai de bons souvenirs.

Une belle aventure a aussi eu lieu à l'IUT avec l'organisation de la première édition de la Journée des Doctorants du pôle académique de Lannion. En tant que co-organisateur, je tiens à remercier mes collègues Paul et Yiru. Tous les trois, nous avons monté cet événement qui restera comme un franc succès. Merci à vous deux.

Un peu plus vers le centre-ville, j'ai passé deux étés à travailler sur ma thèse dans un bureau de l'ENSSAT grâce à l'aimable autorisation du directeur de l'école, Jean-Christophe Pettier, et du responsable du pôle informatique, Damien Lolive. Pendant cette période j'ai fait la connaissance des collègues informaticiens. Grâce à Cédric, Antoine, Meysam, Aghilas, Gwénolé, Arnaud, Nelly et Jonathan, mon esprit s'est ouvert sur une autre discipline des sciences. Merci à vous tous.

Si je me suis engagé sur la voie du sacerdoce que représente la thèse, c'est parce que j'ai goûté à la recherche. Cela s'est fait tout d'abord lors de mon stage de deuxième année à l'ENSCR que j'ai réalisé à University of Northern Iowa (Cedar Falls, Iowa, États-Unis) sous la supervision de Robert M. Chin (Dr. Chin). Puis, cette passion s'est confirmée lors de mon stage de fin d'études dans l'équipe COS de l'ENSCR, encadré par Yann Trolez et Jean-Claude Guillemain. Je suis heureux de vous avoir rencontrés.

Pour terminer, j'ai une pensée pour ma famille qui m'a toujours soutenu. Je ne les ai pas beaucoup vus pendant ces trois années. Et pourtant ils ont été là à chaque fois que je suis rentré en Haute-Savoie. Un grand merci à eux.

Et bien entendu, un merci à celui qui m'a supporté, notamment pendant la rédaction du manuscrit. Il est celui qui me comprend le mieux, dans mes sautes d'humeur et mes attentes. Tu as toute ma reconnaissance, Aurélien.

J'espère n'avoir oublié personne, mais dans le cas contraire, sachez qu'il n'y a rien de personnel et que vous avez ma profonde gratitude.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	5
TABLE DES MATIÈRES	9
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	13
INTRODUCTION GÉNÉRALE	17
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION.....	19
1. Principes généraux de l'Optique Non Linéaire (ONL).....	19
1.1. Historique de l'ONL	20
1.2. Concept physique de l'ONL	20
1.3. Applications.....	22
2. Chromophores ONL du second ordre	25
2.1. Molécules push-pull	25
2.2. Le modèle à deux niveaux	27
2.3. Mesures de la réponse ONL du second ordre	30
2.4. Élaboration d'un film fin par électropoling	32
3. Le modèle push-pull de type D-π-M-π-A	34
3.1. Le fragment électro-donneur de type méthylène-pyrane	34
3.1.1. Structure et propriétés du fragment méthylène-pyrane	34
3.1.2. Exemples d'utilisations des noyaux méthylène-pyranes comme groupe électrodonneur ...	35
3.1.2.1. Chromophores pour l'ONL	35
3.1.2.2. Chromophores pour le photovoltaïque.....	39
3.2. Le fragment électroattracteur de type pyrimidine	41
3.2.1. Structure de la pyrimidine	41
3.2.2. Exemples d'utilisations du noyau pyrimidine comme groupe électroattracteur	43
3.3. Le centre métallique.....	48
3.3.1. Les complexes du platine.....	48
3.3.1.1. Structure et propriétés électroniques.....	48
3.3.1.2. Exemples de complexes de type <i>trans</i> -diacétylure de platine.....	51
3.3.2. Les complexes du ruthénium.....	56
3.3.2.1. Structure et propriétés électroniques.....	56
3.3.2.2. Exemples de complexes de type <i>trans</i> -diacétylure de ruthénium.....	58
3.3.3. Les complexes du ferrocène	63
3.3.3.1. Structure et propriétés électroniques.....	63
3.3.3.2. Exemples de complexes du ferrocène.....	64
4. Conclusion	70
CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES CHROMOPHORES ORGANIQUES ET ORGANOMÉTALLIQUES	71

5.	Synthèse des fragments méthylèneopyranes.....	71
5.1.	Synthèse des sels de pyrylium, de phosphonium et d'iminium	71
5.2.	Synthèse du fragment méthylèneopyrane.....	74
5.2.1.	Synthèse des ligands du méthylèneopyrane 21–23	74
5.2.2.	Synthèse des ligands du méthylèneopyrane 24–27	77
6.	Synthèse des fragments pyrimidiniques et pyraziniques.....	79
6.1.	Synthèse des dérivés bromés de la pyrimidine 28 et 29	79
6.2.	Synthèse des dérivés alcyniques de la diazine 34–36	80
6.3.	Synthèse des composés dérivés méthylés de la pyrimidine 37 et 38	81
7.	Synthèse d'autres fragments	82
7.1.	Autres fragments électrodonneurs envisagés.....	82
7.1.1.	Dérivé de la julolidine	82
7.1.2.	Dérivé de la triphénylamine et de la <i>N,N</i> -diméthylaniline	82
7.2.	Autres fragments électroattracteurs envisagés	83
7.2.1.	Dérivé de l'indane-1,3-dione	83
7.2.2.	Dérivés de la pyrimidine	83
8.	Synthèse des complexes dissymétriques de type diacétylure de platine.....	85
8.1.	Synthèse du précurseur <i>cis</i> -[PtCl ₂ (P(Tol) ₃) ₂] 48.....	85
8.2.	Formation des complexes monochlorés du platine	85
8.3.	Formation des complexes dissymétriques du platine	89
8.4.	Méthylation des complexes précédemment obtenus	90
9.	Synthèse des complexes dissymétriques de type diacétylure de ruthénium	92
9.1.	Synthèse du précurseur [Ru(dppe) ₂ Cl](OTf) 64	92
9.2.	Formation des complexes monochlorés du ruthénium	93
9.3.	Formation des complexes dissymétriques du ruthénium	94
9.4.	Méthylation des complexes 72, 73 et 67	96
10.	Synthèse des complexes dissymétriques de ferrocène.....	98
10.1.	Synthèse envisagée d'un complexe dissymétrique du ferrocène	98
10.2.	Synthèse des précurseurs du ferrocène	99
10.3.	Synthèse des complexes neutres du ferrocène.....	100
10.4.	Synthèse des complexes méthylés du ferrocène	102
11.	Synthèse des composés analogues organiques	103
11.1.	Synthèse des composés organiques push-pull avec des liens alcynes	103
11.2.	Synthèse de deux précurseurs bromés	103
11.3.	Synthèse des composés organiques push-pull 88–93	104
11.4.	Synthèse des analogues organiques push-pull avec des liens polyéniques	105
12.	Conclusion	107
CHAPITRE III : PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES		109
13.	Spectroscopie d'absorbance	109
13.1.	Complexes de platine, de ruthénium et analogues organiques	110
13.1.1.	Les complexes de platine	110
13.1.2.	Les complexes de ruthénium	111
13.1.3.	Les analogues organiques ayant un lien acétylénique	113
13.1.4.	Analyse comparative	114

13.2.	Complexes du ferrocène et analogues organiques	115
14.	Voltampérométrie cyclique.....	118
14.1.	Complexes de platine, de ruthénium et analogues organiques	118
14.1.1.	Les complexes de platine	118
14.1.2.	Les complexes de ruthénium	121
14.1.3.	Les analogues organiques ayant un lien acétylénique	124
14.1.4.	Analyse comparative	125
14.2.	Complexes du ferrocène et analogues organiques	126
15.	Calculs théoriques.....	129
15.1.	Complexes de platine, de ruthénium et analogues organiques	129
15.1.1.	Les complexes de platine	129
15.1.2.	Les complexes de ruthénium	135
15.1.3.	Analogues organiques et analyse comparative	139
15.2.	Complexes du ferrocène et analogues organiques	143
16.	Propriétés d'ONL.....	148
16.1.	Complexes de platine, de ruthénium et analogues organiques	148
16.1.1.	Les complexes de platine	150
16.1.2.	Les complexes de ruthénium	150
16.1.3.	Analogues organiques et analyses comparatives	151
16.2.	Complexes du ferrocène et analogues organiques	152
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES		155
LISTE DES COMPOSÉS ORGANIQUES ET ORGANOMÉTALLIQUES SYNTHÉTISÉS		159
PARTIE EXPÉRIMENTALE.....		167
ANNEXES		232
BIBLIOGRAPHIE.....		236

LISTE DES ABRÉVIATIONS

A	Groupe électro-attracteur
Ac ₂ O	Anhydride acétique
AgOTf	Trifluorométhanesulfonate d'argent (triflate d'argent)
BLA	Bond Length Alternation (alternance de la longueur des liaisons)
Bu	Groupe butyle
D	Groupe électro-donneur
CCM	Chromatographie sur couche mince
CGS	Centimètre-gramme-seconde (système), ancien système d'unités
CMR	Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique (toxique pour la reproduction)
DCM	Dichlorométhane
DEPE	1,2-bis(diéthylphosphino)éthane
DFT	Density Functional Theory (Théorie de la fonctionnelle de la densité)
DMF	<i>N,N</i> -Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
dppe	1,2-bis(diphénylphosphino)éthane
DSSC	Dye Sensitized Solar Cells (cellules solaires sensibilisées par un colorant)
ECS	Électrode au calomel saturé
EFISH	Electric Field Induced Second Harmonic (seconde harmonique induite par un champ électrique)
E_{ox}	Potentiel d'oxydation
EP	Éther de pétrole
Eq	Equivalent (rapport de quantités de matière entre deux réactifs)
E_{red}	Potentiel de réduction
ECS	Electrode au Calomel Saturé (SCE en anglais)
ESI	Electrospray Ionization (spectrométrie de masse par ionisation par électronébuliseur)
EtOAc	Acétate d'éthyle (ethyl acetate)
Et ₂ O	Éther diéthylique (diéthyléther)
Fc	Ferrocène

HNEt ₂	Diéthylamine
HN <i>i</i> Pr ₂	Diisopropylamine
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbitals (Orbitale moléculaire la plus haute occupée)
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry (spectrométrie de masse à haute résolution)
HRS	Hyper-Rayleigh Scattering (Diffusion hyper-Rayleigh)
ICT	Intramolecular Charge Transfer (transfert de charge intramoléculaire)
ILCT	Intra-Ligand Charge Transfer (transfert de charge inter-ligands)
<i>i</i> Pr	Groupe isopropyle
<i>i</i> PrOH	Isopropanol (propan-2-ol)
IR	Infrarouge
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbitals (Orbitale moléculaire la plus basse vacante)
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation (spectrométrie de masse par désorption-ionisation laser assistée par matrice)
Me	Groupe méthyle
MeCN	Acétonitrile
MeOH	Méthanol
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer (transfert de charge métal-ligand)
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -butyllithium
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide
Nd:YAG	De l'anglais « neodymium-doped yttrium aluminium garnet », soit grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme (Nd ³⁺) (Nd:Y ₃ Al ₅ O ₁₂)
NEt ₃	Triéthylamine
NIS	<i>N</i> -iodosuccinimide
ONL	Optique non-linéaire
OTf	Groupe triflate (trifluorométhanesulfonate)
PE	Ether de pétrole (petroleum ether)
Ph	Groupe phényle
ppm	partie par million
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
R	Groupe général

RX	Rayons X
TA / rt	Température ambiante / room temperature
TBAF	Tetrabutylammonium fluoride (fluorure de tétra-n-butylammonium)
<i>t</i> Bu	Groupe <i>tertio</i> -butyle (<i>tert</i> -butyle, 1,1-diméthyléthyle)
TDDFT	Time-dependent Density Functional Theory (Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps)
THF	Tétrahydrofurane
TIPSA	Triisopropylsilylacétylène
TMEDA	Tétraméthyléthylènediamine
TMS	Groupe triméthylsilyle
TMSA	Triméthylsilylacétylène
Tol	Groupe tolyl (toluène), dans cette thèse cela se réfère uniquement au groupe <i>para</i> -tolyl (<i>para</i> -méthylphényle)
UV-vis	Ultraviolet-visible
α	Polarisabilité linéaire
β	Hyperpolarisabilité quadratique (du second-ordre)
γ	Hyperpolarisabilité cubique (du troisième ordre)
δ	Déplacement chimique
λ	Longueur d'onde
$\chi^{(n)}$	Susceptibilité électrique d'ordre n

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'élaboration de nouveaux matériaux bon marché, robustes et durables est un des défis de la recherche scientifique de ce siècle pour assurer un meilleur confort et améliorer la qualité de vie de nos sociétés. Ces dernières années, de nombreuses applications ont permis des évolutions parfois spectaculaires telles que, par exemple, les nouvelles technologies de cristaux liquides et de diodes électroluminescentes organiques dans les écrans plats de nouvelle génération.

Ces nouveaux matériaux reposent sur des propriétés physico-chimiques diverses comme la luminescence, la mémoire de forme, la rhéologie, le magnétisme et bien d'autres encore. Parmi les propriétés physiques, l'une d'entre-elles, peu connue du grand public, fera l'objet d'une étude dans ces travaux de thèse. Il s'agit de l'optique non linéaire, dite ONL. Ce phénomène est basé sur les interactions non linéaires entre la lumière et la matière.

La communauté scientifique et le monde industriel s'intéressent intensivement aux propriétés liées à l'optique non linéaire qui visent de nombreuses applications actuelles ou en cours de développement dans le domaine des télécommunications, du stockage optique des données, de la microfabrication tridimensionnelle, de la microscopie, de l'optoélectronique mais également en médecine (photothérapie dynamique à deux photons), etc.

Les travaux de cette thèse ont été pensés dans l'objectif de concevoir de nouveaux composés organométalliques basés sur le fragment diacétylure métallique ou encore sur le ferrocène et présentant des propriétés en optique non linéaire du second ordre.

Dans ce manuscrit, trois chapitres viennent présenter successivement l'état de l'art sur l'optique non linéaire, la synthèse des différentes molécules obtenues au cours de nos travaux de thèse et enfin l'analyse des différentes propriétés physico-chimiques de ces molécules organométalliques et de leurs analogues organiques.

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art sur les phénomènes d'optique non linéaire et les applications associées. Une première partie aborde l'histoire de l'optique non linéaire ainsi que le concept physique de ce phénomène. Puis le modèle moléculaire dit « push-pull » est présenté ainsi que la justification de son emploi. Enfin la dernière partie présente les différents fragments électrodonneurs (méthylène-pyranes) puis électroattracteurs (formaldéhyde, indane-1,3-dione, pyrazine, pyrimidine et pyrimidinium) et qui seront étudiés dans notre modèle de type D- π -M- π -A. Leur nature et leurs utilisations décrites dans la littérature seront discutées dans cette partie.

Sur la base de travaux décrits dans la littérature, nous présentons, à partir d'exemples, l'utilisation des centres métalliques de type platine (II), ruthénium (II) et ferrocène (fer (II)) visés dans ces travaux de thèse.

La synthèse des molécules organiques et des complexes organométalliques push-pull fait l'objet du deuxième chapitre. Celui-ci présente tout d'abord la synthèse des ligands à base de méthylène-pyranes et à base de diazine, puis se poursuit par la description des synthèses des complexes push-pull et enfin se termine par la synthèse des composés analogues organiques.

Les résultats des analyses expérimentales et théoriques sont développés et expliqués dans le troisième et dernier chapitre de ce manuscrit. Les propriétés physico-chimiques de nos molécules telles que l'absorption UV-visible et le comportement électrochimique (obtenu par voltampérométrie cyclique) de nos différentes molécules sont analysées afin de comprendre leur comportement optique et électrochimique. Une étude basée sur des calculs théoriques apportera des renseignements sur la densité électronique et le transfert de charge intramoléculaire (ICT) des complexes. Les résultats des mesures en optique non linéaire du second ordre de nos composés, obtenus en solution par la méthode EFISH, viennent conclure ce chapitre.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

1. Principes généraux de l'Optique Non Linéaire (ONL)

Dans le domaine de la physique, l'optique traite des interactions entre la matière et la lumière. De manière générale, ces interactions ne dépendent pas de l'intensité du rayon lumineux et seule l'optique dite linéaire est abordable. Cette physique s'intéresse entre autres aux phénomènes de diffraction ou de réfraction, de transparence ou d'absorption de la lumière (spectrophotométrie d'absorption UV-visible), des franges d'interférence... Les ondes électromagnétiques de faibles intensités n'interagissent pas entre-elles lorsqu'elles interagissent avec un milieu matériel et sont absorbées ou transmises selon la nature du matériau (par exemple : solides semi-transparents, liquides colloïdaux...). Il n'y a pas d'altération du faisceau de lumière incident, pas plus que l'indice de réfraction du milieu matériel traversé.¹

L'optique non linéaire (ONL) concerne les processus photophysiques apparaissant lorsqu'un milieu matériel est soumis à un champ électromagnétique suffisamment intense pour modifier de façon non linéaire la réponse de ce milieu. Les propriétés optiques du matériau dépendent dans ce cas de l'intensité du rayonnement et d'autres paramètres liés aux interactions matière-lumière. En retour, l'onde lumineuse incidente subit une modification de certaines de ses caractéristiques (fréquence, amplitude, phase...). L'ONL est donc l'étude des modifications de la nature de l'onde transmise ou réfléchi. L'origine physique de l'ONL est liée aux caractéristiques physico-chimiques du matériau (nature des atomes, forme cristalline, vibration du champ cristallin, symétrie micro et macroscopique à l'œuvre, composés inorganiques, organiques et organométalliques...).¹

L'ONL se partage en deux grands ensembles : les phénomènes du second ordre et ceux du troisième ordre. Dans le cas du second ordre, la réponse du milieu matériel est mathématiquement proportionnelle au carré de l'excitation. Il est alors possible de mélanger deux ondes électromagnétiques de pulsations ω_1 et ω_2 et de générer une troisième onde ω_3 résultant d'une combinaison des deux premières (par exemple $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$). On parle de mélange à trois ondes. La génération de second harmonique (SHG) est un cas particulier dans lequel $\omega_1 = \omega_2$. D'autres phénomènes peuvent aussi apparaître, tels que l'effet Pockels ($\omega_2 = 0$) qui engendre l'apparition d'une biréfringence proportionnelle au champ électrique, c'est-à-dire que l'indice de réfraction du milieu dépend de la direction de polarisation de la lumière et du champ électrique. Le phénomène réciproque de cet effet Pockels est appelé Rectification Optique. Dans le cas du troisième ordre, la réponse du milieu matériel est cette fois-ci proportionnelle au cube de l'excitation. Le mélange de 4 ondes électromagnétiques est possible selon un processus décrit par la relation $\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 = \omega_4$. Le cas particulier pour lequel $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$ est appelé triplement de fréquence (THG). Un phénomène similaire à l'effet Pockels peut apparaître avec le troisième ordre : il s'agit de l'effet Kerr. Dans ce cas, il existe deux indices de réfraction différents qui dépendent du carré du champ électrique appliqué au matériau. L'absorption biphotonique, dite aussi absorption à deux photons (TPA), est un processus du troisième ordre par lequel une molécule absorbe simultanément deux photons lui permettant d'arriver dans un état excité. À partir de là, la molécule peut, lors de sa désexcitation, produire de la fluorescence excitée par deux photons.

1.1. Historique de l'ONL

Les premiers travaux théoriques sur l'optique non linéaire sont l'œuvre de Maria Göppert-Mayer, lorsqu'elle était doctorante de l'Université de Göttingen en 1929.² Elle publiera un autre article sur l'absorption biphotonique en 1931³ et deviendra co-lauréate du prix Nobel de physique en 1963 avec Hans Daniel Jensen « pour leurs découvertes à propos de la structure en couches du noyau atomique ».⁴ Expérimentalement, l'ONL a vu le jour lorsque les physiciens ont pu utiliser une source de lumière suffisamment intense et possédant un faisceau électromagnétique cohérent : le laser. En effet, avec l'apparition de cette technologie, Franken et son équipe ont mis en évidence au début des années 1960 le phénomène d'ONL du second ordre par génération de second harmonique lors de l'étude d'un cristal de quartz irradié par un laser à rubis de couleur rouge de longueur d'onde $\lambda_0 = 694,3$ nm.⁵ Dans ce cas, une onde électromagnétique de fréquence double ($\lambda_2 = 347,2$ nm) a été réémise dans le domaine de l'ultraviolet. En parallèle, Kaiser et Garrett ont fait la première observation d'un phénomène d'ONL du troisième ordre : l'absorption biphotonique.⁶ Le triplement de fréquence par la génération de troisième harmonique ($\lambda_3 = 231,4$ nm) avec le même laser à rubis a été observé peu de temps après par Savage et son équipe.⁷

Par la suite, de nombreux matériaux inorganiques sous forme cristalline ont été développés pour l'ONL du second ordre.⁸⁻¹⁰ Ces cristaux émettent un signal en ONL lorsqu'ils sont irradiés par un faisceau laser dans une gamme de longueurs d'onde dépendant de chacun d'entre-eux. Les dispositifs laser émettent leur rayon avec une longueur d'onde qui est propre à la technologie utilisée. Selon cette longueur d'onde (lumière fondamentale du laser), certains cristaux seront plus à même que d'autres pour convertir efficacement l'énergie du faisceau lumineux et donner un second harmonique. La liste suivante présente quelques-uns de ces cristaux non linéaires avec la longueur d'onde du laser utilisée entre parenthèses : l'iodate de lithium LiIO_3 (806 nm), le niobate de potassium KNbO_3 (860 et 980 nm), le triborate de lithium LiB_3O_5 (1064 nm) ou encore le niobate de lithium LiNbO_3 (1319 et 1550 nm). Ces cristaux ont fait l'objet d'applications telles que la technologie Blu-ray et les pointeurs lasers verts. Ces trente dernières années, des matériaux moléculaires organiques¹¹⁻¹⁸ et organométalliques¹⁹⁻²¹ ont davantage été étudiés. Ils présentent plusieurs avantages comme une structure moléculaire plus facilement modulable, des coûts de fabrication plus faibles, une mise en œuvre des procédés associés plus aisée et généralement des réponses en ONL plus importantes.²²⁻²⁴

1.2. Concept physique de l'ONL

Dans le domaine de la chimie, de très nombreuses études ont été consacrées à l'ONL.^{8,14,15,21,25-34} Nous nous proposons de l'aborder sans entrer dans le détail des équations mathématiques. La compréhension de ce phénomène se limitera, en lien avec nos travaux, à la description de l'ONL du second ordre.

À l'échelle microscopique, les molécules peuvent être visualisées comme des dipôles avec des charges positives (les noyaux) et négatives (les électrons). Sous l'influence d'un champ électrique oscillant \vec{E} , la matière se met à vibrer et les particules chargées positivement vibrent dans un sens (celui du champ électrique \vec{E}), alors que les autres, chargées négativement, vibrent dans l'autre sens (sens inverse de celui du champ \vec{E}). Dans les matériaux diélectriques, ces charges étant liées par les interactions électrostatiques, il existe une certaine élasticité du lien

entre les charges. Elles se rapprochent et s'éloignent selon la fréquence du champ oscillant \vec{E} , ce qui crée un dipôle oscillant. Sur la figure suivante (Figure 1), une représentation à l'échelle moléculaire montre cette oscillation d'un électron lié à son noyau.

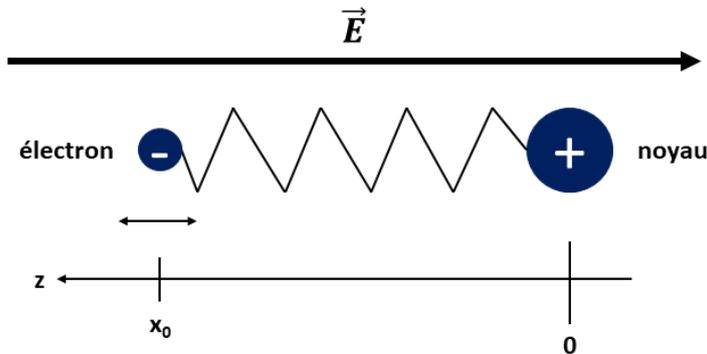


Figure 1 : Représentation schématique d'un dipôle électrique oscillant

Ainsi dès lors que le matériau étudié est soumis à une onde électromagnétique de fréquence ω , il est possible de modéliser la déformation du nuage électronique comme celle d'un ressort qui oscille légèrement autour de sa position d'équilibre à la fréquence ω . Le champ magnétique \vec{B} a une influence beaucoup plus faible sur les particules chargées et est donc volontairement négligé. Le système est décrit comme étant celui d'un modèle mécanique relativement simple avec un noyau servant de point d'ancrage (origine du repère de graduation) et un électron de masse m et de charge $-e$ qui est lié au noyau par un ressort et qui oscille autour de sa position d'équilibre x_0 (Figure 1). Le déplacement des charges crée une polarisation de la matière qui entraînent en conséquence l'apparition de moments dipolaires induits.

À l'échelle microscopique, dès lors que le champ électromagnétique interagit avec les molécules, la polarisation se traduit par le moment dipolaire induit $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \alpha \vec{E}^1 + \beta \vec{E}^2 + \gamma \vec{E}^3 + \dots$$

Avec :

- $\vec{\mu}_0$: le moment dipolaire électrique de la molécule dans son état fondamental
- α : le tenseur de polarisabilité linéaire
- β : le tenseur d'hyperpolarisabilité du second-order (tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique)
- γ : le tenseur d'hyperpolarisabilité du troisième-order (tenseur d'hyperpolarisabilité cubique)

À l'échelle macroscopique, la polarisation \vec{P} de la matière s'écrit :

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

Avec :

- \vec{P}_0 : la polarité intrinsèque du matériau

- $\chi^{(1)}$: le tenseur de susceptibilité linéaire, dit aussi tenseur de polarisation linéaire
- $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ et $\chi^{(n)}$: les tenseurs de susceptibilité non linéaires du second ordre (quadratique), du troisième ordre (cubique) et d'ordre n , respectivement
- $\overline{E^2}$, $\overline{E^3}$ et $\overline{E^n}$: le carré, le cube et la puissance n -ième du champ électrique respectivement

Les tenseurs de susceptibilité d'ordre i $\chi^{(i)}$ caractérisent les interactions entre l'onde électromagnétique incidente et le milieu matériel.

Les termes β et $\chi^{(2)}$ d'un côté, et γ et $\chi^{(3)}$ d'un autre côté sont responsables respectivement des effets d'ONL du second et du troisième ordre. Pour une onde électromagnétique de faible intensité, seul le tenseur linéaire est de magnitude suffisamment forte afin que l'on puisse observer des phénomènes d'optique linéaire. Dans le cas de rayonnements puissants, les interactions entre la polarisation \vec{P} et le champ électrique \vec{E} ne sont plus en relation linéaire et les phénomènes d'ONL peuvent être observés. D'un point de vue géométrique, il est important de préciser que pour l'ONL du second ordre, les termes $\chi^{(2)}$ et β et les autres termes d'ordre pair disparaissent si le milieu matériel ou la molécule est centro-symétrique.³⁵ De leur côté, les termes $\chi^{(3)}$ et γ sont toujours existants bien que le phénomène puisse ne pas être observable.

1.3. Applications

L'ONL se manifeste sous la forme de plusieurs phénomènes optiques. Dans la liste suivante, certains d'entre-eux sont présentés :

- La Génération de fréquence somme. Dans ce cas, le matériau absorbe deux ondes électromagnétiques de pulsions ω_1 et ω_2 pour en réémettre une troisième dont la pulsation est la somme de ω_1 et ω_2 . Il existe un cas particulier dit de Génération de second harmonique (SHG) pour lequel $\omega_1 = \omega_2$ et qui est utilisé pour les applications de doublage de fréquence tels que les pointeurs laser de couleur verte et les lecteurs de disques Blu-Ray[®] (voir ci-après).
- La Génération de fréquence différence. Dans ce cas, le mélange des ondes produit une troisième onde dont la pulsation est obtenue par différence entre ω_1 et ω_2 .
- L'effet Pockels. Dans ce cas, l'indice de réfraction d'un milieu matériel est modifié de façon proportionnelle en fonction du champ électrostatique \vec{E}_0 appliqué en plus du champ oscillant $\vec{E}(\omega)$. Cela concerne certains cristaux qui sont sans symétrie par rapport à un axe comme le niobate de lithium. Cet effet est mis à profit dans les modulateurs et les commutateurs optoélectroniques ;
- La Rectification optique (phénomène réciproque de l'effet Pockels) pour la lecture et l'écriture en hyperfréquence ;
- L'effet Kerr. Pour un matériau présentant cette propriété, il existe deux indices de réfraction différents permettant, entre autres, de séparer en deux un rayon lumineux. Ces deux indices varient avec le carré du champ électrique appliqué ;
- Le mélange à quatre ondes. Trois ondes électromagnétiques interagissent entre-elles et génèrent ou amplifient une quatrième onde ;
- L'absorption à deux photons (ou absorption biphotonique). Une molécule absorbe deux photons (d'énergie identique ou différente) pour arriver dans un état excité.

Parmi ces phénomènes d'ONL, le cas le plus emblématique de l'ONL est un phénomène du second ordre appelé Génération de Second Harmonique (SHG). Dans ce cas, une molécule absorbe deux photons de même énergie (ω) pour arriver dans un état excité virtuel et réémet un photon d'énergie double (2ω). Cela se traduit sur la figure suivante (Figure 2) par l'absorption de deux photons de même longueur d'onde λ_0 et par l'émission d'un photon de longueur d'onde deux fois plus petite (λ_1) : c'est le second harmonique.

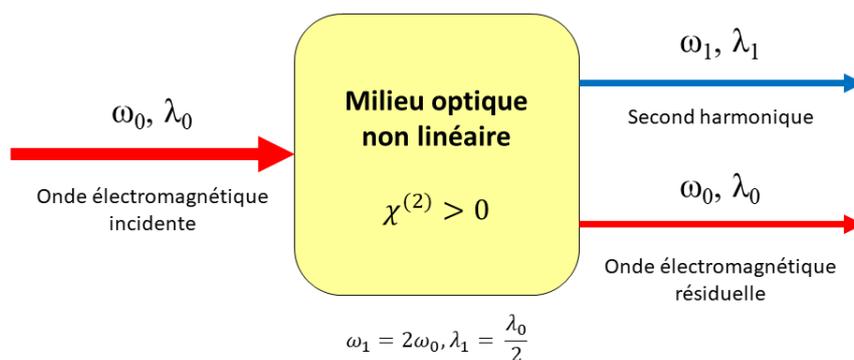


Figure 2 : Schéma de production d'un second harmonique (flèche bleue) à partir d'une onde incidente (flèche rouge de gauche)

La réponse en ONL du second ordre devient significative lorsque les valeurs de β et de $\chi^{(2)}$ sont les plus élevées possibles. En chimie organique et organométallique, les chromophores dipolaires, dits aussi molécules « push-pull », sont connus pour être potentiellement capable de donner des effets en ONL du second ordre.

L'ONL est d'un grand intérêt et est utilisée dans différents procédés.^{25,29,31,36,37} Différentes applications, reposant sur les différents phénomènes d'ONL, ont été développées au cours de ces dernières décennies dans de nombreux domaines : télécommunications, optoélectronique, imagerie cellulaire et diagnostic médical, photothérapie, microscopie SHG...^{38,39} Certaines d'entre-elles sont brièvement présentées ci-dessous.⁴⁰

❖ Exemples d'applications en ONL du deuxième ordre :

Dans les télécommunications, l'augmentation du débit des données nécessite de disposer de matériaux supportant cette masse et sans atténuation de la qualité des signaux. Une telle contrainte peut être obtenue avec des fibres optiques faites de matériaux actifs en ONL, tels que certains polymères.^{41,42}

En optoélectronique, les phénomènes d'ONL du deuxième ordre sont utilisés pour obtenir des modulateurs et des atténuateurs de fréquence ainsi que des filtres.⁴³

La microscopie SHG permet l'imagerie de certains tissus biologiques fortement organisés, notamment ceux riches en collagène.^{44,45}

❖ Exemples d'applications en ONL du troisième ordre :

Dans le domaine de la biologie, les cellules peuvent être révélées par des sondes moléculaires par fluorescence d'émission à deux photons.⁴⁶ Il est alors possible de faire de l'imagerie en trois dimensions de l'objet à étudier, l'absorption biphotonique n'ayant lieu qu'au point focal du laser.

Dans le domaine de la micro-ingénierie, la fabrication en trois dimensions d'objet de taille micrométrique peut être réalisée grâce à la photopolymérisation amorcée par l'absorption à deux photons.⁴⁷ Là encore, cette technologie repose sur le fait que l'absorption biphotonique ne se produit qu'au point focal du laser.

Pour les technologies de l'information, le stockage optique de données en trois dimensions peut être réalisé sur des disques durs multicouches constitués de chromophores actifs en absorption biphotonique. Cela permet d'avoir une augmentation de la densité d'information stockée par rapport aux technologies plus classiques déjà existantes.⁴⁸

Dans le domaine médical, la photothérapie dynamique à deux photons consiste à détruire les cellules cancéreuses au moyen de sondes moléculaires (photosensibilisateurs) excitées par un processus ONL. L'oxygène singulet $^1\text{O}_2$ produit par ce processus détruit alors les cellules. Cette technique permet d'exciter les chromophores dans la fenêtre de transparence des tissus biologiques (gamme de longueurs d'ondes 800 – 1000 nm). Certains chromophores, tels que les porphyrines (colorants classiques utilisés pour cette technique), absorbent dans la gamme 400 – 500 nm par un processus biphotonique (zone de la bande de Soret). L'irradiation dans le proche infra-rouge a l'avantage de permettre une pénétration plus profonde de la source d'excitation dans les tissus biologiques.^{49,50}

Ces quelques exemples montrent l'étendue des applications utilisant les propriétés de l'ONL dans des domaines aussi divers que les télécommunications ou la médecine.

2. Chromophores ONL du second ordre

Parmi toutes les molécules pouvant donner une réponse en ONL du second ordre, celles qui nous intéressent plus particulièrement pour ces travaux de thèse sont les molécules dissymétriques linéaires à lien π -conjugué, dites « push-pull ».

2.1. Molécules push-pull

Les molécules push-pull se présentent sous la forme d'une structure globalement linéaire composée de 3 parties : un groupe électrodonneur D, un groupe électroattracteur A et un lien π -conjugué entre ces deux groupes. Il s'agit d'un modèle noté D- π -A. Sous excitation lumineuse, il se produit un transfert de charge intramoléculaire (ICT) du groupe D vers le groupe A, par l'intermédiaire du lien π -conjugué (Figure 3). Dans le cas d'un faisceau laser, le champ électrique \vec{E} est d'environ 10^{11} V.m⁻¹, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des forces d'interactions coulombiennes à l'œuvre dans le nuage électronique des atomes. Cela crée des interactions énergétiques entre le rayon incident et les couches électroniques à un niveau énergétique tel que les phénomènes d'ONL peuvent être alors observés. Par cette excitation électromagnétique, l'ICT est à la source des propriétés d'ONL du second ordre comme l'a montré Davydov et son équipe.⁵¹

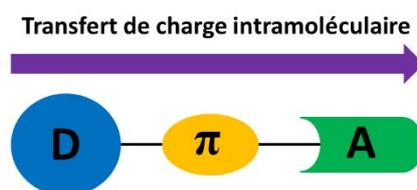


Figure 3 : Modèle « push-pull » de type D- π -A

Du point de vue des groupes fonctionnels organiques, les groupes D sont constitués de groupes riches en électrons π , alors que les groupes A en sont plutôt déficitaires. Un exemple typique de ce type de molécules est la *para*-nitroaniline (Figure 4), dans laquelle l'existence de formes mésomères met en évidence la délocalisation électronique du groupe D vers le groupe A.^{52,53}

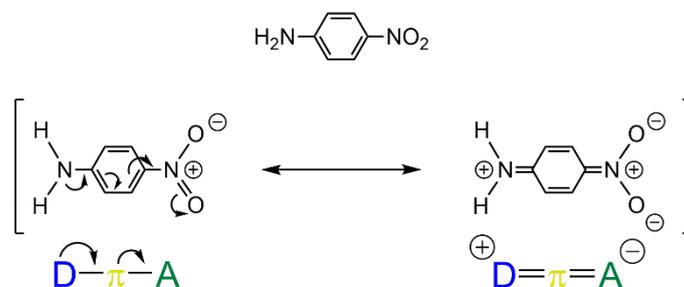


Figure 4 : Formes mésomères de la *para*-nitroaniline

La chimie est riche de groupes électrodonneurs D, de groupes électroattracteurs A et de liens π -conjugués utilisés dans les chromophores push-pull (Figure 5).²¹ Le transfert de charge est favorisé lorsque les groupes D sont enrichis en électrons π . La diversité des motifs est prouvée par exemple avec des groupes amino,⁸ des méthoxy,⁵⁴ des phényles,⁸ des pyranolidènes,⁵⁵ des thiényles,⁵⁶ des ferrocényles,^{57,58} voire avec des combinaisons de ces groupes. De manière symétrique, le transfert de charge est favorisé lorsque les groupes A sont appauvris en électrons π . Certains d'entre-eux ont été utilisés comme par exemple les groupes carbonyle,⁵⁹ nitro,⁶⁰ dicyanoéthényle,⁶¹ cyanoacrylique,⁵⁹ pentafluoroényle,^{62,63} (thio)barbiturique,⁶⁴ dicyanométhyléthiazolyle,^{65,66} tricyanofuranyle,⁶⁷ l'indane-1,3-dionyle⁶⁸ et les carbènes de Fischer.⁶⁹ L'ICT a lieu entre les groupes A et D au moyen d'un lien π -conjugué. Parmi les espaceurs π -conjugués se trouvent par exemple les chaînes de polyènes¹² et de polyynes,⁷⁰ les cycles aromatiques (phényles, thiényles...),^{8,71} les groupes diazoïques,⁷² certains centres métalliques⁷³ et toutes combinaisons de ces éléments.

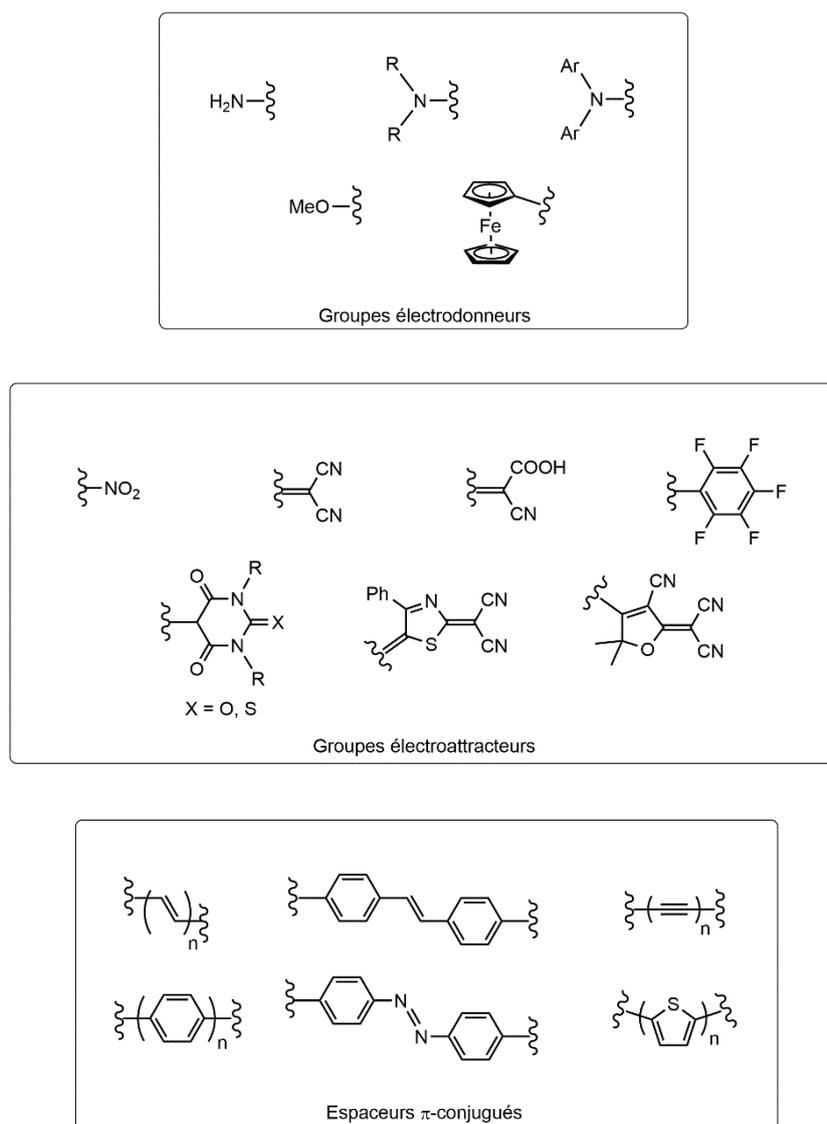


Figure 5 : Différents exemples de groupes électrodonneurs D, électroattracteurs A et de liens π -conjugués

Parmi les molécules constituées de ces trois parties, deux d'entre-elles sont utilisées par la communauté scientifique comme étalon pour les mesures d'ONL du second ordre. Le premier exemple est le DR1 (Disperse Red 1, *N*-ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)-4-(4-nitrophenylazo)aniline), constitué d'un groupe A nitro, d'un groupe D dialkylamino et d'un espaceur de type azobenzényle.^{27,74,75} Le deuxième est le DANS (4-*N,N*-diméthylamino-4'-nitrostilbène), constitué d'un groupe A nitro, d'un groupe D diméthylamino et d'un espaceur de type stilbényle (Figure 6).²⁷

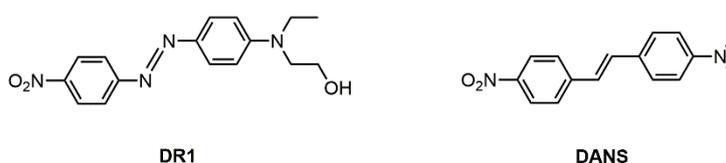


Figure 6 : Structures des chromophores DR1 et DANS

2.2. Le modèle à deux niveaux

En 1977, Oudar et Chemla ont proposé un modèle théorique, dit à « deux niveaux », permettant d'expliquer voire de prévoir la réponse en ONL du second ordre des molécules push-pull.^{53,76} Ils ont proposé une interprétation des différents facteurs qui contrôlent le tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique β . Dans ce modèle, les auteurs proposent que la réponse en ONL du second ordre est dominée par un processus prépondérant de transfert de charge de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) vers l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO). Dans le cas de molécules push-pull, cela correspond à un transfert de charge du donneur D vers l'accepteur A, comme la HOMO est généralement centrée sur le groupe D et que la LUMO est plutôt localisée sur le groupe A. Pour le formaliser du point de vue mathématique, le tenseur β peut être défini par l'équation simplifiée suivante⁷⁷ :

$$\beta \propto \frac{\mu_{ge}^2(\mu_{ee} - \mu_{gg})}{(\Delta E_{ge})^2} = \frac{\mu_{ge}^2 \Delta \mu_{ge}}{(\Delta E_{ge})^2}$$

Cette relation montre que la valeur de β est :

- Proportionnelle à la différence entre les moments dipolaires de l'état excité (μ_{ee}) et de l'état fondamental (μ_{gg}), c'est le terme $\Delta \mu_{ge}$,
- Proportionnelle au carré de la force de l'oscillateur, aussi dit le moment dipolaire de la transition, c'est le terme μ_{ge}^2 ,
- Et inversement proportionnelle au carré de l'écart énergétique entre l'orbitale moléculaire HOMO et l'orbitale moléculaire LUMO, c'est le terme $(\Delta E_{ge})^2$.

Lorsque l'écart énergétique entre les orbitales HOMO et LUMO diminue, par exemple avec une meilleure délocalisation des électrons π , la transition électronique est de plus faible énergie et la réponse en ONL de la molécule est plus importante. Le schéma suivant (Figure 7) résume les paramètres utilisés dans ce modèle à deux niveaux.

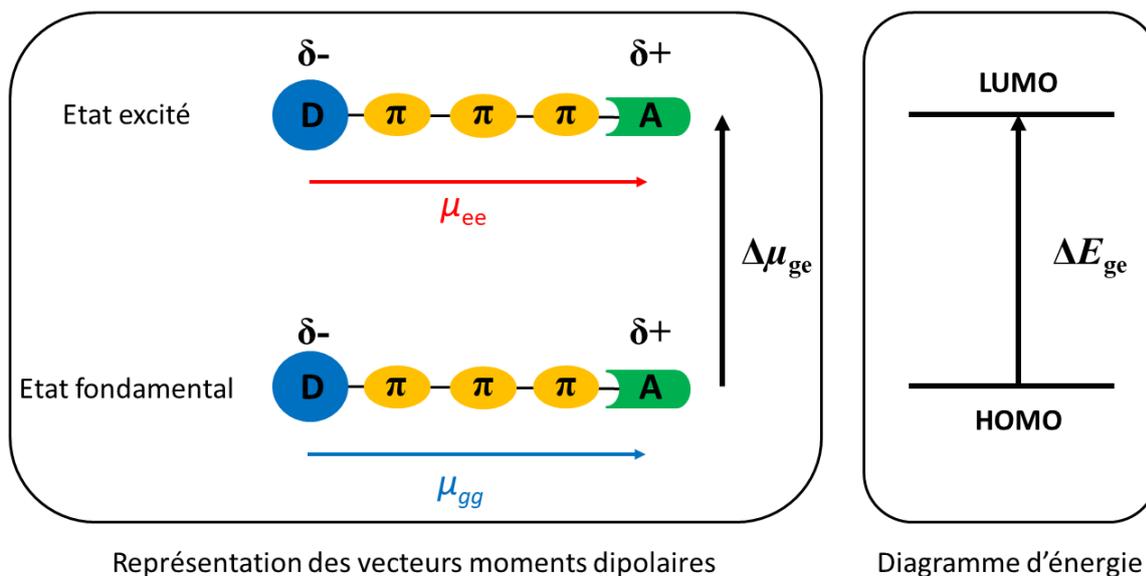


Figure 7 : Représentation schématique du modèle d'Oudar et Chemla

À partir de ce modèle, il est possible d'extrapoler les exigences électroniques et structurales qu'une molécule doit remplir pour donner une réponse significative en ONL du second ordre. En effet, elle doit être non centrosymétrique et les paramètres $\Delta\mu_{eg}$ et de μ_{ge}^2 liés aux moments dipolaires doivent avoir les plus grandes valeurs possibles, tout en étant associés à une différence d'énergie ΔE_{ge} entre la HOMO et la LUMO relativement faible. Ce but peut être atteint assez facilement avec les molécules push-pull. Toutefois, plus récemment, les systèmes multipolaires comme les molécules octupolaires ont montré qu'ils pouvaient également être actifs en ONL (Figure 8).^{78,79}

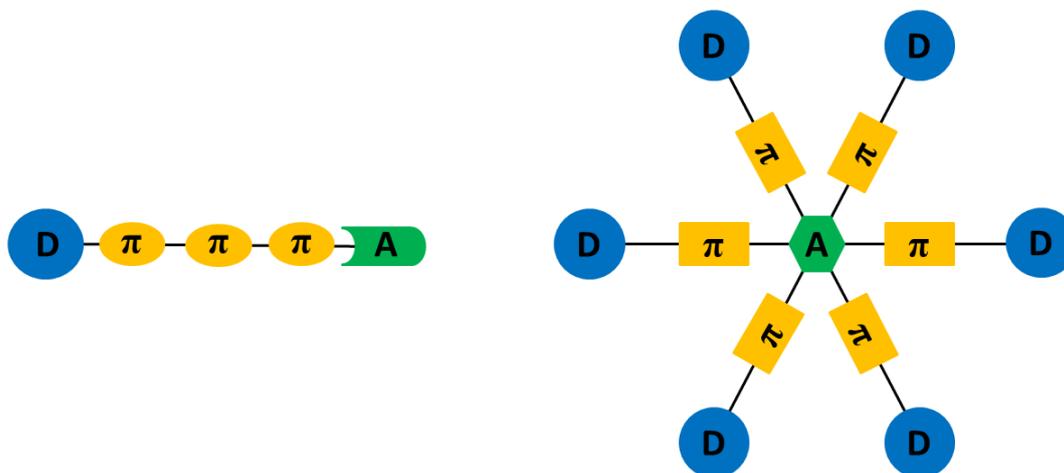


Figure 8 : Représentation schématique d'un chromophore push-pull dipolaire (structure linéaire à gauche) et d'un chromophore push-pull multipolaire (structure en étoile à droite)

En 1994, Marder et ses collaborateurs ont publié un modèle complémentaire à celui d'Oudar et Chemla qui permet de faire un lien entre les 3 paramètres de l'équation simplifiée du tenseur d'hyperpolarisabilité β ($\Delta\mu_{ge}$, μ_{ge}^2 et ΔE_{ge}) et le paramètre BLA (Bond Length Alternation) pour une chaîne polyénique reliant le groupe D et le groupe A pour une molécule conjuguée.^{80,81} Ce paramètre BLA désigne l'alternance des longueurs des liaisons simples et multiples (doubles et

triples). Ce paramètre, calculé sur les distances des liaisons à l'état solide d'un composé donné, est obtenu à partir de la différence entre la moyenne des longueurs des liaisons simples C–C et la moyenne des longueurs des liaisons multiples C=C ou C≡C dans le squelette carboné.^{12,13,82,83} Cette approche n'a été étudiée par Marder que pour des molécules organiques push-pull avec un lien π -conjugué constitué de doubles liaisons C=C conjuguées. L'utilisation d'autres structures moléculaires nécessite de faire une extrapolation sur la base de ce qui est connu. Le BLA reflète le transfert de charge intramoléculaire plus ou moins important des molécules push-pull dans leur état fondamental. Selon la force des groupes D et A, la valeur du BLA varie et la délocalisation des électrons est plus ou moins importante (Figure 9).

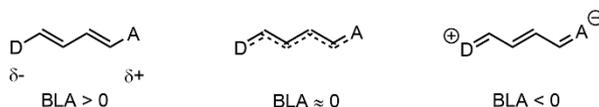


Figure 9 : Trois cas de polarisation du nuage électronique en fonction du paramètre BLA

Ainsi, d'après ce modèle, trois grands cas se distinguent lorsque le BLA varie :

- Pour un $BLA > 0$, le terme $\Delta\mu_{ge}$ est positif, de même que β . Cela veut dire que l'état excité est plus polaire que l'état fondamental qui est décrit par une forme neutre. Les charges sont bien séparées dans cet état fondamental.
- Pour un $BLA \approx 0$, le terme $\Delta\mu_{ge}$ s'annule et l'hyperpolarisabilité β s'annule aussi. Les liaisons de la chaîne polyénique sont de longueurs identiques, comme dans le cas d'une cyanine symétrique. On parle alors de forme cyanine limite. Cela signifie que le nuage électronique est totalement délocalisé sur le système π -conjugué de la molécule et par conséquent les molécules ont un fort caractère zwitterionique à l'état fondamental. Il n'y a plus de moment dipolaire μ et donc plus de réponse en ONL du second ordre.
- Pour un $BLA < 0$, le terme $\Delta\mu_{ge}$ est négatif, de même que β . Dans ce cas, l'état fondamental est plus polaire que l'état excité. À l'état fondamental, la molécule a un caractère zwitterionique bien marqué.

Ces résultats sont résumés graphiquement à l'aide d'une courbe montrant l'évolution de β en fonction du BLA. Cette courbe est communément connue sous le nom de « courbe de Marder » (Figure 10).^{13,82,84}

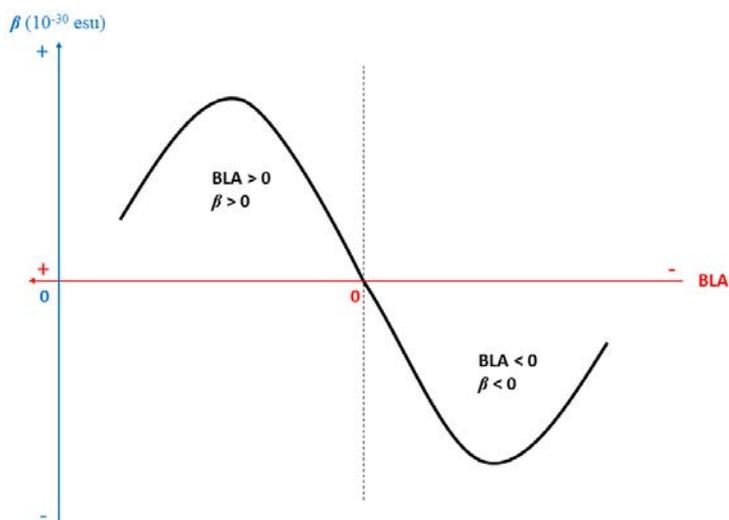


Figure 10 : Courbe de Marder (hyperpolarisabilité β en fonction du paramètre BLA)

En modulant les propriétés électroniques des groupes D et A ainsi que de l'espaceur π -conjugué, nous sommes à la recherche de grandes valeurs absolues de β .

De plus, l'augmentation de la longueur de la chaîne polyénique entre les groupes D et A permet d'obtenir des valeurs importantes de l'hyperpolarisabilité quadratique par diminution de la valeur du terme ΔE_{ge} et par une meilleure séparation des charges.^{85,86}

2.3. Mesures de la réponse ONL du second ordre

Plusieurs méthodes expérimentales permettent de mesurer directement ou indirectement la réponse ONL du second ordre d'une molécule : la génération de second harmonique sur poudre, la solvatochromie, la HRS (Hyper Rayleigh Scattering), l'EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic generation), etc.⁸⁷ Certaines d'entre-elles permettent d'extraire la valeur de l'hyperpolarisabilité quadratique β . Cette valeur de β témoigne de comment un moment dipolaire est induit dans une molécule en présence d'un champ électrique externe. Elle s'exprime usuellement en esu (10^{-30} esu) qui est une unité du système des unités cgs (centimètre-gramme-seconde). Le passage du système cgs au système SI est donné par les deux relations suivantes :

$$1 \text{ esu} = 1 \text{ erg.statvolt}^{-1} = 1 \text{ Fr} = \frac{0,1}{c} \text{ A}\cdot\text{m} \approx 3,335641 \times 10^{-10} \text{ C}$$

$$10^{-50} \text{ C} \approx 2,694 \times 10^{-30} \text{ esu}$$

Avec : la charge en coulomb (C), l'intensité électrique en ampère (A), la distance en mètre (m) et la célérité de la lumière c ($3,0 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$).

La génération de second harmonique sur poudre est une technique inventée par Kurtz et Perry.⁸⁸ Dans cette méthode, le second harmonique est généré à l'aide d'un faisceau laser envoyé sur une poudre cristalline pilée. Cela permet de déterminer la susceptibilité du second ordre $\chi^{(2)}$. La mesure est sensible à plusieurs facteurs comme la qualité de la poudre, notamment la distribution de la taille des grains, et l'absorption optique des cristaux. Cependant, si le groupe d'espace du cristal est centrosymétrique, alors il n'y a pas de génération de second harmonique, même si les molécules sont de nature push-pull. Par conséquent, cette technique est peu utilisée.

La solvatochromie est une estimation de la réponse ONL du second ordre basée sur le modèle à deux niveaux plutôt qu'une méthode de détermination de β .^{89,90} La molécule étudiée est dissoute dans plusieurs solvants de polarité différente et ses caractéristiques spectroscopiques sont alors mesurées. Le déplacement de Stokes $\Delta\bar{\nu}$ entre les bandes d'absorption et d'émission permet de remonter à la différence des moments dipolaires entre l'état fondamental μ_g et l'état excité μ_e au moyen de l'équation de Lippert-Mataga, donnée ci-après :

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_A - \bar{\nu}_e = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca_0^3} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) = \frac{2\Delta\mu_{ge}^2}{hca_0^3} \Delta f$$

Cette formule fait apparaître une relation entre les moments dipolaires de la molécule, la constante de Planck h , la célérité de la lumière c , le rayon de cavité d'Onsager a_0 (en cm^{-1}), la constante diélectrique relative ε du solvant et son indice de réfraction n . Le paramètre a_0^3 exprime le volume occupé par une molécule dans sa sphère de solvant. Il est alors possible de tracer la droite montrant l'évolution du déplacement de Stokes en fonction du paramètre Δf , appelé fonction polarité de McRae.⁹¹ Le coefficient directeur de la droite est le terme $\frac{2\Delta\mu_{ge}^2}{hca_0^3}$ et donne des informations sur la réponse ONL du second ordre grâce au terme $\mu_e - \mu_g$. Cette méthode est une façon très indirecte pour évaluer β et repose sur le modèle à deux niveaux d'Oudar et Chemla qui est déjà une approximation pour déterminer la réponse ONL de molécules polaires. Néanmoins, cette méthode est pratique pour prédire une tendance sur des séries de molécules, et le signe du déplacement solvatochromique donne une information sur le signe du terme $\Delta\mu$ et par conséquent sur celui de β .

La méthode HRS, signifiant Hyper-Rayleigh Scattering, est une technique de mesure servant à extraire directement la valeur de l'hyperpolarisabilité β selon les trois directions de l'espace en coordonnées cartésiennes (composantes X, Y et Z du tenseur β). Il est possible de mesurer la réponse en ONL pour des molécules n'ayant pas de moment dipolaire permanent comme les composés octupolaires ou alors ayant une valeur très faible de ce moment dipolaire. Pour chacune des molécules, son champ propre de second harmonique est sommé avec celui des autres molécules, ce qui permet d'obtenir le champ de second harmonique diffusé. Pour une molécule soumise à un rayon incident de pulsation ω , un moment dipolaire est induit avec une composante de fréquence à 2ω , notée $\vec{\mu}^{(2\omega)}$, selon la relation :

$$\mu_J^{(2\omega)} = \beta_{JZZ}(-2\omega, \omega, \omega)E_Z^2$$

Dans cette équation, E_Z est le champ électrique local associé au rayon incident et les indices J ($= X$ ou Z) et Z se réfèrent aux coordonnées cartésiennes fixées pour l'expérience. Le dipôle oscillant émet alors une radiation électromagnétique à 2ω . La contribution au champ de second harmonique $E_J^{(2\omega)}$ pour la diffusion dans la direction Y et polarisée selon la direction J est proportionnelle à $\mu_J^{(2\omega)}$. Pour cette méthode de mesure en phase liquide (milieu considéré généralement comme isotrope), le signal HRS obtenu est une moyenne calculée à partir des fluctuations spatiales et temporelles de chacun des signaux associés à leurs molécules respectives au cours d'une durée d'acquisition très brève ($< 10^{-12}$ s).⁹² Sur cette échelle de temps, la réponse en ONL de milieu est non nulle pour des chromophores actifs en ONL.⁹³

Dans cette méthode, le processus implique la détection d'un second harmonique diffusé de manière non-cohérente à partir d'une solution isotropique dans le but de déterminer la première hyperpolarisabilité β . Le signal résulte des fluctuations d'orientation des molécules asymétriques en solution, dues à l'asymétrie locale dans un liquide isotrope.

Dans le cadre de nos travaux de recherche, nous avons mesuré la réponse en ONL du second ordre de nos molécules à l'aide de la méthode EFISH (Electric Field-Induced Second Harmonic).^{94,95} La méthode EFISH s'applique aux molécules polaires non chargées et permet de générer un second harmonique par irradiation d'une solution de chromophores avec un laser de pulsation ω . Cette méthode mesure directement le produit $\mu\beta$ (à 2ω) après application d'un fort champ électrique externe \vec{E} sur la cellule d'analyse pour orienter toutes les molécules dans le même sens.⁹⁶⁻⁹⁸ Le produit $\mu\beta$ connu à $\pm 10\%$ est le produit scalaire du moment dipolaire

permanent $\vec{\mu}$ de la molécule dans son état fondamental par la composante vectorielle de son tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique β . La méthode nous donne indirectement une mesure de β pour la molécule étudiée. La génération de second harmonique nous donne aussi accès au signe de l'hyperpolarisabilité β puisque le champ électrique externe est appliqué dans un sens contrôlé. Pour les molécules push-pull organiques et organométalliques, la réponse donnée par la méthode est obtenue selon la formule suivante et il est souvent fait une approximation consistant à négliger la valeur de l'hyperpolarisabilité cubique γ_0 :

$$\gamma_{EFISH} = \frac{\mu\beta}{5k_B T} + \gamma_0(-2\omega, \omega, \omega, 0)$$

Seule la composante β_{zzz} (assimilée à β par la suite) qui est la composante vectorielle du tenseur β le long de l'axe du moment dipolaire $\vec{\mu}$ de la molécule (axe z) peut être déterminée. Par la méthode de Guggenheim, il est possible de mesurer en solution le moment dipolaire μ de la molécule et de remonter à la valeur de β .^{99,100} L'intensité de la lumière du second harmonique généré est proportionnelle à $\mu\beta$. La composante vectorielle peut être déterminée, quand c'est techniquement possible, en mesurant uniquement le moment dipolaire permanent μ .¹⁰¹

Lors des mesures par la méthode EFISH, la dispersion de β pour les molécules linéaires push-pull est un sujet de préoccupation majeure. Les résultats sont influencés par les phénomènes de résonance du matériel utilisé qui sont difficiles à quantifier. Afin de s'affranchir autant que possible de cette contrainte, une valeur corrigée de β , nommée β_0 , est calculée à l'aide du modèle à deux niveaux d'Oudar et Chemla.^{8,53,76,102} La nouvelle valeur β_0 est obtenue grâce à l'équation suivante¹⁰³ :

$$\beta_0 = \beta \left(1 - \left(\frac{\lambda_{max}}{\lambda} \right)^2 \right) \left(1 - \left(\frac{2\lambda_{max}}{\lambda} \right)^2 \right)$$

Avec : λ_{max} : le maximum d'absorption de la bande de transfert de charge du chromophore

λ : la longueur d'onde de travail du laser

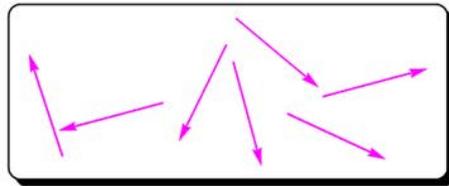
Ces différentes méthodes de mesure de la réponse en ONL du second ordre repose sur l'utilisation de chromophores sous forme solide (technique de Kurtz sur poudre) ou en solution (HRS, EFISH, solvatochromie).

2.4. Élaboration d'un film fin par électropoling

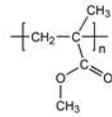
Il est possible de créer des matériaux organiques ou organométalliques présentant des propriétés d'ONL du second ordre. Pour ce faire, des films fins incorporant des chromophores proposant une réponse en ONL du second ordre peuvent être obtenus par la technique dite de l'électropoling.¹⁰⁴

Cette technique consiste d'abord à incorporer des chromophores dans un polymère support tel que le polyméthacrylate de méthyle PMMA ou le polystyrène PS (Étape 1, Figure 11). Puis un champ électrique extérieur E vient orienter les chromophores selon la même direction alors que le polymère est chauffé au-delà de sa température de transition vitreuse (Étapes 2 et 3, Figure 11). Une fois que l'orientation est réalisée, la température est ramenée à l'ambiante et le

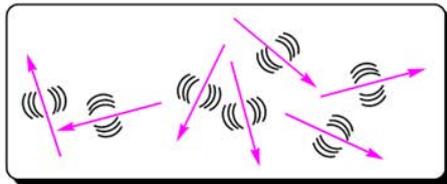
champ électrique est arrêté (Étape 4, Figure 11). Le polymère peut alors être utilisé pour des applications en ONL du second ordre telles que le doublement de fréquence, la modulation de source optique et la modulation optoélectronique.



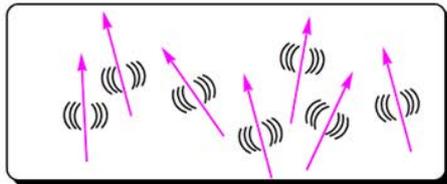
Étape 1 : Incorporation dans un polymère



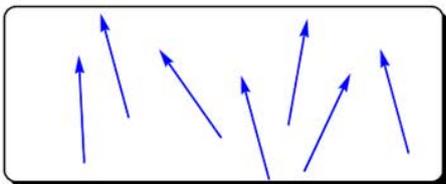
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)



Étape 2 : Chauffage du polymère jusqu'à la température de transition vitreuse



Étape 3 : Orientation des chromophores par un champ électrique extérieur \vec{E}



Étape 4 : Refroidissement du polymère et arrêt du champ électrique extérieur \vec{E} pour figer les chromophores

Figure 11 : Schéma montrant la préparation d'un matériau par électroplating

L'électroplating est une technique de choix dans l'élaboration de matériaux polymères incorporant des chromophores pour l'ONL du second ordre.

3. Le modèle push-pull de type D- π -M- π -A

Dans le cadre de nos travaux de thèse, nous avons étudié des composés organométalliques de type push-pull dans lesquels l'espace π -conjugué incorpore un centre métallique M (Pt, Ru et Fe) qui est relié à des fragments électrodonneurs D et électroattracteurs A connus du laboratoire. Nous disposons ainsi d'un nouveau modèle de la forme D- π -M- π -A. Nous avons étudié cette structure dans le but de déterminer l'influence du métal sur l'ICT et par conséquent sur la réponse en ONL du second ordre. Après une description du noyau méthylène-pyrane en tant que fragment D et de l'hétérocycle diazine en tant que fragment A, quelques exemples de complexes push-pull de type D- π -M- π -A issus de la littérature seront présentés.

3.1. Le fragment électro-donneur de type méthylène-pyrane

3.1.1. Structure et propriétés du fragment méthylène-pyrane

Les méthylène-pyranes forment une famille de composés obtenus principalement à partir de sels de pyrylium, ces derniers ayant été très largement étudiés depuis plusieurs décennies, notamment par A. T. Balaban^{105,106} et M. R. Detty.⁵⁵ Le noyau pyrane est un hétérocycle oxygéné à 6 éléments constitués d'un atome d'oxygène et de 5 atomes de carbone, ainsi que de 2 doubles liaisons carbone-carbone C=C. Le noyau pyrane est qualifié de 4*H*-pyrane quand les doubles liaisons sont en position 2 et 5, alors qu'il est 2*H*-pyrane quand les doubles liaisons sont en position 3 et 5. Il est possible d'introduire une double liaison exocyclique en position 2 (α -méthylène-pyrane, également appelé α -pyranylidène) ou 4 (γ -méthylène-pyrane, également appelé γ -pyranylidène). Ces 4 composés sont représentés sur la figure suivante (Figure 12).

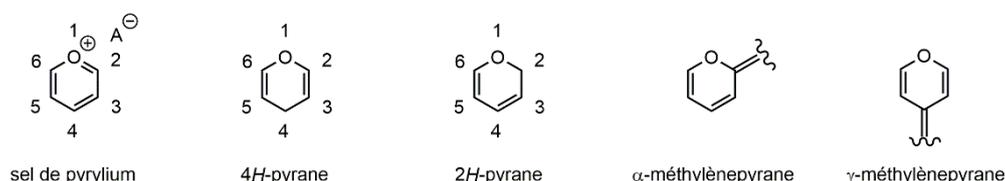


Figure 12 : Structures d'un sel de pyrylium et de quatre noyaux du pyrane

Le noyau pyrylium est un hétérocycle oxygéné aromatique qui est déficitaire en électrons π de par son caractère fortement carbocationique.^{107,108} Par l'écriture des formes mésomères, il est mis en évidence que les positions 2 (α), 4 (γ) et 6 (α) sont particulièrement électrophiles (Figure 13). Ce sont sur ces positions que le pyrylium réagit avec des nucléophiles divers (carbanions, énamines, phosphines...) pour conduire à de nouveaux composés, comme des sels d'iminium^{55,109} ou de phosphonium^{110,111} par exemple.

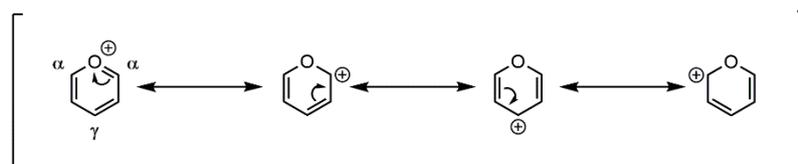


Figure 13 : Formes mésomères du noyau pyrylium

Le méthylène-pyrane, issu du précurseur cationique pyrylium, est composé d'un noyau pyrane et d'une double liaison exocyclique situé en α ou en γ de l'atome d'oxygène (Figure 14).

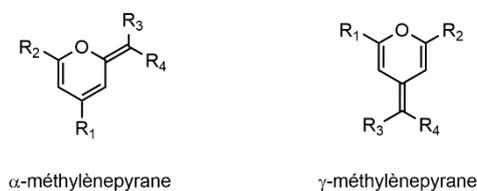


Figure 14 : Forme α et γ du méthylène-pyrane

Les dérivés du méthylène-pyrane ont été étudiés pour leurs diverses propriétés physico-chimiques en photovoltaïque¹¹² et en ONL du second ordre.⁶⁸ Ces propriétés seront détaillées par des exemples ci-après. Lorsqu'il est relié à un groupe électroattracteur A par l'intermédiaire d'un espaceur π -conjugué, le méthylène-pyrane acquiert un caractère d'hétérocycle aromatique qui favorise le transfert de charge intramoléculaire du groupe D vers le groupe A (Figure 15). C'est pourquoi le méthylène-pyrane est qualifié de composé proaromatique.^{69,113,114} A cet égard, les électrons p de l'atome d'oxygène et π des doubles liaisons C=C du noyau pyrane se délocalisent le long du lien π -conjugué. Les chromophores push-pull possèdent ainsi un caractère zwitterionique.

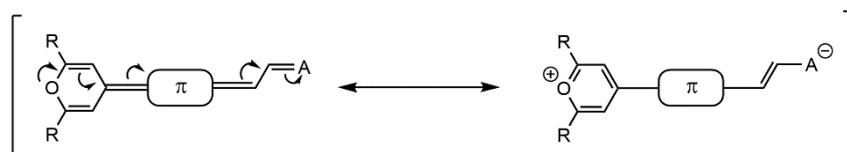


Figure 15 : Formes mésomères du noyau γ -méthylène-pyrane – cation pyrylium

En tant que groupe proaromatique, le méthylène-pyrane est un fragment pouvant être utilisé dans des structures de type push-pull afin de favoriser le transfert de charge intramoléculaire.

3.1.2. Exemples d'utilisations des noyaux méthylène-pyranes comme groupe électrodonneur

Les méthylène-pyranes sont des fragments électrodonneurs qui ont été incorporés dans des structures en vue d'étudier ses propriétés d'ONL du second ordre^{65,68,69,113-121} et dans le domaine du photovoltaïque.^{59,67,112,122,123}

3.1.2.1. Chromophores pour l'ONL

Dans le domaine de l'ONL du second ordre, le méthylène-pyrane a fait l'objet d'études en tant que groupe électrodonneur dans des structures push-pull.

Plusieurs séries de composés organiques et organométalliques du méthylène-pyrane ont été synthétisés au laboratoire ces dernières années dans le but d'étudier leurs propriétés en ONL. Les structures push-pull et quadrupolaires obtenues ont été caractérisés par la méthode EFISH sous irradiation à 1907 nm dans le chloroforme (Figure 16).^{68,115}

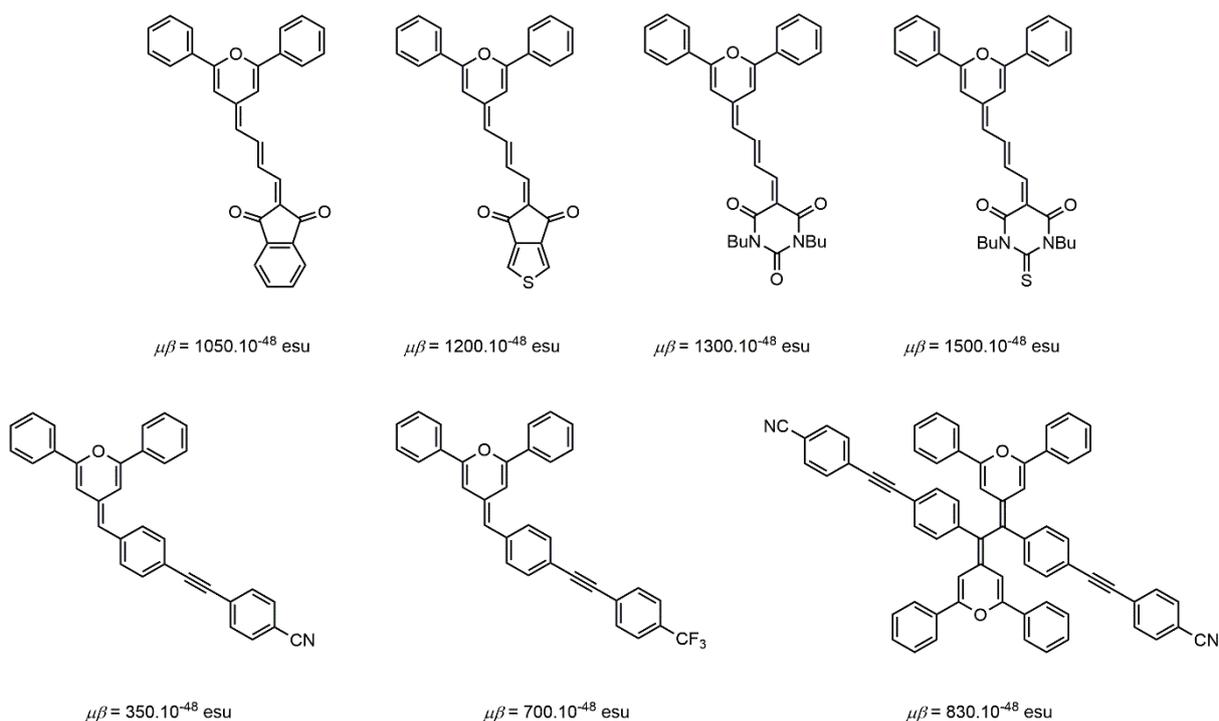


Figure 16 : Méthylèneopyranes ayant une réponse en ONL du second ordre

Les résultats montrent que, pour la série du haut, les chaînes polyéniques permettent d'avoir de hautes valeurs de $\mu\beta$ augmentant avec l'allongement de la chaîne. Cette propriété a déjà été observée par ailleurs.^{86,124} En modulant le groupe électroattracteur de l'indane-1,2-dione jusqu'au thiobarbiturique, il y a une augmentation significative de la réponse ONL avec une valeur du $\mu\beta$ qui augmente de 1050 à 1500.10⁻⁴⁸ esu. Pour la série du bas, le lien π -conjugué est constitué d'un motif tolane (diphénylacétylène). L'augmentation de la force du groupe électroattracteur augmente la réponse ONL de 350 à 700.10⁻⁴⁸ esu. La dimérisation du dérivé cyano a permis d'obtenir une réponse ONL plus que doublée (de 350 à 830.10⁻⁴⁸ esu). Ce résultat tend à indiquer que les deux monomères ne sont pas dans une conformation *trans* mais dans une conformation décalée pseudo cisoïde, comme cela a été observé avec d'autres structures similaires,^{125,126} amplifiant ainsi la réponse ONL.

Les chromophores organométalliques de carbènes de Fischer à base de noyau méthylèneopyrane ont aussi été étudiés au laboratoire en ONL du second ordre.^{69,114,116} Dans ces complexes push-pull, le fragment méthylèneopyrane donneur est associé au fragment méthoxycarbénique (pentacarbonyltungstène) accepteur via une chaîne carbonée insaturée polyénique. L'augmentation de la longueur du lien π -conjugué de deux à quatre unités alcényles augmente les valeurs de $\mu\beta$ par 6 lorsqu'on rajoute des unités alcényles conjuguées (Figure 17).

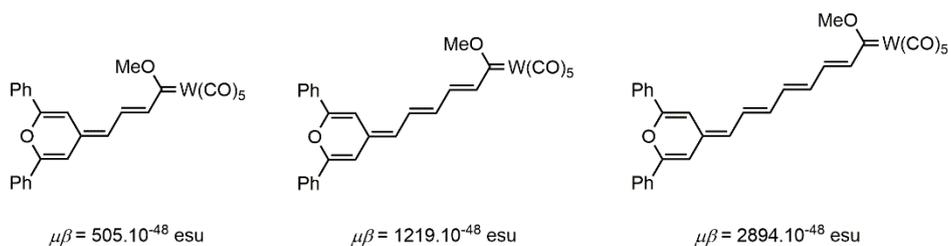


Figure 17 : Carbènes de Fischer avec du pentacarbonyltungstène ayant une réponse en ONL du second ordre

Le remplacement du groupe méthoxy au niveau du carbène par un thiophényle accentue le caractère zwitterionique de la molécule à l'état fondamental comme le suggèrent les analyses faites en RMN ^1H (Figure 18). Cependant la réponse en ONL est plus faible (173.10^{-48} esu) comparée à celle de l'analogue avec un groupe méthoxy (505.10^{-48} esu).

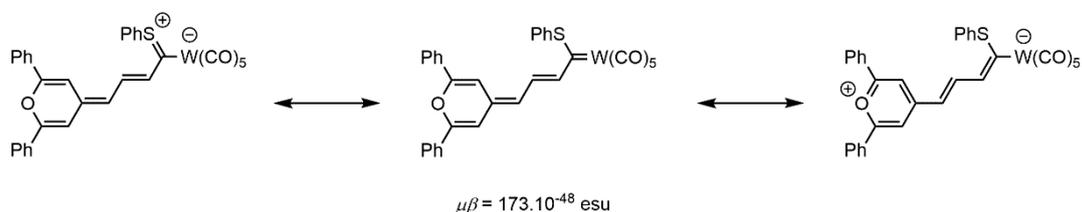


Figure 18 : Formes mésomères d'un carbène de Fischer ayant une réponse en ONL du second ordre

Dans ces exemples de complexes du laboratoire, d'autres paramètres structuraux ont été modifiés, comme la nature du chalcogénopyrane (thiopyrane et telluropyrane), la nature des substituants du pyrane, la nature du métal (chrome), la nature des substituants sur l'atome de carbone carbénique.

L'équipe espagnole composée d'Andreu, de Franco et de Garín a développé plusieurs séries organiques de composés push-pull du méthylène-pyrane en faisant varier la nature du lien π -conjugué, les substituants R (Ph et *t*Bu) en position 2 et 6 sur les noyaux pyranes ainsi que le groupe électroattracteur A dans le but d'étudier l'influence de ces paramètres sur la réponse en ONL du second ordre.^{65,113,117-121}

Les auteurs se sont intéressés à déterminer l'influence de la longueur de la chaîne polyénique sur les valeurs de la réponse en ONL. Une série de 4 composés a été obtenue et analysée par la méthode EFISH sous irradiation à 1907 nm dans le dichlorométhane (Figure 19).⁶⁵

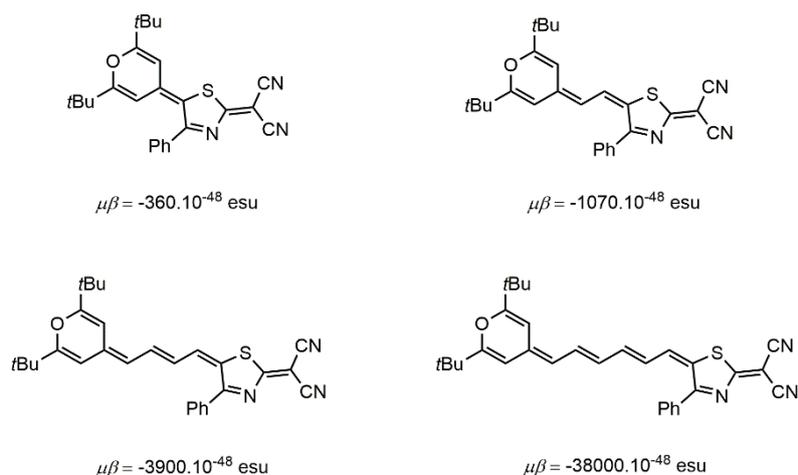


Figure 19 : Composés du méthylène-pyrane ayant une réponse en ONL du second ordre

Les 4 composés de la Figure 19 ont en commun d'avoir les mêmes groupes D et A (dicyanoéthénylthiazolyle) séparés par un lien π -conjugués de longueur variable. Les valeurs des réponses en ONL ($\mu\beta$) obtenues sont négatives, ce qui suggère que l'état excité est moins

polaire que l'état fondamental. L'augmentation de la chaîne polyénique d'une unité alcényle d'un composé à l'autre a tendance à augmenter fortement la réponse en ONL, puisque la valeur absolue des $\mu\beta$ mesurés augmente de manière sensible. Les auteurs soulignent que la dernière valeur de $-38000 \cdot 10^{-48}$ esu est sujette à discussion à cause de la proximité de la génération du second harmonique avec la résonance harmonique du système.

Un autre exemple d'influence de la longueur de la chaîne polyénique peut être donné avec deux autres groupes A de type 2(5H)-furanone avec un groupe cyano en position 3 sur le cycle (Figure 20).¹¹⁹ Une modification a aussi été entreprise en jouant sur la nature des substituants de la furanone.

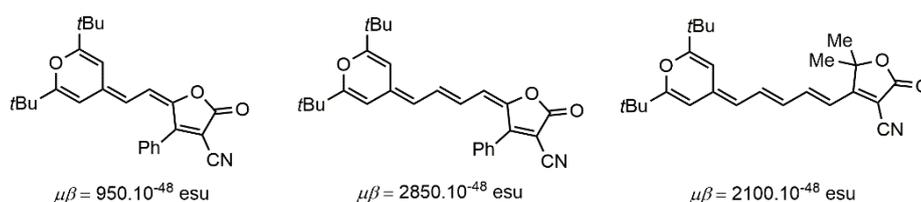


Figure 20 : Composés du méthylèneprane ayant une réponse en ONL du second ordre

L'augmentation d'une unité alcényle entre la molécule de gauche et celle du milieu augmente significativement la réponse en ONL de 950 à $2850 \cdot 10^{-48}$ esu. À longueur comparable du lien π -conjugué (molécules du milieu et de droite), la modification des substituants sur la furanone, avec notamment le changement de position du lien entre la furanone et le reste de la molécule, entraîne une diminution de la réponse en ONL. Ces exemples mettent en avant qu'une chaîne polyénique étendue est un bon moyen d'augmenter les valeurs de $\mu\beta$.

Les auteurs se sont de plus intéressés à une série de 4 composés polyéniques push-pull en faisant varier la nature du groupe électroattracteur A (Figure 21).¹¹³

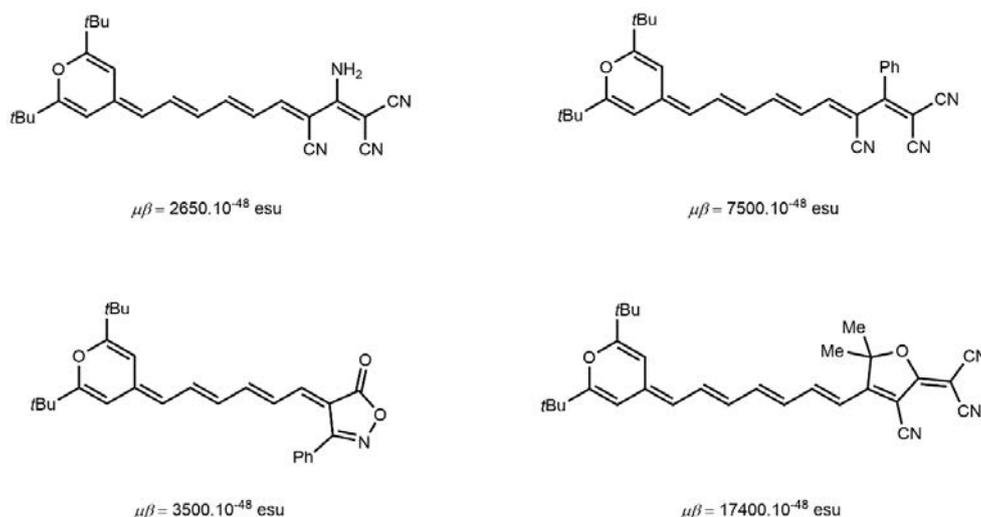


Figure 21 : Composés due méthylèneprane ayant une réponse en ONL du second ordre

Selon la nature de l'attracteur A, la réponse varie de manière proportionnelle avec la force de ce groupe A. Lorsque le fragment A est enrichi en électrons π par la présence d'un groupe

électrodonneur assez fort de type amino, la réponse est plus faible ($2650 \cdot 10^{-48}$ esu) que pour son analogue qui dispose à la place d'un groupe phényle ($7500 \cdot 10^{-48}$ esu). En comparant les hétérocycles entre-eux, l'isoxazolone donne une réponse plus faible ($3500 \cdot 10^{-48}$ esu) que celle de l'analogue tricyanofurane ($17400 \cdot 10^{-48}$ esu).

Ces différents exemples du laboratoire et d'autres équipes montrent que le fragment méthylène-pyrane est un composé de choix présentant des propriétés d'optique non linéaire du second ordre, lorsqu'il est incorporé dans un système push-pull.

3.1.2.2. Chromophores pour le photovoltaïque

Les dérivés du méthylène-pyrane trouvent aussi des applications en tant que colorants pour les cellules solaires à pigment photosensible (DSSC). Ces composés ont pour caractéristiques d'avoir très souvent la fonction acide cyanoacrylique qui joue deux rôles : la partie acide carboxylique sert de point de greffage sur l'électrode de TiO_2 tandis que la partie nitrile est l'attracteur.

Les dérivés du méthylène-pyrane utilisés pour des applications en photovoltaïque ont subi beaucoup de modifications sur la structure du noyau pyrane comme cela sera présenté dans les exemples suivants.

Au laboratoire, des composés de type α -pyranylidène ont été étudiés pour des applications en photovoltaïque (Figure 22).^{59,127}

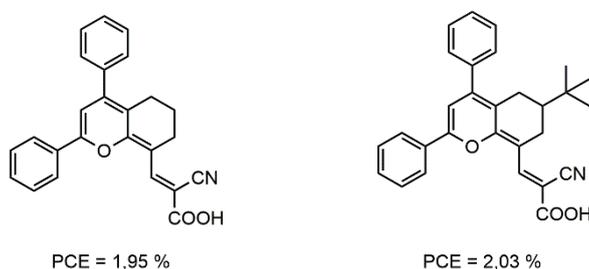


Figure 22 : Composés du méthylène-pyrane utilisés pour le photovoltaïque

Ces cibles ont été choisies dans le but d'avoir une plus grande stabilité des méthylène-pyranes grâce au cycle accolé sur le noyau pyrane. Ces composés α -méthylène-pyranes sont substitués en position 4 et 6 par des cycles phényle tandis qu'un autre cycle cyclohexényle est accolé au noyau pyrane sur les positions 2 et 3 permettant de stabiliser le groupe méthylène. Plusieurs modifications ont été effectuées sur la structure telles que le remplacement de l'atome d'oxygène par un soufre, la substitution du cycle cyclohexényle par un groupe *tert*-butyle ou encore l'allongement du lien π -conjugué en rajoutant une double liaison $\text{C}=\text{C}$ au niveau du groupe cyanoacrylique. Ces modifications ont permis de disposer de deux composés présentant un rendement de photoconversion proche de 2 %.

L'équipe de Yamashita a synthétisé deux séries de composés γ -méthylène-pyranes basés sur le modèle D- π -A selon que la double liaison $\text{C}=\text{C}$ exocyclique (groupe méthylène lié au noyau pyrane) est mono ou disubstituée (Figure 23).^{112,122} L'équipe s'est aussi intéressée à plusieurs modifications structurales sur les positions 2 et 6 du noyau méthylène-pyrane, en ajoutant des atomes d'halogène (F et I).

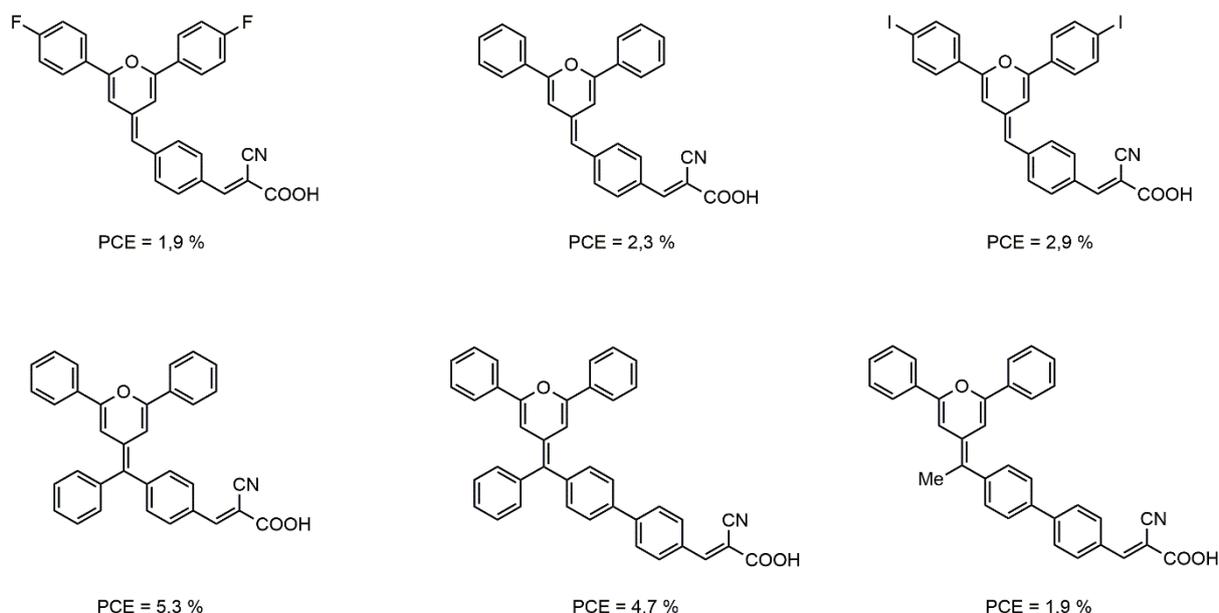


Figure 23 : Composés du méthylène-pyrane pour le photovoltaïque

Pour les composés ayant une double liaison monosubstituée (ligne du haut), l'ajout de groupe inductifs attracteurs comme le fluor sur les cycles phényle diminue la force du transfert électronique, ce qui diminue en conséquence le rendement de photoconversion (1,9 %) par rapport au composé non halogéné (2,3 %). En revanche, la substitution du fluor par de l'iode augmente la réponse photovoltaïque (2,9 %) grâce au caractère mésomère donneur de l'atome d'iode. Pour les composés ayant une double liaison exocyclique disubstituée (ligne du bas), l'ajout d'un cycle phényle entraîne une augmentation du rendement (5,3 %) par rapport à l'analogue monosubstitué (2,3 %). En revanche la substitution de ce cycle phényle par un groupe méthyle ou l'ajout d'un cycle phényle dans le lien π -conjugué, respectivement, entraîne une diminution de la performance du chromophore (4,7 % et 1,9 % respectivement).

L'équipe d'Andreu, de Franco et de Garín^{67,123} a utilisé le même modèle que Yamashita et a introduit des groupes thiényles et dérivés du thiophène dans l'espaceur π -conjugué tout en modifiant les substituants du pyrane sur ses positions 2 et 6. Ces modifications structurales ont donné la possibilité d'atteindre un rendement de photoconversion de 5,80 % (Figure 24).

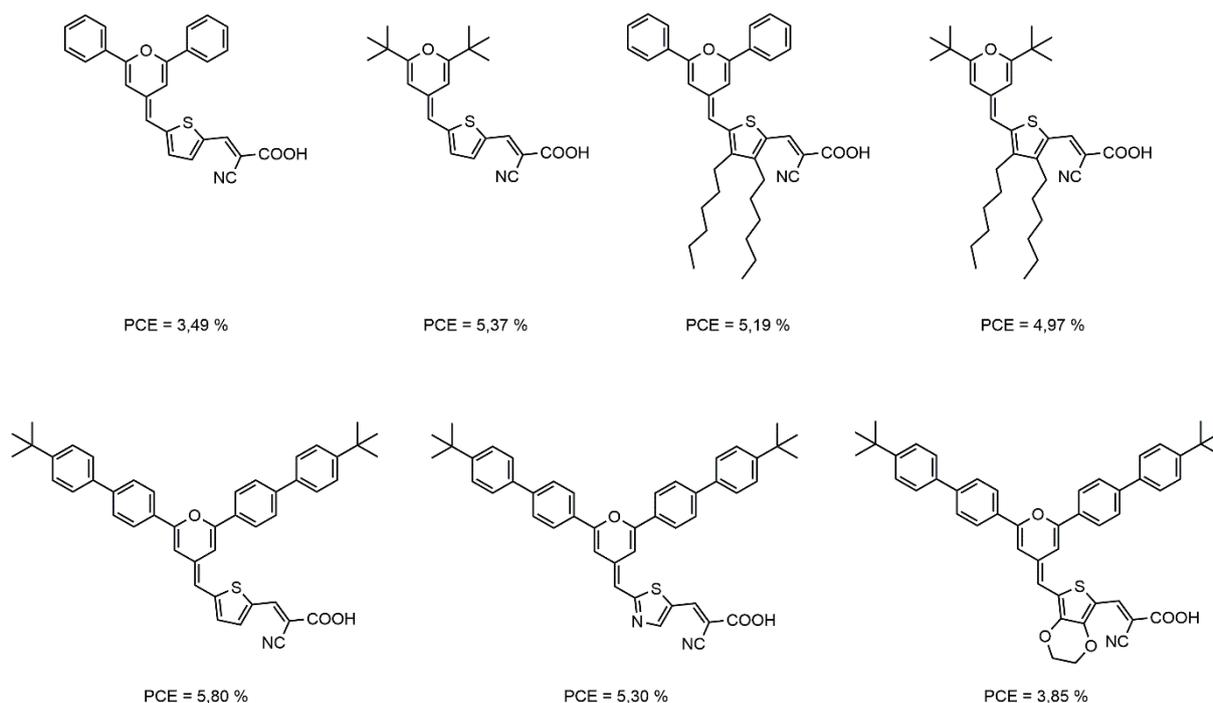


Figure 24 : Composés du méthylène-pyran pour le photovoltaïque

Pour la première série de composés (ligne du haut), l'ajout de chaînes alkyles sur le thiophène est censé empêcher l'agrégation des molécules par π -stacking et donc augmenter le rendement de photoconversion. Si cela est avéré pour les dérivés diphenyle du méthylène-pyran (augmentation de 3,49 à 5,19 % du PCE), cette tendance n'a pas été observée avec les dérivés du *tert*-butyle. Pour la seconde série (ligne du bas), la modification des substituants donneurs sur le pyran (2,6-di-*tert*-butylbiphényle) permet d'améliorer le rendement jusqu'à 5,80 %. Quelques modifications au niveau de l'unité thiényne ont aussi été réalisées, mais sans amélioration du rendement de photoconversion.

Du fait de leur grande diversité structurale et leur caractère proaromatique marqué, les méthylène-pyranes sont des composés qui ont été étudiés pour leurs propriétés en ONL du second ordre, en DSSC, ainsi que sur leurs propriétés électrochimiques. Certains d'entre-eux ont suscité une attention particulière et ont été sélectionnés comme groupe électrodonneur dans ces travaux de thèse.

3.2. Le fragment électroattracteur de type pyrimidine

La pyrimidine est un hétérocycle azoté aux propriétés électroniques intéressantes, qui en font un composé d'intérêt servant de groupe électroattracteur dans les structures push-pull.

3.2.1. Structure de la pyrimidine

La pyrimidine est la 1,3-diazine^{128,129} qui fait partie de la famille des diazines avec la pyridazine (1,2-diazine)¹³⁰ et la pyrazine (1,4-diazine) (Figure 25).¹³¹ Il s'agit d'un hétérocycle aromatique azoté déficitaire en électrons π . Cela en fait un bon groupe électroattracteur. Elle se retrouve dans les bases azotées pyrimidiniques de l'ADN et de l'ARN (cytosine, thymine et

uracile) ainsi que dans de nombreuses molécules naturelles et de composés d'intérêt biologiques.¹³²

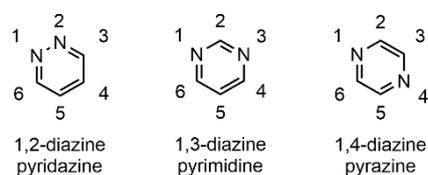


Figure 25 : Les trois isomères des diazines

La pyrimidine peut être substituée sur ses positions 2, 4, 5 et 6. La synthèse menant à la pyrimidine et ses dérivés est bien documentée dans la littérature.^{129,133-138} De nombreux précurseurs fonctionnalisés sont disponibles commercialement (Figure 26) et permettent d'introduire la pyrimidine au moyen de différentes réactions dans des structures organiques et organométalliques. Parmi les différents groupes diazinyles, du fait de la position des atomes d'azote, les groupes pyrimidin-2-yle et pyrimidin-4-yle sont les plus électroattracteurs.^{139,140}

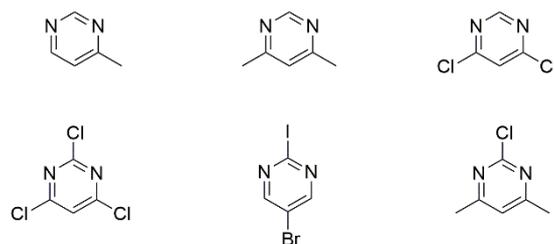


Figure 26 : Composés de la pyrimidine disponibles commercialement

Il est aussi possible d'utiliser les atomes d'azote pour des réactions de protonation, de formation de liaison hydrogène, voire de chélation. Le doublet libre de l'atome d'azote peut être engagé dans une liaison covalente carbone-azote avec une chaîne alkyle.

Concernant le groupe pyrimidin-4-yle qui a été employé au cours de ces travaux de thèse, l'alkylation se fait régiosélectivement sur l'atome d'azote numéroté 1 en présence d'un substituant suffisamment volumineux, tel qu'un groupe styryle (Schéma 1).¹⁴¹⁻¹⁴⁴

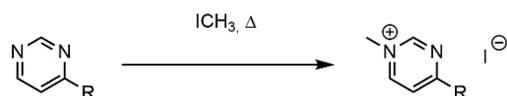


Schéma 1 : Méthylation d'une pyrimidine substituée en position 4

3.2.2. Exemples d'utilisations du noyau pyrimidine comme groupe électroattracteur

La pyrimidine est un groupe électroattracteur qui a été intensément étudié pour ses propriétés physico-chimiques. Une vaste chimiothèque regroupe des informations sur l'utilisation des dérivés de la pyrimidine dans des structures aux propriétés physico-chimiques diverses.^{139,145-147} Cela concerne les matériaux polymères,¹⁴⁸ la photoluminescence,^{46,139,149-153} les OLED,¹⁵⁴⁻¹⁶⁰ les cellules solaires photovoltaïques,¹⁶¹⁻¹⁶⁴ l'absorption biphotonique pour l'ONL du troisième ordre^{60,165} mais aussi l'ONL du second ordre.^{141,152,165-170}

Au laboratoire, une série de composés fluorescents sensibles au pH (propriétés d'halochromisme) et à la polarité du solvant (propriétés de solvatochromisme) a été développée.¹⁶⁸ Les composés ont aussi été étudiés pour leur propriétés d'ONL du second ordre avec la méthode EFISH dans le chloroforme à 1907 nm.¹⁵² Dans ce modèle push-pull, différents groupes électrodonneurs sont liés à la pyrimidine par une double liaison C=C de configuration *E* (Figure 27).

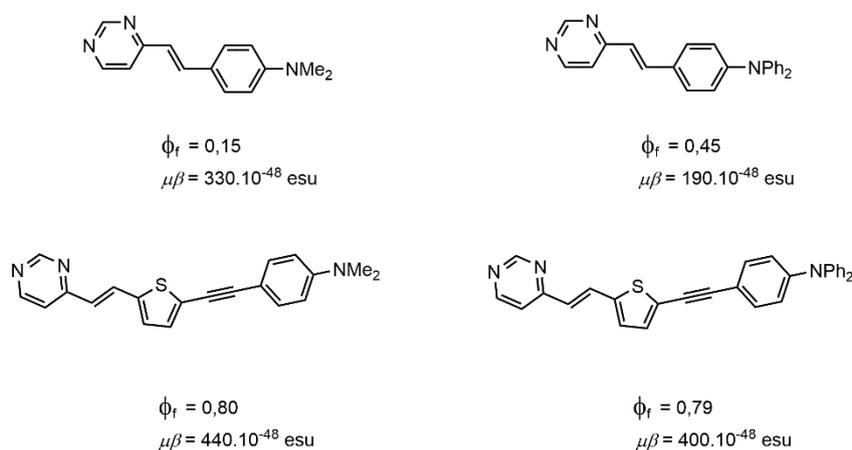


Figure 27 : Chromophores de la pyrimidine ayant des propriétés de fluorescence (Φ_f) et une réponse en ONL du second ordre ($\mu\beta$)

Ces molécules absorbent dans la région UV-visible et réémettent avec un déplacement de Stokes significatif. Pour les deux composés de la première ligne, l'acidification du solvant par l'acide trifluoroacétique (TFA) entraîne un changement important et réversible de couleur des chromophores. Ceux-ci peuvent trouver des applications comme sondes luminescentes pH-métriques. L'analyse des composés de la seconde ligne nous montre que les deux composés présentent un phénomène de solvatochromie d'émission prononcée. Le solvatochromisme est positif (déplacement vers le rouge de la longueur d'onde maximale d'émission avec l'augmentation de la polarité du solvant), ce qui témoigne de la stabilisation de l'état hautement polaire de l'émission par les solvants polaires (Figure 28). Ce phénomène est caractéristique de l'existence d'un transfert de charge intramoléculaire important.

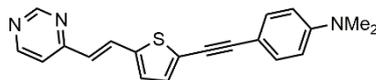


Figure 28 : Solvatochromie d'émission sous irradiation UV avec un dérivé de la pyrimidine (de gauche à droite : hexane, toluène, CHCl₃, THF, CH₂Cl₂ ; C = 10⁻⁵ M)

Des structures linéaires et en forme de V ont été obtenues en combinant un noyau pyrimidinique A avec un ou deux groupes méthylène-pyranes D. Deux composés organiques ont été comparés selon qu'ils sont représentés par un modèle D- π -A linéaire ou un modèle D- π -A- π -D en forme de V (Figure 29).¹⁶⁵

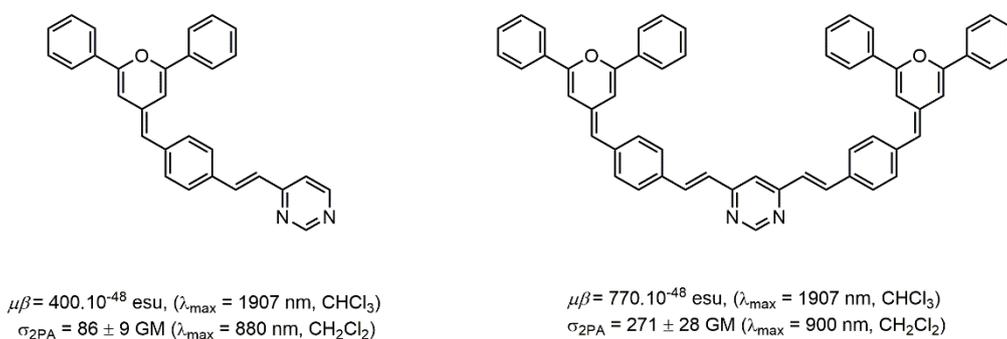


Figure 29 : Composés combinant pyrimidine et méthylène-pyran

La réponse en ONL du second ordre, mesurée en solution par la méthode EFISH, et celle du troisième ordre, pour une absorption biphotonique mesurée par la technique Z-scan, montrent que la structure en V présente de meilleures valeurs de ces réponses en ONL par rapport à la structure linéaire. Différentes explications sont proposées pour tenter d'apporter des éléments de réponses, comme par exemple un recouvrement des orbitales π qui est davantage maximisé dans la structure en V par rapport à la structure linéaire, ce qui augmente l'ICT et par conséquent les réponses en ONL.

Concernant ses propriétés électroniques, le caractère électroattracteur de la pyrimidine peut être renforcé en augmentant le déficit en électrons π de l'hétérocycle azoté aromatique. Cela se fait au travers de différents moyens consistant à engager les doublets libres des atomes d'azote dans des liaisons, comme par exemple par protonation, par formation de liaison hydrogène, par chélation avec des métaux ou encore par des liaisons covalentes. Au laboratoire, des dérivés de la pyrimidine ont été méthylés avec l'iodométhane ou chélatés avec des fragments de pentacarbonyltungstène W(CO)₅ (Figure 30).¹⁴¹ La réponse en ONL du second ordre a été mesurée par la méthode EFISH dans le chloroforme à 1907 nm. Si la méthode est généralement utilisée pour des molécules neutres, d'autres équipes ont montré qu'il est possible de mesurer la réponse ONL de composés ioniques de type iodure d'azinium, à la condition que la paire d'ions ne soit pas trop dissociée, ce qui est possible avec des solvants faiblement polaires comme le chloroforme.^{171,172}

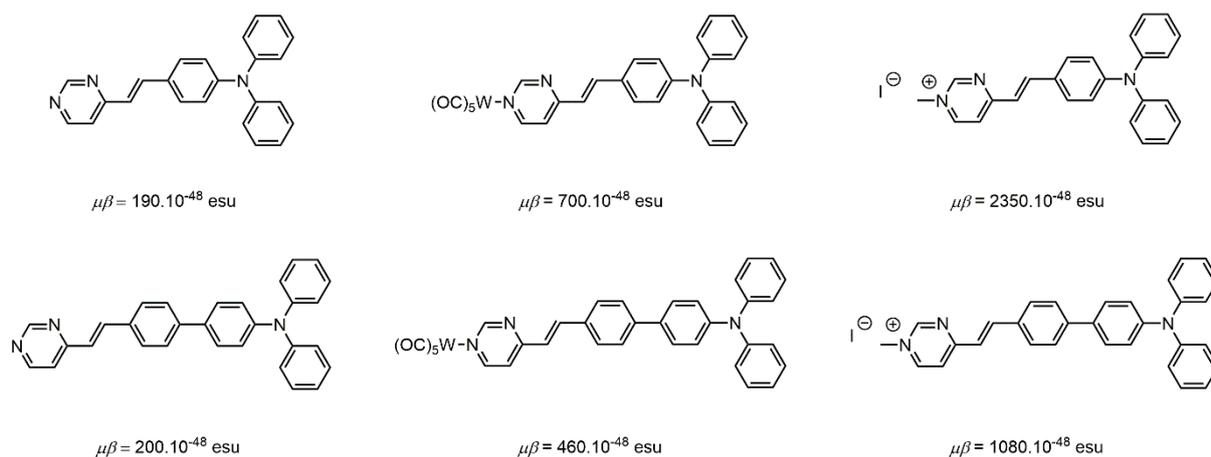


Figure 30 : Dérivés de la pyrimidine ayant une réponse en ONL du second ordre

Les molécules sont étudiées et comparées selon qu'elles possèdent un cycle phényle (ligne du haut) ou deux cycles phényle (ligne du bas) dans leur lien π -conjugué. À l'état neutre (à gauche), les composés ont presque la même valeur (190.10^{-48} esu et 200.10^{-48} esu). Il y a une augmentation significative de la réponse en ONL du second ordre par complexation de l'atome d'azote en position 1 avec le complexe du pentacarbonyl tungstène $W(CO)_5$. Cette augmentation est encore plus importante (facteur 10) lorsque l'atome d'azote est engagé dans une liaison covalente avec un groupe méthyle. Il est à noter toutefois que les molécules de la ligne du bas ont une réponse en ONL plus faible comparée à celle des analogues de la ligne du haut, montrant de ce fait que l'ajout d'un cycle phényle dans le lien π -conjugué n'apporte pas davantage de transfert de charge au sein des molécules.

Pour ses propriétés d'optique non linéaire, la pyrimidine a été incorporée dans des structures présentant de la fluorescence par absorption biphotonique. Les équipes de Huang^{46,150} et de Tian¹⁵¹ ont développé des sondes fluorescentes pour l'imagerie médicale (Figure 31).

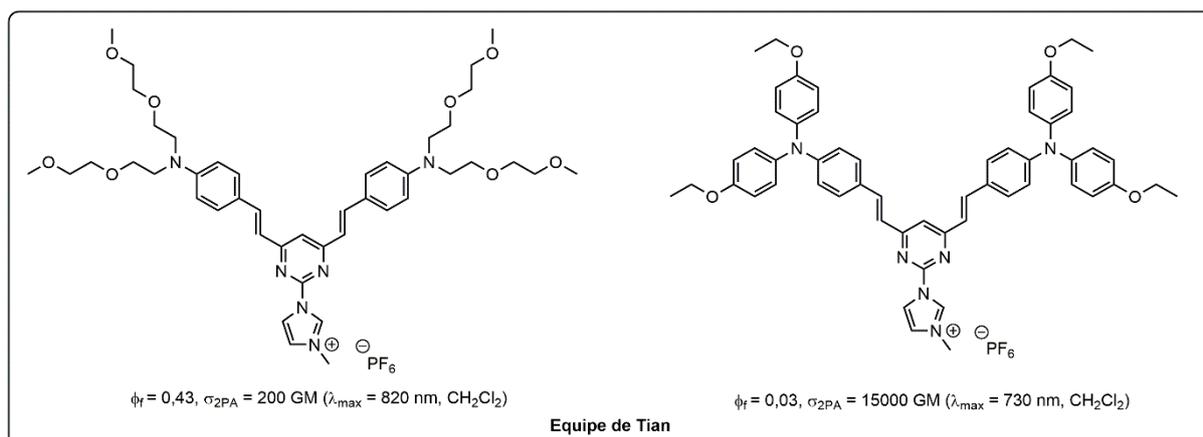
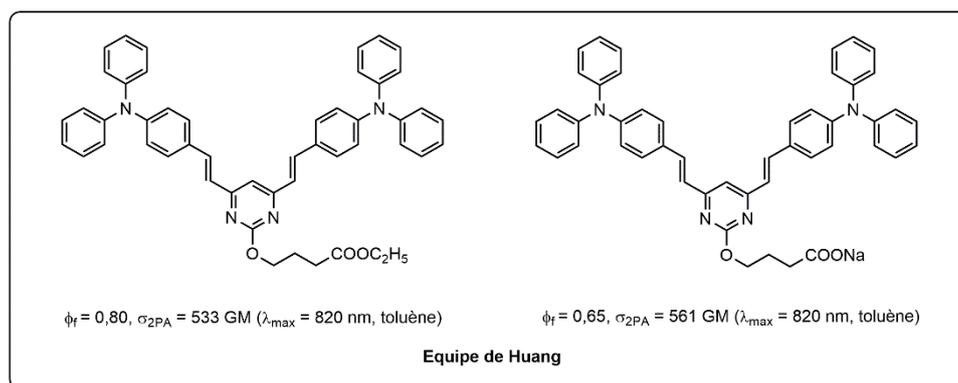


Figure 31 : Chromophores fluorescents par absorption biphotonique

Ces dérivés de la pyrimidine basés sur le motif D- π -A- π -D en forme de Y ont été testés avec succès en milieu biologique (*in vitro*) sur des cellules du foie. Ces molécules sont stables thermiquement, photochimiquement et en milieu biologique. Elles ont une très faible cytotoxicité et présentent un bon contraste en imagerie médicale (Figure 32). Enfin les dérivés de l'imidazolium synthétisés par l'équipe de Tian ont naturellement tendance à s'accumuler dans les mitochondries, ce qui les met davantage en valeurs par rapport à d'autres parties de la cellule.

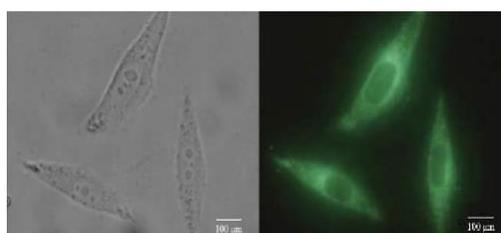


Figure 32 : Imagerie de cellules par excitation biphotonique de chromophores de la pyrimidine

Dans le domaine des matériaux, l'équipe de Sun a développé des molécules push-pull à cycles pyrimidyles dans le lien π -conjugué, qui ont été étudiées en ONL du troisième ordre par génération d'un troisième harmonique.⁶⁰ Ces molécules peuvent ensuite être greffées sur un polymère support pour en faire des films fins. Deux exemples sont donnés ici (Figure 33).

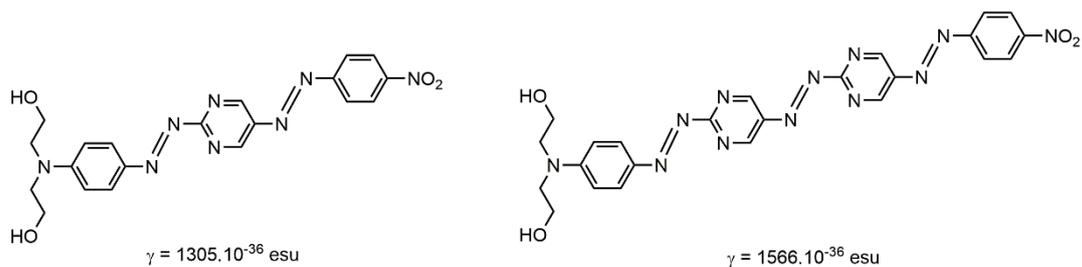


Figure 33 : Molécules actives en ONL du troisième ordre

Le remplacement des cycles phényles par des cycles pyrimidyles améliore la réponse en ONL du troisième ordre, tout comme l'allongement de l'espaceur π -conjugué.

La pyrimidine peut aussi être intégrée à des structures tridimensionnelles de type hélicoïdal. L'équipe de Champagne¹⁶⁷ ont ainsi calculé la réponse en ONL du second ordre (β_{HRS} , en unité arbitraire) dans des structures composées d'une alternance de pyrimidines et de pyridines (Figure 34), en se basant sur des molécules qui ont été au préalable synthétisées par l'équipe de Lehn.¹⁶⁶

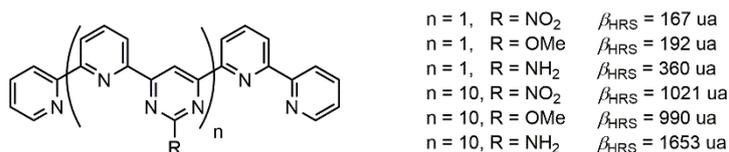


Figure 34 : Structures hélicoïdales avec un motif de répétition pyridine-pyrimidine

La réponse en ONL du second ordre de ces composés exige un groupe R électrodonneur ou électroattracteur suffisamment fort. Si R est un atome d'hydrogène, alors la réponse est presque nulle. L'allongement de la chaîne centrale jusqu'à 10 unités « pyridine-pyrimidine » augmente de 4 à 6 fois la réponse en ONL pour un groupe R donné.

Dans le domaine de l'énergie, il existe quelques exemples de dérivés de la pyrimidine utilisés dans des cellules de type DSSC pour des applications en photovoltaïque.¹⁶²⁻¹⁶⁴ Par exemple, l'équipe de Wong s'est intéressée à un modèle D- π -A- π -A possédant une pyrimidine située entre une diarylamine et un acide cyanoacrylique servant de point d'ancrage sur l'électrode de dioxyde de titane TiO₂ (Figure 35).¹⁶⁴ Dans ce cas, la pyrimidine est utilisée à la fois en tant que groupe A mais aussi en tant qu'espaceur dans le lien π -conjugué. La pyrimidine a également été utilisée comme point d'ancrage sur l'électrode de dioxyde de titane TiO₂.¹⁶³

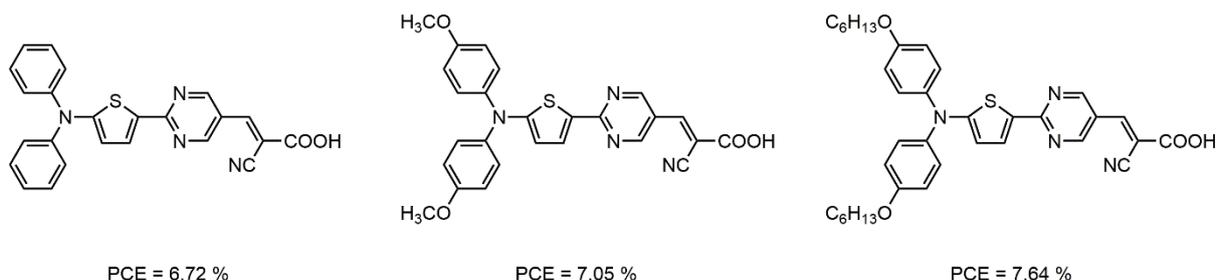


Figure 35 : Composés de la pyrimidine utilisés comme colorants pour le photovoltaïque

Ces différents exemples mettent en avant le rôle de la pyrimidine dans des applications aussi diverses que la photoluminescence, la chimie supramoléculaire ou la DSSC.

3.3. Le centre métallique

Les chromophores push-pull organiques ont été étudiés pour leurs propriétés physico-chimiques au cours de ces dernières décennies. Très rapidement, l'idée d'incorporer à ces structures des centres métalliques dans le but de tirer parti de leurs propriétés électroniques et structurales a été mise en œuvre pour diverses études, dont l'ONL du second ordre.^{20,103,173,174} Sur la base de travaux décrits dans la littérature, nous avons développé une approche fondée sur l'utilisation de centres métalliques de type diacétylure de platine (II) et de ruthénium (II) pour ces deux métaux¹⁷⁵ et de type ferrocényle pour l'élément fer (II).

3.3.1. Les complexes du platine

3.3.1.1. Structure et propriétés électroniques

Le platine est un métal de transition appartenant au bloc d du tableau périodique des éléments. Il appartient à la colonne 10 et à la 6^e période. Le platine est utilisé dans les complexes de transition en tant que centre métallique entouré de ligands. Il possède plusieurs degrés d'oxydation : 0, +II, +IV et plus rarement +V et +VI.

Les complexes du platine que nous étudions possèdent un atome métallique au degré d'oxydation +II, ce qui correspond à une configuration d^8 . Cet ion Pt^{2+} , de coordinance 4, a une géométrie plan-carré qui est sa géométrie préférentielle quelle que soit la force du ligand. Un état de l'art à ce sujet a été fait par J. A. G. Williams en 2007,¹⁷⁶ et un complément a été réalisé par E. Puig.¹⁷⁷ Pour visualiser cette structure, un des cas les plus simples est le *cis*-platine $[PtCl_2(NH_3)_2]$ (Figure 36, complexe A) utilisé en chimiothérapie, tandis que son isomère *trans*-platine (Figure 36, complexe B) a une activité cytotoxique plus faible.¹⁷⁸ En médecine, deux autres complexes plan carrés du platine ont aussi fait l'objet d'études cliniques, toujours pour leur activité antitumorale : le carboplatine (Figure 36, complexe C) et l'oxaliplatine (Figure 36, complexe D).¹⁷⁸

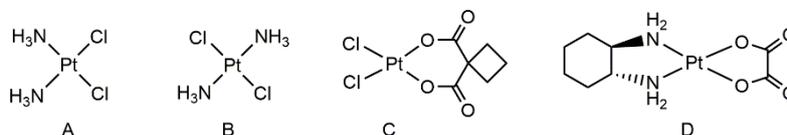


Figure 36 : 4 complexes simples de platine en géométrie plan-carré et ayant une activité en chimiothérapie

Le platine a fait l'objet de nombreuses études en lien avec son environnement de coordination et les propriétés physico-chimiques qui en découlent. Nous nous proposons de faire un tour d'horizon des champs d'études des complexes de platine (de configuration *cis* ou *trans*) selon leurs substituants et les propriétés recherchées.

Dans les complexes, les 5 orbitales atomiques (OA) comprenant les 8 électrons d du platine (II) subissent une levée de dégénérescence comme cela est représenté dans la Figure 37.^{176,177}

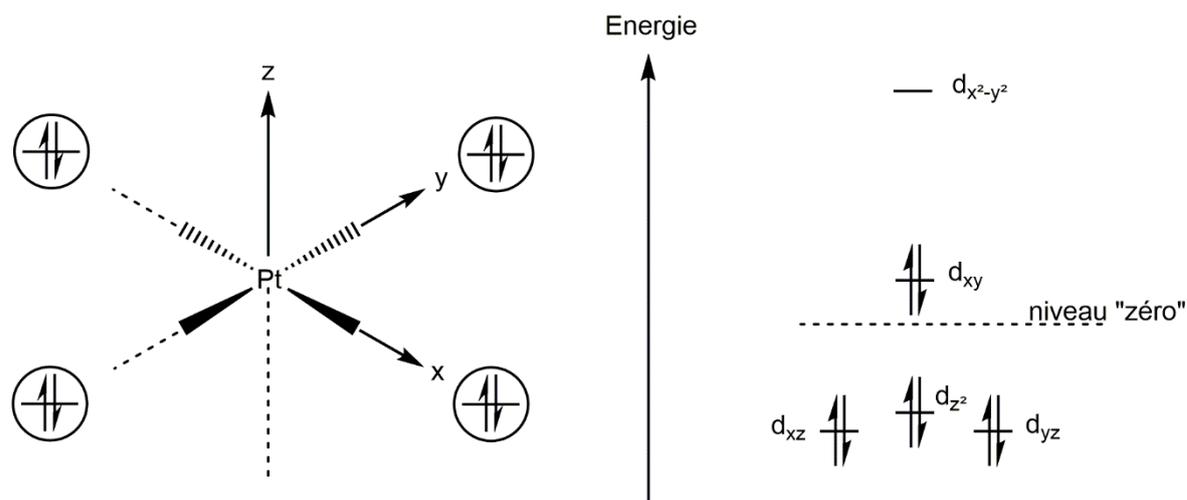


Figure 37 : Représentation de la géométrie plan carré du platine (II) (à gauche) et diagramme d'énergie montrant la levée de dégénérescence des orbitales d (à droite)

Selon le diagramme d'énergie des OA d du platine (II), la levée de dégénérescence est telle que l'OA dx^2-y^2 , la plus basse vacante, est celle qui subit le plus les répulsions électroniques de la part des quatre ligands positionnés dans le plan (xy). Si cette orbitale est remplie avec deux électrons, comme par exemple dans les complexes $[PtCl_4]^{2-}$ ou $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, il y a alors une augmentation des répulsions électroniques dans le complexe, ce qui engendre un allongement des liaisons entre le métal et les ligands. Il y a donc une diminution de la rigidité de la structure et un moins bon recouvrement des OM entre l'atome métallique et les ligands. Cette conséquence fait que le transfert de charge d'un ligand à un autre par l'intermédiaire du platine est moins favorisé.

Dans la littérature traitant des complexes symétriques et dissymétriques de type diacétylure de platine,¹⁷⁹ la représentation la plus souvent rencontrée est celle donnée dans la figure suivante (Figure 38). C'est une représentation de type π -Pt- π dans lequel le groupe diacétylure de platine est substitué sur chacun des alcynes par un cycle aromatique, le métal complète sa coordination avec deux ligands de type phosphine.

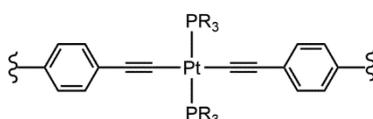


Figure 38 : Modèle général étudié des complexes de type diacétylure de platine

Cette structure vient stabiliser le complexe en favorisant des recouvrements orbitaux entre les électrons π des cycles phényle et des alcynes par la formation de transitions de type **LC** (« ligand-centered », soit centré sur le ligand) telles que $\pi \rightarrow \pi^*_L$ ou $n_L \rightarrow \pi^*_L$.¹⁷⁶ Mais il peut aussi y avoir des transferts de charge de type **MLCT** (« metal to ligand charge transfer », soit transfert de charge du métal vers le ligand) comme la transition $\pi_M \rightarrow \pi^*_L$ pour former par exemple des états excités. Le recouvrement des orbitales d du métal et des orbitales π^* du système acétylénique permet d'obtenir un transfert de charge intramoléculaire à travers le métal.¹⁸⁰⁻¹⁸² Ces transitions d'états excités s'opèrent à des vitesses bien plus rapides et à des niveaux d'énergie plus faibles que celles de type **MC** (« metal-centered », soit centré sur le métal) avec la transition $d \rightarrow d$. Un autre type de transition qui se produit entre les ligands et le

métal est le type **LMCT** (« ligand to metal charge transfer », soit transfert de charge du ligand vers le métal). Cela se produit avec une transition $\pi_L \rightarrow \sigma^*_M$. Ces transitions de type LMCT et MC ($\pi_L \rightarrow \sigma^*_M$, $d \rightarrow d$ ou encore $\pi_M \rightarrow \sigma^*_M$) ont la particularité de venir remplir en électrons l'orbitale anti-liante $d_{x^2-y^2}$ (σ^*_M) haute en énergie qui engendre des distorsions dans la géométrie plan carré du centre métallique comme cela sera évoqué plus loin dans ce chapitre. Dans cette partie, les termes LMCT, LC, MLCT, et MC caractérisent à la fois les transitions électroniques et les états excités qui en résultent.¹⁷⁶

La mise en commun des OA du métal et celles des ligands créent de nouvelles OM par recouvrement des OA selon le diagramme orbitalaire représenté ci-dessous (Figure 39). Les transitions entre un métal et un ligand de type MLCT se produisent ainsi entre l'OM π_M et π^*_L . Les transitions centrées sur le ligand ou entre ligands peuvent se faire entre $\pi_L \rightarrow \pi^*_L$ et $n_L \rightarrow \pi^*_L$.

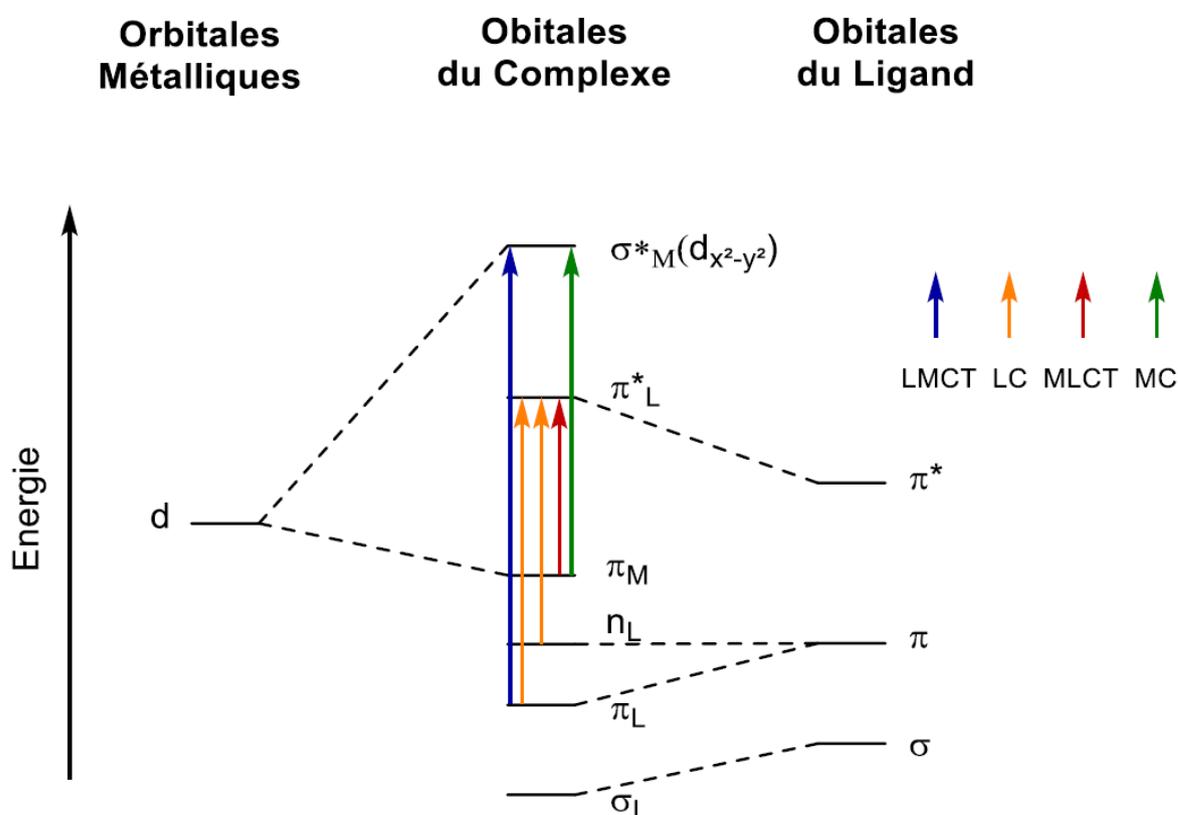


Figure 39 : Diagramme des OA du métal et des ligands π et des OM du complexe formé

Les ligands de type phosphine utilisés pour stabiliser les complexes diacétylures de platine sont choisis en fonction des caractéristiques recherchées. De manière générale, les ligands phosphorés sont des ligands σ -donneurs et π -accepteurs.^{183,184} Plus les substituants de l'atome de phosphore sont électro-négatifs, plus l'OM de la phosphine devient stable et plus le caractère π -accepteur de la phosphine est renforcé (Figure 40). L'OM vide σ^* du fragment P-R joue le rôle d'accepteur des électrons de l'OA $d\pi$ du métal dans cette configuration structurale.

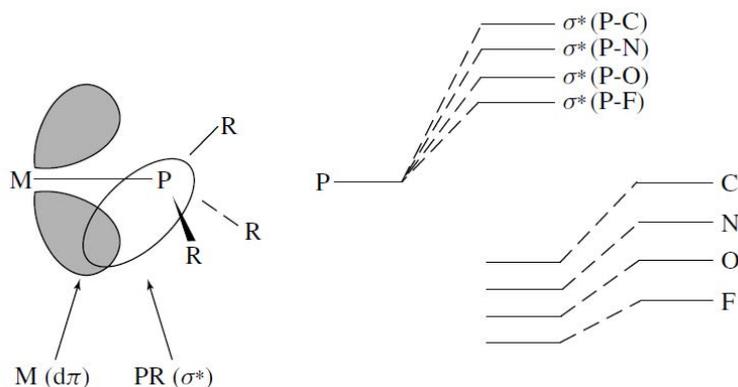


Figure 40 : Représentation du diagramme des OM d'un complexe métallique avec un ligand de type phosphine¹⁸³

Dans notre étude sur les complexes de platine, nous nous sommes intéressés à la tri(*para*-tolyl)phosphine (*para*-Tol)₃P (Figure 41), sur la base de travaux antérieurs.^{185,186}

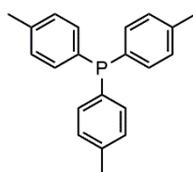


Figure 41 : tri(*para*-tolyl)phosphine

Cette phosphine améliore la solubilité des complexes en solution, ce qui augmente la réactivité des précurseurs monochlorés du platine. Elle stabilise le centre métallique par son encombrement stérique (angle de cône de 145°).^{187,188}

En RMN du phosphore, des informations sur la géométrie *cis* ou *trans* des complexes peuvent être obtenues à partir de la constante de couplage des signaux satellites entre le phosphore et le platine (¹J_{Pt-P}). Cette constante est d'environ 3600 Hz pour le complexe *cis* et d'environ 2600 pour le complexe *trans*.¹⁸⁹ Un exemple est donné sur la Figure 42 avec les complexes *cis* et *trans* de [PtCl₂(P(Tol)₃)₂]. En RMN du proton, les 18 protons magnétiquement équivalents des groupes méthyles ressortent comme un singulet vers 2,70 ppm.

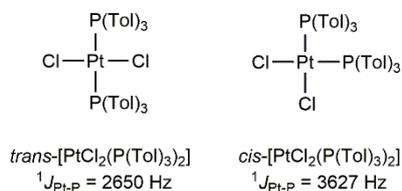


Figure 42 : Constante de couplage platine-phosphore sur deux isomères *cis/trans* d'un complexe de platine

Le complexe *cis* de platine [PtCl₂(P(Tol)₃)₂] sera utilisé dans la suite de nos travaux sur les complexes de platine comme précurseur pour la synthèse de diacétylures de platine.

3.3.1.2. Exemples de complexes de type *trans*-diacétylure de platine

Les complexes symétriques et dissymétriques de type diacétylure de platine (avec des substituants alcynes en position *cis* ou *trans*) ont été développées pour des utilisations dans

diverses applications qui sont brièvement présentées dans la suite. Parmi eux, les études présentes dans la littérature portent sur la chimie supramoléculaire,^{190–193} l'ONL du troisième ordre,^{194–196} la luminescence,^{197–204} la DSSC,^{185,205} le transfert de charge^{206–209} et l'ONL du second ordre.^{54,179–181}

Des études sur le transfert d'électrons ont montré que le platine possède des propriétés électroniques mises à profit dans des structures organométalliques symétriques de type diacétylure de platine. L'équipe de Lorcy s'est intéressée à des complexes de platine substitués par des ligands soufrés comme le tétrathiafulvalène (TTF) afin d'en étudier les interactions électroniques entre les deux unités TTF ainsi qu'entre ces unités et le centre métallique.²⁰⁹ Deux complexes possédant une ou deux triples liaisons C≡C entre le centre métallique et chacune des unités TTF ont été synthétisés (Figure 43).

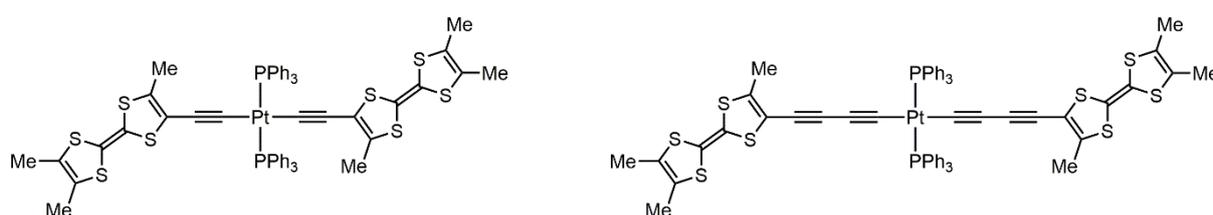


Figure 43 : Complexes symétriques de type *trans*-diacétylure de platine avec des ligands TTF

Les études en voltampérométrie cyclique montrent que seuls les ligands TTF sont électroactifs selon deux vagues d'oxydation réversibles et bien définies, alors que le centre platine ne présente pas de propriétés redox. Les auteurs supposent qu'il n'y a pas d'interactions électroniques entre les deux ligands TTF ou alors que ces interactions sont trop faibles pour être observées lors de la mesure par rapport à l'échelle de temps de l'expérience. Il en ressort dans cette étude qu'il n'y a pas de preuves de transfert électronique entre les deux unités TTF avec un centre métallique au platine ou au mercure, alors que ce transfert existe lorsque le métal est du ruthénium.

Dans l'étude des chaînes polyynes organométalliques, l'utilisation de celles-ci est possible pour des applications telles que les fils moléculaires. L'équipe de Gladysz s'est intéressée à l'élaboration de complexes symétriques de type *trans*-diacétylure de platine dans le but d'en faire des conducteurs moléculaires en profitant des propriétés électroniques de la chaîne conjuguée faite d'une alternance de liaisons simples C–C et triple C≡C (Figure 44).^{70,186}

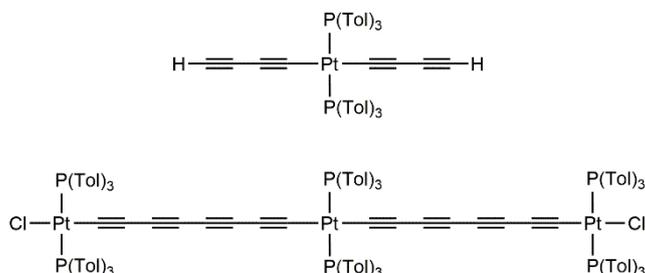


Figure 44 : Complexes de platine polyynes

Les résultats montrent que le transfert électronique est favorisé par réduction de la différence énergétique entre les orbitales HOMO et LUMO, grâce à l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée.

D'autres études sur le transfert électronique ont été entreprises par modification de l'architecture au niveau du centre métallique afin de déterminer l'influence des substituants sur les orbitales frontières. L'équipe de Nuñez a synthétisé toute une série de complexes dissymétriques de type *trans*-mono et *trans*-diacétylure de platine avec plusieurs modifications sur le fragment donneur. Deux groupes électrodonneurs de type triphénylamino et *N,N*-diphényl-4-pyridylamino ont été comparés (Figure 45).²¹⁰

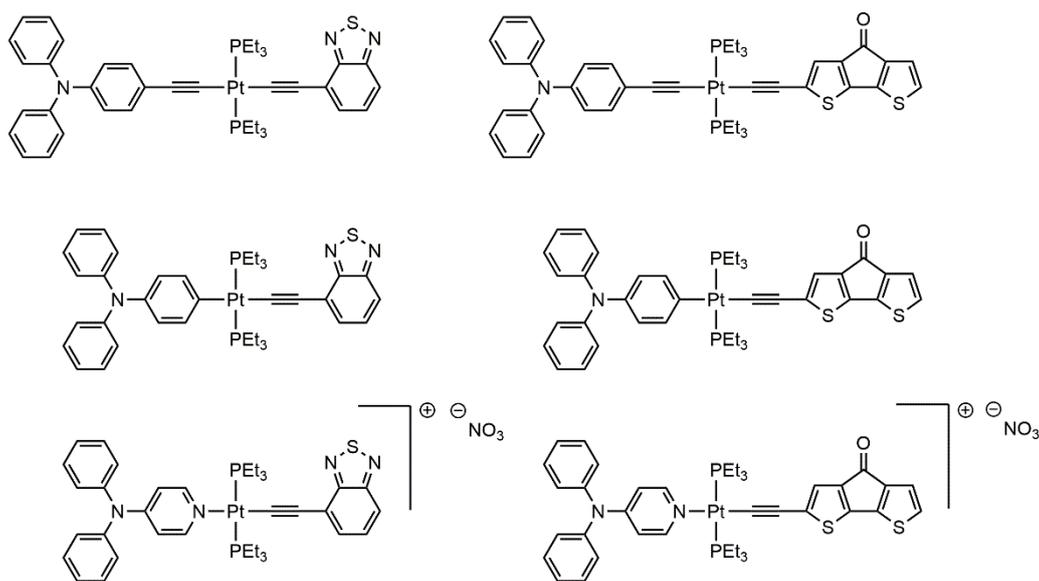


Figure 45 : Complexes de platine pour des études sur le transfert de charge

Pour les fragments donneurs de type triphénylamine, la modification de la liaison entre le centre métallique et le fragment D par suppression de la triple liaison C≡C n'entraîne pas de modification significative des propriétés électroniques et optiques de ces complexes. L'écart énergétique des orbitales frontières HOMO et LUMO reste dans la même gamme ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 2,038 - 2,705 \text{ eV}$) tout comme les maxima d'absorption en spectroscopie UV-visible. La modification du groupe triphénylamino en *N,N*-diphényl-4-pyridylamino n'apporte pas de changement majeur à la nature de la liaison liant le platine au fragment D. Le caractère cationique des deux derniers complexes (en bas sur la Figure 45) est lié à une étape de synthèse faisant intervenir le nitrate d'argent comme agent d'abstraction du chlore sur le platine, ce qui laisse le nitrate comme contre-anion. En revanche le remplacement du fragment attracteur benzothiadiazole par un cyclopentadithiophénone entraîne une diminution de l'écart énergétique entre les orbitales HOMO et LUMO et provoque un effet bathochrome des maxima d'absorption en UV-visible. Il est rapporté que ces complexes peuvent trouver des applications en photovoltaïque.

Dans le domaine de l'optoélectronique, il existe des molécules dont le transfert de charge intramolécule est activé par excitation lumineuse. L'équipe d'Echegoyen a ainsi rapporté des complexes dissymétriques de type *cis*- et *trans*-diacétylure de platine avec un groupe fullerène en tant que groupe A et un groupe triphénylamino pour le groupe D (Figure 46).²⁰⁶

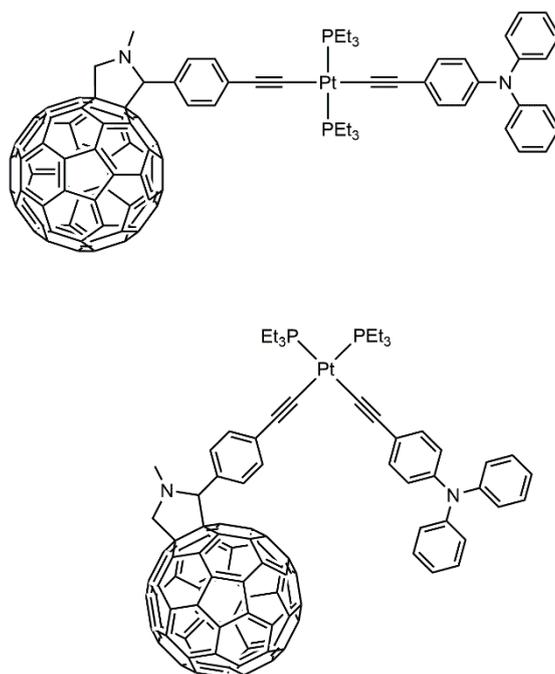


Figure 46 : Complexes de *cis* et *trans* platine avec un fullerène comme groupe A

Par photoexcitation sélective sous irradiation à 387 nm, un transfert de charge rapide se produit du donneur triphénylamine (TPA) à l'accepteur fullerène (C_{60}) en créant une paire radicalaire de la forme $TPA^{+•}-Pt-C_{60}^{-•}$. Le transfert électronique se produit à travers le centre métallique et est favorisé avec la configuration *cis* des substituants électroactifs grâce à un rapprochement spatial entre l'atome d'azote du fragment TPA et le centre du fullerène (18,1 Å pour la forme *trans* et 12,1 Å pour la forme *cis*). De plus, la durée de vie de l'état de séparation de charge est plus longue dans la forme *trans*.

Dans le domaine de l'énergie photovoltaïque, des travaux ont été effectués au laboratoire.¹⁸⁵ Des complexes dissymétriques à base de méthylène-pyrane de type *trans*-diacétylure de platine avec une variété d'espaces π -conjugués ont été développés. L'architecture de ces complexes est intéressante puisqu'elle est en lien avec le modèle $D-\pi-Pt-\pi-A$ que nous avons utilisé dans nos travaux de thèse (Figure 47).

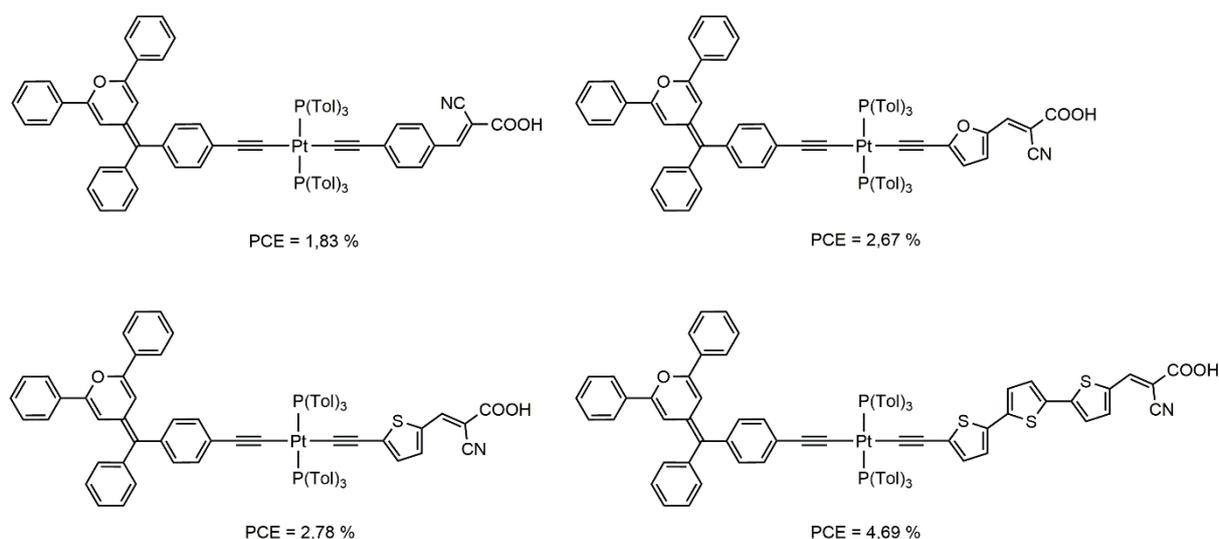


Figure 47 : Exemples de complexes de platine utilisés comme colorants pour les cellules solaires photovoltaïques (DSSC)

Ces complexes possèdent un groupe cyanoacrylique en tant que groupe électroattracteur A. L'étude photovoltaïque montre que le remplacement du lien π -conjugué constitué d'un cycle phényle par un cycle furanyle améliore le rendement de photoconversion (2,67 % vs. 1,83 %). Ce rendement est amélioré par utilisation d'un cycle thiényle (2,78 %) par rapport au cycle furanyle et est encore augmenté lorsque trois unités thiényles (4,69 %) sont ajoutées à la suite. Par conséquent, les résultats montrent que la nature et la longueur du lien π -conjugué influencent fortement le rendement de photoconversion.

Les complexes dissymétriques de type *trans*-diacétylure de platine ont été étudiés pour la première fois par l'équipe de Marder pour leur propriétés en ONL du second ordre (Figure 48).⁵⁴ Les auteurs ont orienté leur étude en comparant les variations de l'hyperpolarisabilité β . Les valeurs de $\mu\beta$ sont aussi données pour information. Les réponses ONL $\mu\beta$ ont été mesurées par la méthode EFISH à 1064 nm dans le chloroforme. L'équipe a montré que l'augmentation du caractère électrodonneur du fragment D (OMe < NMe₂) permet de multiplier par deux la réponse en ONL. Toutefois, la comparaison des valeurs de l'hyperpolarisabilité β des complexes et des analogues organiques montre qu'il n'y a pas d'augmentation significative de cette valeur par l'incorporation d'un centre métallique de platine.

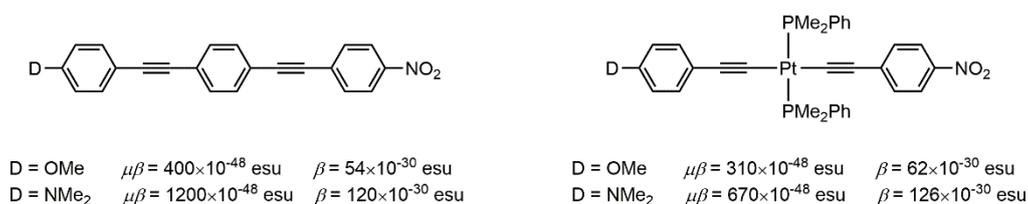


Figure 48 : Exemples de complexes push-pull du platine pour l'ONL du second ordre et de leurs analogues organiques

De manière similaire, l'équipe de Russo s'est aussi intéressée à des complexes similaires étudiés en solution en vue de leur incorporation dans des polymères pour former des matériaux moléculaires pouvant présenter des propriétés en ONL du second ordre mais également de luminescence (Figure 49).¹⁷⁹

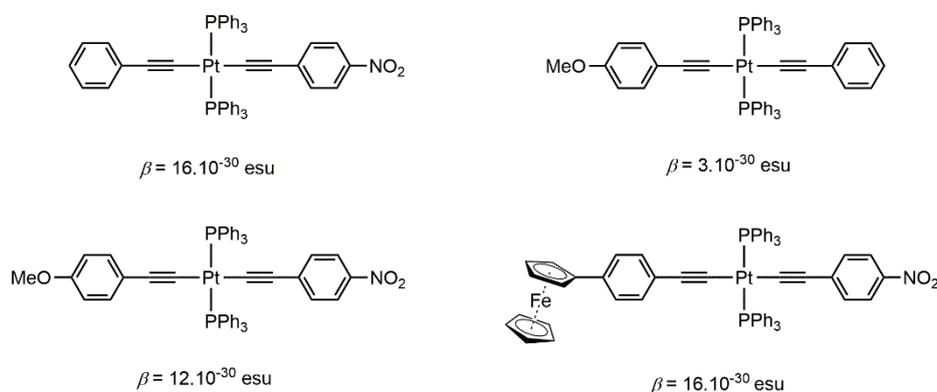


Figure 49 : 4 complexes dissymétriques de type *trans*-diacétylure de platine

En faisant varier les groupes A et D de ces composés, la réponse en ONL (ici, le tenseur d'hyperpolarisabilité β) varie de 3 à 16.10^{-30} esu. Le groupe nitro conditionne la réponse en

ONL, alors que l'ajout d'un groupe D (méthoxy ou ferrocényl) ne modifie pas de façon significative la réponse.

La chimie des fullerènes est toujours en développement et des complexes de platine incorporant le C₆₀ peuvent trouver des applications avec des films fins actifs en ONL du second ordre. L'équipe de Colombo a synthétisé des complexes dissymétriques de type *trans* et *cis*-diacétylure de platine et étudié leur réponse en ONL du second ordre par la méthode EFISH pour ensuite les incorporer à l'état solide dans des films fins (Figure 50).¹⁸⁰

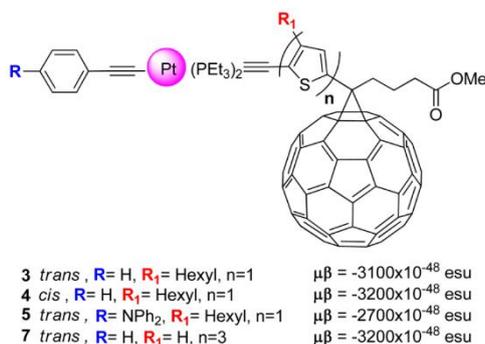


Figure 50 : Complexes utilisés pour des films fins en ONL du second ordre

L'élaboration de films fins dans le PMMA avec le complexe 3 a permis de générer un second harmonique (SHG). Le remplacement du PMMA par du polystyrène double la force du signal SHG mais celui-ci s'atténue rapidement après extinction du champ électrique. D'autres tests sont en cours pour améliorer cette application.

Cette mise au point sur les complexes dissymétriques de type diacétylure de platine montre qu'il existe une large gamme d'applications technologiques existantes comme les fils moléculaires, les switches moléculaires, le photovoltaïque (DSSC) et, pour ce qui nous intéresse, l'optique non linéaire du second-ordre.

3.3.2. Les complexes du ruthénium

3.3.2.1. Structure et propriétés électroniques

Le ruthénium est un métal de transition appartenant au bloc d du tableau périodique des éléments. Il appartient à la colonne 8 et à la 5^e période. Ce métal peut se trouver aux degrés d'oxydation 0, +II, +III, +IV, et plus rarement +VI et +VIII, voire -II. Le degré d'oxydation +II du ruthénium est celui qui sera décrit dans cette partie, ce qui correspond à une configuration d⁶.

Le ruthénium est utilisé dans des domaines aussi divers que la métallurgie, la physique des matériaux ou la catalyse.²¹¹⁻²¹³ En métallurgie, le ruthénium rentre dans la composition d'alliages utilisés pour augmenter la dureté des matériaux à base de platine et de palladium. Ces alliages servent en bijouterie, dans l'industrie pour disposer de pièces métalliques de grande résistance mécanique, mais aussi dans les contacteurs électriques (bougies de moteurs thermiques) et les électrodes afin de les rendre résistant à l'usure. Ajouté à du titane (0,1 % en masse), le ruthénium augmente d'un facteur 100 la résistance à la corrosion du titane.

Dans le domaine de la catalyse homogène^{213,214} ou à nanoparticules,²¹⁵ les catalyseurs de ruthénium sont réputés pour leur activité, leur efficacité et leur stéréosélectivité lorsqu'ils sont associés à des ligands chiraux. Parmi ceux-ci, les catalyseurs de Grubbs sont utilisés, par exemple, dans la métathèse des oléfines.²¹⁶ Le ruthénocène, complexe sandwich de type métallocène, est un complexe utilisé comme photoinitiateur dans des réactions de polymérisation.²¹⁷ Quelques exemples sont donnés sur la Figure 51.

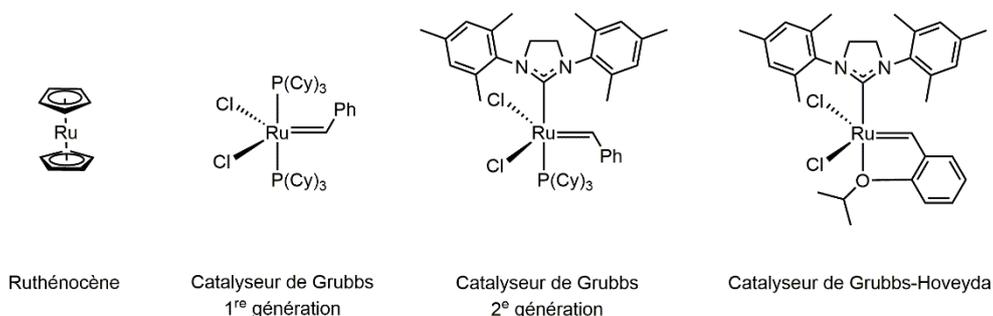


Figure 51 : Complexes du ruthénium utilisés en catalyse

Le ruthénium à l'état d'oxydation +II se présente généralement sous une géométrie octaédrique. Accueillant jusqu'à 6 ligands différents, il se rencontre dans des configurations *cis* ou *trans* (Figure 52).²¹⁸ Dans le cadre de nos travaux de thèse, nous nous sommes intéressés aux complexes dissymétriques de type *trans*-diacétylure de ruthénium (II). Ces complexes, ainsi que les dérivés symétriques, ont fait l'objet de nombreuses études portant sur les relations entre leur structure et leurs propriétés physico-chimiques. Cela concerne notamment leur synthèse et leur géométrie,^{218,219} l'ONL du second ordre,^{181,220,221} l'ONL du troisième ordre,^{222,223} la DSSC,^{73,224,225} le transfert électronique²²⁶⁻²³¹ ou encore les « switches moléculaires ». ²³²⁻²³⁴ Des revues sur l'état de l'art sont aussi venues compléter ces publications.^{20,103,173,235,236}

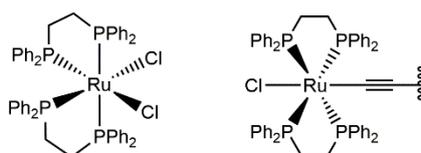


Figure 52 : Géométrie *cis* et *trans* de deux complexes de ruthénium (II) avec des ligands phosphines de type dppe

Les complexes σ -acétylures de ruthénium présentent des caractéristiques similaires à ceux du platine, vus précédemment. Ainsi, les σ -acétylures de ruthénium sont de bons σ et π donateurs mais de modestes π accepteurs.^{182,237} Il a été montré qu'il y a un bon recouvrement des orbitales d remplies du métal avec le système π^* des triples liaisons $C\equiv C$. Il se trouve que la différence d'énergie entre la HOMO (orbitales d du métal) et la LUMO (orbitales π^* du ligand alcynyle) semble trop grande (environ 15 eV) pour que l'alcynyle acquiert un bon comportement π accepteur, à moins que l'acétylure soit substitué avec des groupes électroattracteurs suffisamment forts.¹⁸²

De nombreuses phosphines peuvent être utilisées pour les complexes du ruthénium. Parmi elles, la 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane, dite aussi dppe, est une diphosphine de choix puisqu'elle est un excellent ligand bidentate qui stabilise ces espèces riches en électrons, pour

des raisons stériques et électroniques.²³⁸ Le centre métallique composé de deux unités σ -diacétylures et de deux diphosphines dppe est une espèce organométallique stable à 18 électrons et ayant montré des propriétés en ONL plus intéressantes, comparées à celles de complexes σ -diacétylures ayant d'autres phosphines.¹⁰³

C'est sur la base de ces caractéristiques structurales que les complexes symétriques et dissymétriques de *trans*-diacétylure de ruthénium (II) ont été étudiés pour leurs propriétés.

En 1997, l'équipe de Dixneuf est la première à mettre au point une nouvelle voie de synthèse des complexes diacétylures de ruthénium en passant par un intermédiaire carbène vinylidène stable et isolable.²¹⁸ Cela se fait sans utiliser la catalyse au cuivre et les dérivés stanneux, qui était l'une des seules voies de synthèse jusqu'alors.²³⁹ Il est ainsi possible de s'arrêter au monoacétylure ou d'aller jusqu'au diacétylure symétrique ou dissymétrique (Schéma 2).

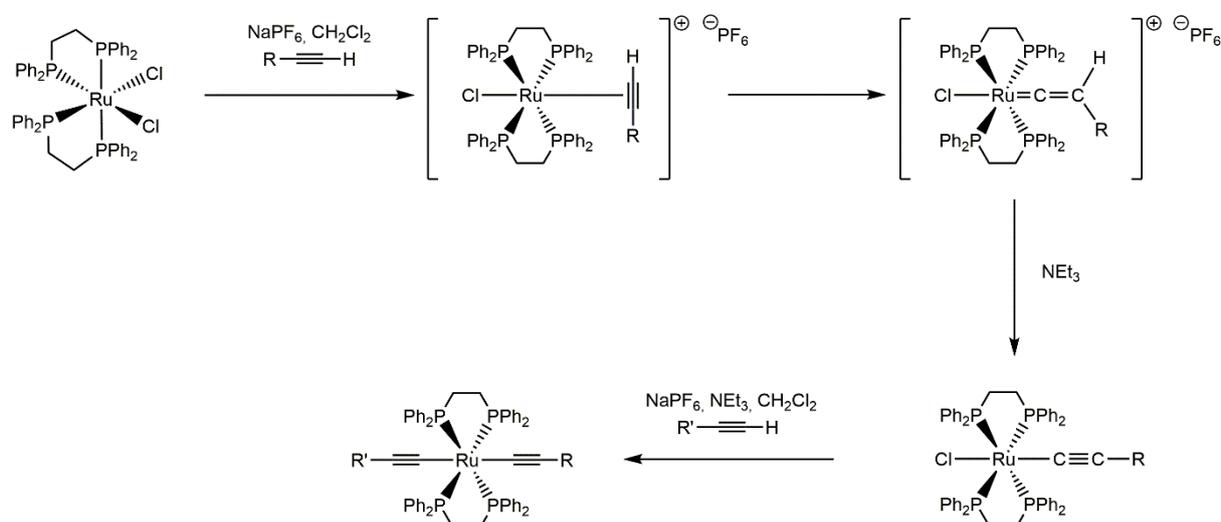


Schéma 2 : Synthèse des diacétylures de ruthénium selon la méthode décrite par Dixneuf

Cette séquence réactionnelle a l'avantage de se faire dans des conditions douces (température ambiante, pas de réactifs dangereux à manipuler) et donne de bons rendements (60 – 90 %). L'utilisation d'un sel non coordinant comme l'hexafluorophosphate de sodium NaPF_6 permet d'arracher un ion chlorure au précurseur de ruthénium, formant une espèce à 16 électrons $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2][\text{PF}_6]$. Cet intermédiaire réagit avec l'alcyne terminal pour former un carbène vinylidène cationique, qui peut être isolé. L'ajout d'une base aminée déprotonne le vinylidène, ce qui crée un complexe σ -acétylure monochloré. Ce complexe monosubstitué peut ensuite réagir dans une autre réaction avec un autre alcyne dans les mêmes conditions pour former un complexe diacétylure.

3.3.2.2. Exemples de complexes de type *trans*-diacétylure de ruthénium

Les complexes de ruthénium ont été largement étudiés au cours de ces dernières décennies. Nous nous proposons de faire un tour non exhaustif de l'état de l'art, en se focalisant sur les complexes de type *trans*-diacétylure de ruthénium.²³⁹

Les complexes de type *trans*-diacétylure de ruthénium sont utilisés pour de nombreuses applications telles que les fils moléculaires,^{226,240} le photovoltaïque²²⁴ et l'ONL du second ordre.^{181,221,241}

Les complexes *trans*-diacétylures de ruthénium montrent des propriétés électrochimiques remarquables liées à la forte délocalisation des électrons π le long du système π et à la présence des centres métalliques. L'équipe de Rigaut a ainsi développé des complexes mononucléaires dissymétriques de type *trans*-diacétylure de ruthénium avec des ligands phosphines dppe pour faire des fils moléculaires et étudier la formation de monocouches auto-assemblées sur un substrat métallique en or (Figure 53).²⁴⁰

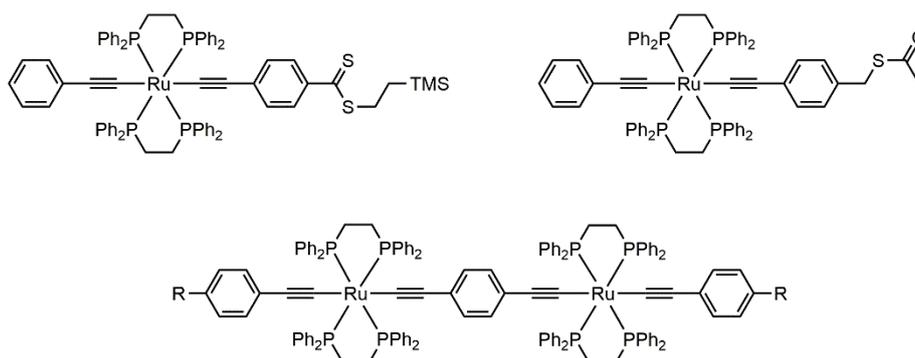


Figure 53 : Complexes de diacétylures de ruthénium pour des fils moléculaires utilisés en monocouches auto-assemblées électrochimiquement (molécules du haut) et étudiés pour leurs propriétés électroniques (molécule du bas)

Les systèmes oxydés analysés par voltampérométrie cyclique mettent en avant le couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ comme pourvoyeur d'électrons, alors que les systèmes phényles et acétyléniques ne sont pas impliqués dans ces systèmes redox mais facilitent le transfert d'électrons au sein de la structure. L'étude s'est aussi intéressée au transfert des électrons le long du chemin conjugué des complexes polynucléaires du ruthénium (complexe bimétallique du ruthénium, Figure 53).²²⁹

La communication électronique peut aussi avoir lieu lorsque le centre métallique est lié directement ou à plus grande distance avec des groupes riches en électrons tels que les dérivés du tétrathiafulvalène (TTF) : le fragment tétrathiafulvalène-anthraquinodiméthane (TTFAQ). L'équipe de Lorcy a cherché à déterminer l'influence du transfert électronique selon la position du lien entre le TTFAQ et le centre métallique (Figure 54).²²⁶

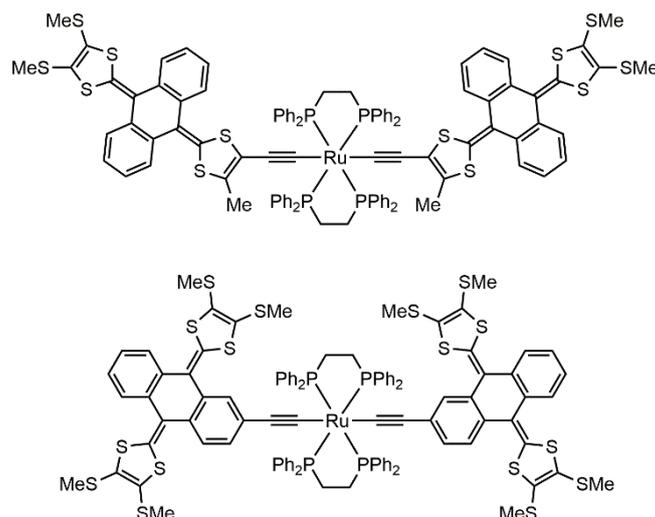


Figure 54 : Complexes du ruthénium avec des substituants TTFAQ

La position du fragment métallique sur le TTFAQ modifie le caractère électronique de ce dérivé du TTF vis-à-vis du centre métallique. Pour la molécule du haut, le TTFAQ agit comme un groupe A, alors que c'est un groupe D sur la molécule du bas. Le centre métallique a un rôle opposé D ou A pour chacun de ces deux complexes. Une étude en électrochimie montre qu'il y a une transmission électronique entre les deux fragments TTFAQ à travers le centre métallique pour ces deux complexes. Cette interaction électronique n'avait pas été observée entre des dérivés du TTF et le centre métallique dans le cas de complexes symétriques de diacétylure de platine (voir premier exemple sur les complexes du platine ci-dessus, Figure 43, paragraphe 3.3.1.2).²⁰⁹

Les exemples précédents ont traité des complexes symétriques de type *trans*-diacétylure de ruthénium. Dans la suite de cette partie consacrée aux exemples, nous allons présenter de nouveaux complexes dissymétriques de type *trans*-diacétylure de ruthénium.

Les applications en photovoltaïques font aussi appel aux complexes de ruthénium de type push-pull. L'équipe d'Olivier et de Toupance a intégré des chromophores de diacétylures de ruthénium leur permettant d'atteindre des rendements de photoconversion de 7,5 %.²²⁴ Les auteurs ont synthétisé quatre complexes constitués d'un carbazole comme groupe électrodonneur D. Des modifications ont été apportées au groupe électroattracteur A et à l'espaceur π -conjugué entre le centre métallique et le groupe électroattracteur A (Figure 55).

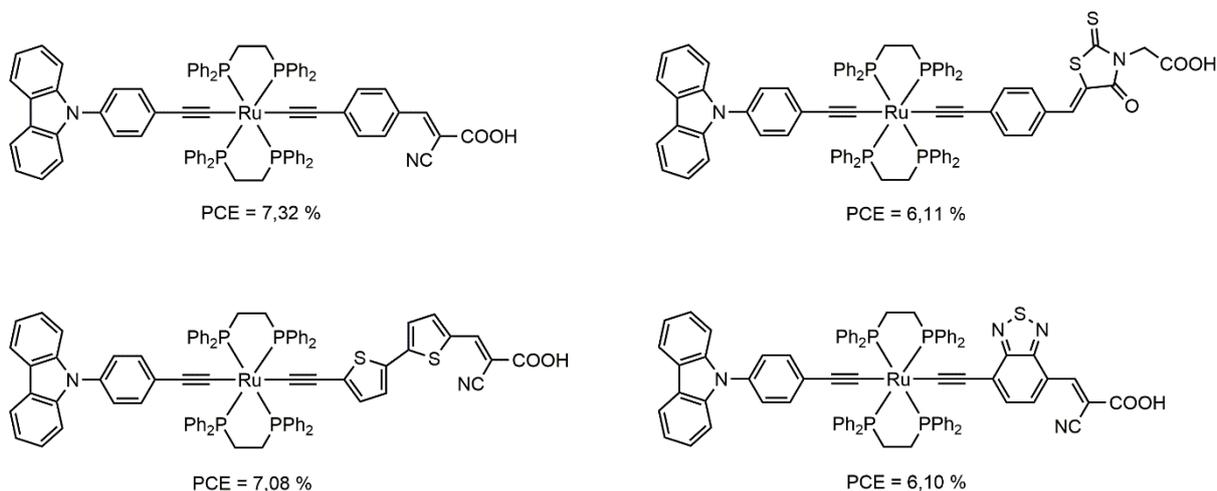


Figure 55 : Exemples de complexes du ruthénium utilisés comme colorants pour cellules solaires photovoltaïques (DSSC)

Il est à noter que les complexes ayant des groupes électroattracteurs A de type acide cyanoacrylique sont meilleurs en photovoltaïque que ceux de la rhodanine (4-oxo-2-thioxothiazolidine). L'espaceur a été modulé avec un cycle phényle, un cycle thiényle, un groupe bithiényl et un groupe benzothiadiazolyle. Le système avec un simple cycle phényle donne le meilleur rendement de photoconversion à 7,32 %.

Dans le domaine de l'ONL du second ordre, des complexes push-pull du ruthénium ont été étudiés. L'équipe italienne composée de De Angelis, de Dragonetti et de Colombo a publié une série de complexes dissymétriques de type *trans*-diacétylure de ruthénium montrant une réponse en ONL du second ordre (Figure 56).^{181,221} Les complexes mononucléaires (quatre complexes du haut) push-pull basés sur le modèle D- π -Ru- π -A ont été étudiés par la méthode EFISH en solution dans le dichlorométhane à 1907 nm. Le complexe binucléaire (dernier complexe en bas) basé sur le modèle D- π -Ru- π -A- π -Ru- π -D a de plus fait l'objet d'une étude à l'état solide par formation d'un film fin de PMMA par la méthode de l'électropoling.^{181,242-244}

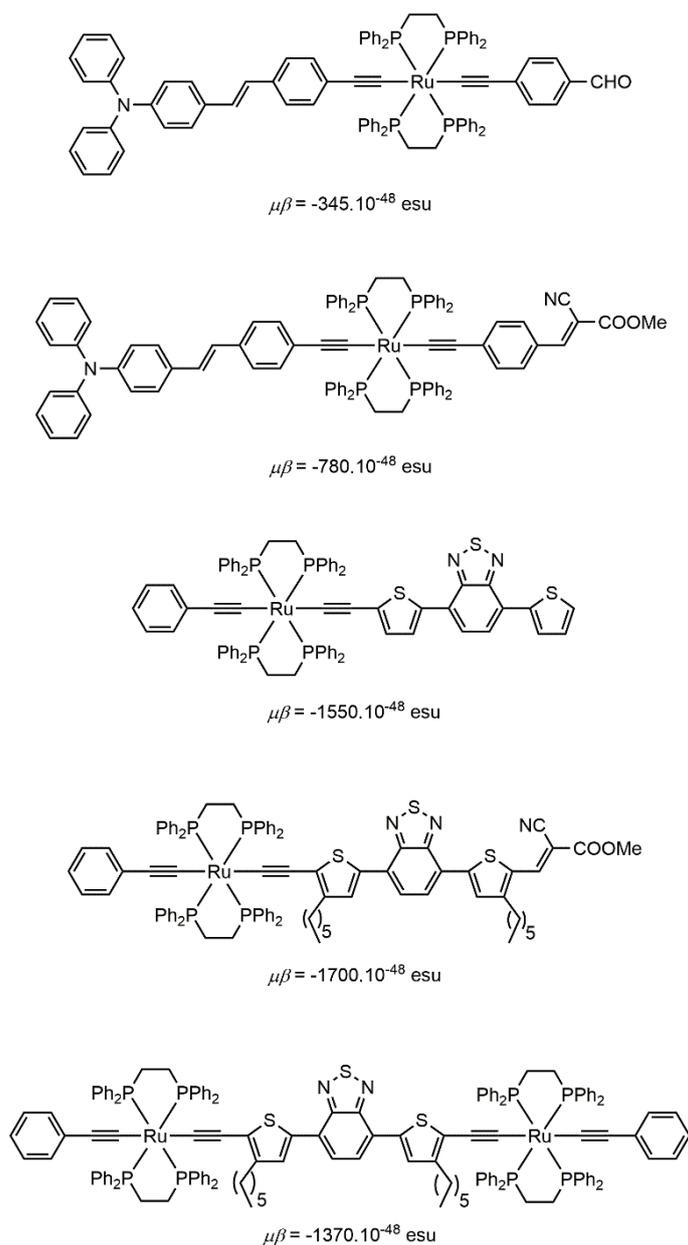


Figure 56 : Exemples de complexes de ruthénium ayant une réponse en ONL du second ordre

Toutes les valeurs de $\mu\beta$ obtenues sont négatives, ce qui signifie que l'état excité est moins polaire que l'état fondamental. Le centre métallique ruthénium est connu pour avoir une densité électronique supérieure à celle du platine, ce qui en fait un fragment électrodonneur à part entière. L'utilisation d'un groupe attracteur A faible comme un carbonyle n'est pas suffisante pour avoir de grandes valeurs absolues de $\mu\beta$ (-345.10^{-48} esu). Un groupe attracteur A de type cyanoacrylate de méthyle augmente la réponse d'un facteur 2 (-780.10^{-48} esu) et un groupe benzothiadiazolyle d'un facteur 4,5 (-1550.10^{-48} esu). La combinaison de ces deux groupes A permet d'atteindre la meilleure réponse en ONL à $\mu\beta = -1700.10^{-48}$ esu. Pour la mesure de la réponse ONL du second ordre en phase solide du complexe binucléaire de ruthénium, le signal de second harmonique (en unité arbitraire) est resté stable deux mois plus tard, montrant de ce fait que les films fins peuvent être utilisés pour des applications sur une relative longue durée. Cette stabilité est attribuée à la taille des chromophores qui les empêchent de reprendre une orientation aléatoire dans le polymère à température ambiante.

La même équipe a entrepris de faire de l'électropoling avec un complexe dissymétrique de type *trans*-diacétylure de ruthénium (Figure 57) dans deux matrices différentes : l'une de PMMA et l'autre basée sur une solution de pentaacrylate de dipentaerythritol (DiPEA).²⁴¹

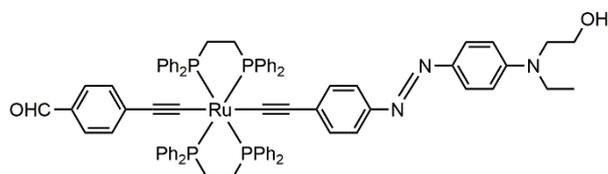


Figure 57 : Exemple d'un complexe push-pull de ruthénium utilisé pour l'ONL du second ordre dans un film fin

L'un comme l'autre, les deux polymères utilisés permettent de produire un signal SHG lors du processus de l'électropoling (chauffage à 55°C pour le PMMA et à 75°C pour le DiPEA sous une tension de 9 kV). Au cours du refroidissement, le signal diminue et lorsque le champ électrique extérieur est coupé, la matrice polymère à base de DiPEA continue de produire un signal faible alors qu'il a disparu avec le PMMA (Figure 58).

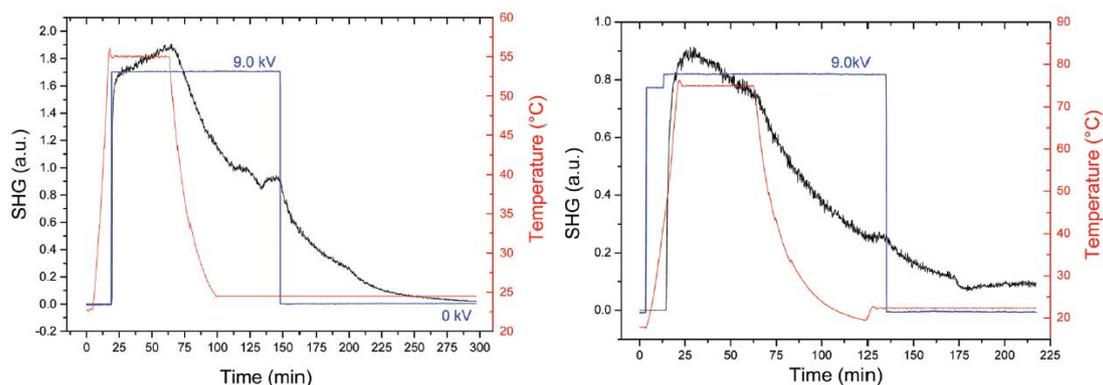


Figure 58 : Graphiques montrant l'évolution de la réponse en ONL du complexe de ruthénium dans une matrice de PMMA (à gauche) et de DiPEA (à droite)

Les différents complexes symétriques et dissymétriques de ruthénium sont présents sous une grande diversité structurale, permettant de les utiliser dans de nombreuses applications telles que les fils moléculaires, le photovoltaïque ou l'ONL du second ordre.

3.3.3. Les complexes du ferrocène

3.3.3.1. Structure et propriétés électroniques

Le ferrocène est l'archétype des métallocènes. Il est constitué d'un ion ferreux Fe^{2+} chélaté par deux cycles cyclopentadiényles Cp, qui sont des ligands de type L_2X en notation organométallique. Le fer est situé sur la 4^e période et dans la colonne 8 du tableau périodique des éléments. C'est un métal en d^6 . Ce complexe à 18 électrons a fait l'objet de nombreuses études depuis sa découverte par Kealy et Pauson en 1951²⁴⁵ et sa caractérisation par Woodward, Wilkinson et Fischer en 1952.^{246,247} Le ferrocène a été documenté dans des revues pour sa

structure, ses propriétés électroniques avec ses substituants, ses propriétés physico-chimiques et les relations qui les lient.^{248–254}

Le ferrocène se présente sous la forme de deux conformations (rotamères) en équilibre rapide et possède trois caractéristiques remarquables²⁵⁴ : il est stable jusqu'à 400°C environ ; il réagit comme un électrophile dit « superaromatique »,²⁵⁵ il s'oxyde de manière réversible dans des conditions douces ($E^\circ(\text{Fc}^+/\text{Fc}) \approx +0,4 \text{ V vs ECS}$) (Figure 59). Il est de plus soluble dans tous les solvants organiques et très stable à l'air.

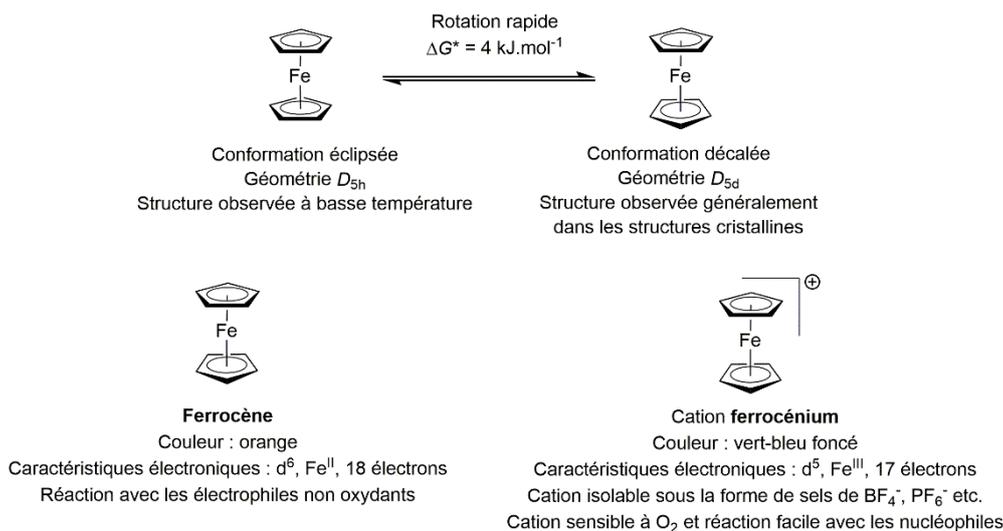


Figure 59 : Géométrie et caractéristiques du ferrocène et du cation ferrocénium

Le ferrocène est un complexe riche en électrons π , ce qui en fait un groupe électrodonneur lorsqu'il est incorporé dans une structure push-pull lui permettant de donner ses électrons par transfert de charge intramoléculaire. Ce transfert de charge a fait l'objet d'études aussi bien expérimentales que théoriques.²⁵⁴

Les complexes du ferrocène se rencontrent dans de nombreux domaines avec des applications toutes aussi diverses. Ce centre métallique a fait l'objet d'études pour la cancérologie,^{256–262} le transfert électronique^{57,263–267} et les fils moléculaires,^{268–270} les switches moléculaires,^{125,271,272} le photovoltaïque,^{273–277} les sondes moléculaires,^{278–280} les moteurs moléculaires,^{281–283} le magnétisme^{284,285} et l'ONL du second ordre.^{253,286–293}

Le ferrocène est intégré à des structures moléculaires variées. Il peut être fixé à une extrémité d'un édifice et utilisé comme groupe D dans une molécule push-pull ou octupolaire. Le ferrocène est aussi retrouvé incorporé dans un lien π -conjugué. Ces différentes caractéristiques structurales et les propriétés physico-chimiques sont abordées dans la partie suivante.

3.3.3.2. Exemples de complexes du ferrocène

Le ferrocène est utilisé en tant que fragment électrodonneur ou en tant que lien π -conjugué comme cela sera montré dans les exemples suivants. Les exemples suivants se proposent de montrer les différentes applications de ses systèmes en prenant en compte la position du

ferrocène au sein des structures. Les exemples se concentrent d'abord sur les complexes présentant des unités ferrocényles comme groupes électrodonneurs D avant d'aborder ceux disposant d'unités ferrocényles à l'intérieur du lien π -conjugué.

Récemment, pour des études sur le transfert électronique, l'équipe d'Ortega-Alfaro a mesuré et caractérisé le transfert de charge dans les complexes incluant le ferrocène comme groupement D.²⁶⁷ Dans ce cas de structure push-pull, le ferrocène fournit ses électrons π via le système π -conjugué à un cation pyridinium possédant un caractère attracteur (Figure 60). Si les analyses par spectrométrie RMN ne permettent pas de conclure sur l'existence du transfert de charge, les analyses spectroscopiques d'absorption UV-visible et les calculs théoriques montrent qu'il existe un transfert de charge direct de l'unité ferrocényle vers le cation pyrimidinium.

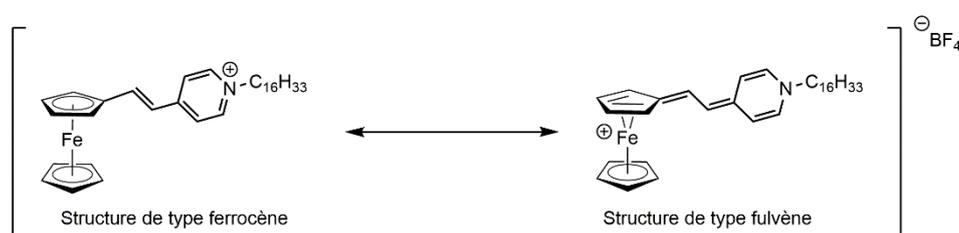


Figure 60 : Formes mésomères d'un complexe push-pull du ferrocène

En spectroscopie d'absorption UV-visible, ce complexe présente deux bandes caractéristiques de ce type de complexes. La première d'entre-elles vers 350 nm est attribuée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ associée à une ILCT.^{251,294} Cependant, des nouvelles études théoriques notamment en DFT suggèrent que cette bande a un large caractère de bande MLCT.^{295,296} La seconde bande située vers 550 nm est une pure bande MLCT. La bande de l'ICT est aussi sensible à la polarité du solvant lors des mesures. L'augmentation de la polarité du solvant du chloroforme vers l'acétonitrile entraîne un effet hypsochrome des maxima d'absorption correspondant à un solvatochromisme négatif.^{297,298}

En lien direct avec le transfert électronique, les scientifiques se sont intéressés à l'utilisation du ferrocène pour créer des fils moléculaires. Les équipes de Mao et Yuan ont étudié des complexes dialcynyles du ferrocène substitués différemment sur les deux cycles du ferrocène (Figure 61). Cette fois-ci le ferrocène est inséré dans le lien π -conjugué. Pour cela, les auteurs se sont intéressés au transfert électronique sur un des deux cycles cyclopentadiényles mais également à travers l'ion fer (II).²⁶⁸

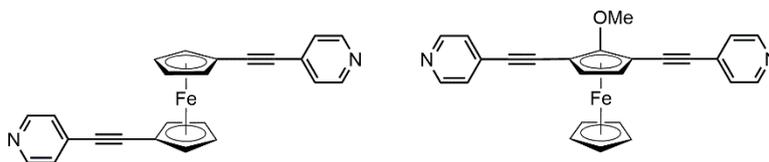


Figure 61 : Exemples de deux complexes du ferrocène étudiés pour le transfert électronique

Lorsque les complexes sont déposés sur une surface recouverte d'une fine couche d'or, la microscopie à effet tunnel²⁹⁹ nous apprend qu'il y a un transfert de charge intramoléculaire pour ces deux complexes. Dans le cas du complexe 1,1'-ferrocényle (à gauche sur la figure), le transfert se fait sans difficulté à travers l'ion fer (II). Les données spectroscopiques d'absorption

UV-visibles montrent toutefois que la délocalisation des électrons π est plus importante sur le dérivé 1,3-dialcynylferrocène (à droite sur la figure) que dans le dérivé 1,1'.

D'autres exemples de fils moléculaires constitués de ferrocène dans leur lien π -conjugué ont été synthétisés. Ainsi, l'équipe de Butenschön a étudié une série de plusieurs composés en faisant varier la nature des espaceurs le long de la conjugaison (Figure 62).²⁷⁰

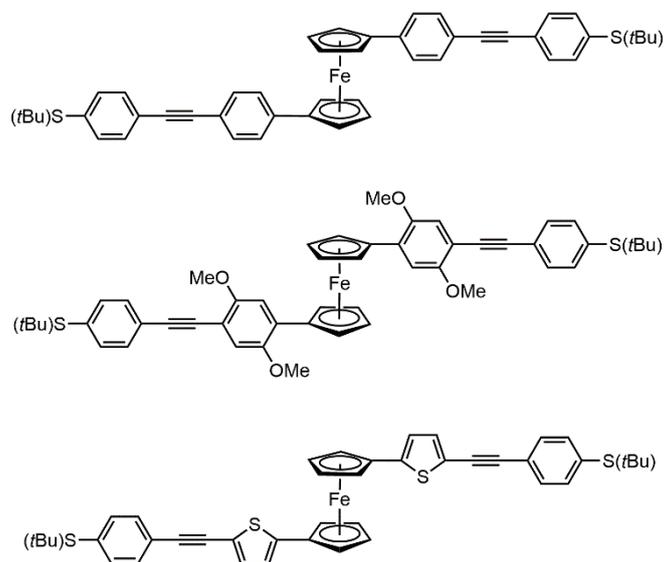


Figure 62 : Exemples de fils moléculaires incorporant du ferrocène

Les analyses en électrochimie montrent uniquement le système redox réversible du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. Les résultats suggèrent que l'oxydation du ferrocène se fait à plus bas potentiels lorsque des groupes méthoxy sont ajoutés au niveau des espaceurs phényles. Cela est dû à la plus forte densité électronique sur la structure. De manière surprenante, le système redox se produit à plus hauts potentiels lorsque l'espaceur phényle est remplacé par un groupe thiényle. Cela indique que le ferrocène est moins facilement oxydé par la présence du thiophène. Ce phénomène ne peut pas être simplement expliqué sur la base des densités électroniques, puisque le thiophène est connu pour être un composé riche en électrons π comparé au benzène. D'autres éléments doivent être pris en compte comme la géométrie de la molécule (planéité des cycles cyclopentadiényles), la substitution sur le système π ou encore la polarité de la molécule.

Dans le domaine de l'énergie photovoltaïque, le ferrocène peut être inséré dans des structures pour former des colorants pour les cellules solaires photovoltaïques. Plusieurs études ont été menées en ce sens par les équipes du Kumar,²⁷³ de Rane,²⁷⁴ de Sharma²⁷⁶ et de Cooke.²⁷⁷ Différents complexes ont été synthétisés avec des mono et des diferrocényles dans des structures push-pull et autres (Figure 63 et 64).

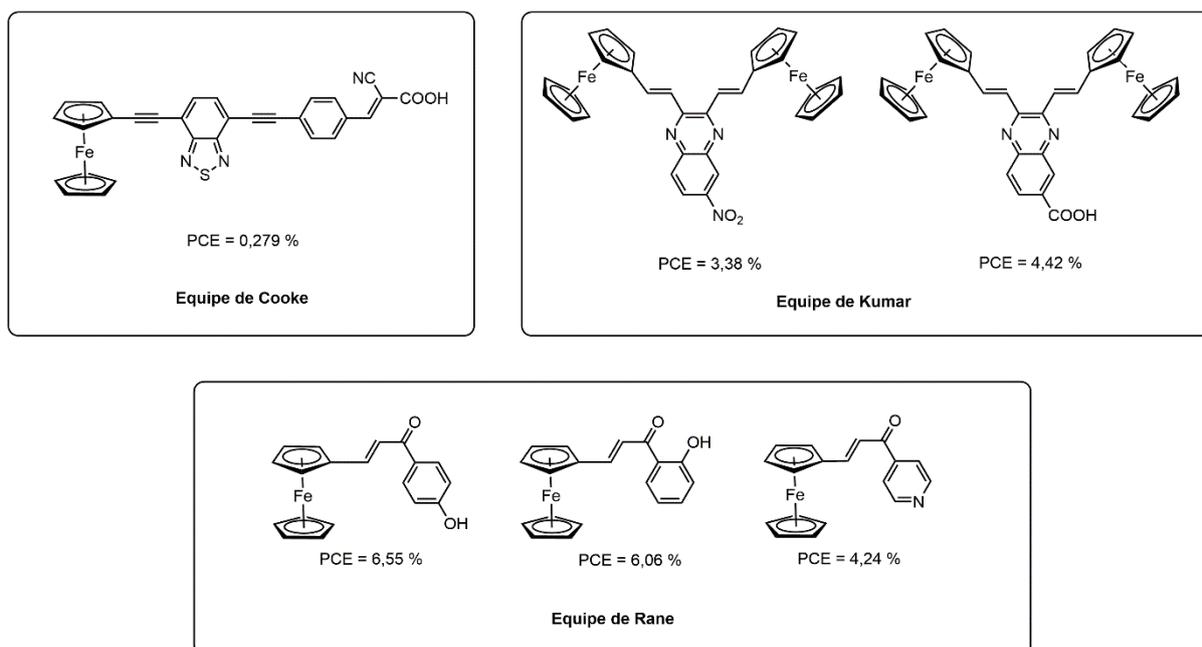


Figure 63 : Exemple de complexes push-pull du ferrocène utilisés comme colorants pour le photovoltaïque

Dans ces exemples, les composés sont greffés sur une électrode de titane TiO_2 par l'intermédiaire de différents groupes d'ancrage tels que les groupes hydroxyle, nitro, cyanoacrylique, carboxyle, pyridyle ou encore des structures métalliques comme avec les dithiocarbamates de nickel (II). De manière inattendue, la structure push-pull synthétisée par l'équipe de Cooke affiche un rendement de photoconversion (PCE) faible de l'ordre de 0,3 %. Les dérivés de la quinoxaline obtenue par l'équipe de Kumar sont substitués par deux unités ferrocényle chacun et présentent un PCE de 3,4 et 4,4 %. L'équipe de Rane a obtenu de bonnes valeurs de PCE (jusqu'à 6,5 %) pour des complexes push-pull simples avec des substituants dérivés du phénol et de la pyridine.

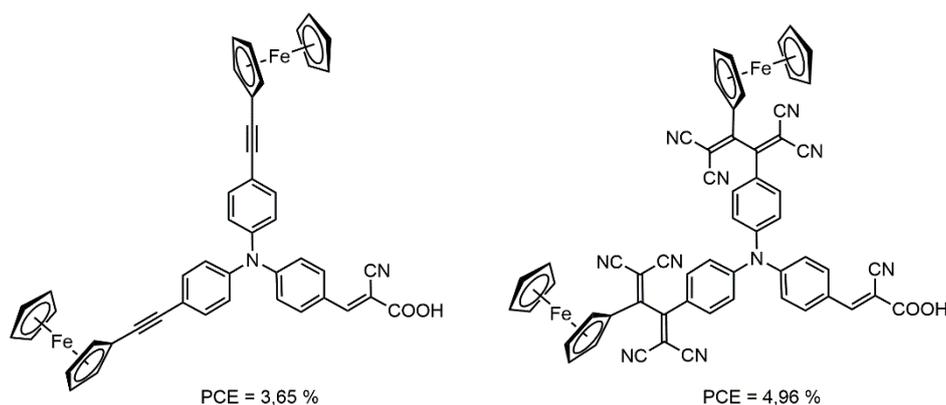


Figure 64 : Exemple de complexes push-pull du ferrocène utilisés comme colorants pour le photovoltaïque

Des complexes en forme de Y ont été synthétisés par l'équipe de Sharma (Figure 64), pour lesquels deux unités ferrocényle liées chacune à un noyau triphénylamine servent de groupe électrodonneur. Toutes ces molécules montrent la grande diversité des structures intégrant du ferrocène et utilisées en DSSC.

Dans le domaine de l'ONL du second ordre, les complexes push-pull du ferrocène présentent des activités ONL intenses pour ce type de complexes. L'équipe de Barzoukas a ainsi développé une série de complexes dont l'unité ferrocényle est également utilisée comme groupe électrodonneur. Les mesures ont été réalisées par la méthode EFISH à 1907 nm dans le chloroforme (Figure 65).²⁹³

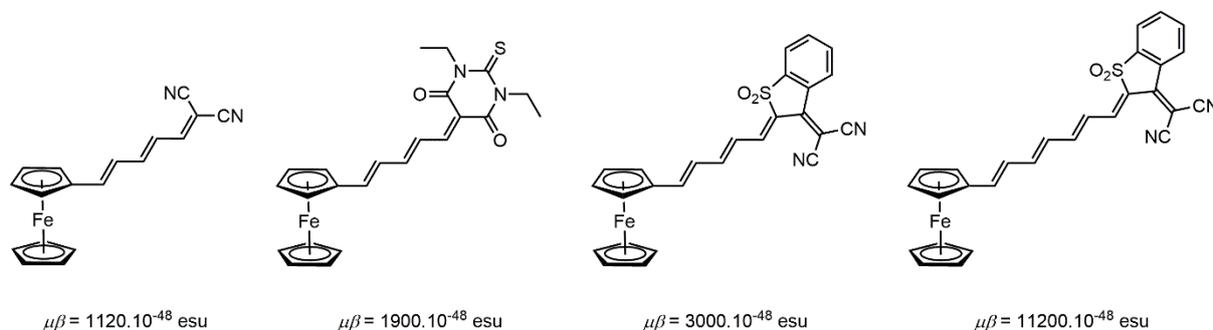


Figure 65 : Exemples de complexes du ferrocène pour l'ONL du second ordre.

Pour ces complexes push-pull du ferrocène, l'augmentation de la force de l'électroattracteur augmente comme prévu la réponse ONL. Pour les complexes constitués de 3 doubles liaisons C=C dans le lien π -conjugué, la réponse augmente du malonitrile (1120.10^{-48} esu) au thiobarbiturique (1900.10^{-48} esu) jusqu'au 3-(dicyanométhylidène)-2,3-dihydrobenzothiophène-1,1-dioxide (3000.10^{-48} esu). La réponse est multipliée par 4 (11200.10^{-48} esu) lorsqu'une double liaison C=C est rajoutée pour le dérivé du benzothiophène.^{86,124}

Concernant les exemples de l'équipe de Kumar déjà mentionnés ci-dessus pour des applications en photovoltaïque, les dérivés en forme de Y de quinoxaline ont aussi été étudiés pour l'ONL du second ordre. Les équipes de Palanisami et de Colombo ont réalisé les mesures en ONL par la méthode EFISH à 1907 nm dans le chloroforme (Figure 66).²⁸⁷

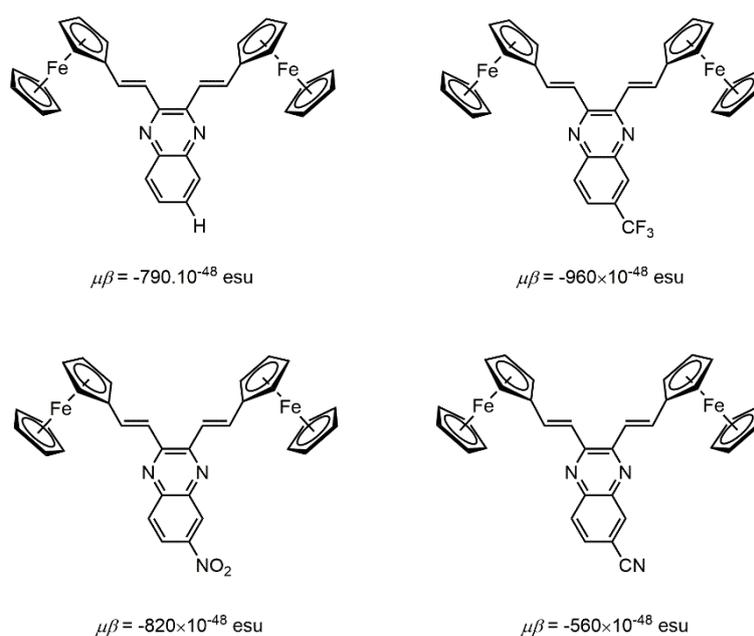


Figure 66 : Exemples de complexes du ferrocène pour l'ONL du second ordre

Ces complexes présentent tous des valeurs négatives du produit $\mu\beta$ et les valeurs absolues de ces $\mu\beta$ augmentent avec la force du groupe électroattracteur même si cela n'est pas vérifié pour le dérivé cyano qui a une réponse plus faible que celle du dérivé non substitué. Le dérivé trifluorométhyle a aussi été étudié à l'état solide sous la forme de films fins de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou de polystyrène (PS). Les valeurs de second harmonique obtenues après déposition du polymère sur un support par corona poling ($d_{33} = 2,96 \text{ pm.V}^{-1}$ dans le PS et $d_{33} = 5,27 \text{ pm.V}^{-1}$ dans le PMMA) sont parmi les plus élevées rapportées pour des chromophores organométalliques basés sur ce système d'hôte-invité dans une matrice polymère.

Ces différents exemples de complexes du ferrocène pour, par exemple, des applications en ONL du second ordre mettent en avant l'intérêt d'utiliser le ferrocène dans des structures push-pull. Cependant, il est à noter, qu'à notre connaissance, aucun complexe push-pull du ferrocène incorporant l'unité ferrocényle dans le lien π -conjugué n'a été utilisé pour des applications en ONL du second ordre. De ce fait, nos recherches ont été orientées sur ce type de complexes qui utilisent le ferrocène à la fois comme groupe électrodonneur mais aussi comme lien π -conjugué pour des applications en ONL du second ordre.

4. Conclusion

Ce chapitre a permis d'introduire les notions d'optique non linéaire du second ordre en lien avec le modèle push-pull de chromophores organométalliques.

Pour nos différentes études, notamment en ONL du second ordre, nous avons sélectionné des complexes dissymétriques de *trans*-diacétylure de platine (II) et de ruthénium (II) ainsi que des complexes push-pull du ferrocène.

Les dérivés du γ -méthylènepyrane ont été choisis comme ligands électrodonneurs, alors que les dérivés de la pyrimidine ont été sélectionnés en tant que groupes électroattracteurs.

Les différentes étapes de synthèse de ces molécules (ligands, intermédiaires de synthèse et complexes) sont présentées dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES CHROMOPHORES ORGANIQUES ET ORGANOMÉTALLIQUES

Le chapitre II est consacré à la description des voies de synthèse des différentes molécules ayant été utilisées dans cette thèse. Le chapitre s'ouvre ainsi sur la synthèse des fragments électrodonneurs de type méthylène-pyrane avant d'aborder celle des fragments électroattracteurs de type diazine. Chaque fragment présente une fonction alcyne terminal jouant le rôle de ligand pour la complexation sur le métal de transition. Par la suite seront successivement décrites les synthèses des complexes push-pull de platine, de ruthénium et de ferrocène. Enfin une dernière partie développera la synthèse de composés push-pull organiques préparés à titre de comparaison.

5. Synthèse des fragments méthylène-pyranes

Dans le but d'obtenir des complexes push-pull, la première étape de ces travaux de recherche a consisté en la synthèse des précurseurs organiques donnant les fragments méthylène-pyranes d'intérêt. Dans notre étude, nous nous sommes limités en première approche à deux dérivés du méthylène-pyrane obtenus à partir de travaux précédemment réalisés au laboratoire. Par la suite, deux autres fragments ont été synthétisés en se basant sur une méthode similaire.

La synthèse des méthylène-pyrane repose sur une séquence réactionnelle débutant avec les sels de pyrylium comme précurseurs de départ. Ceux-ci réagissent pour former des sels d'iminium ou de phosphonium qui mènent aux différents ligands utilisés par la suite. Cette section fait le point sur les ligands sélectionnés et leur mode de synthèse.

5.1. Synthèse des sels de pyrylium, de phosphonium et d'iminium

Afin d'accéder à ces ligands, nous utiliserons deux voies de synthèse à partir de précurseurs hétérocycliques, soit des sels de phosphonium, soit des sels d'iminium. Pour obtenir ces synthons, la synthèse de deux types de sels de pyrylium a été réalisée. D'abord nous avons entrepris de synthétiser les sels de pyrylium uniquement substitués en position 2 et 6 afin d'avoir une réactivité en position 4 (position gamma), puis nous avons également obtenu les sels de pyrylium substitués en position 2, 4 et 6 pour lesquels la position 4 est méthylée, ce qui offre ainsi une nouvelle possibilité de réactivité.

Les sels de pyrylium utilisés dans la première étape de synthèse sont connus depuis plusieurs décennies.^{105,106} Le premier sel obtenu est le tétrafluoroborate de 2,6-diphénylpyrylium **1**.^{105,300} Dans cette étape, l'acétophénone réagit à reflux (100°C) pendant 2 h avec un large excès d'orthoformiate de triéthyle HC(OEt)₃ en présence du complexe étheré de l'acide tétrafluoroborique HBF₄.Et₂O (Schéma 3). La même méthode de synthèse s'applique

pour obtenir l'autre sel de pyrylium utilisé : le tétrafluoroborate de 2,6-di-*tert*-butylpyrylium **2**.¹⁰⁵ Cette fois-ci l'acétophénone est remplacée par la 3,3-diméthylbutan-2-one, dite aussi pinacolone.

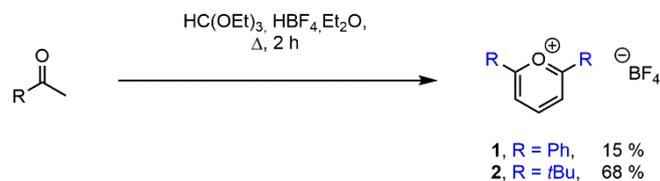


Schéma 3 : Synthèse des sels de pyrylium **1** et **2** substitués en positions 2 et 6

Deux autres sels avec un groupe méthyle en position 4 ont été obtenus par condensation. Le sel de tétrafluoroborate de 4-méthyl-2,6-diphénylphosphonium³⁰¹ est issu de la réaction entre l'acétophénone, l'éthanal et l'acide tétrafluoroborique HBF₄.Et₂O. Le sel de tétrafluoroborate de 4-méthyl-2,6-di-*tert*-butylphosphonium^{301,302} provient quant à lui de la réaction entre le chlorure de pivaloyl, le 2-méthylpropan-2-ol (*tert*-butanol) et l'acide tétrafluoroborique HBF₄.Et₂O (Schéma 4).

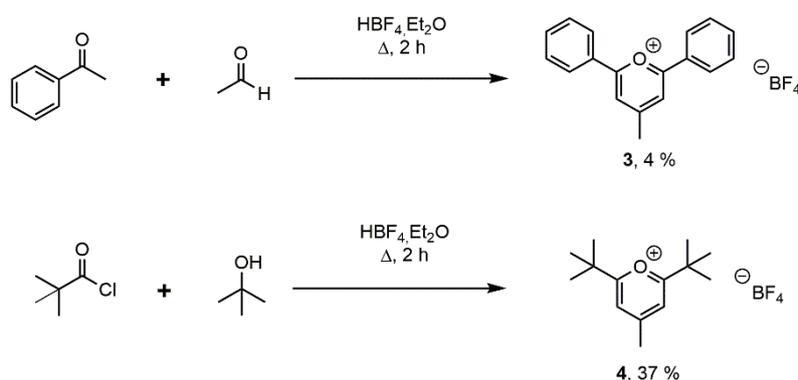


Schéma 4 : Synthèse des sels de pyrylium **3** et **4** substitués en positions 2, 4 et 6

À l'issue de la réaction, les sels sont précipités dans du diéthyléther à froid. Pour le composé **1**, plusieurs cycles de précipitation successifs avec un mélange de dichlorométhane et de diéthyléther permet de purifier le produit. Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre cristalline, pour un rendement de 15 % par rapport à l'acétophénone. Il est à noter toutefois que les rendements de synthèse sont assez faibles et dépassent rarement plus de 20 % pour un produit obtenu pur, à cause des nombreux sous-produits formés et des pertes dues aux cycles de cristallisation. Le composé **3** souffre des mêmes problèmes de rendement que son homologue **1** même si un seul cycle de précipitation est suffisant pour l'isoler pur sous la forme d'une poudre avec un rendement de 4 %. Les sels de pyrylium substitués par des groupes *tert*-butyles **2** et **4** sont obtenus sous la forme de poudres avec des rendements de synthèse plus élevés : 68 % pour **2** et 37 % pour **4**.

Les sels de pyrylium **1** et **2** sont des électrophiles qui réagissent facilement avec des phosphines conduisant alors à la formation de sels de phosphonium, qui seront par la suite

engagés dans des réactions de Wittig pour conduire à la formation des méthylèneopyranes. Les sels de pyrylium sont mis en réaction avec un équivalent d'une phosphine (tributylphosphine PBu_3 ou triphénylphosphine PPh_3) dans de l'acétonitrile pendant une heure à température ambiante (Schéma 5).^{110–112,300} Les sels de phosphonium correspondants, suffisamment stables et faciles à utiliser, sont obtenus par précipitation dans le diéthyléther anhydre avec des rendements compris entre 90 et 99 %. Ces deux étapes de synthèse nous ont permis d'isoler quatre sels de phosphonium différents qui seront ensuite utilisés dans la synthèse des ligands du méthylèneopyrane.

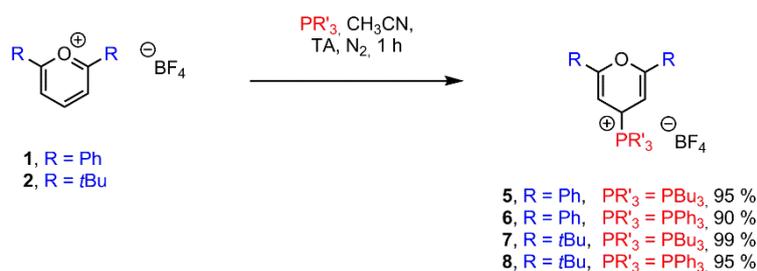


Schéma 5 : Réaction générale de formation des sels de phosphonium 5–8

Les sels de pyrylium méthylés **3** et **4** sont des précurseurs qui, dans nos synthèses, conduisent à la formation de sels d'iminium. Ils réagissent par condensation avec un dérivé aminocarbonylé (DMF ou diméthylaminoacroléine) pour donner les sels d'iminium **9–12**.¹⁰⁹ La réaction entre le sel **3** ou **4** et le DMF se fait à reflux de l'anhydride acétique alors que la réaction avec la diméthylaminoacroléine s'effectue dans le même solvant mais à température ambiante (Schéma 6). Les sels d'iminium sont purifiés par précipitation dans le diéthyléther anhydre pour donner des sels avec des rendements compris entre 40 et 70 %.

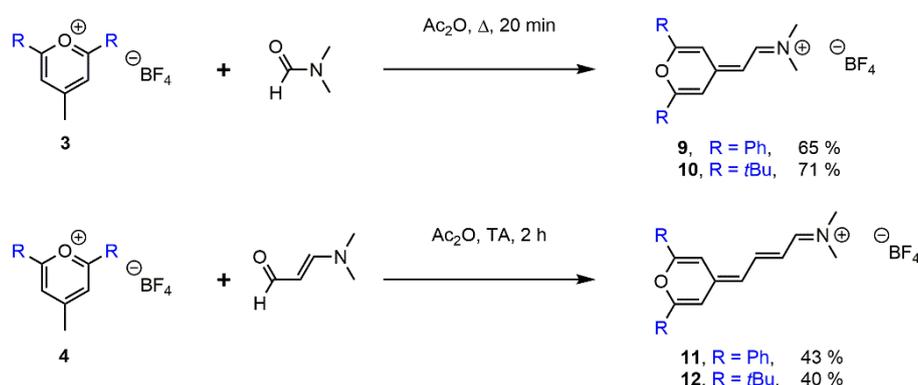


Schéma 6 : Réactions de synthèse des sels d'iminium 9–12

Les sels d'iminium peuvent s'écrire sous deux formes mésomères montrant, par la délocalisation des électrons π , l'existence d'une forme aminopyrylium et une autre iminium du méthylèneopyrane (Figure 67).

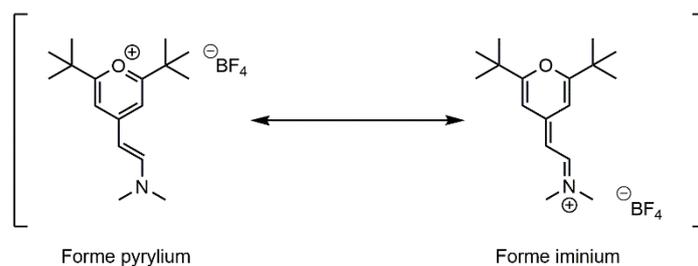


Figure 67 : Représentation des formes mésomères du sel d'iminium méthylèneypyran

5.2. Synthèse du fragment méthylèneypyran

Les composés du méthylèneypyran visés sont des γ -pyranilidènes substitués en position 2 et 6 par des groupes phényles ou *tert*-butyles (groupes R). Le méthylèneypyran substitué en position 4 par un groupe alcyne terminal sert lors de l'étape de complexation des fragments métalliques du platine et du ruthénium (Figure 68).

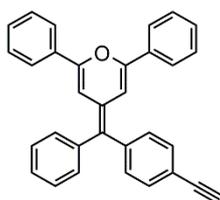


Figure 68 : Modèle d'un ligand du 4,6-diphénylméthylèneypyran

Deux séries de fragments méthylèneypyranes ont été synthétisées selon deux voies de synthèse différentes. La première d'entre-elles utilise les sels de phosphonium **5–8** qui, par la réaction de Wittig, réagissent avec deux cétones déjà décrites **13**³⁰³ et **14**³⁰⁴ pour former, après déprotection, les composés du méthylèneypyran **21–23** substitués par un alcyne terminal. La deuxième série est obtenue par l'hydrolyse basique des sels d'iminium **9–12** qui conduisent aux composés méthylèneypyranes **24–27**, substitués par une fonction aldéhyde.

5.2.1. Synthèse des ligands du méthylèneypyran **21–23**

Pour la synthèse des ligands du méthylèneypyran **21–23**, les sels de phosphonium **5** et **7** sont déprotonés par le *n*-butyllithium (*n*-BuLi) dans le THF anhydre à -78°C pour former un phosphorane. Celui-ci réagit avec la cétone **13**³⁰³ ou **14**³⁰⁴ (Figure 69) pour créer une double liaison C=C en γ du noyau pyran selon une réaction de Wittig.

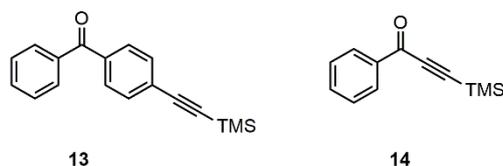


Figure 69 : Les deux cétones **13** et **14** précurseurs des méthylèneypyranes

Cette réaction donne accès aux fragments méthylène-pyranes **17**,¹⁸⁵ **18**, **19** et **20** ayant un méthylène substitué par un ou deux groupes phényles (Schéma 7) et dont l'alcyne est protégé par un groupe TMS.

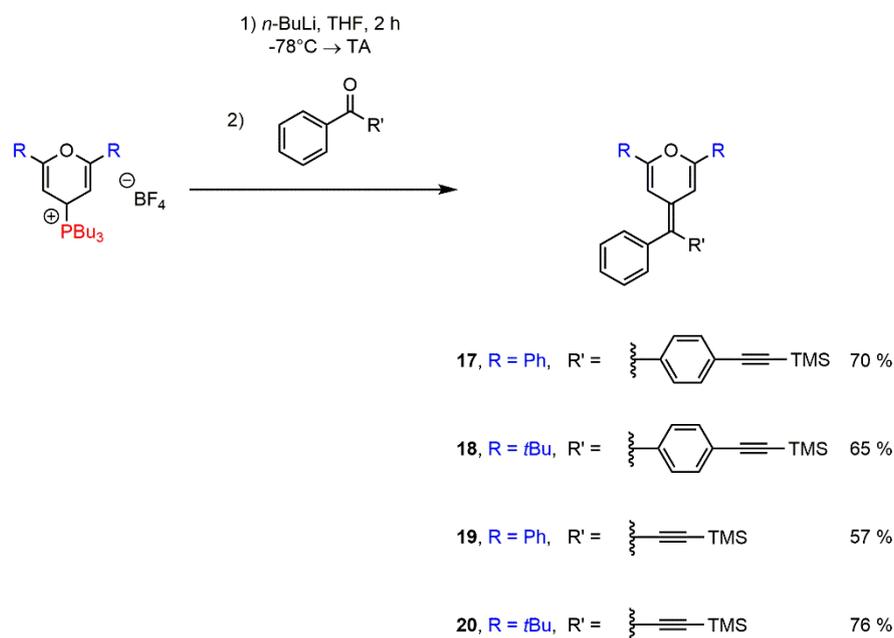


Schéma 7 : Réaction de Wittig pour la formation des précurseurs méthylène-pyranes **17**, **18**, **19** et **20**

Les réactions de Wittig entre les cétones et les phosphoranes donnent de bons rendements avec les dérivés tributylphosphoranes (57 – 76 %) à l'inverse des dérivés triphénylphosphoranes (< 10 %).³⁰⁵

L'étape de déprotonation avec le *n*-butyllithium doit impérativement être maintenue à basse température (-78°C) afin d'éviter la dimérisation du phosphorane en bis-pyran qui peut intervenir dès -40°C (Schéma 8).^{305,306}

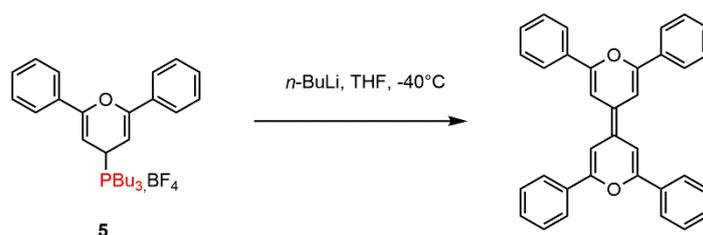


Schéma 8 : Exemple de dimérisation d'un phosphorane en bis-pyran

Les intermédiaires silylés **17–20** sont ensuite déprotégés en conditions basiques pour donner les alcynes terminaux avec lesquels se fait la complexation du ligand sur le métal. Deux catégories de molécules se distinguent selon qu'elles ont ou non un cycle phényle entre le noyau pyrane et l'alcyne.

Lorsque le cycle phényle entre le noyau pyrane et l'alcyne est présent dans les composés **17** et **18**, celui-ci limite la conjugaison des électrons π , stabilise la structure et permet de déprotéger facilement la triple liaison par une base faible. Le précurseur est déprotégé par réaction en

présence d'un excès (env. 2 eq) de carbonate de potassium pendant une nuit dans un mélange de méthanol et de dichlorométhane (1/2) (Schéma 9).^{185,307} Les rendements de la déprotection sont quantitatifs et les ligands alcynes terminaux **21**¹⁸⁵ et **22** sont stables et aisément isolés par simple extraction et sans purification.

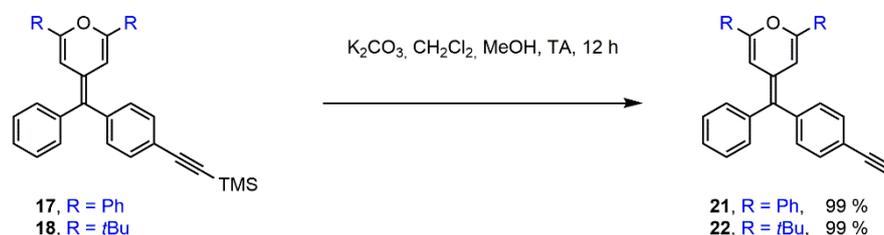


Schéma 9 : Déprotection des deux composés du méthylène-pyrane **17** et **18**

L'analyse RMN ¹H confirme les structures attendues pour les composés **21** et **22**. Les signaux des deux protons du cycle pyrane se présentent sous la forme de deux doublets très rapprochés vers 6,7 ppm pour le composé **21** et 6,0 ppm pour le composé **22**, intégrant pour 1 proton chacun et ayant une constante de couplage entre-eux de $^4J_{\text{HH}} = 2,0 \text{ Hz}$. Le proton alcynique apparaît comme un singulet vers 3,0 ppm. Dans le cas du composé **22**, les deux groupes *tert*-butyles sont représentés sur les spectres sous la forme de deux singulets vers 1,1 ppm intégrant chacun pour 9 protons.

Lorsque le cycle phényle entre le noyau pyrane et l'alcyne est absent dans les composés **19** et **20**, le motif π -yne permet une délocalisation plus facile des électrons π sur la structure qui viennent enrichir la triple liaison. Cette caractéristique vient renforcer le transfert de charge, ce qui rend aussi la molécule plus réactive. Dans ce cas, le dérivé di-*tert*-butyle **20** n'a pas pu être déprotégé par une solution basique de K_2CO_3 dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol. La déprotection de l'alcyne a été réalisée à l'aide d'une solution de THF en présence d'un faible excès de fluorure de tétrabutylammonium TBAF (1,3 eq) pendant quelques minutes (Schéma 10).

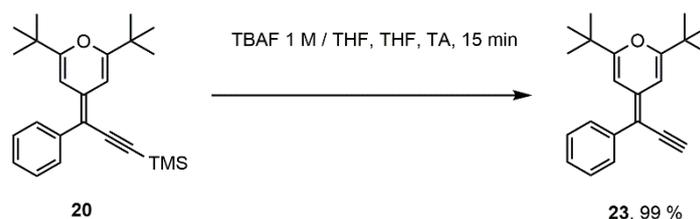


Schéma 10 : Déprotection du composé du méthylène-pyrane **20**

Le composé **23** a pu être isolé sous la forme d'une pâte visqueuse. De ce fait, il est à noter que nous avons préférentiellement utilisé le composé protégé **20** plutôt que le déprotégé **23** et nous en avons fait sa déprotection *in situ* au début des réactions de complexation. Notons aussi qu'il n'a pas été possible d'isoler le dérivé diphenyle issu de la déprotection du composé protégé **19** qui semble trop instable et se dégrade lors de la réaction (Schéma 11).

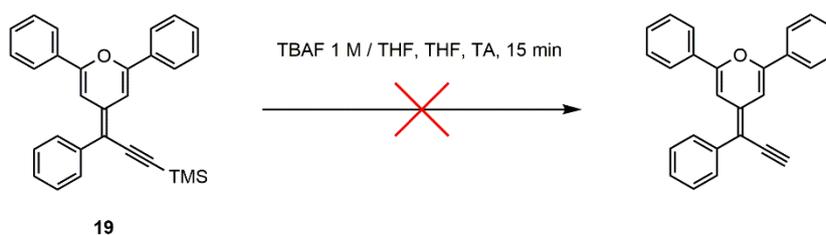


Schéma 11 : Test de déprotection du composé 19

Dans un second temps, il a été envisagé de faire la synthèse de méthylène-pyranes monosubstitués sur la double liaison exocyclique, afin d'accéder à une autre série de composés én-yne (Schéma 12). La voie de synthèse des composés cibles consiste à faire une réaction de Wittig entre les sels de phosphonium **6** et **8** et les aldéhydes **15**³⁰⁸ et **16**³⁰⁸. Cependant il n'a pas été possible de les synthétiser même en ayant fait varier plusieurs paramètres structuraux et réactionnels.

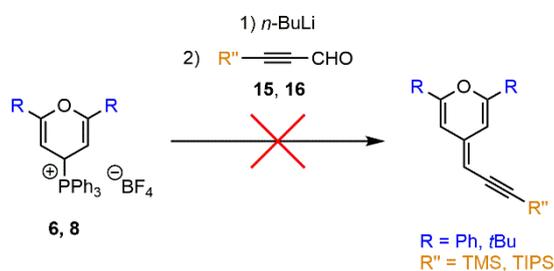


Schéma 12 : Exemples de synthèse souhaitée d'une famille de méthylène-pyranes

Ce résultat tend à confirmer que le motif én-yne en γ d'un pyrane est très riche en électrons π et est de ce fait assez instable.

5.2.2. Synthèse des ligands du méthylène-pyrane 24–27

Les sels d'iminium **9–12** sont hydrolysés en milieu basique à l'aide d'un mélange biphasique de diéthyléther et d'une solution aqueuse de NaOH à 0,5 M (Schéma 13) et donnent respectivement les méthylène-pyranes **24** (73 %),¹⁰⁹ **25** (83 %),¹²⁰ **26** (46 %)¹⁰⁹ et **27** (39 %).¹¹³

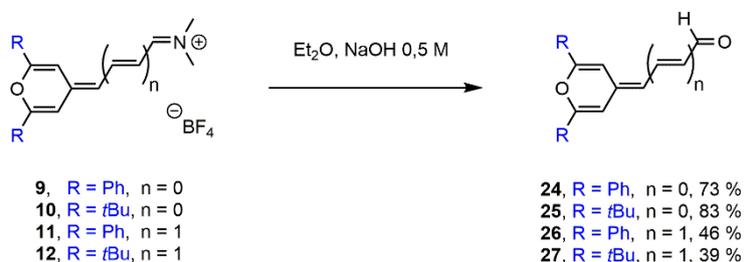


Schéma 13 : Réaction d'hydrolyse des sels d'iminium **9–12** pour former les dérivés aldéhydes du méthylène-pyrane **24–27**

Il a ensuite été envisagé de convertir l'aldéhyde en alcyne terminal par une séquence de Corey-Fuchs³⁰⁹ faisant intervenir un intermédiaire *gem*-dibromovinyle. Cette séquence réactionnelle fait appel au réarrangement de Fritsch-Buttenberg-Wiechell.^{310–312} Cependant

l'intermédiaire dibromé n'a pu être isolé. Nous avons essayé de lancer l'étape suivante sans isoler l'intermédiaire dibromé mais il n'a pas été possible d'observer la présence ou la formation de l'alcyne terminal (Schéma 14).

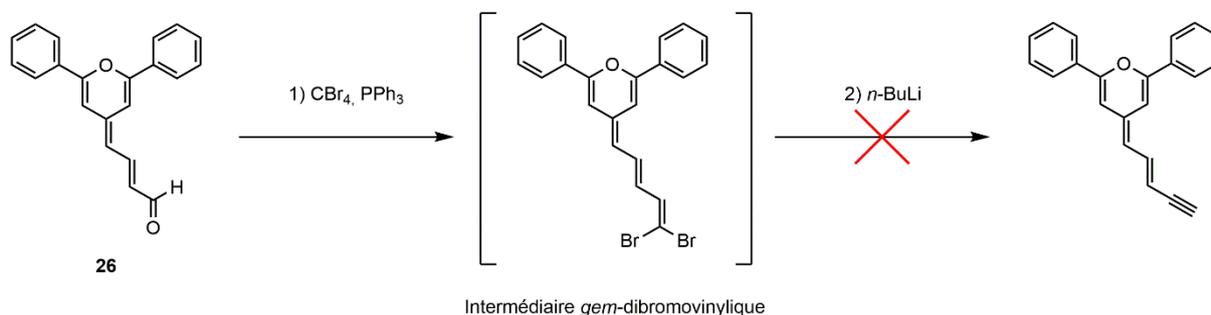


Schéma 14 : Exemple envisagé d'une séquence de Corey-Fuchs pour l'obtention d'un alcyne terminal à partir d'un dérivé aldéhyde du méthylène-pyrane

En conclusion de cette partie, la synthèse des fragments électrodonneurs de type méthylène-pyrane a permis d'obtenir 7 synthons de type alcyne : 4 composés alcynes protégés **17–20** et 3 composés alcynes déprotégés **21–23**. Le composé aldéhyde du méthylène-pyrane **24** sera utilisé dans une réaction décrite dans la partie 7.2 de ce chapitre.

6. Synthèse des fragments pyrimidiniques et pyraziniques

En parallèle de la synthèse des fragments électrodonneurs de type méthylène-pyrane, nous avons réalisé la synthèse des différents fragments électroattracteurs de type diazine. Nous nous sommes essentiellement intéressés à faire varier sur ce fragment attracteur le type de diazine et d'espaceur dans le lien π -conjugué. Ainsi nous avons sélectionné la pyrimidine et la pyrazine, cette dernière n'ayant été que peu utilisée. Nous avons également utilisé le noyau phényle et thiophène comme choix d'espaceur.

6.1. Synthèse des dérivés bromés de la pyrimidine **28** et **29**

Une première étape dans la préparation des fragments électroattracteurs dérivés de la pyrimidine consiste en une condensation de Knoevenagel entre la 4-méthylpyrimidine et un dérivé aldéhyde, tous disponibles commercialement (Schéma 15).

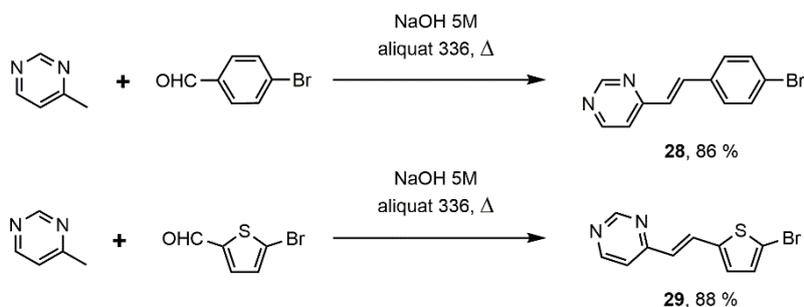


Schéma 15 : Condensation de Knoevenagel avec une pyrimidine pour l'obtention des dérivés bromés **28** et **29**

Dans cette réaction de condensation à reflux (100°C), la 4-méthylpyrimidine réagit avec un équivalent de 4-bromobenzaldéhyde ou de 5-bromothiophène-2-carboxaldéhyde dans une solution aqueuse de soude à 5 M en présence d'un catalyseur de transfert de phase : l'aliquat 336 (chlorure de trioctylméthylammonium). Ce mode opératoire, initialement proposé par l'équipe de Vanden Eynde,¹⁴⁰ a été largement développé au laboratoire.^{152,168} Grâce à la position des atomes d'azote dans l'hétérocycle, la soude est suffisamment basique pour déprotoner le groupe méthyle en position 4 de la pyrimidine et le carbanion ainsi formé réagit par addition nucléophile avec le groupe carbonyle conduisant à la formation d'une double liaison de configuration *E* uniquement.

La réaction faisant intervenir la pyrazine est aussi une condensation de Knoevenagel. Mais dans ce cas, la position des atomes d'azote sur le cycle aromatique rend les atomes d'hydrogène du groupe méthyle moins acides.¹⁴⁰ Il est alors nécessaire d'utiliser une base plus forte : le *dimésylpotassium* (méthylsulfinylméthylure de potassium), issu de la réaction entre le DMSO et KOH (Schéma 16).^{313,314} La réaction entre la 2-méthylpyrazine et le 5-bromothiophène-2-carboxaldéhyde selon ces conditions ne permet cependant pas d'obtenir l'alcène correspondant du fait de la dégradation *in situ* du réactif dérivé du thiophène.

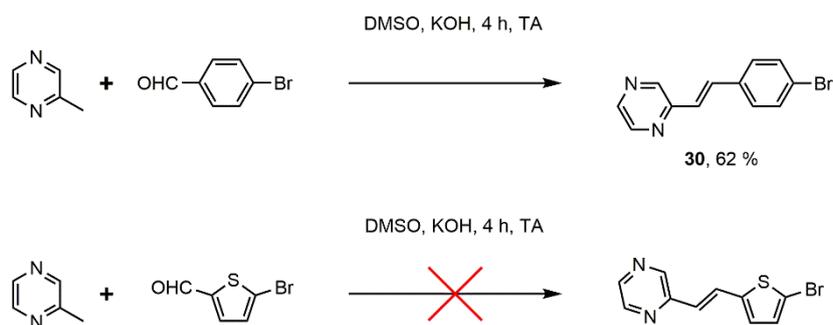


Schéma 16 : Condensation de Knoevenagel pour l'obtention du dérivé bromé **30**

6.2. Synthèse des dérivés alcyniques de la diazine 34–36

L'obtention des dérivés alcyniques **34–36** de la diazine se fait en deux étapes grâce à une réaction de couplage croisé de Sonogashira, suivie d'une déprotection.^{152,315} Pour la première étape, le dérivé bromé de la diazine et le triméthylsilylacétylène (TMSA) réagissent en solution dans le THF avec du cuivre (I) (CuI), du palladium (II) [PdCl₂(PPh₃)₂] et une amine secondaire comme base (HNiPr₂). Afin d'augmenter le rendement de synthèse, un excès de TMSA (2 eq) est utilisé. Les composés **31**, **32** et **33** ont ainsi été obtenus avec des rendements proches de 50 % (Schéma 17).

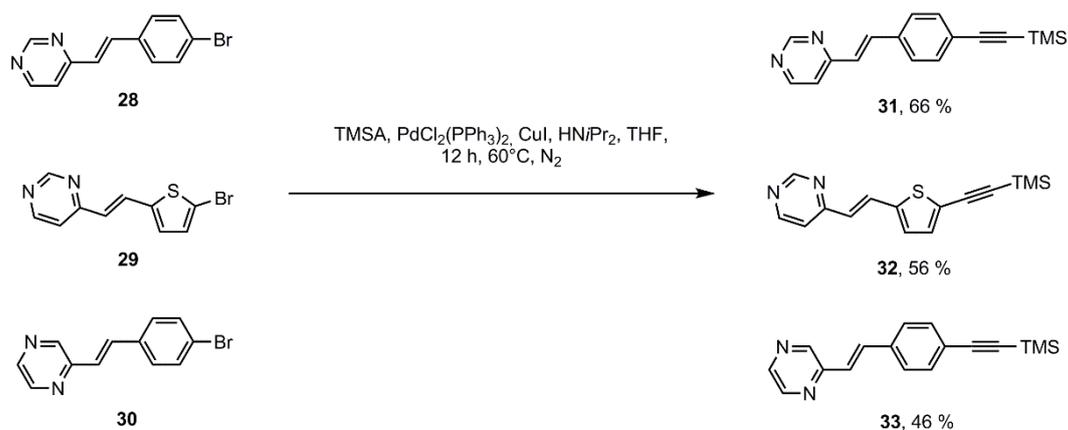


Schéma 17 : Réaction de couplage croisé de Sonogashira permettant l'obtention des alcynes protégés **31**, **32** et **33**

Les produits obtenus sont ensuite déprotégés dans une deuxième étape avec une solution d'hydroxyde de potassium à 1 M dans le méthanol (Schéma 18). Cette réaction de déprotection est quantitative et ne génère pas de sous-produits autres que HSi(CH₃)₃ qui est éliminé en phase aqueuse par extraction.

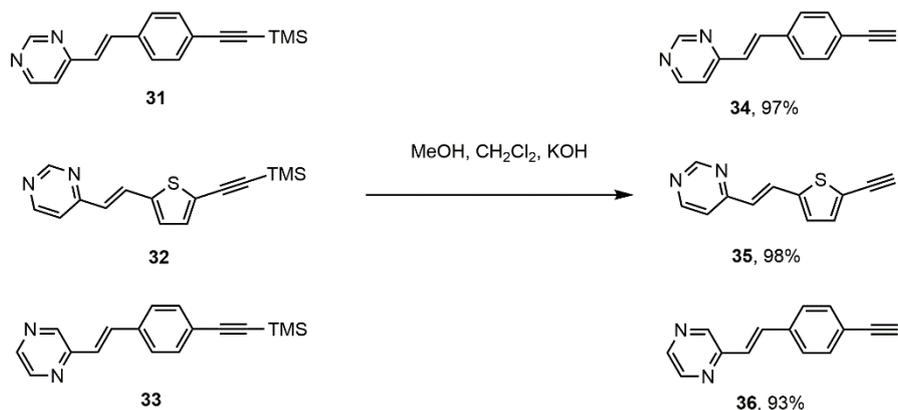


Schéma 18 : Déprotection des alcynes terminaux pour l'obtention des composés **34**, **35** et **36**

L'analyse RMN ^1H des composés **34** et **35** montre la présence d'un pic singulet fortement déblindé vers 9,2 ppm caractéristique du proton en position 2 sur la pyrimidine. Les trois protons de la pyrazine dans le composé **36** apparaissent sous la forme de trois singulets rapprochés dans la zone 8,4 – 8,7 ppm. Pour les composés **34–36**, la double liaison est de configuration *E* comme l'atteste la constante de couplage de 16 Hz des deux protons de l'alcène. Le proton de l'alkyne terminal pour **34–36** apparaît comme un singulet vers 3,2 ppm.

6.3. Synthèse des composés dérivés méthylés de la pyrimidine **37** et **38**

Dans une dernière réaction, nous avons aussi méthylé les composés **34** et **35** afin de disposer de cations pyrimidiniums pour les réactions de complexation. Les composés **34** et **35** ont réagi avec le iodométhane à reflux pour donner les composés **37** et **38** avec un rendement quantitatif (Schéma 19). Les analyses RMN ^1H et ^{13}C confirment la structure de ces deux composés cationiques méthylés avec par exemple, pour le groupe méthyle de ces deux composés, un signal singulet à 4,2 ppm intégrant pour 3 protons et un signal vers 45 ppm pour l'atome de carbone.

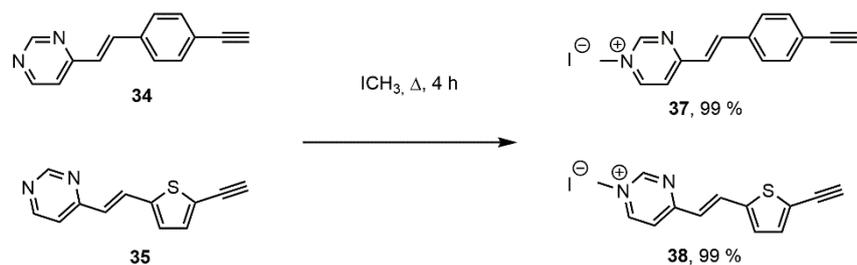


Schéma 19 : Réaction de méthylation des dérivés de la pyrimidine **34** et **35** pour l'obtention des composés **37** et **38**

7. Synthèse d'autres fragments

Dans le but de faire varier la force des fragments électrodonneurs et électroattracteurs, d'autres composés ont été envisagés et synthétisés. Plusieurs groupes fonctionnels ont été sélectionnés comme la julolidine, la triphénylamine et la diméthylamine pour les fragments électrodonneurs D. L'indan-1,3-dione a été choisie comme fragment électroattracteur A. Il a aussi été envisagé de supprimer le cycle phényle dans le lien π -conjugué du composé **34**, étant donné que l'aromaticité de ce cycle peut être un frein au transfert de charge intramoléculaire.

7.1. Autres fragments électrodonneurs envisagés

7.1.1. Dérivé de la julolidine

Le composé **39** a été obtenu par bromation de la julolidine avec du *N*-bromosuccinimide (NBS) dans l'acétonitrile et à l'abri de la lumière (Schéma 20).³¹⁶ La substitution du brome par un groupe TMSA n'a pas pu être réalisée dans les conditions de réaction classique de couplage croisée de Sonogashira. Afin de résoudre le problème de réactivité du dérivé bromé, le composé iodé **40** a été synthétisé à partir de la julolidine en présence de *N*-iodosuccinimide (NIS) dans une solution de chloroforme et d'acide acétique à l'abri de la lumière.³¹⁷ Le dérivé iodé **40** a également été testé en réaction de Sonogashira avec du TMSA.³¹⁷ Là encore la réaction de couplage avec le TMSA n'a pas fonctionné. De ce fait, l'alcyne terminal n'a pas été obtenu.

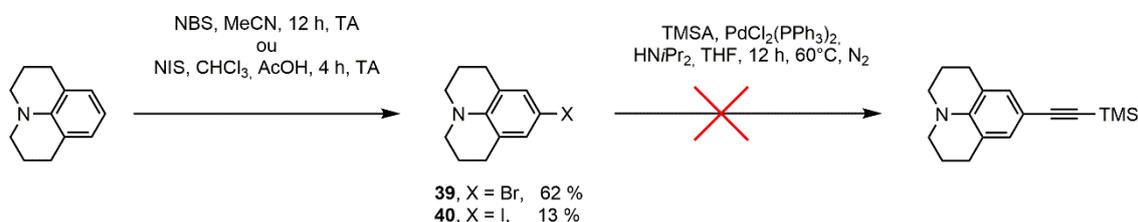


Schéma 20 : Synthèse des dérivés bromé **39** et iodé **40** de la julolidine

7.1.2. Dérivé de la triphénylamine et de la *N,N*-diméthylaniline

Dans la catégorie des amines, la synthèse de la 4-éthynyl-*N,N*-diphénylaniline a été réalisée à partir de la triphénylamine (Schéma 21).^{318,319} La triphénylamine subit une réaction d'iodation par le NIS dans un mélange de chloroforme et d'acide acétique à l'abri de la lumière. L'intermédiaire iodé **41** réagit avec le TMSA par une réaction de couplage de Sonogashira, ce qui permet d'obtenir le dérivé silylé **42** qui est déprotégé pour donner l'alcyne terminal **43**.

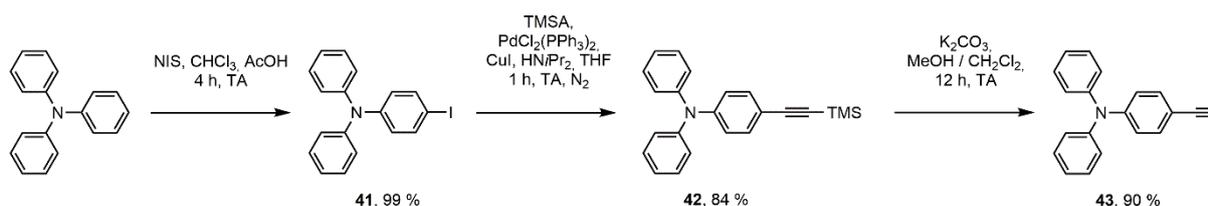


Schéma 21 : Synthèse du composé **43** à partir de la triphénylamine

La 4-éthynyl-*N,N*-diméthylaniline (Figure 70) est un composé disponible commercialement et n'a pas été synthétisée.

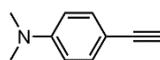


Figure 70 : 4-éthynyl-*N,N*-diméthylaniline

7.2. Autres fragments électroattracteurs envisagés

7.2.1. Dérivé de l'indane-1,3-dione

Le dérivé acétylénique de l'indane-1,3-dione **47** a été obtenu par réaction de condensation de l'indane-1,3-dione sur l'aldéhyde **46** en présence d'alumine Al_2O_3 . Le composé **46** est lui-même issu de la réaction de Sonogashira entre le 4-bromobenzaldéhyde (disponible commercialement) et le TMSA, suivie de la déprotection de l'intermédiaire silylé **45** (Schéma 22).^{320,321}

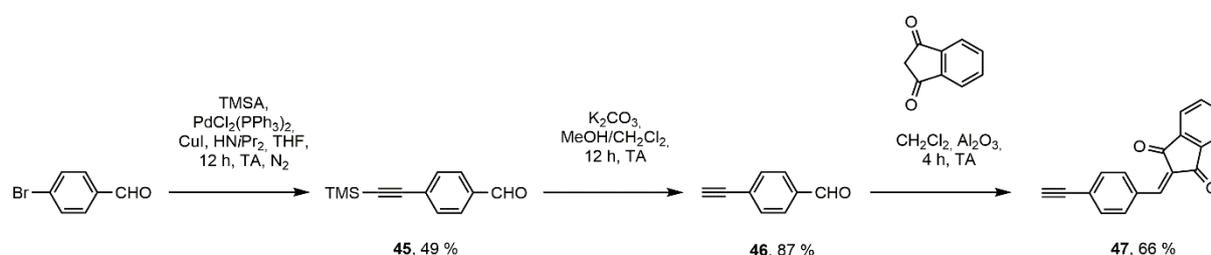


Schéma 22 : Synthèse du fragment de l'indane-1,3-dione **47**

7.2.2. Dérivés de la pyrimidine

La synthèse du composé èn-yne de la pyrimidine a été envisagée par deux voies de synthèse différentes qui n'ont pas permis d'obtenir le composé désiré (Schéma 23). La première voie, notée **a**, faisait appel à une condensation de Knoevenagel en conditions basiques (solution aqueuse de soude à 5 M) mais le groupe protecteur de l'alcyne se dégrade dans ses conditions. La seconde, notée **b**, est basée sur une réaction déjà décrite en conditions acides (chauffage à reflux dans l'éthanol avec de l'acide chlorhydrique).³²² Il n'a pas été possible d'observer le produit de condensation. D'autres tests ont été effectués en changeant les conditions basiques de déprotonation (triéthylamine, diisopropylamine, *tert*-butanolate de potassium...), sans donner de meilleurs résultats.

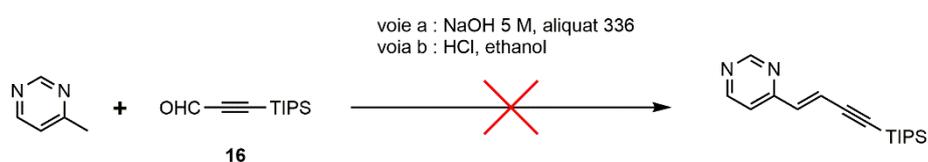


Schéma 23 : Synthèse envisagée d'un composé èn-yne de la pyrimidine

L'ensemble des synthèses présentées a permis d'obtenir 11 ligands organiques (7 fragments électrodonneurs et 4 fragments électroattracteurs) substitués par un alcyne terminal (**21–23, 34–38, 43, 46** et **47**) permettant une complexation des métaux de transitions.

8. Synthèse des complexes dissymétriques de type diacétylure de platine

Les trois premières parties de ce chapitre ont été consacrées à la description de la synthèse des différents ligands à fragments électrodonneurs et électroattracteurs.

Nous allons maintenant aborder la synthèse des complexes organométalliques ciblés du platine à l'aide des différents ligands décrits ci-dessus pour les études en ONL du second ordre. Dans cette partie, la synthèse en plusieurs étapes des complexes dissymétriques de type *trans*-diacétylure de platine est présentée pour mener jusqu'aux chromophores ciblés.

La synthèse des complexes push-pull de diacétylures de platine se fait en deux étapes successives à partir du précurseur fonctionnalisé, le *cis*-dichlorobis(*para*-tolylphosphine)platine (*cis*-[PtCl₂(P(Tol)₃)₂]) **48**, selon une méthode classique de couplage croisé du platine.^{199,205,315,323,324} Une troisième étape de méthylation a pour but d'accentuer le caractère électro-attracteur de la pyrimidine sous la forme d'iodure de pyrimidinium afin de favoriser le transfert de charge intramoléculaire.¹⁴¹⁻¹⁴⁴

8.1. Synthèse du précurseur *cis*-[PtCl₂(P(Tol)₃)₂] **48**

Le précurseur fonctionnalisé, le *cis*-[PtCl₂(P(Tol)₃)₂] **48** est obtenu avec un rendement de 98% à partir du sel de tétrachloroplatinate (II) de potassium K₂PtCl₄ en présence de deux équivalents de la tri(*para*-tolyl)phosphine P(Tol)₃ au reflux du dichlorométhane pendant 7 jours (Schéma 24).¹⁸⁹

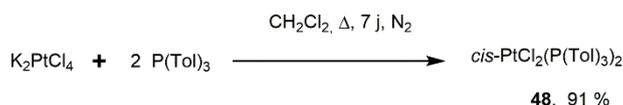


Schéma 24 : Synthèse du précurseur fonctionnalisé du platine (II) **48**

L'analyse en RMN du phosphore ³¹P du complexe précurseur **48** confirme à la fois la pureté du produit obtenu et sa configuration *cis* par la présence d'un singulet à 14 ppm et une constante de couplage des signaux satellites caractéristiques (¹J_{Pt-P}) de 3627 Hz.¹⁸⁹

8.2. Formation des complexes monochlorés du platine

La première étape de synthèse des complexes fait appel à un couplage croisé catalysé par le cuivre (CuI) en présence d'une base (HNEt₂) entre l'alcyne terminal du fragment méthylène-pyrene **21** ou **22** et le précurseur dichloré du platine *cis*-[PtCl₂(P(Tol)₃)₂] **48** permettant d'obtenir les complexes monochlorés **49** et **50** avec des rendements supérieurs à 60 % (Schéma 25).

En spectroscopie IR, différentes bandes caractéristiques apparaissent sur les spectres de ces complexes monoacétylures **49** et **50** : la bande $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ à environ 2110 cm^{-1} pour la triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ liée au métal, la bande $\nu\text{C}=\text{C}$ à environ 1575 cm^{-1} attribuée aux doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ du méthylène-pyrane et la bande $\nu\text{C}-\text{O}$ à environ 1095 cm^{-1} pour le noyau pyrane.

Lors de précédents travaux effectués au laboratoire, le complexe **49** a pu être cristallisé par diffusion lente dans le pentane d'une solution concentrée de **49** dans le dichlorométhane (Figure 71).¹⁸⁵

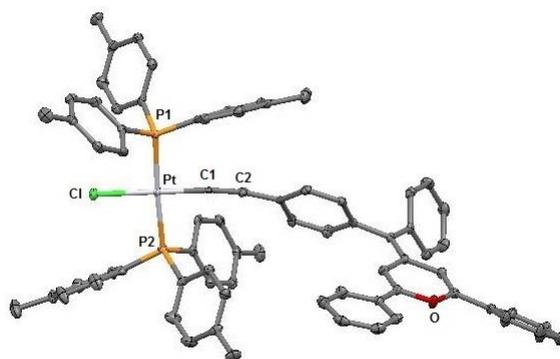


Figure 71 : Vue en perspective du complexe monochloré **49** avec les ellipsoïdes thermiques dessinées pour des densités de probabilité de 50 % ; les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène sont cachés pour davantage de lisibilité de la structure

L'étude de cette structure confirme que platine de coordinance 4 a une géométrie plan carrée (D_{4h}) légèrement déformée. Les deux ligands phosphines sont en configuration *trans* par rapport au platine. Autour du centre métallique, les longueurs des différentes liaisons et les angles entre celles-ci sont similaires à des complexes de ce type déjà publiés.^{62,201,326,327}

Un excès de *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{P}(\text{Tol})_3)_2]$ **48** (1,2 eq) est utilisé afin de limiter l'apparition de sous-produits tels que par exemple le complexe disubstitué symétrique comportant deux ligands de type méthylène-pyrane coordonnés au platine (Figure 72).¹⁸⁹

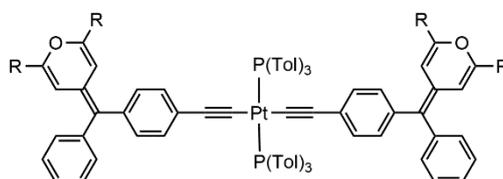


Figure 72 : Complexe symétrique disubstitué du platine

En suivant le même protocole réactionnel qu'avec le *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{P}(\text{Tol})_3)_2]$ **48** en présence de cuivre et de diéthylamine, trois autres complexes monochlorés du platine ont été synthétisés et caractérisés avec des ligands électrodonneurs D de type diméthylamino **51** et diphenylamino **52** ainsi qu'avec un ligand électroattracteur A de type pyrimidine **53** (Figure 73).

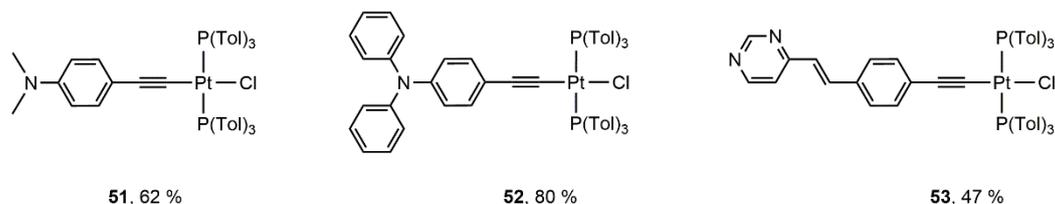


Figure 73 : Trois autres complexes monochlorés de platine **51**, **52** et **53**

Les réactions de complexation avec les ligands méthylène-pyranes **19** et **20** (déprotection *in situ* en début de réaction) n'ont pas été concluantes. La complexation avec le ligand déprotégé **23** a été possible mais le rendement très faible de la réaction ainsi qu'une forte dégradation et la dimérisation du réactif n'ont pas donné suffisamment de matière pour continuer la synthèse (Schéma 27). L'absence de groupe phényle dans le lien π -conjugué des ligands **19**, **20** et **23** favorise le transfert de charge depuis le pyrane vers la triple liaison, mais enrichit une nouvelle fois trop cette partie terminale et déstabilise le ligand qui se dimérise, l'empêchant ainsi de se complexer au platine.

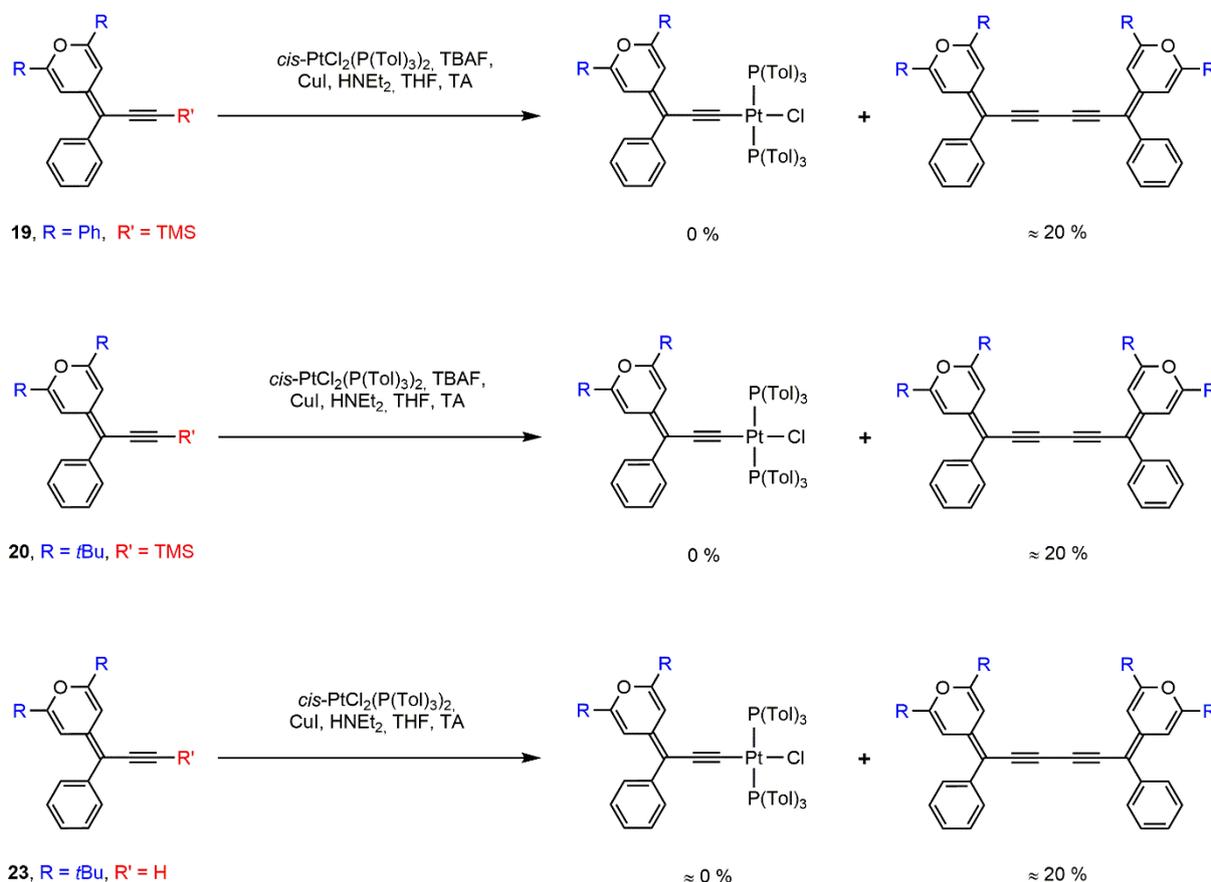


Schéma 27 : Synthèse envisagée des complexes monochlorés du platine à partir des ligands **19**, et **20** et **23**

À partir de ces quatre complexes monochlorés du platine **49–52** isolés et caractérisés, une seconde étape de couplage va pouvoir être réalisée avec un ligand attracteur afin d'isoler les complexes push-pull ciblés. Le complexe **53** a quant à lui été isolé pour étudier ses propriétés.

8.3. Formation des complexes dissymétriques du platine

La synthèse des complexes push-pull dissymétriques de platine **54–59** a été réalisée à partir des intermédiaires monochlorés **49–52**. Nous avons fait réagir les complexes monochlorés **49** et **50** avec l'alcyne terminal des fragments électroattracteurs de type diazine **34–36** dans des conditions similaires à la synthèse des complexes **49** et **50** (Schéma 28). Les complexes push-pull de platine **54 – 57** ont ainsi été obtenus avec des rendements compris entre 59 à 86 %.

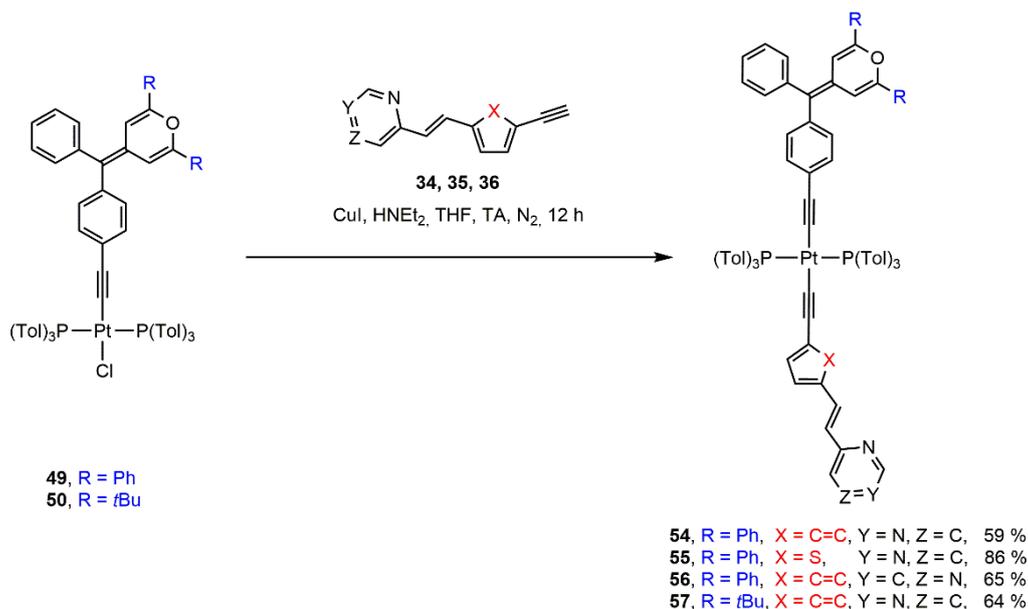


Schéma 28 : Synthèse de 4 complexes push-pull du platine **54–57**

L'analyse RMN ¹H de ces complexes montre la présence des signaux caractéristiques des différents fragments. Par exemple avec le complexe **54**, le proton en position 2 sur la pyrimidine apparaît comme un singulet à 9,2 ppm, les groupes méthyles des deux *para*-tolylphosphines sont représentés par un singulet intégrant pour 18 protons à 2,4 ppm et les deux protons vinyliques du noyau pyrane donnent deux doublets resserrés à 6,6 ppm ayant chacun une constante de couplage ⁴J_{HH} = 1,7 Hz. Il est aussi à noter que le signal du proton alcyne des ligands **34–36** à 3,2 ppm a disparu comme attendu dans les produits **54–57**. L'analyse des 7 complexes **51–57** en RMN ³¹P montre un blindage de 5 ppm environ entre les complexes monochlorés **51–53** (δ ≈ 20 ppm) et les complexes push-pull de platine **54–57** (δ ≈ 15 ppm). Ce déplacement d'environ 5 ppm entre les complexes monochlorés et les complexes diacétylures peut être attribué aux électrons du lien π-conjugué.

Les complexes push-pull **58** et **59** constitués des fragments amino ont aussi été synthétisés (Schéma 29). La réaction menant au complexe **58** implique le complexe **51** et le fragment **34**, alors que le complexe **59** est obtenu par réaction entre le complexe **52** et le ligand **35**.

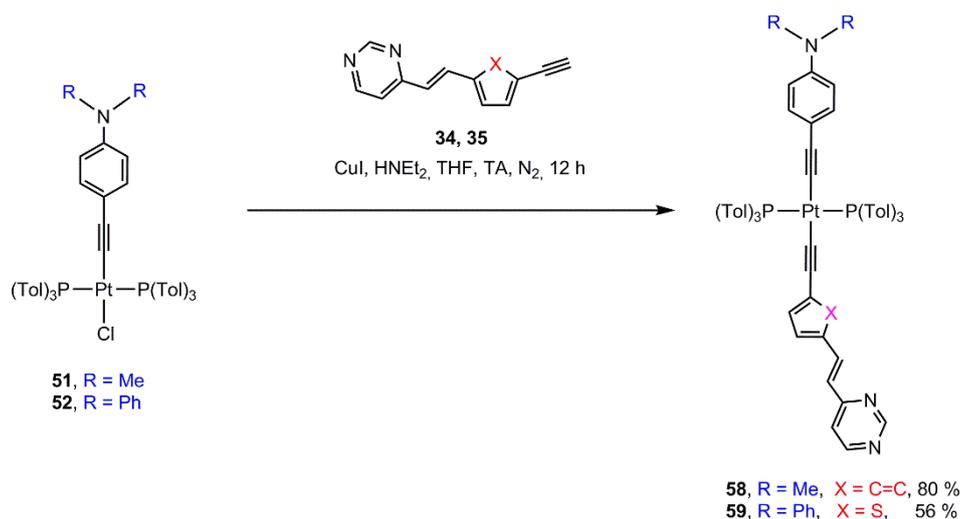


Schéma 29 : Synthèse des complexes push-pull **58** et **59** avec une amine en tant que groupe D

En RMN ¹H, le complexe **58** donne, pour le groupe diméthylamino, un signal singulet à 2,80 ppm intégrant pour 6 protons. Les autres signaux caractéristiques de la pyrimidine, du thiophène et des monophosphines sont aussi observés. En IR, les bandes caractéristiques des fonctions organiques apparaissent comme attendues. Les alcynes liés au métal donnent une bande $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ à environ 2100 cm⁻¹. La liaison double carbone-azote des fragments pyrimidine et pyrimidinium $\nu\text{C}=\text{N}$ est visible aux alentours de 1180 cm⁻¹. La liaison éther du cycle pyrane $\nu\text{C}-\text{O}$ est visible aux environs de 1100 cm⁻¹. Enfin les différentes liaisons doubles de type alcène et aromatique $\nu\text{C}=\text{C}-\text{H}$ se retrouvent vers 1575 cm⁻¹, 1610 cm⁻¹ et avec des bandes plus larges aux alentours de 3000 cm⁻¹.

Ces réactions de couplage entre un complexe monochloré du platine et l'alkyne terminal des ligands électroattracteurs nous ont permis d'isoler 4 complexes push-pull diacétylures de platine **54–57**. Des modulations sur le noyau pyrane et dans l'espaceur π -conjugué ont été faites dans le but de faire varier la force du transfert de charge intramoléculaire.

8.4. Méthylation des complexes précédemment obtenus

Dans le but de renforcer le caractère électroattracteur de la pyrimidine et par conséquent de favoriser le transfert de charge intramoléculaire, nous avons réalisé une réaction de méthylation de la pyrimidine sur les complexes push-pull **54**, **55** et **57**.

La réaction de méthylation est régiosélective et se fait sur l'atome d'azote en position 1 sur la pyrimidine grâce à l'encombrement stérique du substituant styryl.^{141,143,144} La méthylation de la pyrazine, régiosélective sur l'atome d'azote en position 4, n'a pas été envisagée dans le cas du complexe **56** car elle ne conduit pas à un renforcement du caractère électroattracteur du groupement pyrazin-2-yl.¹⁴⁴ Il est à noter qu'en règle générale, la méthylation des diazines est plus difficile à effectuer que dans le cas de la pyridine qui peut se faire à température ambiante en utilisant le iodométhane dilué dans un solvant.

Les complexes **54**, **55** et **57** ont été méthylés à reflux du iodométhane sans ajout d'un autre solvant. Les 3 complexes méthylés push-pull de platine **60–62** ont été obtenus avec des rendements quantitatifs (Schéma 30).

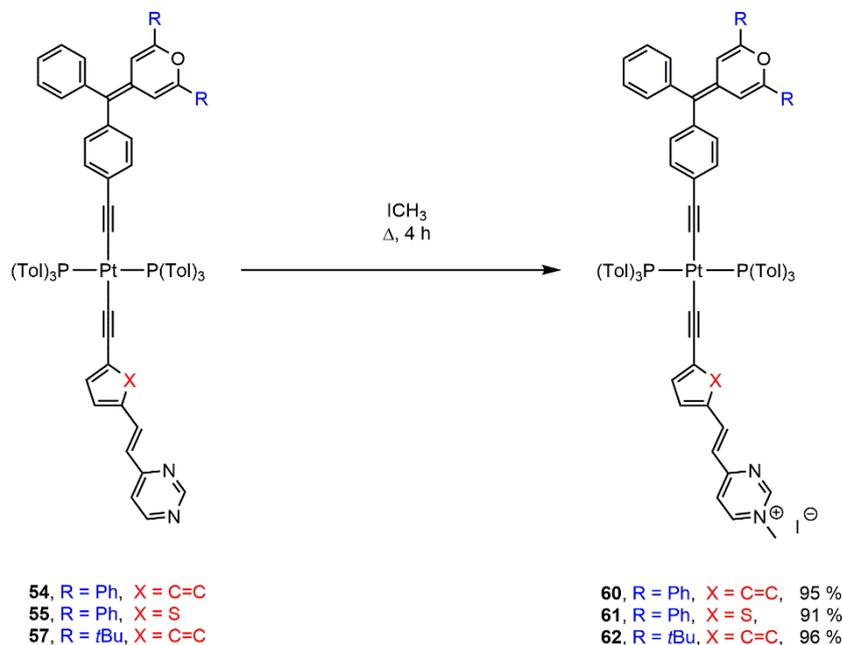


Schéma 30 : Synthèse de méthylation des complexes **54**, **55** et **57** permettant d'obtenir les complexes méthylés **60–62**

Comme pour les composés **37** et **38**, la méthylation fait apparaître des signaux supplémentaires en RMN avec un singulet intégrant pour 3 protons vers 4,3 ppm en RMN ^1H et un pic isolé vers 45 ppm en RMN ^{13}C correspondant au groupe méthyle.

La méthylation du complexe **58** n'a pas pu être effectuée car cela aurait aussi impliqué la méthylation du groupe diméthylamino, annihilant ainsi son caractère électrodonneur.

Il a alors été testé la réaction de complexation entre le complexe monochloré **51** et le ligand cation pyrimidinium **37** (Schéma 31). Malheureusement, la réaction de couplage n'a pas été observée.

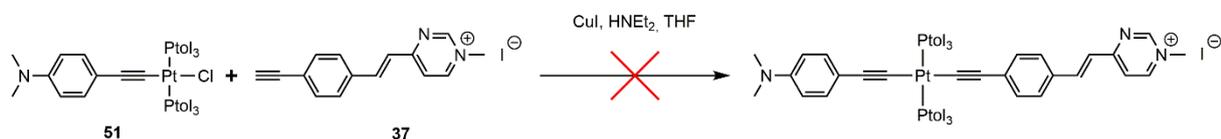


Schéma 31 : Synthèse envisagée du complexe push-pull du platine avec un groupe D de type diméthylamino

En conclusion, la réaction de méthylation nous a permis d'isoler 3 nouveaux complexes push-pull du platine **60–62**.

9. Synthèse des complexes dissymétriques de type diacétylure de ruthénium

Une deuxième série de complexes organométalliques push-pull de type *trans*-diacétylure a été synthétisée en utilisant cette fois-ci le ruthénium. Il s'agit alors de profiter des propriétés électroniques du ruthénium qui est connu pour être davantage impliqué dans le transfert de charge intramoléculaire par rapport au platine. Cette nouvelle série de complexes *trans*-diacétylures de ruthénium analogues aux précédents complexes de platine sera également étudiée et comparée en ONL du second ordre.

Les complexes push-pull de diacétylures de ruthénium ont été obtenus en utilisant une nouvelle méthode de synthèse faisant appel à une succession d'activations d'alcyne terminaux à partir d'un précurseur fonctionnalisé du ruthénium : le $[\text{Ru}(\text{dppe})_2\text{Cl}](\text{OTf})$ **64**.²¹⁹ Une dernière étape de méthylation a pour but, comme vu précédemment, d'accentuer le caractère électro-attracteur de la pyrimidine sous la forme d'iodure de pyrimidinium afin de favoriser le transfert de charge intramoléculaire.

Parmi les groupes électrodonneurs et électroattracteurs utilisés, nous avons fait le choix de reprendre les ligands du méthylène-pyrane ayant servi dans les complexes du platine. Nous avons aussi repris la pyrimidine et l'iodure de pyrimidinium afin d'avoir des analogues similaires tout en ouvrant cette série à deux autres groupes attracteurs : le benzaldéhyde et l'indane-1,3-dione.

Nous nous proposons de voir en premier la synthèse du précurseur $[\text{Ru}(\text{dppe})_2\text{Cl}](\text{OTf})$ **64** pour ensuite développer la synthèse des complexes monochlorés du ruthénium et la synthèse des complexes push-pull diacétylures de ruthénium qui se terminera par l'étape de méthylation des complexes de la pyrimidine.

9.1. Synthèse du précurseur $[\text{Ru}(\text{dppe})_2\text{Cl}](\text{OTf})$ **64**

La synthèse du précurseur du ruthénium est réalisée en deux étapes à partir d'un complexe disponible commercialement : le dichlorotris(triphénylphosphine)ruthénium (II) $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. Ce complexe réagit avec 2,1 eq d'une diphosphine chélatante la 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane (dppe), menant au complexe *trans*- $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$ **63**. Puis, un atome de chlore est retiré à l'aide d'un agent d'abstraction, ici du triflate d'argent AgOTf, afin de donner un complexe précurseur déficitaire en électrons : le $[\text{Ru}(\text{dppe})_2\text{Cl}](\text{OTf})$ **64** (Schéma 32).²¹⁹

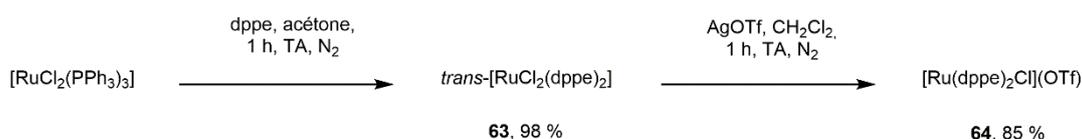


Schéma 32 : Synthèse du précurseur fonctionnalisé du ruthénium **64**

Ces deux complexes du ruthénium sont caractérisés par analyse RMN ^{31}P . Le spectre du complexe **63** donne un unique signal singulet à 46 ppm, alors que pour le complexe **64**, il s'agit de deux doublets à $\delta = 84$ ppm ($^2J_{\text{PP}} \approx 12$ Hz) et à $\delta = 56$ ppm ($^2J_{\text{PP}} \approx 13$ Hz). Ces deux signaux proviennent de la dissymétrie des ligands autour de l'atome de ruthénium. En NMR ^{19}F , le complexe **64** donne un signal singulet à $\delta = -78$ ppm.

9.2. Formation des complexes monochlorés du ruthénium

À partir du complexe $[\text{Ru}(\text{dppe})_2\text{Cl}](\text{OTf})$ **64**, la synthèse de 3 complexes monochlorés du ruthénium a été réalisée avec les ligands **21**, **22** et **34** pour conduire respectivement aux complexes monochlorés **65**, **66** (Schéma 33) et **67** (Schéma 34). La réaction se fait par activation de l'alcyne terminal des ligands **21**, **22** ou **34** par le précurseur électro-déficient $[\text{Ru}(\text{dppe})_2\text{Cl}](\text{OTf})$ **64**. Cela permet d'accéder à un intermédiaire carbène vinyldène non isolé qui est ensuite déprotoné *in situ* par de la triéthylamine pour reformer l'alcyne.^{221,328,329} Malheureusement, les complexes monochlorés **65**, **66** et **67** sont isolés en quantités modérées (rendement < 40 %) à cause de leur dégradation lors de la purification. Ces complexes monochlorés ont toutefois été isolés afin d'étudier leurs propriétés notamment électrochimiques.

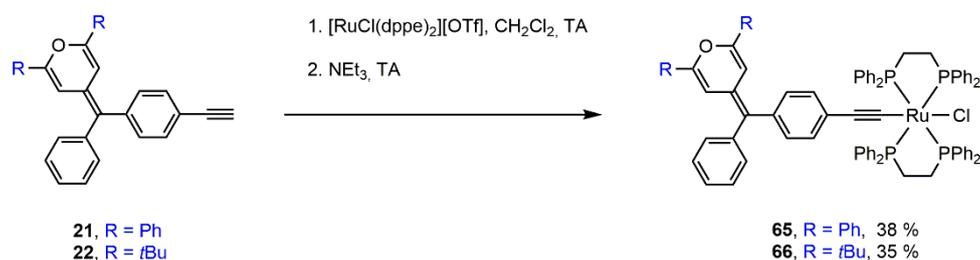


Schéma 33 : Synthèse des intermédiaires monochlorés de ruthénium **65** et **66**

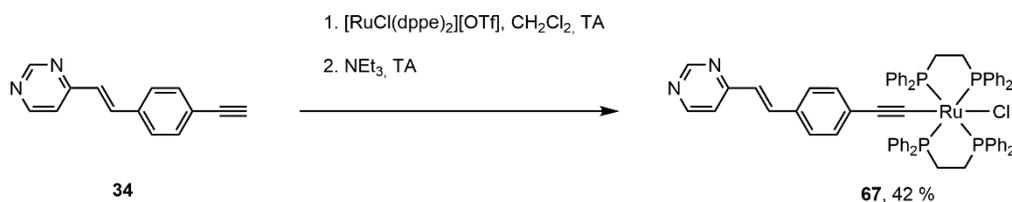


Schéma 34 : Synthèse de l'intermédiaire monochloré de ruthénium **67**

En RMN ^{31}P , ces complexes présentent un singulet vers $\delta \approx 50$ ppm. Les signaux caractéristiques des ligands sont retrouvés en RMN ^1H comme les deux doublets à 6,8 et 6,6 ppm pour les protons vinyliques du noyau pyrane dans le complexe **65**, le proton en position 2 sur la pyrimidine à 9,1 ppm dans le complexe **67** et les protons méthylènes CH_2 des ligands diphosphines se présentant sous la forme d'un massif large intégrant pour 8 protons à 2,7 ppm dans les 3 complexes **65**, **66** et **67**.

9.3. Formation des complexes dissymétriques du ruthénium

La synthèse des complexes diacétylures de ruthénium se fait généralement en suivant une approche en multi étapes qui nécessite d'isoler d'abord l'intermédiaire carbène vinylidène qui est ensuite déprotoné avec une base faible aminée pour donner un complexe monoacétylure de ruthénium (paragraphe précédent 5.2).

Afin de limiter la dégradation des intermédiaires et d'avoir de meilleurs rendements de réaction, la synthèse de nos complexes push-pull de ruthénium a été effectuée par une voie de synthèse originale développée au laboratoire faisant appel à une succession d'activations d'alcyne terminaux dans le milieu réactionnel contenant le complexe précurseur du ruthénium **64** sans isoler les intermédiaires.

Selon cette démarche, les complexes push-pull de ruthénium **68** – **73** ont été obtenus par activation de l'alcyne terminal du fragment méthylène-pyrane par le précurseur électro-déficient $[\text{Ru}(\text{dppe})_2\text{Cl}](\text{OTf})$ **64**, puis le carbène vinylidène formé est déprotoné par ajout de triéthylamine pour reformer l'alcyne. Enfin, l'alcyne terminal du second fragment est coordonné en présence d'un agent d'abstraction du chlore, ici le NaPF_6 (Schéma 35). Les rendements de synthèse des complexes isolés sont compris entre 55 et 73 %.

Les complexes **69** et **71** ont aussi été synthétisés par la réaction de condensation de Knoevenagel de la fonction aldéhyde des complexes **68** et **70** respectivement en présence d'indane-1,3-dione et d'alumine. Cependant, les rendements de ces condensations sont plus faibles (45 – 50 %) lorsqu'ils sont comparés à ceux de la synthèse directe de ces complexes **69** et **71** en une seule réaction (65 – 70 %).

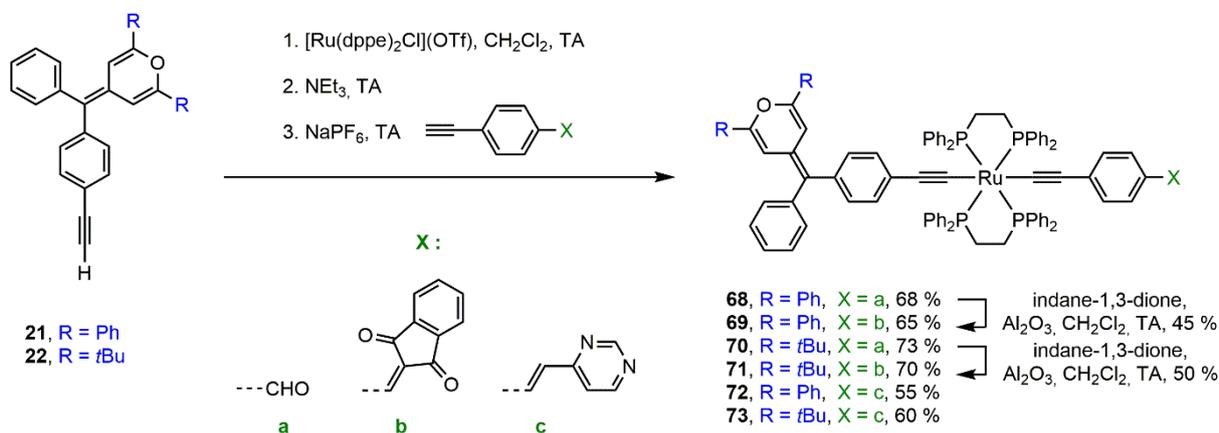


Schéma 35 : Synthèse des complexes push-pull neutres du ruthénium **68–73**

Cette réaction de formation directe des complexes **68–73** a permis d'obtenir 6 complexes dont les caractérisations par analyses confirment les structures attendues. Les signaux caractéristiques en RMN ^1H sont retrouvés tels que les 2 doublets correspondant aux protons du méthylène-pyrane vers 6,0 ppm avec leur faible constante de couplage ($^4J_{\text{HH}} \approx 2.0$ Hz) ou les 8 protons magnétiquement équivalents des groupes $-\text{CH}_2$ des ligands de la diphosphine dppe qui intègrent pour un massif large vers $\delta \approx 2,7$ ppm. L'arrangement *trans* des ligands acétylures

autour de l'atome de ruthénium est mis en évidence en RMN ^{31}P par la présence d'un signal singulet pour les 4 atomes de phosphore magnétiquement équivalents vers $\delta \approx 53$ ppm, caractéristique des complexes diacétylures de ruthénium.²³⁰ Les spectres IR des complexes push-pull présentent une intense bande $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ aux alentours de 2035 cm^{-1} assignée aux liaisons σ -acétylures. D'autres bandes ont aussi été trouvées telles que la bande $\nu\text{HC}=\text{O}$ vers 1680 cm^{-1} , la bande $\nu\text{C}=\text{O}$ vers 1675 cm^{-1} , la bande $\nu\text{C}=\text{N}$ vers 1170 cm^{-1} ou encore les bandes $\nu\text{C}=\text{C}$ vers 1630 cm^{-1} et 1570 cm^{-1} qui sont caractéristiques respectivement des fragments formyles (**68** et **70**), indane-1,3-diones (**69** et **71**), vinylpyrimidines (**72** et **73**) et des méthylèneopyranes.

Dans le but de moduler la réponse ONL de nos complexes push-pull de ruthénium, deux fragments donneurs supplémentaires ont été testé : le ligand méthylèneopyrane **23** et la 4-éthynyl-*N,N*-diméthylaniline selon la même procédure de synthèse décrite précédemment. Il avait déjà été envisagé, sans succès, d'utiliser le ligand méthylèneopyrane **23** avec le platine. Nous avons donc souhaité savoir si la réaction pouvait se faire avec le ruthénium par la méthode directe de couplage successif. Néanmoins, l'ajout de l'alcyne déprotégé **23** ou de la 4-éthynyl-*N,N*-diméthylaniline n'a pas permis d'obtenir le complexe push-pull désiré (Schéma 36).

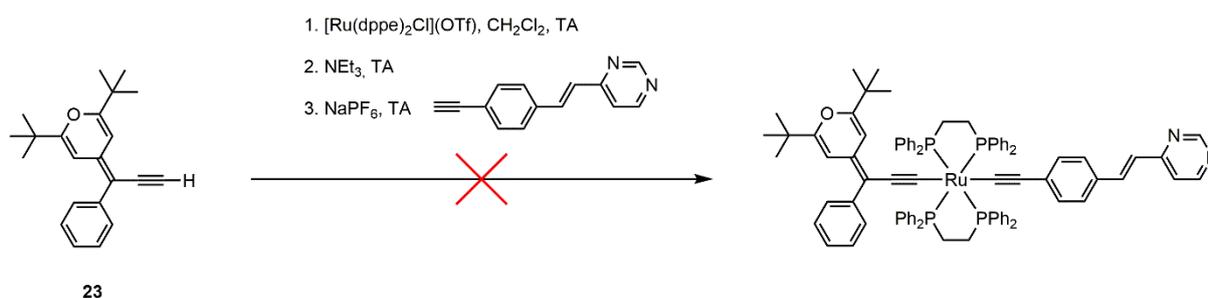


Schéma 36 : Synthèse envisagée d'un complexe push-pull de ruthénium avec le ligand **23**

À cause de l'échec de la première méthode de synthèse avec le fragment méthylèneopyrane **23**, nous avons testé une autre voie de synthèse consistant à faire réagir l'intermédiaire monochlorés de ruthénium **67** avec le fragment du méthylèneopyrane **23** (Schéma 37). Cependant, le produit attendu n'a pas été observé.

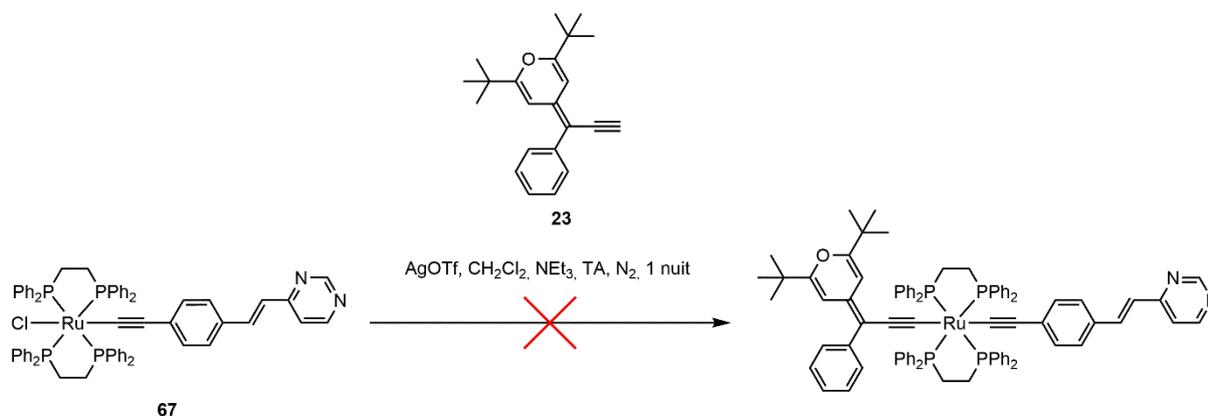


Schéma 37 : Synthèse envisagée du complexe push-pull de ruthénium à partir de l'intermédiaire monoacétylure **67** et du fragment du méthylèneopyrane **23**

Ces deux méthodes de synthèse envisagées et testées n'ont pas permis d'isoler les complexes push-pull désirés associant le ligand **23**. Pour finir nous avons testé la synthèse donnant accès à l'intermédiaire monoacétylure de ruthénium comportant le fragment méthylène-pyrane **23** mais dans ces conditions le complexe n'a pas pu être isolé ni caractérisé (Schéma 38).

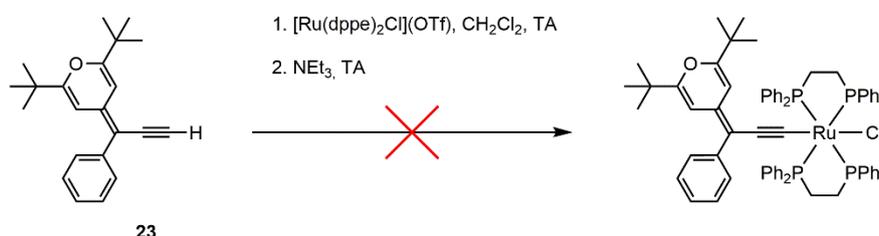


Schéma 38 : Synthèse envisagée de l'intermédiaire monoacétylure de ruthénium comportant le ligand méthylène-pyrane **23**

Il en ressort de cette étude que la complexation des ligands du méthylène-pyrane **21** et **22** et de la pyrimidine **34** est possible, alors que la réaction ne se fait pas avec le ligand du méthylène-pyrane **23**, tout comme cela a été observé avec les complexes du platine. Cela vient probablement du fait que l'absence de cycle phényle dans le lien π -conjugué dans **23** enrichit la triple liaison C \equiv C d'où une trop grande réactivité.

Pour la formation des complexes push-pull de diacétylure de ruthénium visés, l'ensemble de ces synthèses nous ont permis d'isoler 6 complexes **68–73**, en faisant varier la nature du groupe donneur méthylène-pyrane (**21** et **22**) ainsi que celle du groupe attracteur (**34**, **46** et **47**). En décomposant la séquence réactionnelle classique que nous avons mise au point, il a aussi été possible d'isoler 3 intermédiaires monochlorés de ruthénium **65**, **66** et **67**.

9.4. Méthylation des complexes **72**, **73** et **67**

De manière analogue à ce qui a été fait avec les complexes de platine **54** et **57**, le caractère électroattracteur du cycle pyrimidine des complexes **72** et **73** a été augmenté par *N*-méthylation réalisée avec l'iodométhane, à reflux et sans ajout de solvant. Comme cela a été décrit, la réaction est régiosélective sur l'atome d'azote en position 1 du cycle pyrimidine. Les complexes **74** et **75** ont été obtenus avec des rendements quantitatifs (Schéma 39).

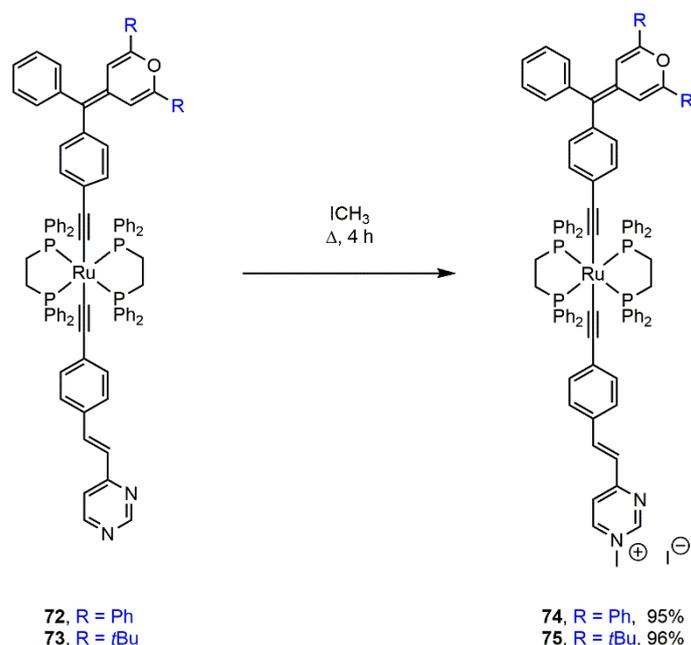


Schéma 39 : Synthèse des complexes méthylés **74** et **75**

Le complexes monochloré **67** a aussi été méthylé afin d'étudier ses propriétés électrochimiques en voltampérométrie cyclique (Schéma 40).

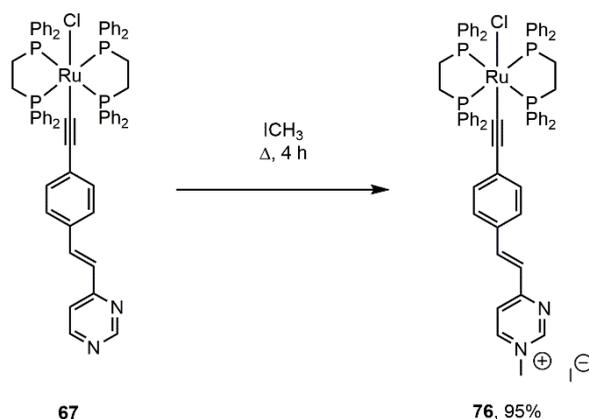


Schéma 40 : Synthèse du complexe méthylé de ruthénium **76**

L'analyse spectroscopique en RMN ^1H et ^{13}C nous confirme la présence du groupe méthyle sur le cation pyrimidinium. Le groupe méthyle sur le cycle pyrimidinium se présente sous la forme d'un signal singulet intégrant pour trois protons vers 4,3 ppm en RMN ^1H et d'un singulet isolé à 45 ppm en RMN ^{13}C . Il n'y a pas de changement significatif de la valeur de résonance du signal en RMN ^{31}P par rapport aux complexes push-pull neutres ($\delta \approx 53$ ppm).

En conclusion, pour cette série de complexes push-pull du ruthénium, 6 complexes neutres **68–73** et 3 complexes méthylés **74–76** ont été obtenus.

10. Synthèse des complexes dissymétriques de ferrocène

Les complexes du fer s'inscrivent dans la même démarche vue avec les complexes diacétylures de platine et de ruthénium consistant à déterminer l'influence du centre métallique dans l'ICT de complexes push-pull. Nous avons dans un premier temps étudié la possibilité de synthétiser des complexes de diacétylures de fer (II) obtenus à partir de précurseurs de fer tels que $\text{Fe}(\text{depe})_2\text{Cl}_2$ ³³⁰ (Figure 74).

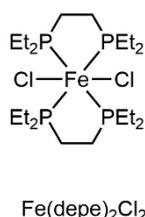


Figure 74 : Exemple d'un complexe précurseur envisagé de fer (II)

Cependant, ces complexes précurseurs de fer (II) envisagés dans cette étude et isolés par les techniques de Schlenk se sont avérés difficiles à obtenir à cause de leur grande instabilité dans ces conditions de synthèse.³³¹ C'est pourquoi, dans un second temps, nous avons opté pour la synthèse de complexes du ferrocène, connus pour être stables, robustes et bon marché.²⁵⁴ Les complexes du ferrocène diffèrent des complexes du platine et du ruthénium dans le sens où le centre métallique n'est pas lié à des ligands acétylures. Les complexes de ferrocène visés présentent ainsi des groupes électrodonneurs D et électroattracteurs A incorporés sur chacun des deux cycles cyclopentadiényles. L'intérêt dans ce cas est de tirer profit des propriétés électroniques du ferrocène dans le transfert de charge de nos complexes push-pull. Déjà connu pour être un bon groupe donneur D,³³² le cycle ferrocène pourra jouer également le rôle d'espaceur dans les complexes push-pull visés.

10.1. Synthèse envisagée d'un complexe dissymétrique du ferrocène

Nous avons ciblé un composé de type diacétylure du ferrocène substitué en position 1,1' en disposant des mêmes groupes A et D de type pyrimidine et méthylène-pyryane qui ont été utilisés avec les complexes du platine et du ruthénium (Figure 75).

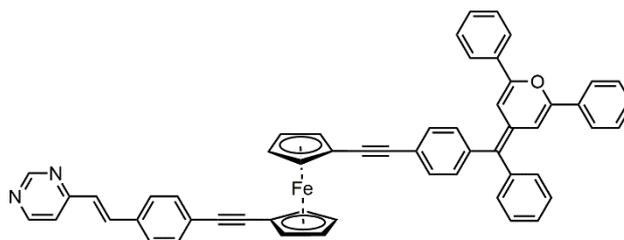


Figure 75 : Complexe push-pull du ferrocène ciblé

Ces complexes de diacétylures du ferrocène ont été envisagés d'être obtenus par des réactions de couplage croisé de Sonogashira successives avec les alcynes terminaux des fragments donneurs et accepteurs, à partir du complexe 1,1'-diiodoferrocène qui est un composé connu et déjà décrit.³³³

Cependant, nos tests de couplages nous ont uniquement permis d'isoler les intermédiaires monosubstitués mais nous n'avons pas été en mesure d'isoler les complexes disubstitués visés, malgré de nombreux essais et des variations dans les conditions de réactions.

Face à cette impasse liée aux difficultés des réactions successives de couplage croisé de Sonogashira pour ajouter successivement différents dérivés d'alcynes terminaux sur les cycles cyclopentadiényles, il a été envisagé une autre architecture moléculaire dans laquelle le ferrocène est lié aux groupes D et A par des doubles liaisons C=C et non plus par des triples liaisons C≡C (Figure 76). De ce fait, nous nous sommes orientés sur des complexes dont la synthèse repose sur des dérivés carbonylés du ferrocène.

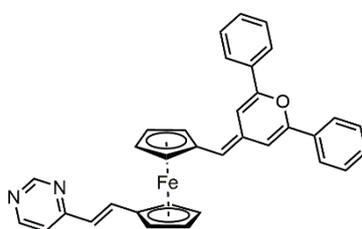


Figure 76 : Modèle de complexe du ferrocène visé

10.2. Synthèse des précurseurs du ferrocène

La synthèse des composés ciblés repose sur des réactions de Wittig et de condensation de Knoevenagel sur des précurseurs fonctionnalisés du ferrocène avec des groupes carbonyles tels que le ferrocénecarboxaldéhyde **78**³³⁴ et le 1,1'-ferrocènedicarboxaldéhyde **79**.³³⁴

La synthèse de ces précurseurs carbonylés du ferrocène est réalisée selon une procédure décrite dans la littérature.³³³ Seul le nombre d'équivalents en réactifs par rapport au ferrocène change afin de faire la mono ou la disubstitution. Une solution de ferrocène dans du pentane est refroidie à 0°C et l'ajout de *n*-butyllithium (1 ou 2 eq) permet de former un dérivé lithié qui est complexé et stabilisé par du TMEDA. Cet intermédiaire lithié réagit enfin sur le diméthylformamide qui agit en tant qu'électrophile pour mener aux composés carbonylés **78** et **79** (Schéma 41).

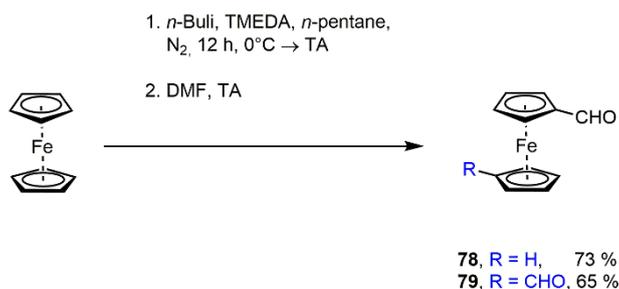


Schéma 41 : Synthèse des complexes du ferrocène **78** et **79**

10.3. Synthèse des complexes neutres du ferrocène

Afin de déterminer l'influence du groupe ferrocényle dans le transfert de charge intramoléculaire à la fois comme fragment électrodonneur mais également comme groupe espaceur dans le lien π -conjugué des chromophores push-pull, nous avons fait la synthèse de plusieurs complexes push-pull du ferrocène en incorporant le fragment donneur méthylène-pyrane et le fragment attracteur pyrimidine.

Des complexes structurellement proches ont été synthétisés dans le but d'étudier leurs propriétés et ainsi pouvoir comparer ces propriétés à celles de nos complexes push-pull ciblés.

À cet égard, la première synthèse consiste à faire une condensation de Knoevenagel entre le ferrocénecarboxaldéhyde **78** et la 4-méthylpyrimidine pour obtenir le complexe **80** selon un protocole déjà publié à l'aide d'une solution aqueuse de soude à 5 M et de l'aliquat 336 (Schéma 42).¹⁶⁸

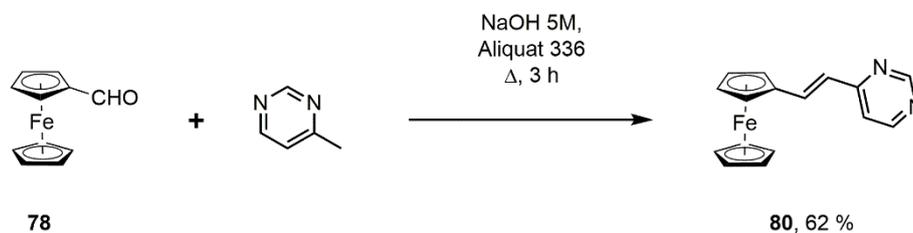


Schéma 42 : Réaction de condensation de Knoevenagel pour l'obtention du complexe **80**

L'analyse RMN ^1H et ^{13}C du complexe **80** confirme la structure attendue. En RMN ^1H , les trois signaux caractéristiques de la pyrimidine sont visibles sous la forme d'un singulet ($\delta = 9,1$ ppm), d'un doublet ($\delta = 8,5$ ppm, $^3J_{\text{HH}} = 5,3$ Hz) et d'un doublet de doublet ($\delta = 7,1$ ppm, $^3J_{\text{HH}} = 5,4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz), intégrant chacun pour un proton. La double liaison C=C en *trans* est caractérisée par deux doublets ($\delta = 7,7$ et $6,6$ ppm) de constante de couplage $^3J_{\text{HH}} = 16$ Hz. Enfin l'unité ferrocényle donne trois signaux : un singulet intégrant pour 5 protons pour le cycle cyclopentadiényle non substitué à $\delta = 4,1$ ppm et deux triplets à $\delta = 4,5$ et $4,7$ ppm de constante de couplage $^3J_{\text{HH}} = 1,9$ Hz et intégrant pour 2 protons chacun. En RMN ^{13}C , les atomes de carbone des cycles du ferrocène sont visibles vers 65 – 90 ppm.

Le complexe **82** est obtenu en deux étapes de synthèse à partir du complexe dicarboxylé **79**. Une première réaction de Wittig entre le complexe **79** et le sel de phosphonium **6** en présence de *n*-butyllithium permet d'isoler le complexe **81** déjà connu au laboratoire avec un rendement de 38 %.³³⁵ Ce faisant, nous supprimons comme prévu une triple liaison C \equiv C mais aussi un cycle benzénique dans le lien π -conjugué par rapport au ligand du méthylène-pyrane **21**, ce cycle étant susceptible de limiter le transfert de charge. Puis une seconde réaction de condensation de Knoevenagel entre le complexe **81** et la 4-méthylpyrimidine permet d'obtenir le complexe push-pull cible **82** avec un rendement modéré de 46 % (Schéma 43).

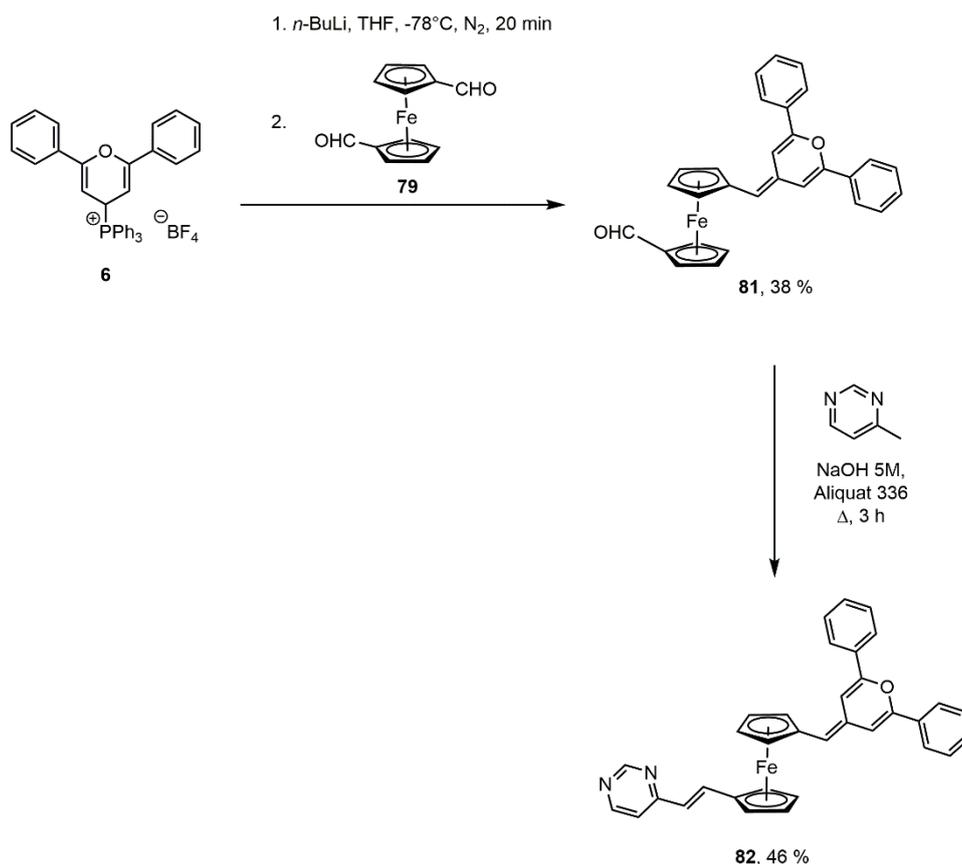


Schéma 43 : Synthèse du complexe **82** et de l'intermédiaire **81**

Les analyses spectroscopiques RMN (¹H, ¹³C) et IR des complexes **81** et **82** nous confirment les structures attendues. Le spectre RMN ¹H du complexe **82** affiche les signaux caractéristiques attendus comme les deux protons vinyliques du noyau pyrane (deux doublets à 6,7 et à 6,1 ppm avec une constante de couplage ⁴J_{HH} ≈ 2,0 Hz), le proton exocyclique du méthylène-pyrane (un singulet à 5,3 ppm), les deux protons de la double liaison *trans* (deux doublets à 6,5 et à 7,6 ppm avec une constante de couplage ³J_{HH} ≈ 16 Hz), les protons de la pyrimidine (un singulet à 8,9 et un singulet large à 8,3 ppm), les protons des deux cycles cyclopentadiényles (δ ≈ 4,5, 4,4, 4,4 et 4,3 ppm) ainsi que les protons benzéniques. Le signal caractéristique de l'aldéhyde dans le composé **81** (singulet à 9,9 ppm en RMN ¹H et à 194 ppm en RMN ¹³C) a disparu dans le complexe **82**, montrant ainsi la réaction de la 4-méthylpyrimidine sur cette fonction carbonyle. Les spectres IR de ces composés montrent une bande fine entre 1620 et 1667 cm⁻¹ correspondant au mode d'élongation des doubles liaisons C=C du noyau pyrane. Pour le composé **81**, la fonction carbonyle est visible sous la forme de deux bandes : l'une faible à 2820 cm⁻¹ pour la liaison C-H et une autre intense à 1680 cm⁻¹ pour la liaison C=O.

À la suite de ces premières synthèses donnant accès au complexe push-pull **82**, nous avons envisagé d'obtenir un complexe push-pull similaire disposant d'un cycle phényle sur la double liaison exocyclique du méthylène-pyrane, afin de se rapprocher de la structure des complexes déjà étudiés du platine et du ruthénium. Pour ce faire, nous avons utilisé le benzoylferrocène disponible commercialement engagé dans une réaction de Wittig avec le sel de phosphonium **5**

en présence de *n*-butyllithium pour conduire au complexe **83**. Par la suite, la réaction de carbonylation a été testée à partir du complexe **83** sur la position 1' du ferrocène avec une base forte. Néanmoins, la trop forte densité électronique du complexe **83** n'a pas permis de déprotoner la position 1' du ferrocène aussi bien avec le *n*-butyllithium qu'avec le *tert*-butyllithium (Schéma 44).

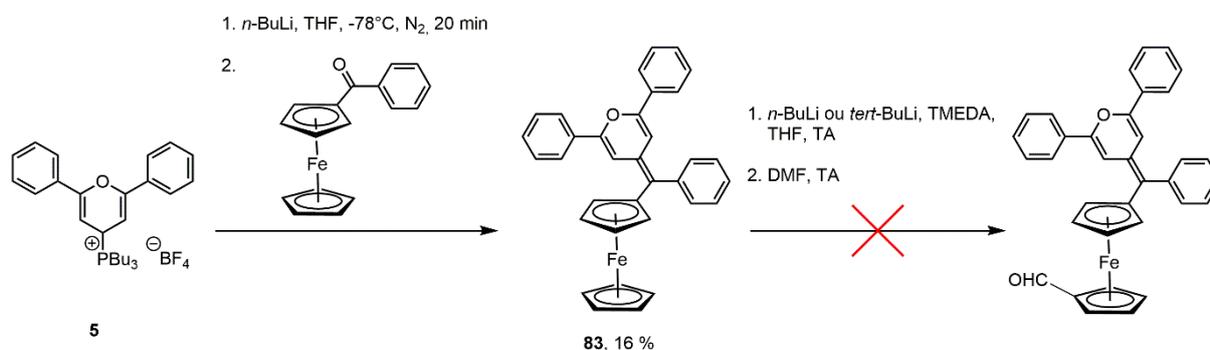


Schéma 44 : Synthèse envisagée d'un complexe ayant un méthylène-pyrane et un carbonyle

Ces synthèses nous ont permis d'isoler deux complexes déjà connus **80**¹⁶⁸ et **81**,³³⁵ un nouveau complexe **82** ayant une structure push-pull et un dernier complexe intermédiaire **83**.

10.4. Synthèse des complexes méthylés du ferrocène

Parmi les complexes push-pull neutres du ferrocène, les complexes **80** et **82** ont été méthylés régiosélectivement sur la pyrimidine afin de renforcer le caractère électroattracteur de ce fragment, dans le but d'augmenter l'ICT. Selon la procédure déjà décrite de méthylation avec l'iodométhane, les complexes **80** et **82** ont été méthylés pour donner respectivement les complexes **84** et **85** avec des rendements supérieurs à 95 % (Schéma 45).

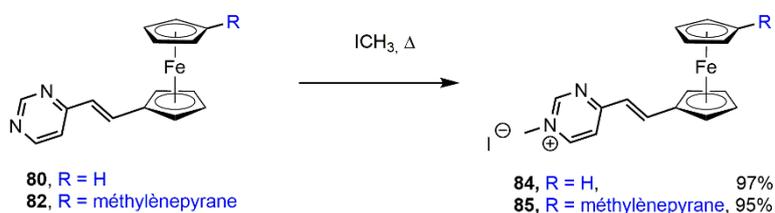


Schéma 45 : Synthèse de méthylation des complexes **80** et **82**

L'ensemble de ces synthèses nous permet de disposer de quatre complexes push-pull du ferrocène, deux complexes neutres **80** et **82** et deux complexes méthylés **84** et **85**.

11. Synthèse des composés analogues organiques

Afin de déterminer l'influence du métal dans le lien π -conjugué de nos structures push-pull, nous avons entrepris de synthétiser des composés push-pull analogues organiques constitués des mêmes fragments électrodonneurs et électroattracteurs précédemment introduits dans les complexes. Cette partie est donc consacrée à la synthèse de ces analogues organiques qui seront étudiés pour leurs propriétés physico-chimiques et comparés avec les complexes dans le prochain chapitre.

11.1. Synthèse des composés organiques push-pull avec des liens alcynes

Nous avons tout d'abord entrepris de faire la synthèse de composés analogues organiques push-pull disposant d'une ou deux triples liaisons $C\equiv C$ dans le lien π -conjugué. Ces composés sont ainsi des analogues des complexes push-pull de platine et de ruthénium déjà décrits.

Nous avons donc synthétisé 3 composés neutres push-pull **88**, **89** et **92** avec le méthylène-pyrane **21** ou **22** comme fragment donneur et le dérivé de la pyrimidine **34**, **35** ou **86** comme fragment attracteur. Cela permet d'avoir des variations de deux types différents : a) une augmentation du nombre de triples liaisons $C\equiv C$ (1 ou 2) dans le lien π -conjugué, et b) une modification de la nature de l'espaceur (phényle ou thiényle) (Figure 77). Nous avons également synthétisé 3 composés dérivés méthylés **90**, **91** et **93** (Schémas 47 et 48). La modulation du nombre de triples liaisons $C\equiv C$ sur ces composés organiques push-pull a pour but de changer l'efficacité de l'ICT et d'apporter un élément de comparaison vis-à-vis des analogues organométalliques.

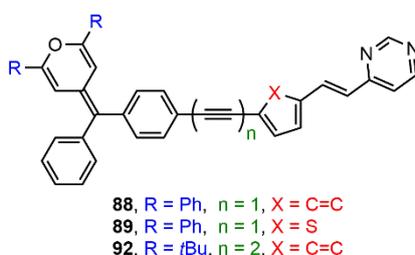
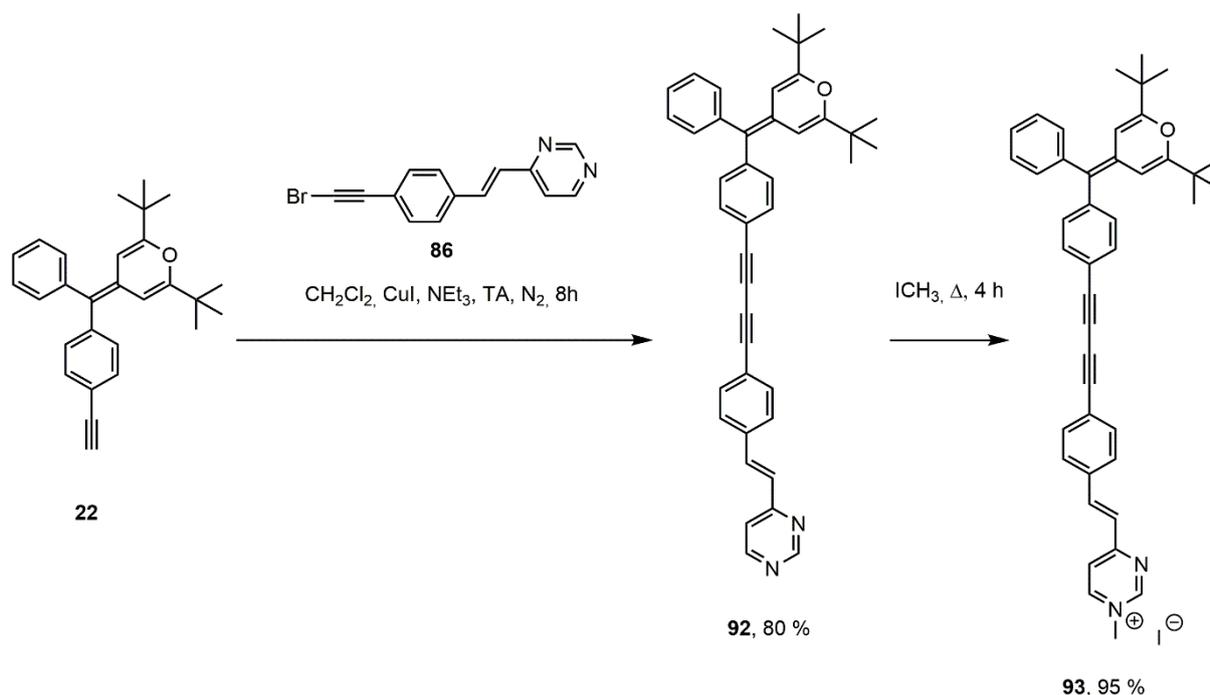


Figure 77 : Représentation des composés analogues organiques neutres **88**, **89** et **92**

11.2. Synthèse de deux précurseurs bromés

Pour la synthèse du composé **92**, il est nécessaire de synthétiser un précurseur bromoalcyne. Il est possible de faire la bromation du composé **22** ou du composé **34**. Afin de bénéficier de l'effet électroattracteur de la pyrimidine qui va polariser la liaison carbone brome dans le motif $-C\equiv C-Br$ et favoriser la réaction de couplage au cuivre, nous avons décidé de faire la bromation du fragment pyrimidine **34** selon une procédure déjà décrite.³³⁶ Nous avons de plus fait la bromation du composé **35** afin de disposer d'un autre précurseur.

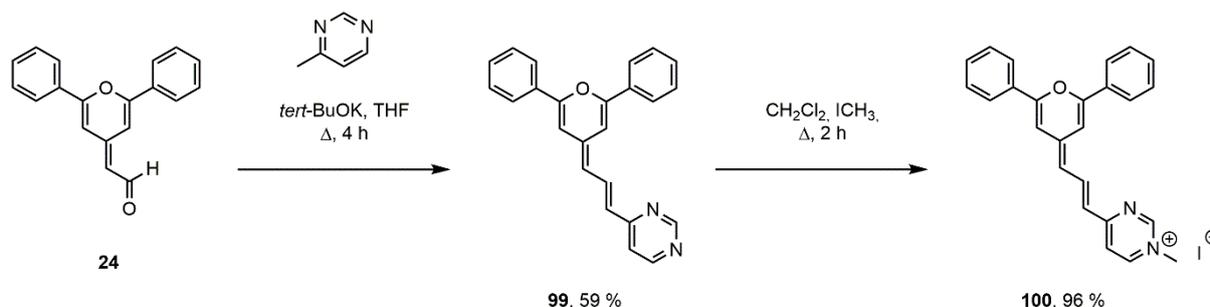
Le composé **92** (80 %) est obtenu par une réaction de couplage croisé de Cadiot-Chodkiewicz en présence de cuivre (I) et d'une base aminée (triéthylamine) entre l'alcyne terminal **22** et l'alcyne bromé **86**. Une réaction quantitative de méthylation avec l'iodométhane a ensuite été réalisée pour conduire au composé méthylé **93** (95 %) (Schéma 48).



11.4. Synthèse des analogues organiques push-pull avec des liens polyéniques

Nous nous sommes aussi intéressés à la synthèse de composés analogues organiques push-pull disposant de doubles liaisons C=C dans le lien π -conjugué. Ces autres composés sont des analogues des complexes push-pull de ferrocène.

Le composé méthylé **100**, analogue organique du complexe du ferrocène **85**, est obtenu en deux étapes avec un rendement de 59 % (Schéma 49). Le composé **24** réagit par une réaction de condensation de Knoevenagel à reflux du THF avec la 4-méthylpyrimidine en présence de *tert*-BuOK pour donner le composé **99**,¹⁶⁹ qui est méthylation dans un mélange de dichlorométhane et d'iodométhane pour conduire quantitativement au composé **100**.



Pour conclure, pour les composés organiques ayant un pont alcyne obtenus à partir de précurseurs bromés **28**, **29**, **86** et **87**, ces différentes réactions de couplage croisé catalysées au cuivre (I) de Sonogashira et de Cadiot-Chodkiewicz nous ont permis d'obtenir trois composés push-pull neutres ayant une ou deux triples liaisons $C\equiv C$ **88**, **89** et **92** et trois composés analogues méthylés **90**, **91** et **93**.

Pour les composés organiques ayant un pont alcène, un composé push-pull neutre **99** et son équivalent méthylé **100** ont été synthétisés.

12. Conclusion

Ce chapitre consacré à la synthèse des différentes molécules organiques et organométalliques permet de présenter les différentes voies de synthèse explorées au cours de ces travaux de thèse. Parmi les molécules push-pull d'intérêt pour la suite du manuscrit, nous avons isolé 7 complexes de platine **54–57**, **60–62**, 8 complexes de ruthénium **68–75**, 4 complexes de ferrocène **80**, **82**, **84** et **85** ainsi que 8 composés analogues organiques **88–93**, **99** et **100**. La synthèse des complexes a reposé sur l'utilisation de ligands du méthylène-pyrane **21–23** et de la pyrimidine **34** et **35** ou de la pyrazine **36**.

Ces différents composés ont été caractérisés par les techniques spectroscopiques et spectrométriques classiques telles que la RMN, l'IR et la HRMS. Dans le chapitre suivant, nous allons aborder les propriétés physico-chimiques de ces complexes de platine, de ruthénium, de ferrocène ainsi que de leurs analogues organiques. Enfin une étude complète de la réponse en ONL du second ordre de ces séries de composés push-pull sera décrite afin de les évaluer et de les comparer.

CHAPITRE III : PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Les différents complexes push-pull du platine, du ruthénium et du ferrocène, ainsi que les analogues organiques synthétisés ont été analysés en vue d'établir leurs propriétés physico-chimiques et notamment leurs propriétés d'optique non linéaire du second ordre. Dans un premier temps, nous allons aborder les résultats de spectroscopie d'absorbance puis les propriétés électrochimiques afin de déterminer l'efficacité du transfert de charge intramoléculaire. Par la suite, les calculs théoriques en DFT et TDDFT apporteront des informations complémentaires sur la structure électronique des composés, ainsi que sur la représentation structurale optimisée de ces édifices. Enfin les valeurs de réponse en ONL mesurées par la méthode EFISH seront données et discutées. Une conclusion viendra résumer les points marquants révélés par ces différentes mesures et calculs.

Au sein de chaque partie de ce chapitre (spectroscopie d'absorbance, voltampérométrie cyclique, calculs théoriques et mesures ONL), chaque famille de molécules est présentée et des comparaisons entre les familles viennent conclure ces parties.

13. Spectroscopie d'absorbance

La spectroscopie d'absorbance UV-visible (dite spectrophotométrie) est une technique de mesure des propriétés d'optique linéaire qui nous renseigne sur la nature des transitions électroniques majeures ayant lieu dans un échantillon donné. Cette analyse nous donne une information sur la facilité du transfert de charge intramoléculaire (ICT) du composé push-pull.

En première approximation, on considère que le photon de plus petite énergie permettant d'exciter la molécule va promouvoir un électron de l'orbitale moléculaire HOMO vers l'orbitale LUMO. Par conséquent, l'énergie de la plus grande longueur d'onde d'absorption observable par spectrophotométrie correspond à la différence d'énergie (gap énergétique) entre les orbitales frontières HOMO et LUMO. Plus ce gap énergétique est faible, plus le transfert de charge intramoléculaire est favorisé et plus les effets d'optique non linéaire du second-ordre sont potentiellement importants. Cette technique n'est pas suffisante pour rendre compte de tous les phénomènes électroniques à l'œuvre à l'échelle moléculaire (neutralisation électronique, forme mésomère limite cyanine¹²⁴...) mais permet d'orienter la recherche sur l'optimisation de la structure de notre modèle $D-\pi-M-\pi-A$.

Un autre phénomène apparaît aussi avec les complexes. En effet si les composés organiques ne possèdent pas d'orbitales d à cause de l'absence de centre métallique, et que par conséquent la plus grande longueur d'onde correspond à la bande électronique de l'ICT, il n'en va pas nécessairement de même avec les complexes. Dans ce cas, il faut prendre en compte une autre transition électronique venant d'un transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT). Cette transition a parfois une énergie lui permettant d'être visible dans la gamme 400 – 800 nm, notamment dans le cas des complexes du ferrocène.³³²

Les propriétés optiques des composés push-pull analysés par spectroscopie d'absorbance UV-visible peuvent être comparées entre-eux par analogie structurale :

- D'un côté, les complexes de platine **54–57** et **60–62**, les complexes de ruthénium **68–75** et les composés analogues organiques disposant d'un espaceur (bis)acétylénique dans le lien π -conjugué **88–93** ;
- D'un autre côté, les complexes du ferrocène **80, 82, 84** et **85**, et les composés analogues organiques disposant d'un espaceur éthylénique dans le lien π -conjugué **99** et **100**.

13.1. Complexes de platine, de ruthénium et analogues organiques

Nous allons dans un premier temps étudier et comparer entre-eux les complexes de platine, ceux de ruthénium et les analogues organiques constitués d'un lien π -conjugué acétylénique. Ces trois familles de composés organiques et organométalliques présentent des similitudes qui permettent de faire des comparaisons en tenant compte de la nature de l'espaceur π -conjugué.

13.1.1. Les complexes de platine

Les 7 complexes push-pull du platine (4 neutres et 3 méthylés) ont été analysés par absorbance UV-visible et les résultats sont rapportés dans le Tableau 1 et la Figure 78. Les 4 complexes neutres présentent une seule bande d'absorption dans la zone 398 – 436 nm. Cette bande est attribuée à une transition ayant un caractère de transfert de charge intramoléculaire. Le remplacement du cycle phényle dans l'espaceur de **54** par un cycle thiénylène pour **55** provoque un effet bathochrome du maximum d'absorption de $\Delta\lambda_{\max} = 28$ nm. Cela traduit un meilleur transfert de charge. Lorsque les substituants phényles du méthylène-pyrane sont remplacés par des groupes *tert*-butyles (**54** vs. **57**), un effet hypsochrome de $\Delta\lambda_{\max} = -10$ nm se produit. Lorsque la pyrimidine est remplacée par la pyrazine comme groupe électroattracteur (**54** vs. **56**), aucun changement notable n'est observé sur la valeur de la longueur d'onde du maximum d'absorption (407 vs. 405 nm). Les complexes méthylés **60–62** présentent deux bandes d'absorption, l'une localisée dans l'UV (368 – 396 nm), l'autre dans une région davantage déplacée vers le rouge (521 – 584 nm), cette dernière bande étant une bande de transfert de charge intramoléculaire. Là encore, les mêmes tendances sont observées avec les complexes méthylés, puisque la présence de l'espaceur thiénylène dans le complexe **61** entraîne un effet bathochrome du maximum d'absorption de $\Delta\lambda_{\max} = 57$ nm par rapport au complexe **60**. Ces résultats mettent en avant que la méthylation de la pyrimidine sur ces complexes de platine améliore significativement le transfert de charge intramoléculaire.

Tableau 1 : Données d'absorbance des complexes de platine **54–57** et **60–62** dans le chloroforme

Composé	λ_{\max} [nm]	ε [mM ⁻¹ .cm ⁻¹]
54	407	64
55	436	61
56	405	73
57	398	55
60	396/525	32/25
61	394/584	31/54
62	368/521	20/20

Concentration C = 10⁻⁶ – 10⁻⁵ M, gamme spectrale 250 – 800 nm.

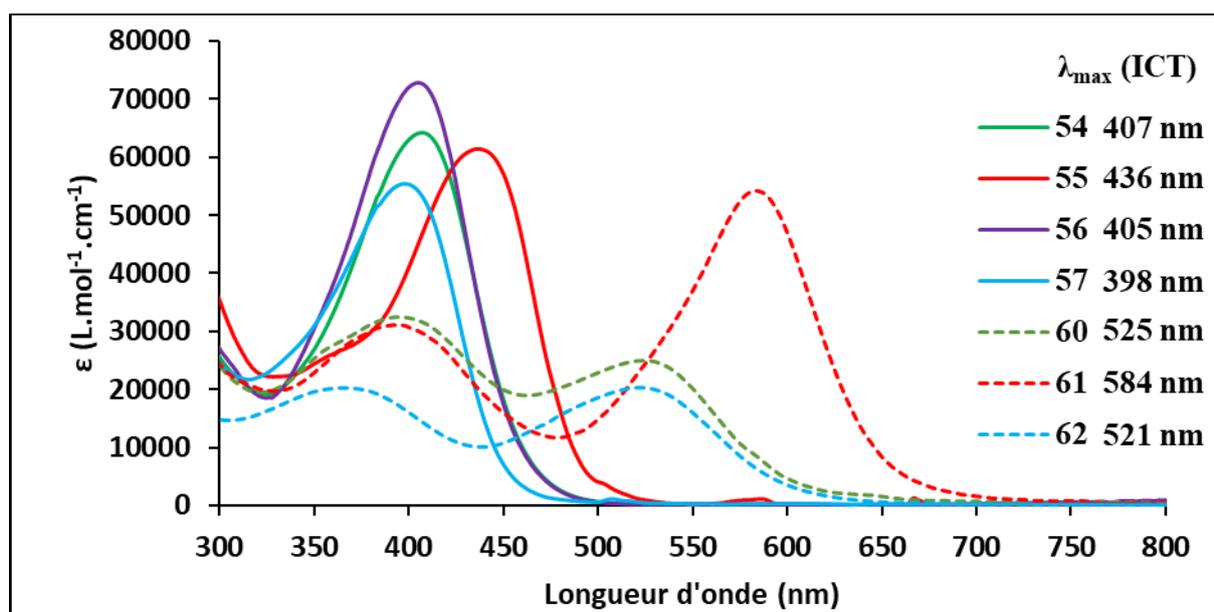


Figure 78 : Spectres d'absorbance UV-visible des complexes du platine **54–57** et **60–62**. Complexes neutres en traits pleins, complexes méthylés en traits pointillés.

13.1.2. Les complexes de ruthénium

Les 8 complexes de ruthénium (6 complexes neutres et 2 complexes méthylés) ont été analysés par absorbance UV-visible et les résultats sont rapportés dans le Tableau 2 et la Figure 79. Comme dans le cas des complexes du platine, la bande de plus faible énergie est attribuée à l'ICT. Une, voire plusieurs bandes ou épaulements de plus forte énergie sont également observées. De manière similaire aux complexes de platine, les variations de substituants sur le fragment méthylène-pyrane dans les complexes neutres, comme par exemple **68** (phényle) et **70**

(*tert*-butyle), ne présentent qu'une faible influence sur les positions des maxima d'absorption, ce phénomène se vérifiant pour toute la série des complexes neutres et méthylés. Le remplacement du groupe formyle (**68** et **70**) par un fragment indane-1,3-dionyle (**69** et **71**) entraîne un fort effet bathochrome de la bande de l'ICT d'environ 175 nm. La comparaison entre les complexes **68** (fragment formyle), **69** (fragment indane-1,3-dionyle) et **72** (fragment pyrimidin-4-yle) montre que le remplacement du fragment formyle **68** par un groupe pyrimidin-4-yle **72** entraîne un faible effet bathochrome des maxima d'absorption de la bande de l'ICT de 31 nm. L'écart entre les longueurs d'onde des maxima d'absorption est plus important lorsque le groupe pyrimidin-4-yle **72** est remplacée par un fragment indane-1,3-dionyle **69** et l'effet bathochrome observé vaut 137 nm. Les spectres des dérivés méthylés d'iodure de pyrimidinium (**74** et **75**) affichent un déplacement dans le rouge de la bande de l'ICT d'environ 220 nm, lorsqu'ils sont comparés avec leurs analogues neutres de pyrimidine (**72** et **73**), comme cela a été observé dans le cas des complexes de platine.

Tableau 2 : Données d'absorbance des complexes de ruthénium **68–75** dans le chloroforme

Composé	λ_{\max} [nm]	ε [mM ⁻¹ .cm ⁻¹]
68	335/427	19/37
69	332/405/595	32/26/46
70	321/425	29/46
71	338sh/380/602	30/33/46
72	331/458	31/39
73	332/460	28/30
74	346sh/422/683	23/31/34
75	325/376/440sh/687	26/34/16/39

Concentration C = 10⁻⁶ – 10⁻⁵ M, gamme spectrale 250 – 800 nm.

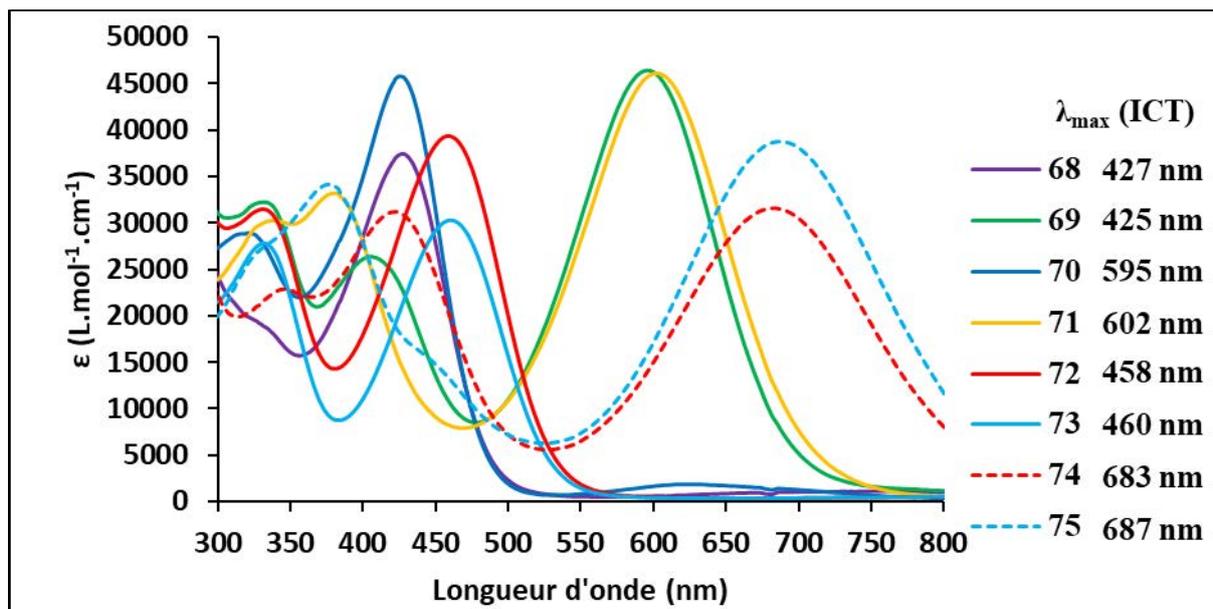


Figure 79 : Spectres d'absorbance UV-visible des complexes du ruthénium **68–75**. Complexes neutres en traits pleins, complexes méthylés en traits pointillés.

13.1.3. Les analogues organiques ayant un lien acétylénique

Dans le but de comprendre l'influence du centre métallique de platine et de ruthénium dans le lien π -conjugué des complexes, les analogues push-pull organiques **88–93** ayant un lien π -conjugué (bis)acétylénique ont aussi été analysés par absorption UV-visible et les résultats sont rapportés dans le Tableau 3 et la Figure 80. Les composés **88–93** sont des composés push-pull disposant d'une ou deux liaisons de type alcyne entre les groupes électrodonneur D et électroattracteur A.

En supposant que les substituants phényles et *tert*-butyles sur le noyau méthylène-pyrane n'ont qu'une faible influence sur la position des bandes d'absorption (comme cela a été vu avec les complexes de platine et de ruthénium), la variation du nombre de triples liaisons C \equiv C dans le lien π -conjugué des complexes neutres, comme par exemple **88** (une triple liaison C \equiv C) et **92** (deux triples liaisons C \equiv C) ne présente qu'une faible influence sur les positions des maxima d'absorption. Ce phénomène se vérifie également pour les complexes équivalents méthylés **90** et **93**.

La bande de transfert de charge intramoléculaire (ICT) reste à 408 – 410 nm pour les composés neutres **88** et **92** et est déplacée à 540 nm pour les composés méthylés **90** et **93**. Concernant les analogues neutres ayant un cycle phényle **88** et un cycle thiénylène **89** dans leur espaceur π -conjugué, la bande de l'ICT est déplacée dans le rouge d'environ 36 nm (effet bathochrome) pour l'analogue **89** par rapport à **88**. Le composé méthylé **91** ayant un espaceur thiénylène présente une bande de l'ICT davantage déplacée vers le rouge d'environ 40 nm par rapport à son analogue **90** avec un espaceur phényle.

Tableau 3 : Données d'absorbance des composés analogues organiques **88–93** dans le chloroforme

Composé	λ_{\max} [nm]	ϵ [mM ⁻¹ .cm ⁻¹]
88	341/408	32/22
89	383/444sh	33/22
92	347/410	56/29
90	409/540	55/9,2
91	457/579sh	29/9,0
93	422/540sh	61/10

Concentration C = 10⁻⁶ – 10⁻⁵ M, gamme spectrale 250 – 800 nm.

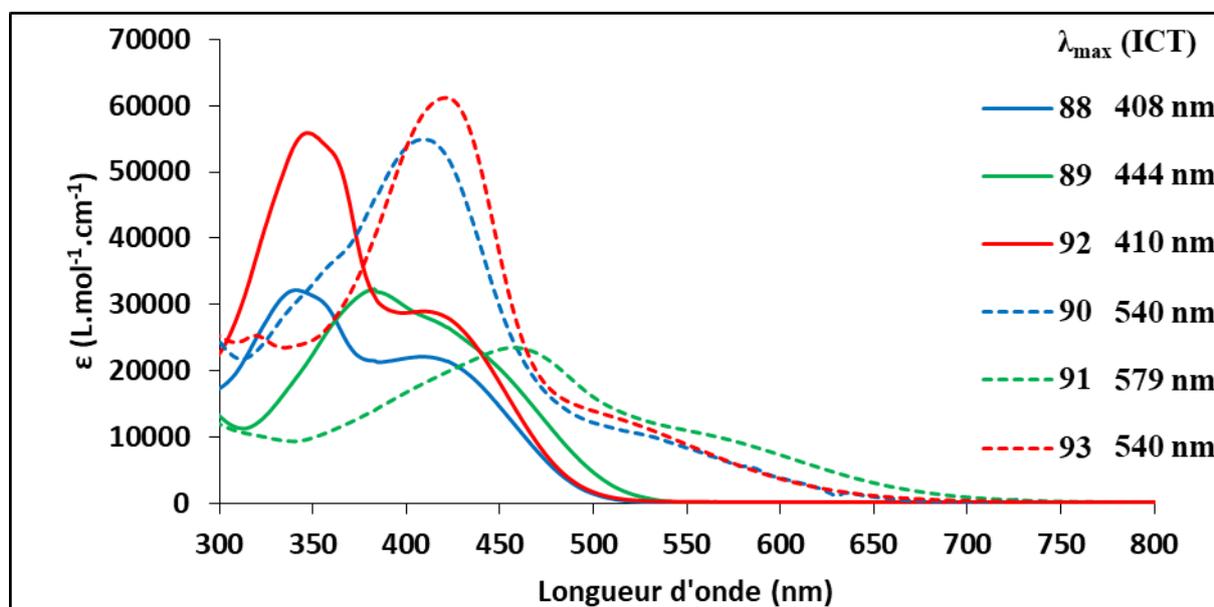


Figure 80 : Spectres d'absorbance UV-visible des complexes du ruthénium **88–93**. Complexes neutres en traits pleins, complexes méthylés en traits pointillés.

13.1.4. Analyse comparative

Dans le but de rendre compte des différences dans le transfert de charge entre les différentes familles, nous nous proposons de donner quelques éléments de comparaison.

Afin de rationaliser les résultats, l'analyse comparative est effectuée entre les deux complexes diacétylures du platine **57** et **62**, les deux complexes diacétylures du ruthénium **73** et **75** et les deux composés organiques **92** et **93** disposant d'un lien dialcylne.

Dans le cas des complexes méthylés, nous observons l'existence d'un meilleur transfert de charge dans le complexe du ruthénium **75** avec un maximum d'absorption situé à 687 nm. Ce

résultat est en accord avec la littérature qui démontre que les complexes du ruthénium présentent une grande conductivité électronique, comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1 (partie 3.3.2).^{73,337} Le transfert de charge augmente des complexes de platine vers les analogues organiques. Cette tendance est observée aussi bien avec les molécules neutres qu'avec les méthylées.

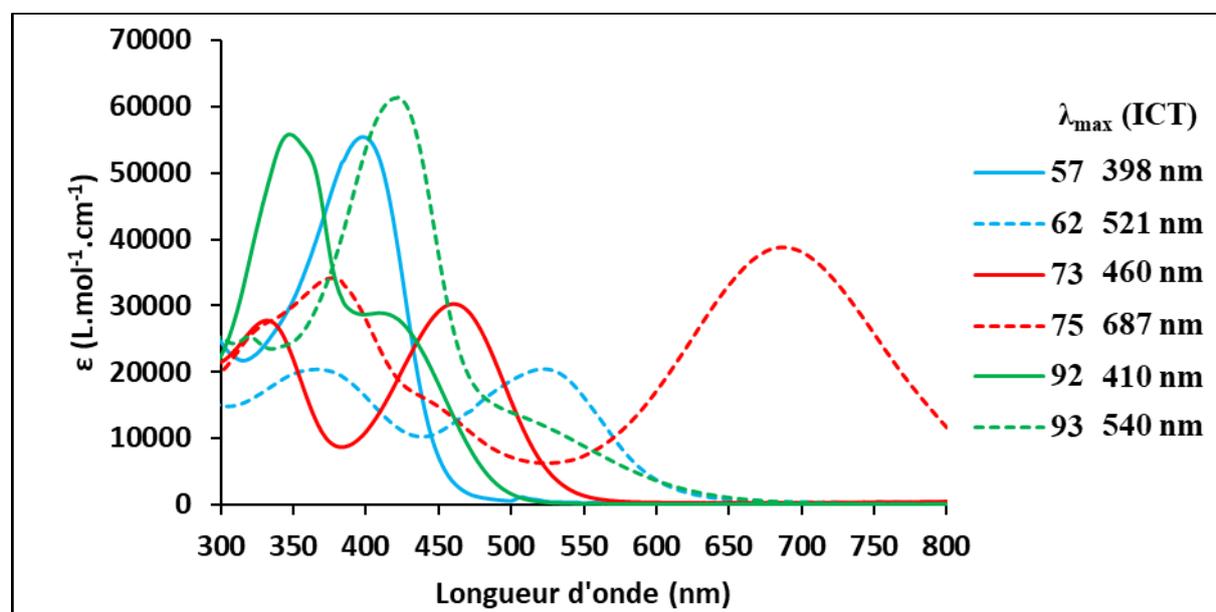


Figure 81 : Spectres d'absorbance UV-visible des complexes de platine **57** et **62**, des complexes du ruthénium **73** et **75** et des composés organiques **92** et **93**. Composés neutres en traits pleins, composés méthylés en traits pointillés.

13.2. Complexes du ferrocène et analogues organiques

Dans cette seconde partie sur les résultats en absorption UV-visible, nous allons traiter des complexes du ferrocène et des analogues organiques qui présentent un lien π -conjugué éthylénique. Ces composés organiques et organométalliques présentent des similitudes de structures qui permettent de comparer ces deux familles entre-elles et de décrire l'influence de la nature du lien π -conjugué sur les propriétés optiques de ces molécules. Les 4 complexes du ferrocène (2 complexes neutres **80** et **82** et 2 complexes méthylés **84** et **85**) et les composés analogues organiques **99** et **100** ont été analysés par absorption UV-visible. Les résultats sont rapportés dans le Tableau 4 et les Figures 82 et 83.

Concernant les complexes du ferrocène **80**, **82**, **84** et **85** et sur la base de travaux précédemment réalisés sur d'autres complexes du ferrocène,^{296,332} la bande de plus faible énergie peut probablement être attribuée à une transition de transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT). Les bandes d'absorption de la MLCT sont situées dans la gamme 489 – 684 nm. Pour ces complexes, la seconde bande de plus faible énergie représente l'ICT au sein de chaque complexe. Les valeurs sont comprises entre 376 et 396 nm pour les complexes **80**, **82** et **84**. Comme cela est représenté sur la Figure 82, la transition correspondant à l'ICT du complexe **85** est observable sous la forme d'un épaulement vers 420 nm. Les complexes méthylés **84** et **85** subissent un effet bathochrome de leur bande de l'ICT par rapport à leurs analogues neutres **80** et **82** ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 12$ et 44 nm respectivement). Pour les complexes méthylés

84 et **85**, l'incorporation d'un fragment électrodonneur méthylène-pyrane augmente l'ICT ($\Delta\lambda_{\max} = 24$ nm).

Tableau 4 : Données d'absorbance des complexes de ferrocène **80**, **82**, **84** et **85** et des analogues organiques **99** et **100** dans le chloroforme

Composé	λ_{\max} [nm]	ε [mM ⁻¹ .cm ⁻¹]
80	326/384/489	10/1,7/1,4
82	326/376/512	24/18/3,0
84	288/396/626	5,6/28/8,7
85	362/420sh/684	30/10/2,7
99	301/452	14/38
100	360/581/624	11/51/74

Concentration $c = 10^{-5} - 10^{-4}$ M, gamme spectrale 250 – 800 nm.

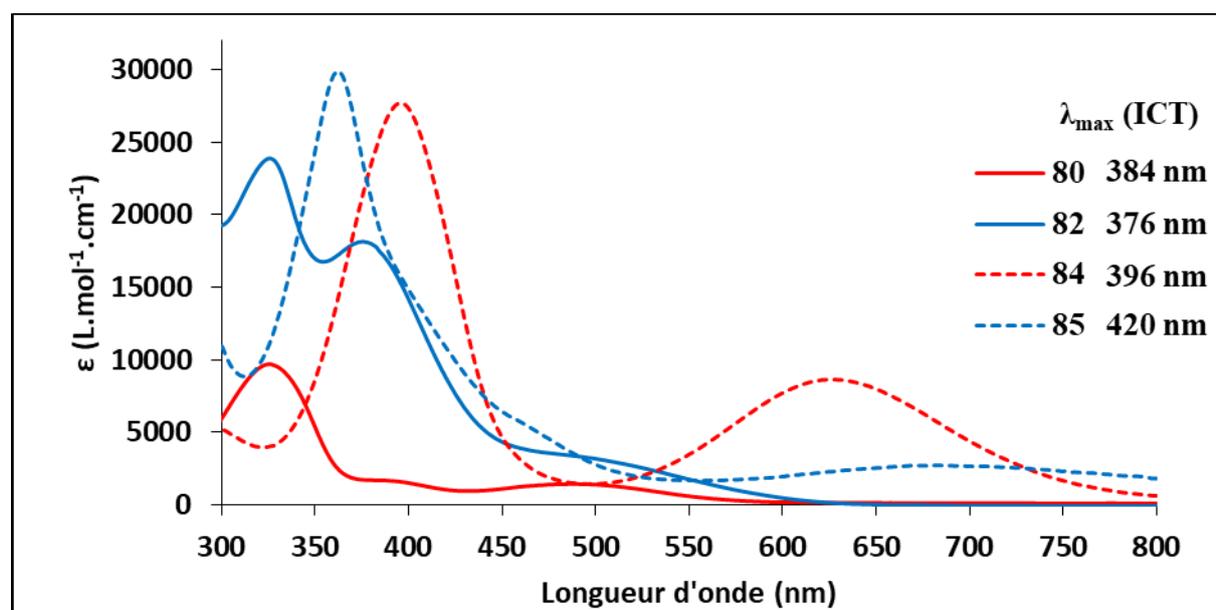


Figure 82 : Spectres d'absorbance UV-visible des complexes du ferrocène **80**, **82**, **84** et **85**
Complexes neutres en traits pleins, complexes méthylés en traits pointillés.

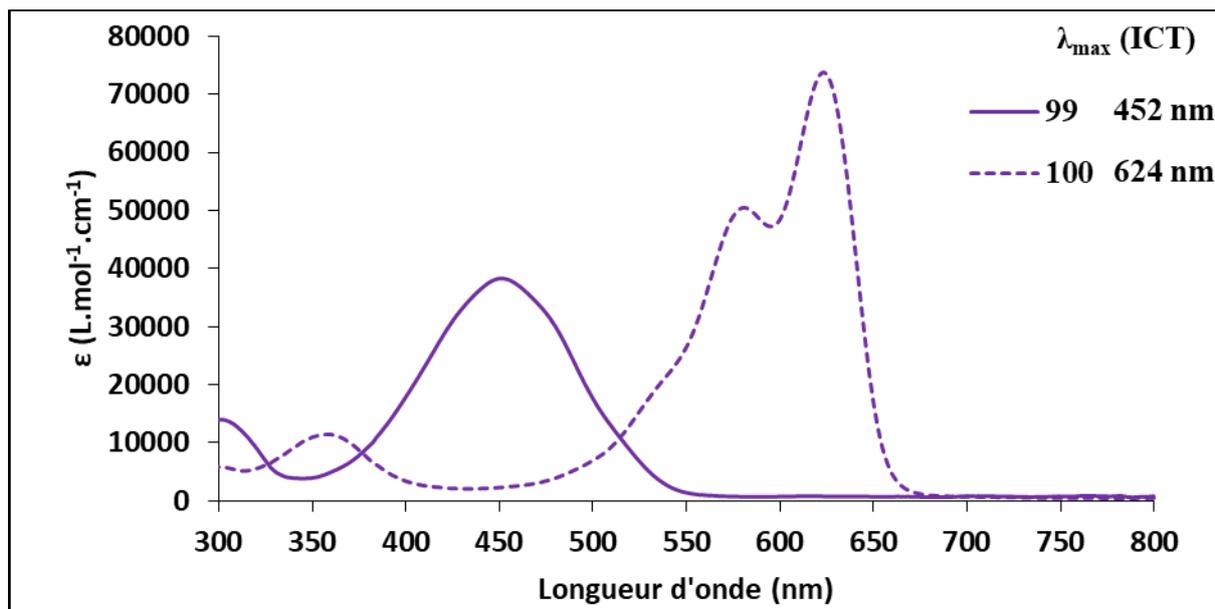


Figure 83 : Spectres d'absorbance UV-visible des composés organiques **99** et **100**.
Composés neutres en traits pleins, composés méthylés en traits pointillés.

Du point de vue de leur structure, les complexes du ferrocène **82** et **85** sont bâtis sur le modèle D- π -A des analogues organiques **99** et **100**, dans lesquels la liaison simple C-C au centre a été remplacée par le ferrocène. Cependant, la présence d'une unité ferrocényle ne semble pas améliorer l'ICT puisque les maxima d'absorption des bandes de l'ICT sont déplacées vers le bleu par comparaison avec les analogues organiques ($\Delta\lambda_{\text{max}} = -76$ nm pour **82** vs. **99** et $\Delta\lambda_{\text{max}} = -204$ pour **85** vs. **100**) (Figure 84). Un fort effet bathochrome est obtenu par méthylation des molécules **82** en **85** et **99** en **100**. Cette observation reste dans la tendance de ce qui a été précédemment obtenu avec les autres complexes (platine et ruthénium) et leurs analogues organiques.

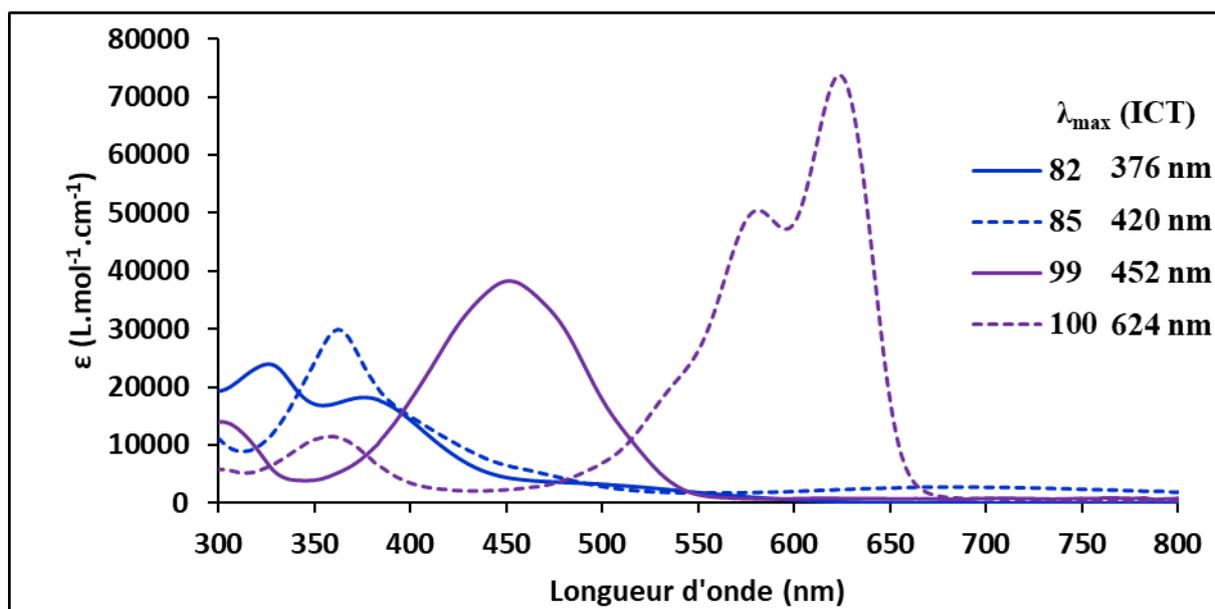


Figure 84 : Spectres d'absorbance UV-visible de deux complexes du ferrocène et de deux composés organiques.
Composés neutres en traits pleins, composés méthylés en traits pointillés.

14. Voltampérométrie cyclique

Une première partie des études en voltampérométrie cyclique et en spectroélectrochimie a été réalisée sur les complexes de platine, de ruthénium et quelques composés organiques analogues avec la collaboration du Dr Nicolas Le Poul et de Laurianne Wocjik au sein du Laboratoire de Chimie, Electrochimie Moléculaire et Chimie Analytique (UMR CNRS 6521, Université de Bretagne Occidentale). Ces études ont pour but de comprendre les différents processus d'oxydoréduction ainsi que l'influence des différents substituants sur les propriétés rédox des composés. La seconde partie des études en voltampérométrie cyclique a été réalisée au laboratoire sur des complexes du ferrocène et leurs analogues organiques.

Cette méthode permet de tirer des renseignements sur le comportement électronique des molécules, leur façon de s'oxyder, leur facilité à transférer des électrons en leur sein ou vers les électrodes et d'estimer qualitativement l'écart énergétique entre les orbitales moléculaires frontières. Cette dernière information donne une indication sur l'efficacité du transfert de charge intramoléculaire et permet par conséquent d'estimer l'évolution de la réponse en ONL du second ordre pour une série donnée de molécules.

14.1. Complexes de platine, de ruthénium et analogues organiques

Comme pour les analyses optiques par spectroscopie d'absorption UV-visibles, les résultats de voltampérométrie cyclique sont partagés en deux parties. La première partie est consacrée aux complexes de platine, aux complexes de ruthénium et aux analogues organiques ayant un espaceur π -conjugué acétylénique. Les mesures ont de plus été faites dans les mêmes conditions pour ces trois familles de molécules.

14.1.1. Les complexes de platine

Les complexes de platine **54–57** et **60–62** ont été analysés à l'aide d'une électrode de travail en platine. Une solution de [*n*-Bu₄N][PF₆] à 0,1 M dans le dichlorométhane a été utilisée comme électrolyte. Les données électrochimiques sont données dans le tableau suivant (Tableau 5) de même que les figures des voltampérogrammes cycliques des complexes **54**, **57** et **60** (Figure 85).

Les voltampérogrammes ont deux allures générales différentes selon que les complexes de platine sont neutres ou méthylés. L'analyse des voltampérogrammes montre que les complexes de platine présentent plusieurs systèmes rédox en oxydation et en réduction. En oxydation, les complexes neutres présentent deux systèmes pour la plupart réversibles, alors qu'il existe un troisième système réversible pour les complexes méthylés. En réduction, les complexes méthylés présentent un pic cathodique irréversible. Il est à noter que, parmi les complexes neutres, seul le complexe **55** présente un unique pic irréversible en réduction.

Les comparaisons des différents voltampérogrammes obtenus nous ont menés aux interprétations suivantes :

- Les complexes méthylés **60–62** affichent un premier potentiel d'oxydation à $E_{pa}(1)$ entre -0,13 V et -0,08 V vs. Fc, alors que ce pic n'apparaît pas pour les complexes neutres. Il

s'avère que ce processus correspond à l'oxydation réversible de l'anion iodure I⁻ (Figure 85, cas A et B).

- La présence de meilleurs substituants électrodonneurs sur les positions 2 et 6 du noyau pyrane, tels que des groupes *tert*-butyles sur le complexe **57** à la place des groupes phényles sur le complexe **54**, engendre une diminution significative de la valeur du potentiel d'oxydation $\Delta E^\circ(2) \approx -100$ mV. Le second processus oxydatif du méthylène-pyrane $E^\circ(3)$ est aussi concerné mais dans une proportion moindre ($\Delta E^\circ(3) = -40$ mV) (Figure 85, cas C).
- La substitution d'un espaceur phényle sur le complexe **54** par un thiényle sur le complexe **55** ne change pas significativement les potentiels d'oxydation ou de réduction $E^\circ(2)$ et $E^\circ(3)$ ($\Delta E^\circ(2) = 0$ mV et $\Delta E^\circ(3) = 10$ mV) du méthylène-pyrane.
- Le pic à $E_{pc}(4) = -0,82$ V vs. Fc a été uniquement observé pour le composé **55**. Ce signal n'a pas pu être interprété.
- Pour les trois complexes méthylés **60–62**, la présence d'une vague de réduction à $E_{pc}(5) \approx -1,15$ V vs. Fc est attribuée à la réduction du fragment pyrimidinium (Figure 85, cas B). Ce pic n'est pas observé sur les composés neutres dans la gamme de potentiels étudiée liée au solvant (fragment pyrimidin-4-yle).

Nous avons pu estimer, grâce à ces analyses, la force du transfert de charge intramoléculaire à partir de l'hypothèse suivante : lors de l'oxydation, un électron issu de l'orbitale moléculaire HOMO est arraché à la molécule, alors que lors de la réduction, un électron est injecté dans la molécule dans son orbitale LUMO. Par différence arithmétique des valeurs du premier potentiel d'oxydation $E_{pa}(2)$ et du premier potentiel de réduction $E_{pc}(5)$, tous les deux liés au composé étudié, nous avons pu calculer un écart des potentiels, qui est lié à l'écart énergétique HOMO-LUMO correspondant au transfert de charge intramoléculaire (ICT). Plus cet écart est faible et plus l'ICT est favorisé. Les composés organiques et organométalliques neutres n'ont pas de pic de réduction observable dans la gamme de potentiels étudiée liée au solvant contrairement aux composés méthylés, ce qui nous mène à la conclusion que l'ICT est meilleur avec les composés méthylés. Les trois complexes méthylés étudiés **60–62** ont un écart de potentiels de l'ordre de 1,33 V, calculé à l'aide de la formule suivante :

$$\Delta E_{gap} = E_{pa}(2) - E_{pc}(5) = E_{ox} - E_{red}$$

Comme le pic de réduction attendu pour les complexes neutres n'est pas observé dans la gamme de mesure étudiée, l'écart des potentiels est supérieur à 1,80 V, ce qui correspond à l'écart entre le premier pic d'oxydation et le début du mur du solvant en réduction.

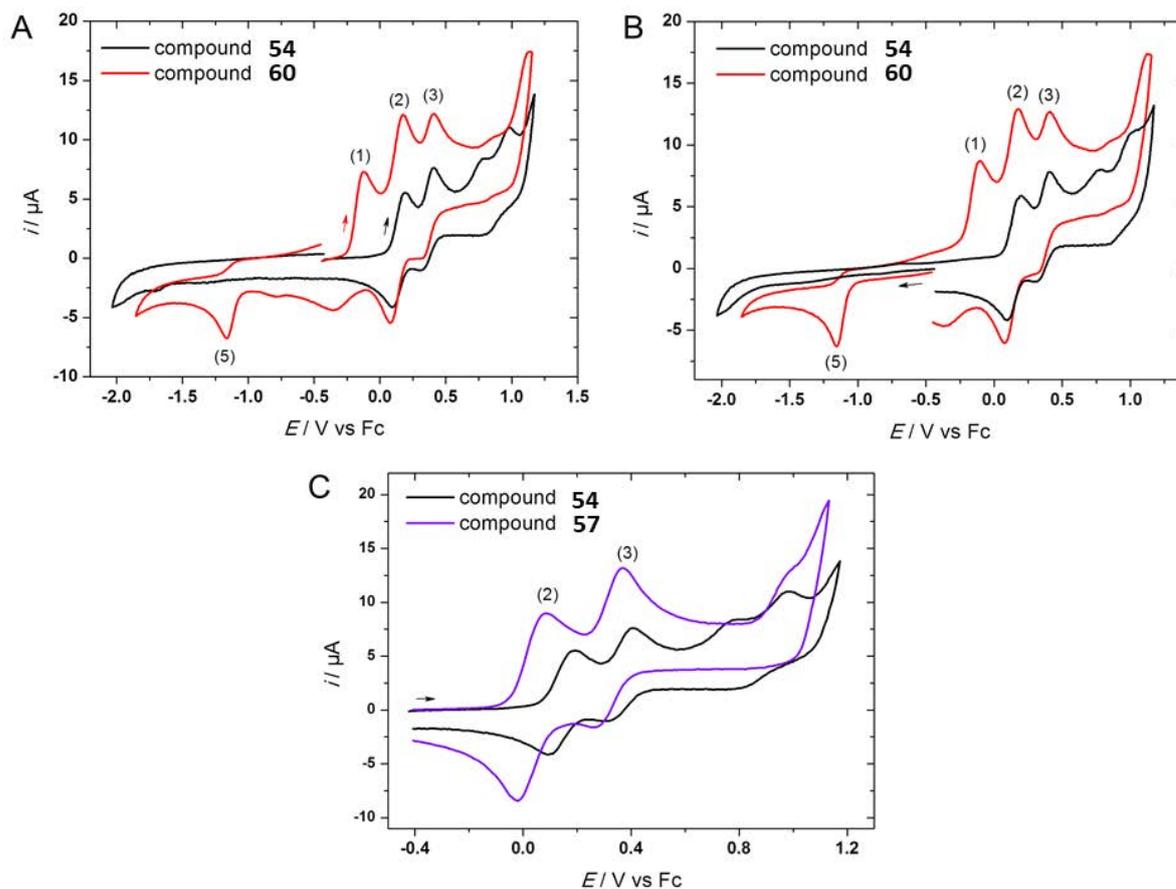


Figure 85 : Voltampérogrammes cycliques des complexes **54**, **57** et **60**.
La direction de la flèche indique le sens de balayage de la mesure.

Tableau 5 : Données des mesures de voltampérométrie cyclique des complexes **54–57** et **60–62** (en V vs. Fc) ^a

Composé	$E_{pa}(1)$	$E_{pa}(2)$	$E^0(2)$	$E_{pa}(3)$	$E^0(3)$	$E_{pc}(4)$	$E_{pc}(5)$	ΔE_{gap}^b
54	–	0,19	0,14	0,41	0,36	–	–	> 1,80
55	–	0,17	0,14	0,40	0,37	-0,82	–	> 1,80
56	–	0,17	0,12	0,40	0,35	–	–	> 1,80
57	–	0,09	0,04	0,37	0,32	–	–	> 1,80
60	-0,12	0,17	0,13	0,41	0,37	–	-1,15	1,32
61	-0,13	0,19	0,14	0,43	0,38	–	-1,14	1,33
62	-0,08	0,17	0,10	0,41	0,36	–	-1,18	1,35

^a $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ à 0,1 M dans CH_2Cl_2 , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, $E / \text{V vs. Fc}$, $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $E^\circ(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = 0,47 \text{ V vs. ECS}$ et $E^\circ(\text{ECS}) = 0,24 \text{ V vs. ENH}$. ^b calculé avec la formule $\Delta E_{gap} = E_{pa}(2) - E_{pc}(5) = E_{ox} - E_{red}$

14.1.2. Les complexes de ruthénium

Les complexes monoacétylures de ruthénium **65**, **67** et **76** et les complexes diacétylures de ruthénium **68–75** ont aussi été étudiés par électrochimie dans des conditions de mesure similaires à celles utilisées pour l'analyse de complexes de platine. Les voltampérogrammes cycliques des complexes **65**, **67**, **72** et **75** sont donnés en Figure 86 et les données électrochimiques sont rassemblées dans le Tableau 6.

Le ruthénium est un métal ayant des propriétés électrochimiques différentes de celles du platine. Nous nous attendons donc à observer des différences dans les voltampérogrammes cycliques des complexes de ruthénium, ainsi que sur la nature et les valeurs des systèmes rédox obtenus.

Les propriétés rédox de ces complexes ont été comparés selon les critères suivants : (i) la nature des substituants sur le méthylène-pyrane (phényle et *tert*-butyle) ; (ii) la nature du groupe électroattracteur (formyle, pyrimidin-4-yle, indane-1,3-dionyle et pyrimidinium) ; (iii) la présence ou l'absence contre-anions iodures.

De manière générale, les voltampérogrammes cycliques des complexes diacétylures neutres de ruthénium possèdent deux systèmes rédox en oxydation, alors que les complexes méthylés en ont trois. En réduction, les complexes méthylés de pyrimidinium **74** et **75** et ceux ayant un fragment indane-1,3-dionyle **69** et **71** affichent un système irréversible, alors que les autres complexes ne présentent aucun système.

Des mesures complémentaires en spectroélectrochimie ont été réalisées afin de déterminer précisément la nature des phénomènes rédox observés. En s'aidant des propriétés d'absorption des fragments du méthylène-pyrane et du centre métallique de ruthénium, les mesures en spectroélectrochimie réalisées en conditions de couche mince³³⁸ des complexes méthylés **74** et **75** ont permis de connaître la nature des trois processus rédox se produisant aux alentours de 0 V vs. Fc. La comparaison avec le complexe **76** ainsi qu'avec l'équivalent organique **93** suggère fortement que les processus $E_{pa}(1)$, $E_{pa}(2)$ et $E_{pa}(3)$ sont attribués respectivement à l'oxydation des ions iodures I⁻, l'oxydation du méthylène-pyrane et enfin l'oxydation du ruthénium (II) selon un processus centré uniquement sur le métal. Le premier processus d'oxydation lié à la molécule est donc l'oxydation du méthylène-pyrane à $E_{pa}(2)$.

L'analyse des différents voltampérogrammes cycliques obtenus nous a permis de faire les interprétations suivantes :

- Les complexes méthylés **74** et **75** affichent un premier pic d'oxydation irréversible associé à l'oxydation des ions iodures I⁻ à $E_{pa}(1) = -0,01$ V vs. Fc pour **74** et $E_{pa}(1) = 0,08$ V vs. Fc pour **75**.
- En s'intéressant au complexe **72**, pris comme premier complexe à étudier et servant comme référence pour l'étude des autres complexes de cette série, deux principaux pics d'oxydation apparaissent à $E_{pa}(2) = -0,05$ V vs. Fc et $E_{pa}(3) = 0,08$ V vs. Fc (Figure 86, cas A, courbe rouge). À partir des résultats de la spectroélectrochimie, des données de la littérature²²¹ et en comparant avec les précurseurs **65** et **67**, il s'avère que ces pics anodiques peuvent être décrits comme les oxydations monoélectroniques successives du méthylène-pyrane puis du fragment métallique Ru(II).

- Au-delà de 0,6 V vs. Fc, d'autres pics d'oxydation apparaissent. Ces signaux n'ont pas pu être interprétés.
- La substitution des groupes phényles sur le méthylène-pyrane de **72** par des groupes *tert*-butyles pour **73** engendre une diminution de la valeur du potentiel d'oxydation ($\Delta E_{pa(2)} = -30$ mV, **72** vs. **73**).
- Les effets de variations des groupes électroattracteurs formyle, pyrimidin-4-yle, indane-1,3-dionyle et pyrimidinium ont été étudiés pour ces complexes de ruthénium. Comme indiqué dans le Tableau 6, la modulation des différents groupes électroattracteurs induit de petits changements sur les processus d'oxydation. Les pics anodiques à $E_{pa(2)}$ et $E_{pa(3)}$ sont légèrement déplacés vers les valeurs positives. La progression se fait des complexes de la pyrimidine **72** et **73**, vers les complexes du groupe formyle **68** et **70** jusqu'aux complexes de l'indane-1,3-dione **69** et **71**. Si cette progression est bien marquée pour les dérivés du phényle sur le noyau méthylène-pyrane (**72** \rightarrow **68** \rightarrow **69**), elle est plus faible avec les dérivés du *tert*-butyle (**73** \rightarrow **70** \rightarrow **71**). Le déplacement maximal détecté entre les complexes **72** et **69** $\Delta E_{pa(3)} = -50$ mV (**72** vs. **69**) peut être interprété comme un meilleur transfert de charge.
- Les complexes du ruthénium à fragment indane-1,3-dionyle **69** et **71** ont un processus en réduction à $E_{pc(5)} \approx -1,60$ V vs. Fc qui n'existe pas chez les autres complexes. Ce pic cathodique bien défini est attribué à la réduction du fragment indane-1,3-dionyle.
- La méthylation de la pyrimidine conduit à l'apparition d'un pic cathodique bien défini. En s'aidant de l'analyse des complexes monoacétylures de ruthénium, dans le cas du complexe **76**, la réduction du fragment cationique pyrimidinium a été observée à $E_{pc(5)} = -1,20$ V vs. Fc, alors qu'elle n'apparaît pas dans le cas du complexe neutre **67**. La même observation a été faite avec les complexes push-pull diacétylures méthylés **74** et **75** en comparant avec leurs équivalents neutres **72** et **73** respectivement.
- Pour les complexes présentant un pic bien défini en réduction, il a été possible de calculer la valeur de l'écart de potentiels ΔE_{gap} . Les complexes de ruthénium ayant un fragment indane-1,3-dionyle **69** et **71** ont un écart de 1,60 V et 1,68 V respectivement. Ce gap est plus faible dans le cas des complexes méthylés **74** et **75** qui est de 1,41 V et 1,27 V respectivement. Ces résultats suggèrent que le transfert de charge est meilleur avec les complexes méthylés de ruthénium qu'avec les dérivés de l'indane-1,3-dione. Cela est en accord avec les analyses optiques faites par absorption UV-visibles (voir paragraphe 13.1).
- Pour les complexes à fragment électroattracteur formyle **68** et **70** et à fragment pyrimidin-4-yle **72** et **73**, l'absence de pic de réduction attendu dans la gamme de mesure étudiée permet de conclure que l'écart des potentiels est supérieur à 1,80 V.

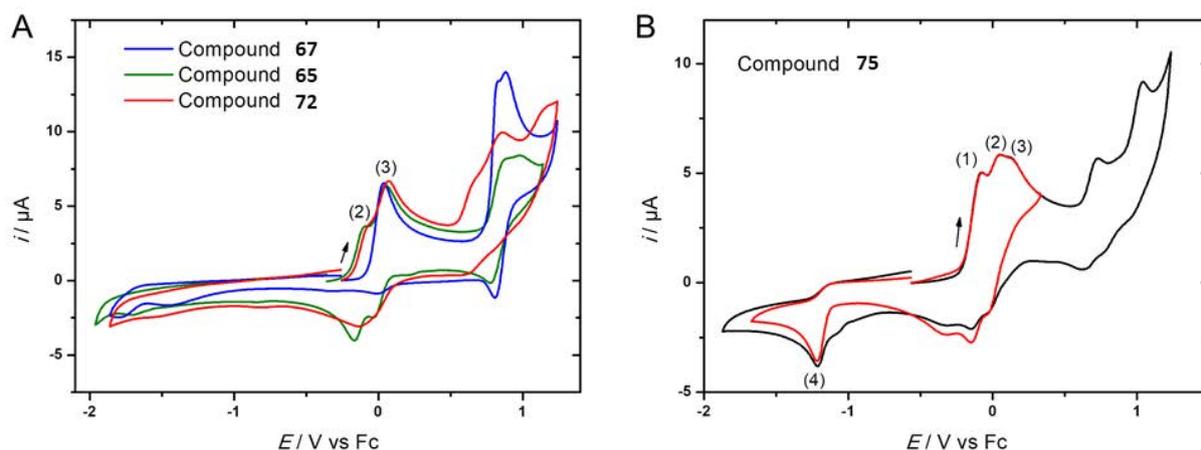


Figure 86 : Voltampérogrammes cycliques des complexes **65**, **67**, **72** et **75**.
La direction de la flèche indique le sens de balayage de la mesure.

Tableau 6 : Données des mesures de voltampérométrie cyclique des complexes **65** et **67 – 76** (en V vs. Fc)^a

Composé	$E_{pa}(1)$	$E_{pa}(2)$	$E_{pa}(3)$	$E_{pc}(4)$	$E_{pc}(5)$	ΔE_{gap}^b
68	–	-0,03	0,12	–	–	> 1,80
69	–	-0,01	0,13	–	-1,59	1,60
70	–	-0,06	0,07	–	–	> 1,80
71	–	-0,06	0,08	–	-1,62	1,68
72	–	-0,05	0,08	–	–	> 1,80
73	–	-0,08	0,05	–	–	> 1,80
74	-0,01	0,10	0,23	-1,31	–	1,41
75	-0,08	0,05	0,13	-1,22	–	1,27
65	–	-0,09	0,04	–	–	–
67	–	–	0,04	–	–	–
76	-0,10	–	0,13	-1,20	–	1,33

^a $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ à 0,1 M dans CH_2Cl_2 , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M, $E / \text{V vs. Fc}$, $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $E^\circ(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = 0,47 \text{ V vs. ECS}$ et $E^\circ(\text{ECS}) = 0,24 \text{ V vs. ENH}$. ^b calculé avec la formule $\Delta E_{gap} = E_{pa}(2) - E_{pc}(5) = E_{ox} - E_{red}$

14.1.3. Les analogues organiques ayant un lien acétylénique

Les propriétés rédox des composés analogues organiques ont été mesurées afin de connaître l'influence de l'incorporation du métal dans le lien π -conjugué sur les propriétés électroniques. Les composés organiques **88–93** ont été analysés et les données électrochimiques sont rassemblées dans le Tableau 7 et la Figure 87.

L'analyse des résultats donne les renseignements suivants :

- Les composés neutres ayant un lien monoalcyne **88** et **89** possèdent deux oxydations monoélectroniques successives et irréversibles sur le fragment méthylène-pyrane proches de $E_{pa}(2) \approx 0,30$ V et $E_{pa}(3) \approx 0,60$ V vs. Fc, alors que le composé ayant un lien dialcyne **92** présente un premier pic d'oxydation monoélectronique réversible du fragment méthylène-pyrane à $E^\circ(2) = 0,18$ V vs. Fc et un deuxième pic d'oxydation monoélectronique irréversible du même fragment à $E_{pa}(3) = 0,63$ V vs. Fc.
- Lorsque les composés sont méthylés, pour **90** et **91**, seule la valeur $E_{pa}(3)$ de **91** est légèrement plus élevée à 0,67 V vs. Fc, alors qu'elle est de 0,61 V pour **90**. Les composés méthylés **90**, **91** et **93** ont un premier pic d'oxydation à $E_{pa}(1) \approx -0,10$ V vs. Fc correspondant à l'oxydation des ions iodures I⁻ et un pic de réduction irréversible à $E_{pc}(4) \approx -1,10$ V vs. Fc lié à la réduction du fragment pyrimidinium. Il est à noter que, pour le complexe **93**, les trois systèmes rédox en oxydation sont tous quasi-réversibles à $E_{pa}(1) = -0,10$ V, $E^\circ(2) = 0,19$ V et $E_{pa}(3) = 0,61$ V vs. Fc.

L'écart énergétique mesuré entre les orbitales HOMO et LUMO varie dans un intervalle proche entre 1,26 et 1,35 V pour les composés méthylés **90**, **91** et **93**. La plus petite valeur du gap énergétique est observée pour le composé dialcyne **93**.

Tableau 7 : Données des mesures de voltampérométrie cyclique des composés **88–93** (en V vs. Fc) ^a

Composé	$E_{pa}(1)$	$E_{pa}(2)$	$E^\circ(2)$	$E_{pa}(3)$	$E_{pc}(4)$	ΔE_{gap} ^b
88	–	0,29	–	0,61	–	> 1,80
89	–	0,30	–	0,59	–	> 1,80
92	–	0,22	0,18	0,63	–	> 1,80
90	-0,12	0,29	–	0,61	-1,06	1,35
91	-0,13	0,30	–	0,67	-1,03	1,33
93	-0,10	0,24	0,19	0,61 ^c	-1,02	1,26

^a [*n*-Bu₄N][PF₆] à 0,1 M dans CH₂Cl₂, C = 5.10⁻⁴ M, E / V vs. Fc, $\nu = 0,1$ V.s⁻¹, $E^\circ(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = 0,47$ V vs. ECS et $E^\circ(\text{ECS}) = 0,24$ V vs. ENH. ^b calculé avec la formule $\Delta E_{gap} = E_{pa}(2) - E_{pc}(4) = E_{ox} - E_{red}$. ^c pic d'oxydation du système quasi-réversible.

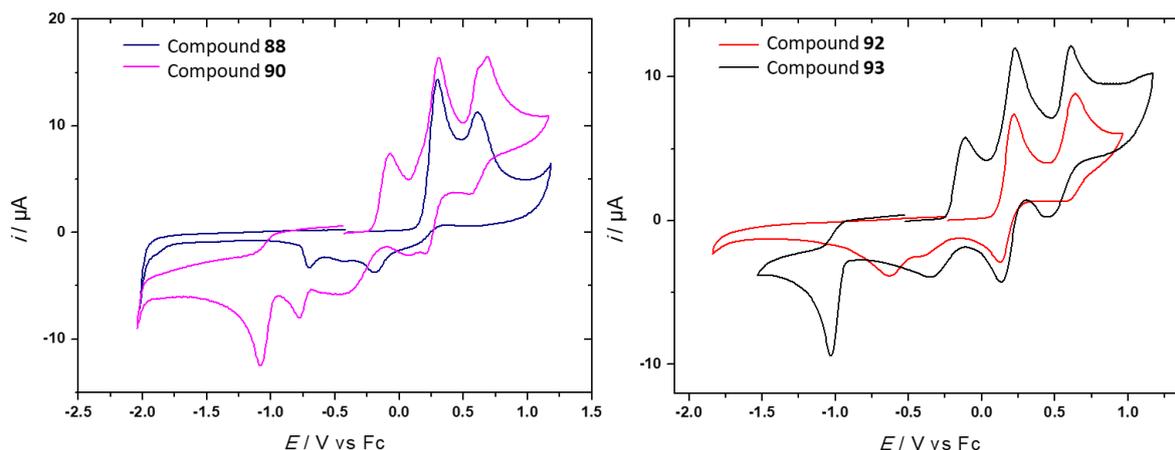


Figure 87 : Voltampérogrammes cycliques des analogues organiques **88** et **90** (à gauche) et **92** et **93** (à droite)

14.1.4. Analyse comparative

Par comparaison entre les complexes neutres de platine **57**, de ruthénium **73** et de l'analogue organique **92**, l'incorporation d'un centre métallique dans le lien π -conjugué du chromophore push-pull entraîne un décalage de 130 mV pour le platine **57** et de 300 mV pour le ruthénium **73** vers les potentiels négatifs pour l'oxydation monoélectronique du fragment méthylène-pyrane (Figure 88). Cet effet est attribué à l'augmentation de la densité électronique sur le fragment méthylène-pyrane en présence d'un atome métallique. Ce phénomène a déjà été observé sur des composés similaires.¹⁸⁵ L'oxydation du fragment méthylène-pyrane sur les complexes méthylés de platine **62** et de ruthénium **75** se produit également à plus bas potentiels (70 mV pour **62**, 190 mV pour **75**) dans les complexes par rapport au composé organique **93** (Figure 88). Ces différentes comparaisons tendent à montrer que le transfert de charge est facilité par l'incorporation d'un centre métallique dans le lien π -conjugué des chromophores, notamment dans le cas des complexes de ruthénium, par rapport aux composés analogues organiques.

De plus, les complexes méthylés ont un écart énergétique ΔE_{gap} plus faible que les complexes neutres, ce qui suggère que le transfert de charge est facilité par la méthylation.

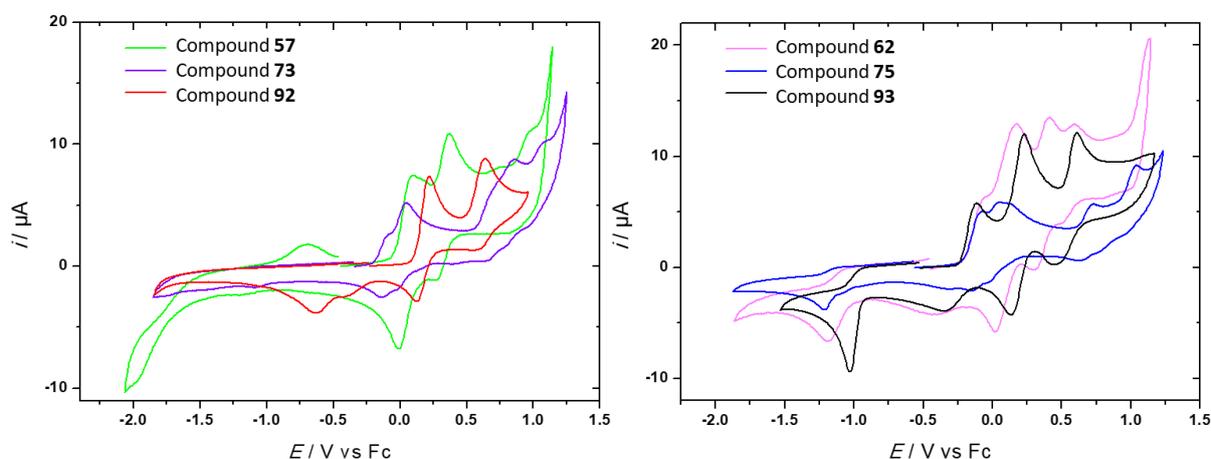


Figure 88 : Voltampérogrammes cycliques des molécules **57**, **73** et **92** (à gauche) et **62**, **75** et **93** (à droite)

14.2. Complexes du ferrocène et analogues organiques

Les complexes du ferrocène et leurs analogues organiques ont fait l'objet d'une étude en électrochimie afin de comprendre l'influence sur les différents processus rédox du ferrocène et du fragment méthylène-pyrane dans les structures push-pull.

Les complexes du ferrocène **80**, **82**, **84** et **85** et leurs analogues organiques **99** et **100** ont été analysés à l'aide d'une électrode de travail en carbone vitreux. Une solution de $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ à 0,1 M dans le dichlorométhane a été utilisée comme électrolyte. Les données électrochimiques sont données dans le Tableau 8 de même que les figures des voltampérogrammes cycliques du complexe **82** et des composés organiques **99** et **100** (Figure 89). Les potentiels sont donnés par rapport au décaméthylferrocène (Me_{10}Fc).

Le voltampérogramme du complexe push-pull neutre **82** fait apparaître trois systèmes rédox en oxydation dont le premier est irréversible et un système rédox en réduction proche du mur du solvant. Pour le complexe méthylé **85**, l'allure générale du graphe est similaire en oxydation à celui de **82** avec trois systèmes rédox dont le premier est totalement irréversible et les deux autres sont mal définis. En réduction, un système rédox irréversible est bien défini.

L'analyse des données pour les complexes du ferrocène mène aux interprétations suivantes :

- Les complexes cationiques **84** et **85** présentent un pic d'oxydation à $E_{\text{pa}}(1) \approx 0,5 \text{ V vs. Me}_{10}\text{Fc}$, attribué à l'oxydation des ions iodures I^- .
- Les voltampérogrammes cycliques des complexes **82** et **85** sont caractéristiques des composés comportant des fragments du méthylène-pyrane qui ont un atome d'hydrogène sur la double liaison exocyclique (Figure 89).^{68,125,169,339} Pour ces complexes, un pic anodique irréversible $E_{\text{pa}}(2)$ à 0,40 V pour **82** et 0,51 V vs. Me_{10}Fc pour **85** est attribué à l'oxydation du ligand méthylène-pyrane en cation radicalaire. Ce radical réagit immédiatement sur lui-même par dimérisation pour former un sel de bispyrylium,¹²⁵ lequel est détecté sur le scan retour par un pic cathodique irréversible à environ -0,15 V correspondant à la coupure de la liaison C-C issue de la dimérisation. Pour le complexe **85**, cette oxydation se produit au même potentiel que l'oxydation des ions iodures ($E_{\text{pa}}(2) = 0,51 \text{ V vs. Me}_{10}\text{Fc}$).
- De plus, le complexe **82** possède deux systèmes rédox à $E^0(3) = 0,70 \text{ V}$ et $E^0(4) = 0,83 \text{ V vs. Me}_{10}\text{Fc}$, attribués aux oxydations monoélectroniques successives et réversibles des groupes ferrocényles de l'intermédiaire rédox bispyrylium formé au cours du processus d'oxydation.¹²⁵ Pour le complexe **85**, ces systèmes ne sont pas correctement définis à cause d'un phénomène de dépôt à la surface de l'électrode. Ce sont donc les pics d'oxydation seulement qui sont donnés ($E_{\text{pa}}(3) = 0,66 \text{ V}$ et $E_{\text{pa}}(4) = 0,92 \text{ V vs. Me}_{10}\text{Fc}$).
- Les complexes méthylés **84** et **85** présentent un pic cathodique irréversible à $E_{\text{pc}}(5) = -0,74 \text{ V}$ et $E_{\text{pc}}(5) = -0,78 \text{ V vs. Me}_{10}\text{Fc}$ respectivement. Ce pic de réduction implique principalement la réduction du cation pyrimidinium.
- Pour les molécules neutres **80** et **82**, le ligand pyrimidine est réduit à $E_{\text{pc}}(6) = -1,86 \text{ V}$ et $E_{\text{pc}}(6) = -1,83 \text{ V vs. Me}_{10}\text{Fc}$ respectivement. Avec la présence du méthylène-pyrane dans le complexe **82**, le potentiel de réduction est sensiblement le même que celui du complexe **80**, témoignant de la faible influence de ce ligand électrodonneur.

- Le pic à $E_{pc}(7) = -1,74 \text{ V vs. Me}_{10}\text{Fc}$ pour le complexe **84** n'a pas été attribué.

Pour les deux complexes neutre **80** et **82**, l'écart énergétique mesuré ΔE_{gap} entre les orbitales moléculaires HOMO et LUMO est d'environ 2,30 V, alors qu'il est proche de 1,30 V pour les complexes méthylés **84** et **85**. Cette différence de 1 V signifie que le transfert de charge intramoléculaire est meilleur après méthylation des complexes du ferrocène.

L'analyse des données pour les analogues organiques mène aux interprétations suivantes :

- Les ions iodures I^- s'oxydent à $E_{pa}(1) = 0,53 \text{ V vs. Me}_{10}\text{Fc}$ pour le composé méthylé **100**.
- L'oxydation monoélectronique du méthylèneopyrane en cation radicalaire se produit à $E_{pa}(2) = 0,64 \text{ V vs. Me}_{10}\text{Fc}$ pour le composé neutre **99** et $E_{pa}(2) = 0,85 \text{ V vs. Me}_{10}\text{Fc}$ pour le composé méthylé **100**. Cette différence montre qu'il est plus difficile d'oxyder le composé méthylé **100** puisque les électrons π sont moins disponibles à cause du cation pyrimidinium. Pour chacun de ces deux composés, le cation radicalaire réagit sur lui-même par dimérisation.¹⁶⁹
- Pour le composé neutre **99**, après l'oxydation du composé en bispyrylium, aucun pic cathodique n'est clairement détecté sur le balayage retour en réduction, probablement à cause de nombreux processus de formations et de ruptures des liaisons simples C–C sur l'ensemble du système π .¹⁶⁹
- La réduction du fragment pyrimidinium du composé **100** est observée à $E_{pc}(5) = -0,65 \text{ V vs. Me}_{10}\text{Fc}$.
- La réduction du fragment de la pyrimidine pour le composé **99** est observée grâce à un pic cathodique irréversible de faible intensité à $E_{pc}(6) = -1,48 \text{ V vs. Me}_{10}\text{Fc}$.
- Pour le composé **100**, le pic à $E_{pc}(7) = -1,51 \text{ V vs. Me}_{10}\text{Fc}$ n'a pas été clairement attribué.

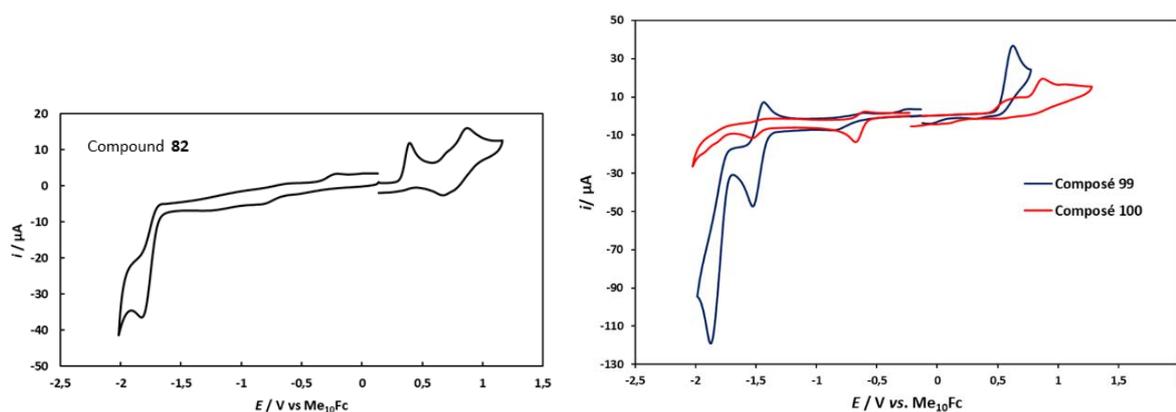


Figure 89 : Voltampérogrammes cycliques du complexe **82** et des analogues organiques **99** et **100**

Tableau 8 : Données des mesures de voltampérométrie cyclique (en V vs. Me₁₀Fc) ^a

Composé	$E_{pa}(1)$	$E_{pa}(2)$	$E_{pa}(3)$	$E^0(3)$	$E_{pa}(4)$	$E^0(4)$	$E_{pc}(5)$	$E_{pc}(6)$	$E_{pc}(7)$	ΔE_{gap} ^b
80	–	–	0,67	0,62	–	–	–	-1,86	–	2,48
82	–	0,40	0,75	0,70	0,88	0,83	–	-1,83	–	2,23
84	0,51	–	0,65	0,60	–	–	-0,74	–	-1,74	1,34
85	0,51	0,51	0,66	–	0,92	–	-0,78	–	–	1,29
99	–	0,64	–	–	–	–	–	-1,48	–	2,12
100	0,53	0,85	–	–	–	–	-0,65	–	-1,51	1,50

^a [n-Bu₄N][BF₄] à 0,1 M dans CH₂Cl₂, C = 1.10⁻³ M, E / V vs. Me₁₀Fc, $\nu = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$, $E^\circ(\text{Me}_{10}\text{Fc}^+/\text{Me}_{10}\text{Fc}) = -0,012 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl (saturé)}$.³⁴⁰ ^b calculé avec la formule $\Delta E_{gap} = E_{pa}(2) - E_{pc}(6) = E_{ox} - E_{red}$ pour **84**, **85** et **100**, et $\Delta E_{gap} = E_{pa}(2) - E_{pc}(5)$ pour **80**, **82** et **99**.

En ce qui concerne les complexes du ferrocène neutre **82**, méthylé **85** et les analogues organiques **99** et **100**, l'incorporation d'une unité ferrocényle dans le lien π -conjugué du chromophore push-pull entraîne un décalage de 240 mV pour le neutre **82** et de 340 mV pour le méthylé **85** vers les potentiels négatifs pour l'oxydation monoélectronique du fragment méthylène-pyrane. Cette comparaison tend à montrer que les électrons π sont plus disponibles dans les complexes du ferrocène par rapport aux analogues organiques.

Par comparaison des écarts énergétiques ΔE_{gap} des molécules neutres **80**, **82** et **99**, respectivement 2,48 V, 2,23 V et 2,12 V, la plus faible valeur mesurée est celle du composé organique **99**. Ce résultat suggère que le transfert de charge est facilité dans une structure organique par rapport aux complexes.

Enfin, en raison de l'effet électroattracteur accru du fragment pyrimidinium, le pic de réduction $E_{pc}(5)$ et des composés méthylés **84**, **85** et **100** est déplacé significativement vers les potentiels positifs (de 0,83 V à 1,21 V) par rapport au pic $E_{pc}(6)$ aux composés neutres **80**, **82** et **99** respectivement. Par conséquent, les écarts de potentiels ΔE_{gap} doivent être plus faibles et une meilleure ICT est attendue dans la série des composés cationiques.

15. Calculs théoriques

Les études théoriques en DFT et TDDFT sur la structure de nos composés (complexes et analogues organiques) nous a permis de mieux comprendre leurs propriétés électroniques. Ces études ont été réalisées par nos collaborateurs de Rennes, Pr Jean-Yves Saillard, Dr Samia Kahlal, Thomas Groizard et Maxime Ducamp, de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR CNRS 6226, Université de Rennes 1).

À cet égard, les études théoriques de nos complexes ont été menées dans le but de donner une interprétation de leurs structures électroniques et de leurs propriétés optiques. Les optimisations de géométrie ont été effectuées en méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT de l'anglais « density functional theory ») et les propriétés optiques ont été calculées en méthode de la DFT dépendante du temps (TD-DFT de l'anglais « time dependent DFT »). Les effets de solvants (chloroforme) ont été pris en compte avec le modèle PCM.

Dans la suite, les informations issues des calculs effectués sur les complexes et les composés organiques sont données pour chaque série de composés. Les données calculées sont les suivantes :

- Les structures moléculaires optimisées,
- Les transitions électroniques,
- Les spectres d'absorption UV-visible calculés,
- Les diagrammes d'énergie des orbitales moléculaires avec les écarts énergétiques entre les orbitales HOMO et LUMO.

Dans cette partie et de manière similaire aux résultats d'absorption UV-visible et de voltampérométrie cyclique, les calculs sont regroupés en deux sections. La première regroupe les informations relatives aux complexes de platine, aux complexes de ruthénium et aux composés analogues organiques ayant un espaceur (bis)acétylénique dans leur lien π -conjugué. La deuxième est consacrée aux complexes du ferrocène et aux composés analogues organiques ayant un espaceur éthylénique dans leur lien π -conjugué.

15.1. Complexes de platine, de ruthénium et analogues organiques

15.1.1. Les complexes de platine

La structure tridimensionnelle des complexes du platine a été calculée par optimisation de géométrie par minimisation de l'énergie de la molécule. À partir des données obtenues par diffraction des rayons X du monocristal du complexe monoacétylure de platine **49**,¹⁸⁵ il a été possible d'optimiser les paramètres de calculs pour les complexes **54–57** et **60–62** (Tableau 9).

La Figure 90 présente trois structures moléculaires de complexes neutres **54**, **55** et **57** et une quatrième structure d'un complexe méthylé **62**.

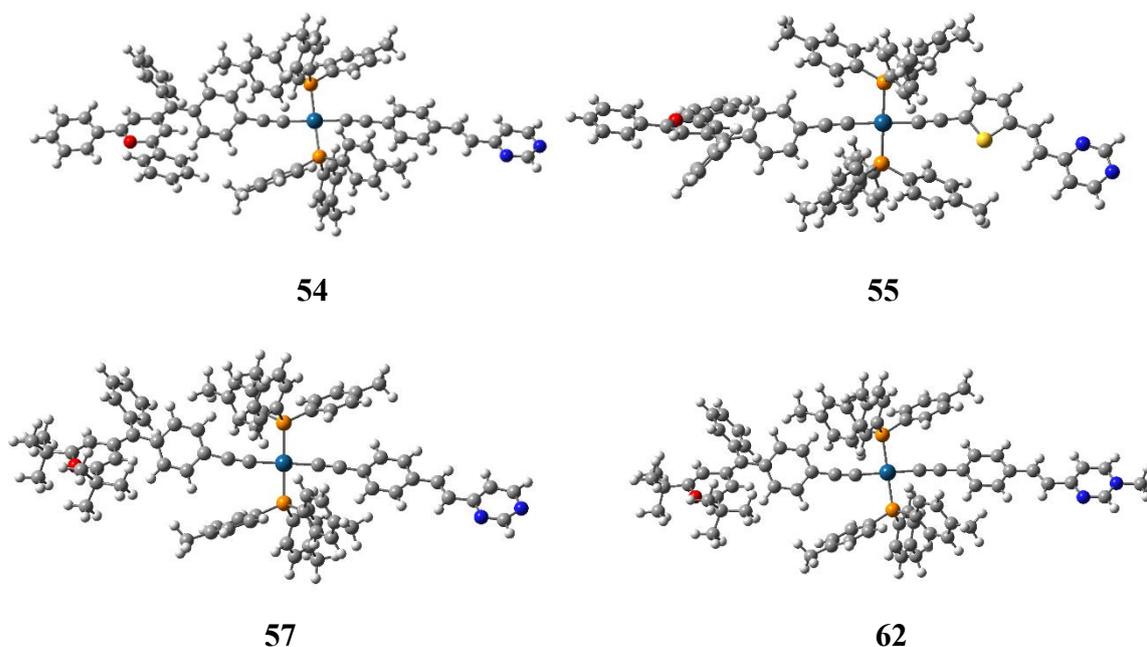


Figure 90 : Structures moléculaires optimisées par DFT des complexes **54**, **55**, **57** et **62**

Ces structures calculées montrent que la géométrie est plan carré déformée autour du platine et les deux monophosphines sont en conformation *trans* par rapport au platine comme cela est confirmée par l'analyse RMN du phosphore (constante de couplage des signaux satellites $^1J_{\text{Pt-P}}$ de l'ordre de 2600 Hz pour une géométrie *trans*). Les structures s'écartent de la planéité, puisque les deux cycles phényles disposés de part et d'autre du platine et liés aux alcynes forment un angle d'environ 15° (côté méthylène-pyrane) et d'environ 30° (côté diazine) par rapport au plan de coordination du platine.

Les spectres UV-visible simulés ont été obtenus en méthode TDDFT, la comparaison par rapport aux spectres expérimentaux permettant de valider les structures optimisées (Figure 91).

Grâce à la Figure 91 et aux colonnes 2 et 3 du Tableau 9, il en ressort qu'il y a une bonne corrélation sur les spectres UV-visible (allure générale des courbes, évolution du coefficient d'extinction molaire et valeurs des maxima d'absorption) entre les calculs et l'expérience. La plus grande longueur d'onde étant toujours associée à l'ICT, les écarts pour cette bande entre la théorie et la pratique sont un peu plus importants pour les complexes méthylés (jusqu'à 46 nm pour le complexe **61**). Néanmoins, ces résultats confirment la cohérence des structures proposées.

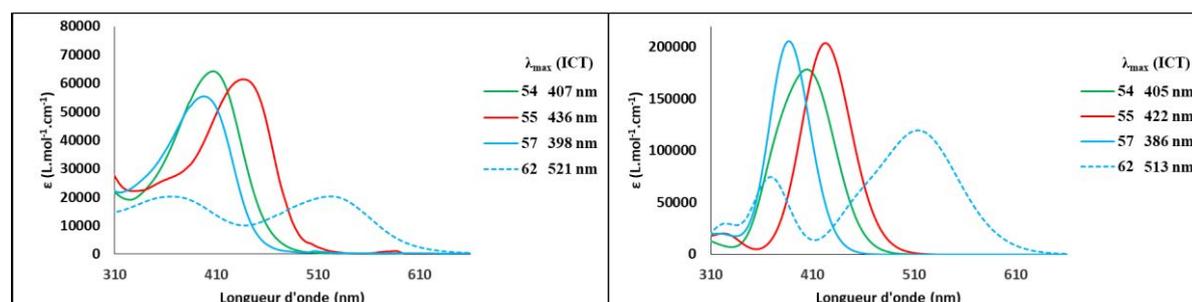


Figure 91 : Spectres expérimentaux (à gauche) et simulés (à droite) des complexes du platine **54**, **55**, **57** et **62**

Les calculs en TDDFT amènent par ailleurs aux conclusions suivantes :

- Les OM impliquant les électrons de type d du platine (8 électrons d pour un ion Pt^{2+}) sont sur des niveaux énergétiques assez éloignés des orbitales frontières (HOMO et LUMO) et par conséquent elles n'interviennent pas de manière significative dans les transitions de plus basses énergies. Les transitions électroniques de type MLCT ne sont donc pas visibles par spectrophotométrie UV-visible.
- Les OM principalement impliquées dans les contributions majeures des transitions électroniques en UV-visible (colonne 5 du Tableau 9) sont les orbitales frontières : HOMO-1, HOMO, LUMO et LUMO+1.
- Par ailleurs, les valeurs calculées (en eV) des écarts énergétiques entre les orbitales HOMO et LUMO (colonne 6 du Tableau 9) suivent les mêmes tendances que les écarts de potentiels mesurés expérimentalement (en V) par voltampérométrie cyclique. Les gaps énergétiques calculés sont en moyenne plus grands pour les complexes neutres ($\Delta E_{\text{gap}} \approx 2,70$ eV) que pour les complexes méthylés ($\Delta E_{\text{gap}} \approx 1,40$ eV). Ainsi la méthylation entraîne une diminution de l'écart énergétique.

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des données calculées en DFT et TDDFT des complexes **54–57** et **60–62**

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Composé	λ_{max}^{exp} (nm) ^a	λ_{max}^{calc} (nm) ^b	λ_{max}^{calc} (nm) ^c	Contributions majeures ^d	ΔE (HOMO-LUMO) (eV) ^e
54	407	405	412 (2,08) 377 (1,21)	H→L+1 H-1→L	2,78 (> 1,90)
55	436	422	424 (2,64)	H-1→L	2,75 (> 1,90)
56	405	403	412 (2,07) 377 (1,24)	H→L+1 H-1→L	2,85 (> 1,90)
57	398	386	388 (2,77)	H-1→L	2,69 (> 1,90)
60	527 396	505 400	508 (1,88) 399 (1,13)	H-1→L et H→L H→L+2	1,42 (1,32)
61	584 394	538 398	543 (2,11) 403 (1,13)	H-1→L H→L+2	1,54 (1,33)
62	521 368	513 369	519 (1,54) 369 (1,02)	H→L et H-1→L H→L+3	1,33 (1,35)

^a mesures expérimentales UV-visible ; ^b données calculées par TDDFT sur les spectres simulés, maxima d'absorption obtenus avec le programme SWISARD à partir des résultats de TDDFT ; ^c transitions majeures calculées avec la force d'oscillateur (unité arbitraire) entre parenthèse, à une bande d'absorption peut correspondre plusieurs transitions ; ^d contributions majeurs des orbitales moléculaires dans les transitions observées en lien avec la spectrophotométrie, H signifie HOMO et L signifie LUMO ; ^e estimation de l'écart énergétique (en eV) entre les orbitales HOMO et LUMO, valeurs obtenues expérimentalement (en V) par voltampérométrie cyclique indiquées entre parenthèses (voir Tableau 5, chapitre 14.1). Les données en gras sont les transitions majeures calculées.

À partir des structures modélisées, les différentes contributions électroniques des orbitales moléculaires ont pu être calculées et présentées graphiquement sur la Figure 92. La structure électronique des OM pour un composé donné est visualisée avec les diagrammes énergétiques (en eV) de Kohn-Sham. La Figure 92 présente les diagrammes du complexe **55** et de son équivalent méthylé **61**. Les séries de numéros notées sous chaque molécule représente le pourcentage de localisation des OM sur les fragments suivants : **le platine (en noir)**, **les deux ligands monophosphines (en bleu)**, **le fragment méthylèneepyrane (en rouge)** et **le fragment pyrimidine ou pyrimidinium (en vert)**. Afin de ne pas surcharger inutilement les diagrammes, et puisque seules les orbitales frontières sont principalement impliquées dans les transitions énergétiques, seules les orbitales HOMO-1, HOMO, LUMO et LUMO+1 sont représentées sur un même diagramme.

La représentation des OM sur le diagramme énergétique montre visuellement le transfert de charge intramoléculaire ICT se produisant entre la HOMO localisée sur le fragment électrodonneur de type méthylène-pyrane et la LUMO localisée sur le fragment électroattracteur de type pyrimidin-4-yle pour **55** et pyrimidinium pour **61**. Avec une plus faible polarisation des OM, la HOMO-1 et la LUMO+1 sont principalement localisées sur le fragment électroattracteur (pyrimidin-4-yle/pyrimidinium) et le fragment électrodonneur (méthylène-pyrane) respectivement. Il a par ailleurs été mis en évidence que tous les complexes de platine ont présenté des caractéristiques qualitatives similaires quant à la distribution des OM et donc de leur structure électronique. En montant en énergie de la HOMO-1 vers la HOMO puis la LUMO et enfin la LUMO+1, la densité électronique des OM est distribuée alternativement sur chacun des fragments, à l'exception des trois complexes méthylés **60-62** pour lesquels leur LUMO+1 est située sur le groupe pyrimidinium.

Pour les complexes **54** et **56**, la transition de plus faible énergie à $\lambda_{\max} = 405$ nm et $\lambda_{\max} = 403$ nm respectivement (colonne 3 du Tableau 9), a principalement un caractère méthylène-pyrane \rightarrow méthylène-pyrane (HOMO \rightarrow LUMO+1), alors que pour les complexes **55** et **57**, cette transition à $\lambda_{\max} = 422$ nm et $\lambda_{\max} = 386$ nm respectivement se produit majoritairement sur le fragment pyrimidine (HOMO-1 \rightarrow LUMO). Cela se traduit pour les complexes neutres **54-56** par un transfert électronique faible à travers le centre métallique. Cependant, il est à noter que pour le complexe neutre **57** et surtout pour les complexes méthylés **60-62**, le transfert de charge se fait plus fortement à travers le platine, comme cela est confirmé par la distance (d^{CT}) et la charge (q^{CT}) du transfert (Annexe 1).

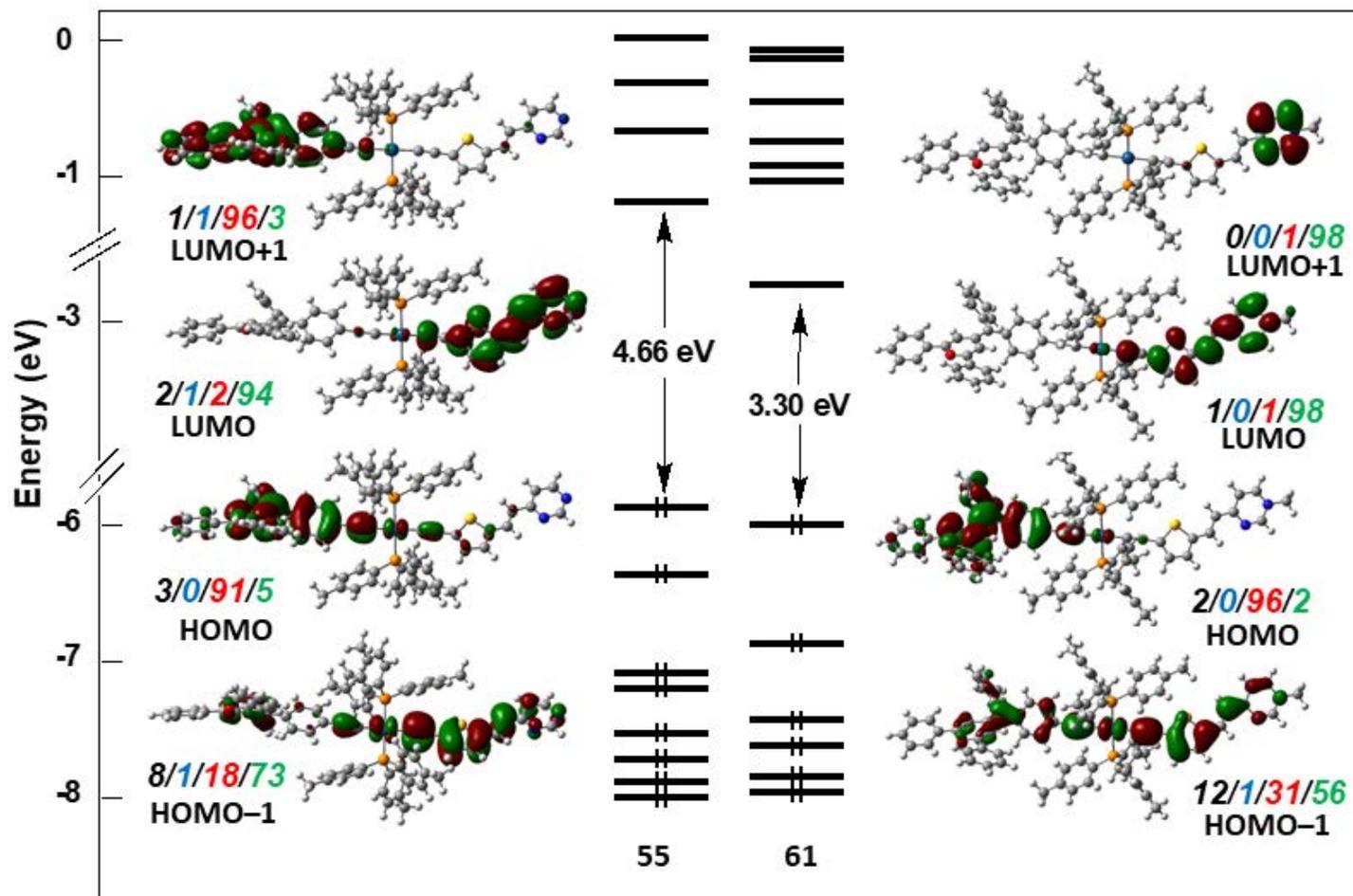


Figure 92 : Diagramme de Kohn-Sham des orbitales moléculaires des complexes du platine 55 et 61.

15.1.2. Les complexes de ruthénium

Pour la série des complexes push-pull du ruthénium, les complexes incorporant des fragments de la pyrimidine **72** et **73** et du pyrimidinium **74** et **75** ont été calculés par méthode DFT et TDDFT.

Les structures moléculaires optimisées des complexes de ruthénium **72–75** sont présentées Figure 93.

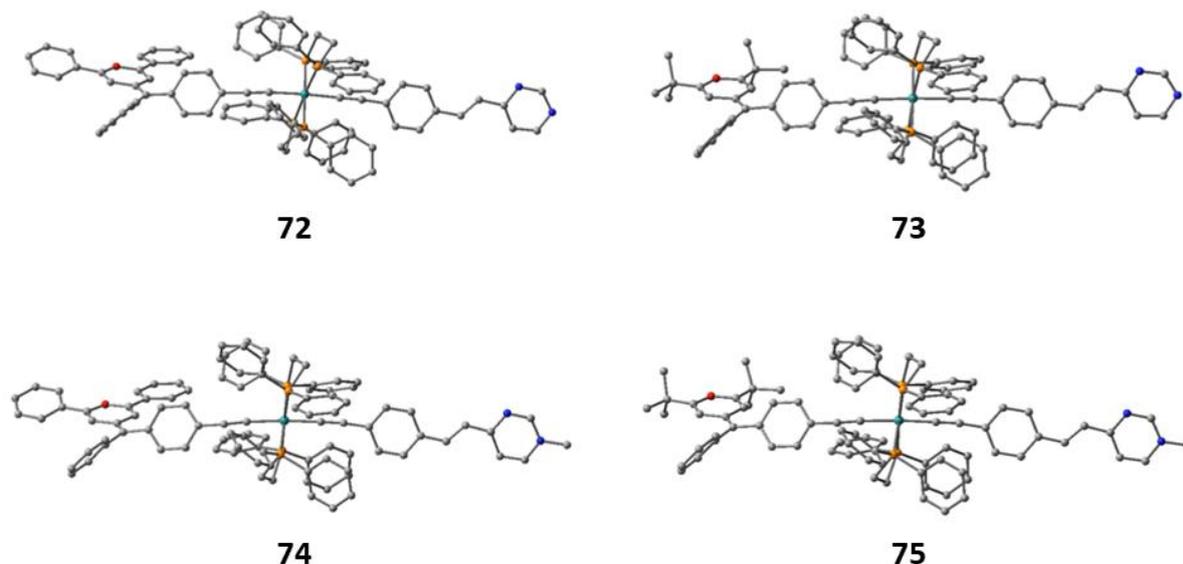


Figure 93 : Structures optimisées des complexes de ruthénium **72**, **73**, **74** et **75**

Du point de vue structural, les complexes de ruthénium **72–75** présentent une déviation significative de la planéité comme cela a été calculé avec les complexes de platine. Alors que les fragments électroattracteurs pyrimidine et pyrimidinium restent approximativement plans, les fragments du méthylène-pyrane électrodonneurs s'en éloignent beaucoup plus pour des raisons stériques. Pour ces 4 complexes, les angles entre les deux cycles phényles liés aux triples liaisons $C\equiv C$ sont compris dans une gamme variant de 12° à 28° .

La Figure 94 et le Tableau 10 présentant les paramètres calculés montre des écarts un peu plus importants entre les maxima d'absorption calculés (colonne **3**) et expérimentaux (colonne **2**) par rapport aux calculs réalisés sur la série des complexes du platine. Ainsi pour la bande de l'ICT des complexes **72** et **73**, les écarts sont de 51 et 58 nm respectivement. Pour les complexes méthylés **74** et **75**, ces écarts sont d'environ 110 nm, l'effet de paire d'ions étant, dans ce cas, difficilement mesurable. Cependant, à part un déplacement systématique des valeurs dans le bleu pour les valeurs calculées par rapport aux données expérimentales à cause d'un effet de solvant, il y a un bon accord entre les spectres simulés et enregistrés, notamment sur leur allure (Figure 94).

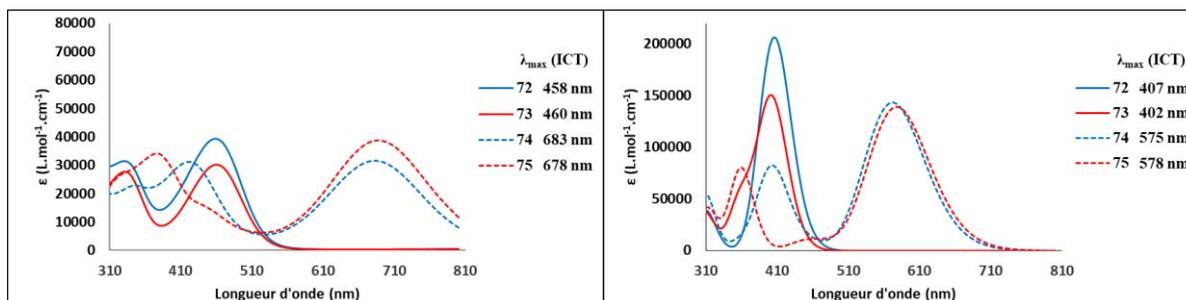


Figure 94 : Spectres expérimentaux (à gauche) et simulés (à droite) des complexes du ruthénium 72–75

Les calculs montrent aussi que la bande d'absorption de plus petite énergie (ICT) est majoritairement associée à la transition HOMO-1 → LUMO (colonnes 4 et 5 du Tableau 10). Pour le cas spécifique du complexe 72, il existe une autre transition ayant une grande force d'oscillateur (1,86) à $\lambda_{\max} = 412$ nm et qui est associée à une transition de l'orbitale à caractère HOMO → LUMO+1 responsable de la bande de l'ICT.

Tableau 10 : Tableau récapitulatif des données calculées en DFT et TDDFT des complexes 72–75

1	2	3	4	5	6
Composé	$\lambda_{\max}^{\text{exp}}$ (nm) ^a	$\lambda_{\max}^{\text{calc}}$ (nm) ^b	$\lambda_{\max}^{\text{calc}}$ (nm) ^c	Contributions majeures des transitions ^d	ΔE (HOMO-LUMO) (eV) ^e
72	458	407	412 (1,86)	H→L+1	2,76 (> 1,80)
			397 (1,14)	H-1→L	
	331		314 (0,36)	H-1→L+1	
73	460	402	403 (2,02)	H-1→L	2,68 (> 1,80)
	332		360 (0,74)	H→L+1	
74	683	575	572 (1,98)	H-1→L	1,55 (1,41)
	422		405 (0,97)	H→L+2	
75	687	578	578 (1,92)	H-1→L	1,45 (1,27)
	376		360 (1,02)	H→L+3	

^a mesures expérimentales UV-visible ; ^b données calculées par TDDFT sur les spectres simulés, maxima d'absorption obtenus avec le programme SWISARD à partir des résultats de TDDFT ; ^c transitions majeures calculées avec la force d'oscillateur (unité arbitraire) entre parenthèse, à une bande d'absorption peut correspondre plusieurs transitions ; ^d contributions majeures des orbitales moléculaires dans les transitions observées en lien avec la spectrophotométrie, H signifie HOMO et L signifie LUMO ; ^e estimation de l'écart énergétique (en eV) entre les orbitales HOMO et LUMO, valeurs obtenues expérimentalement par voltampérométrie cyclique (en V) indiquées entre parenthèses (voir Tableau 6, chapitre 14.1). Les données en gras sont les transitions majeures calculées.

L'étude des diagrammes de Kohn-Sham des complexes de ruthénium **72–75** montre les contributions électroniques des différentes OM sur la structure des complexes. Un exemple est donné avec le diagramme d'énergie des complexes **72** et **74** sur la Figure 95. Les pourcentages des contributions électroniques des fragments sont numérotés sur la Figure 95 dans l'ordre suivant (de gauche à droite) : **atome de ruthénium, ligands diphosphines, fragment méthylène-pyrane** et **fragment pyrimidine ou pyrimidinium**. Les orbitales HOMO sont localisées sur le lien π -conjugué du fragment électrodonneur méthylène-pyrane, tandis que les orbitales LUMO sont situées du côté du fragment électroattracteur pyrimidin-4-yle et pyrimidinium. Ce résultat est similaire à ce qui a été calculé avec les complexes du platine. Les orbitales HOMO-1 sont délocalisées sur tout le lien π -conjugué et ont un caractère moins polaire. Les orbitales LUMO+1 des complexes neutres **72** et **73** sont localisées sur le méthylène-pyrane alors qu'elles sont centrées sur le cycle pyrimidinium des complexes méthylés **74** et **75**. Cette différence vient de la charge cationique qui a tendance à stabiliser préférentiellement le niveau énergétique localisé là où elle se trouve, c'est-à-dire le cycle pyrimidinium. Cet effet est aussi responsable d'une diminution de l'écart énergétique entre les orbitales HOMO et LUMO des complexes méthylés **74** et **75**, par comparaison avec les complexes neutres **72** et **73**. Il est à noter que, si les orbitales HOMO des complexes de ruthénium sont principalement localisées sur le fragment méthylène-pyrane, elles ont un plus grand caractère métallique lorsqu'elles sont comparées à celles des complexes du platine.

Les écarts énergétiques entre les orbitales HOMO et LUMO sont plus élevés pour les complexes neutres **72** et **73** ($\Delta E_{\text{gap}} \approx 2,70$ eV) par rapport aux complexes analogues méthylés **74** et **75** ($\Delta E_{\text{gap}} \approx 1,50$ eV). Cette diminution du gap énergétique de 1,20 eV en moyenne pour les complexes méthylés **74** et **75** témoigne d'un rapprochement des orbitales frontières par méthylation de la pyrimidine, ce qui est significatif d'un meilleur transfert de charge intramoléculaire. Les valeurs calculées (en eV) de ces écarts pour **74** et **75** suivent les mêmes tendances que les écarts de potentiels mesurés expérimentalement (en V) par voltampérométrie cyclique.

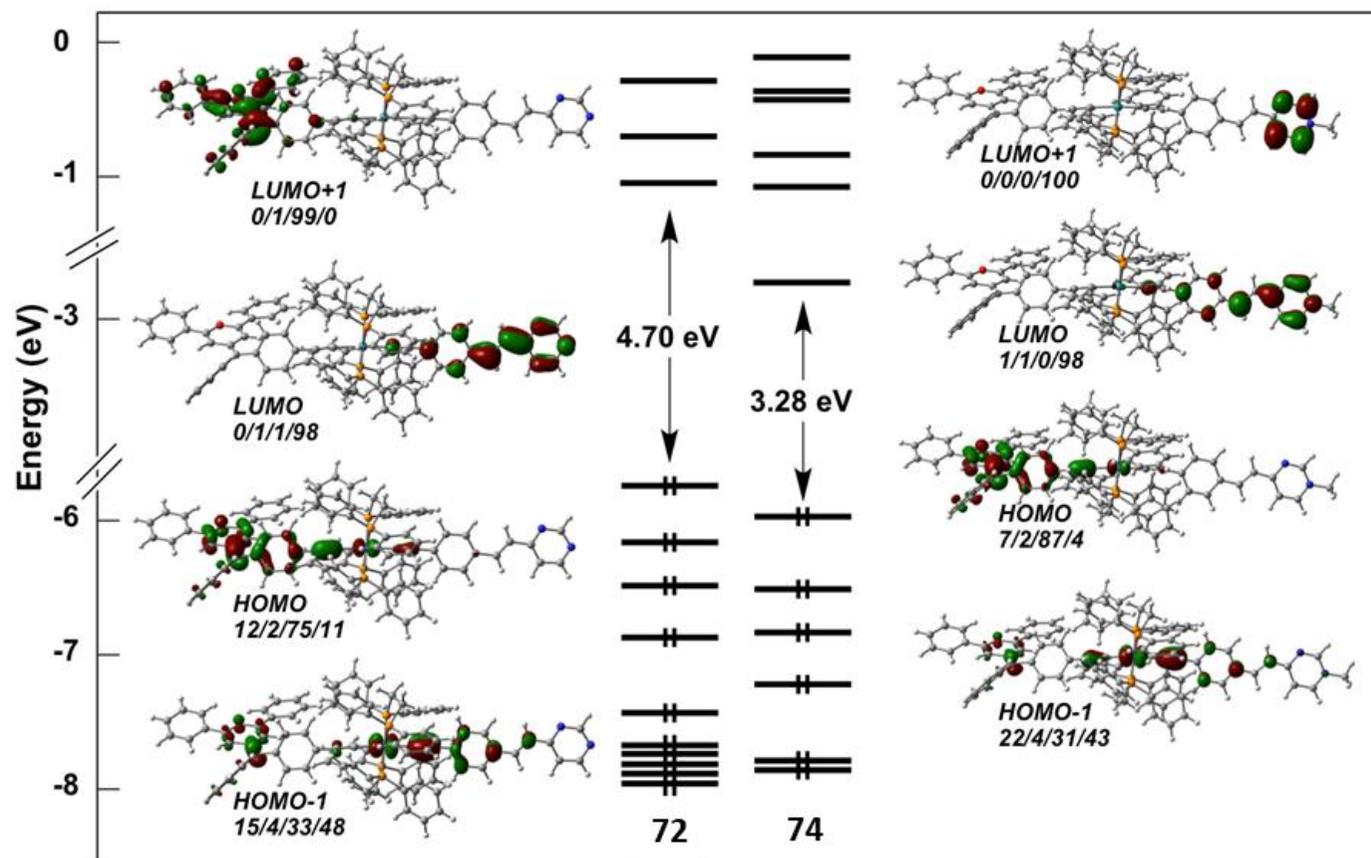


Figure 95 : Diagrammes de Kohn-Sham des complexes de ruthénium 72 et 74

15.1.3. Analogues organiques et analyse comparative

Afin de comparer les paramètres calculés avec ceux des complexes de platine et de ruthénium, les composés analogues organiques **88–91** ont été modélisés en méthode de la DFT et de la TDDFT (Tableau 11). La Figure 96 présente les quatre structures des composés **88–91**, qui possèdent un espaceur monoalcyne dans leur lien π -conjugué. Ces structures calculées montrent, pour des raisons stériques, un écart à la planéité du côté du fragment méthylène-pyrane, pour lequel il existe un angle d'environ 40° entre le plan du noyau pyrane et celui du cycle phényle lié à la double liaison exocyclique du noyau pyrane et situé dans lien π -conjugué. Le reste de la molécule (espaceur π -conjugué et fragment pyrimidin-4-yle et pyrimidinium) est pratiquement plan.

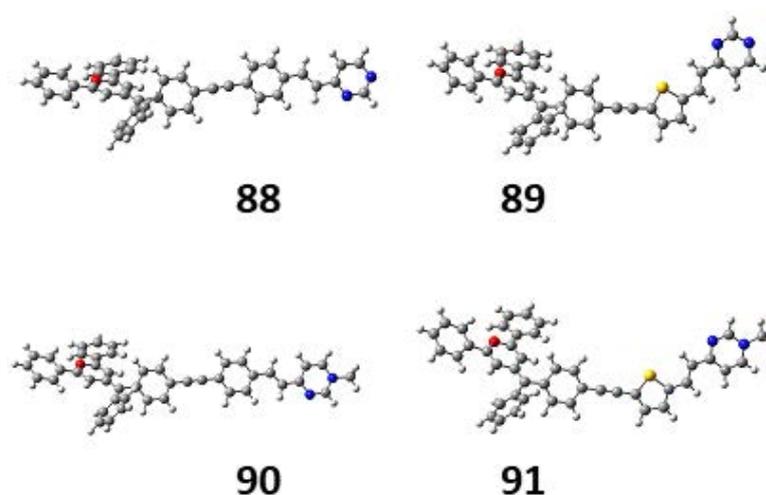


Figure 96 : Structures moléculaires optimisées par DFT des composés analogues organiques **88–91**

Les simulations des spectres d'absorption UV-visible des composés **88–91** (méthode TDDFT) sont en accord avec les spectres expérimentaux (Figure 97). Les écarts dans les valeurs calculées et expérimentales des longueurs d'onde d'absorption maximale sont plus grands avec les composés neutres **88** et **89** ($\Delta\lambda_{\max} = 23$ nm pour **88**, $\Delta\lambda_{\max} = 68$ nm pour **89**) qu'avec les composés méthylés **90** et **91** ($\Delta\lambda_{\max} = 4$ nm pour **90**, $\Delta\lambda_{\max} = 9$ nm pour **91**). Il est aussi à noter que la bande de plus grande longueur d'onde, associée à l'ICT, pour les complexes méthylés **90** et **91** est plus faible en intensité sur les spectres expérimentaux par rapport aux composés neutres **88** et **89**, alors que ces quatre bandes de l'ICT sont sensiblement de même intensité sur les spectres simulés.

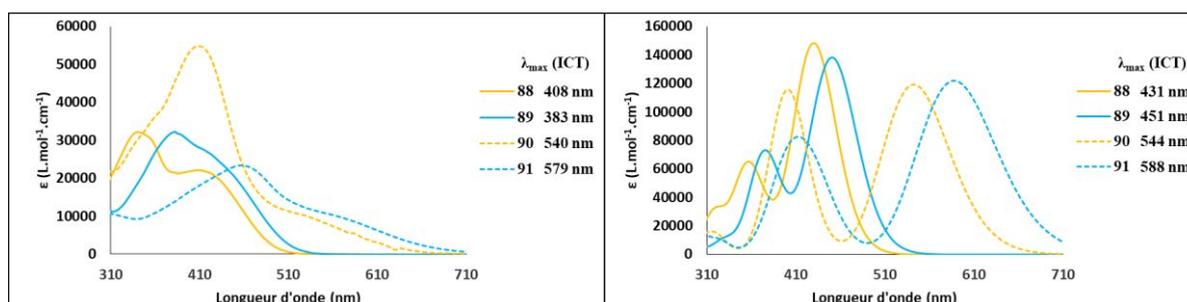


Figure 97 : Spectres expérimentaux (à gauche) et simulés (à droite) des composés analogues organiques **88–91**

Ces résultats suggèrent qu'il existe une bonne corrélation entre les structures modélisées et les structures réelles de nos composés **88–91**.

L'analyse des transitions majeures calculées montre que, pour chacun des composés, la transition de plus grande longueur d'onde possède la plus grande force de l'oscillateur (de 1,65 pour **90** à 2,04 pour **88**) et est associée à une transition de l'orbitale HOMO vers la LUMO (colonnes **4** et **5** du Tableau 11).

Comme attendu, l'écart énergétique entre les orbitales moléculaires HOMO et LUMO est plus important pour les composés neutres **88** ($\Delta E_{\text{gap}} = 2,70$ eV) et **89** ($\Delta E_{\text{gap}} = 2,60$ eV) par rapport aux composés équivalents méthylés **90** ($\Delta E_{\text{gap}} = 1,53$ eV) et **91** ($\Delta E_{\text{gap}} = 1,57$ eV). Là encore la méthylation entraîne une diminution du gap énergétique par stabilisation de la LUMO. Les écarts de potentiels obtenus expérimentalement par voltampérométrie cyclique pour les composés méthylés **90** ($\Delta E_{\text{gap}} = 1,35$ V) et **91** ($\Delta E_{\text{gap}} = 1,33$ V) suivent les mêmes tendances déjà observées entre les complexes neutres et méthylés de platine et de ruthénium.

Tableau 11 : Tableau récapitulatif des données calculées en DFT et TDDFT des composés **88–91** et **99** et **100**

1	2	3	4	5	6
Composé	$\lambda_{\text{max}}^{\text{exp}}$ (nm) ^a	$\lambda_{\text{max}}^{\text{calc}}$ (nm) ^b	$\lambda_{\text{max}}^{\text{calc}}$ (nm) ^c	Contributions majeures des transitions ^d	ΔE (HOMO-LUMO) (eV) ^e
88	408	431	430 (2,04)	H→L	2,70 (> 1,80)
	341	357	356 (0,82)	H→L+1	
89	–	–	451 (1,90)	H→L	2,60 (> 1,80)
	383	376	375 (0,86)	H-1→L et H→L+1	
90	540	543	543 (1,65)	H→L	1,53 (1,35)
	409	402	403 (1,18)	H-1→L	
91	579	588	588 (1,68)	H→L	1,57 (1,33)
	457	–	431(0,66)	H-1→L	
	–	413	401 (0,74)	H→L+1	

^a mesures expérimentales UV-visible ; ^b données calculées par TDDFT sur les spectres simulés, maxima d'absorption obtenus avec le programme SWISARD à partir des résultats de TDDFT ; ^c transitions majeures calculées avec la force d'oscillateur (unité arbitraire) entre parenthèse, à une bande d'absorption peut correspondre plusieurs transitions ; ^d contributions majeurs des orbitales moléculaires dans les transitions observées en lien avec la spectrophotométrie, H signifie HOMO et L signifie LUMO ; ^e estimation de l'écart énergétique (en eV) entre les orbitales HOMO et LUMO, valeurs obtenues expérimentalement (en V) par voltampérométrie cyclique indiquées entre parenthèses (voir Tableau 7, chapitre 14.1). Les données en gras sont les transitions majeures calculées.

L'analyse du diagramme énergétique de Kohn-Sham des composés **88** et **89** (Figure 98) permet de faire un lien avec les complexes de platine et de ruthénium. Sur le diagramme, les nombres représentent les pourcentages de contribution des différents fragments dans l'ordre suivant (de gauche à droite) : **la triple liaison C≡C, le fragment méthylène-pyrane (entre parenthèses, la contribution des seuls cycles phényles en position 2 et 6) et le fragment pyrimidine ou pyrimidinium**. De manière analogue aux complexes, les composés organiques ont une HOMO localisée sur le fragment électrodonneur méthylène-pyrane alors que la LUMO est située sur le fragment électroattracteur pyrimidine. Les orbitales HOMO-1 et LUMO+1 sont moins polarisées et davantage réparties sur l'ensemble de la structure.

Les calculs effectués sur les complexes de platine, de ruthénium et sur les analogues organiques permettent de faire les conclusions suivantes :

- Les structures moléculaires optimisées sont proches des structures réelles.
- Les complexes neutres de platine **54–57**, les complexes neutres de ruthénium **72** et **73** et les composés analogues organiques neutres **88** et **89** présentent les mêmes valeurs d'écart énergétique entre les orbitales frontières : $\Delta E_{\text{gap}} \approx 2,70$ eV
- Les complexes méthylés de platine **60–62**, les complexes méthylés de ruthénium **74** et **75** et les composés analogues organiques méthylés **90** et **91** possèdent eux aussi des écarts énergétiques dont les valeurs sont proches de $\Delta E_{\text{gap}} \approx 1,50$ eV.
- Par diminution de l'écart énergétique, les molécules méthylées ont un meilleur transfert de charge intramoléculaire que les molécules neutres. Cela signifie que les réponses en ONL du second ordre seront potentiellement plus importantes avec les composés méthylés.

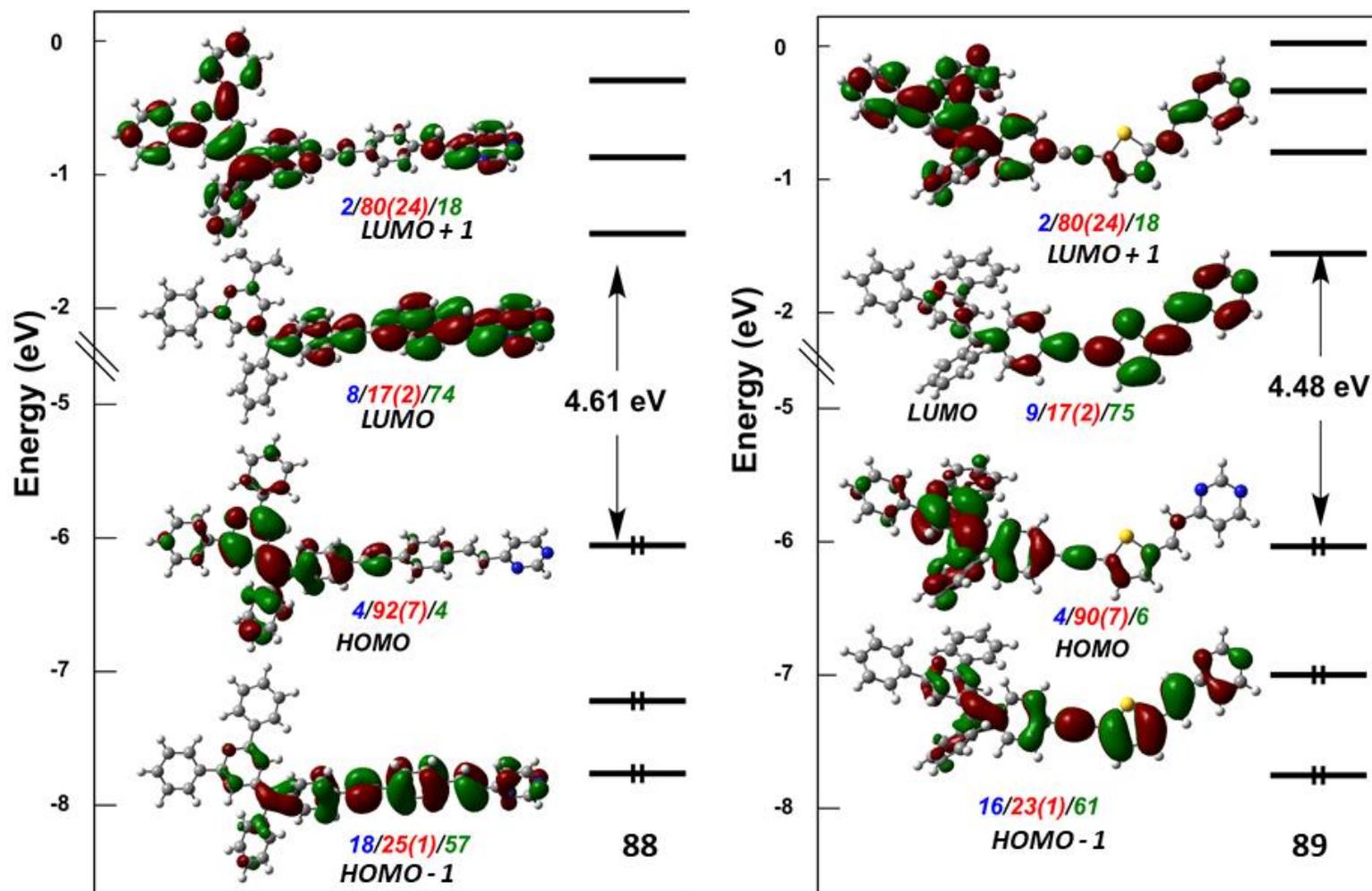


Figure 98 : Diagramme de Kohn-Sham des orbitales moléculaires des composés analogues organiques neutres 88 et 89

15.2. Complexes du ferrocène et analogues organiques

Tout comme les complexes de platine et du ruthénium, les complexes du ferrocène ont donné lieu à une étude théorique afin de s'intéresser entre autres au transfert de charge intramoléculaire à travers l'unité ferrocényle. Pour cette étude, les complexes **80** et **84** ont été choisis comme modèles simplifiés dans lesquels le groupe ferrocényle est associé au fragment pyrimidin-4-yle **80** ou au pyrimidinium **84**. Les complexes **82** et **85** sont quant à eux les complexes visés dans le cadre de notre étude. Pour ces complexes, l'unité ferrocényle est introduite à la fois comme groupe électrodonneur et comme espaceur π -conjugué dans les complexes push-pull du ferrocène porteurs d'un hétérocycle méthylène-pyrane.

La Figure 99 présente les géométries optimisées des 4 complexes push-pull du ferrocène **80**, **82**, **84** et **85**. Du fait de la libre rotation des cycles cyclopentadiényles du ferrocène, il existe de nombreux rotamères. Pour les complexes push-pull **82** et **85**, deux différents conformères *syn* et *anti* ont été optimisés par calculs. Les calculs ont montré que les deux conformères sont d'énergie comparable, même si le conformère *syn* est un peu plus stable que le conformère *anti* (écart d'énergie calculé d'environ 3-4 kcal.mol⁻¹, voir Annexe 4). Dans la conformation *syn*, les deux fragments électrodonneur et électroattracteur, substituants du ferrocène, sont presque parfaitement éclipsés (écart de 2° maximum entre ces deux branches), alors que les cycles cyclopentadiényles restent quasiment parallèles en faisant entre-eux un angle inférieur à 2°. Cette conformation préférentielle en *syn* est liée aux interactions non covalentes favorables de type π - π entre le méthylène-pyrane et la branche pyrimidine/pyrimidinium. Ainsi dans ces 2 complexes, les plus petites distances inter-planaires C...C et C...O sont respectivement de 3,4 Å et 3,3 Å.

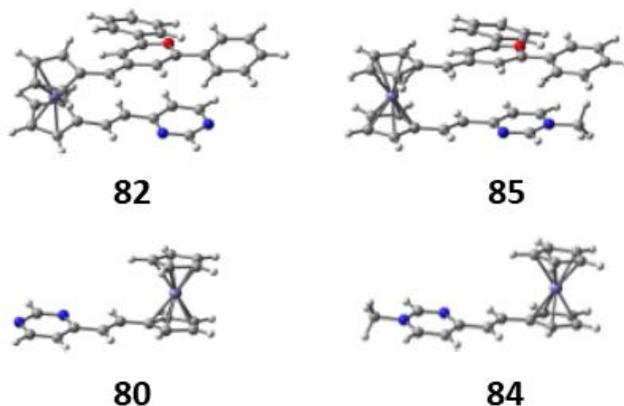


Figure 99 : Structures moléculaires optimisées par DFT des complexes **80**, **82**, **84** et **85**

La Figure 100 et le Tableau 12 rassemblent les données calculées pour les quatre complexes **80**, **82**, **84** et **85**. Il y a une assez bonne corrélation entre les valeurs des longueurs d'onde des maxima d'absorption théoriques (quand elles existent) et celles mesurées expérimentalement pour les bandes de l'ICT. En effet, les écarts entre ces longueurs d'onde sont de l'ordre de 25 nm. Pour ces quatre complexes, les transitions de plus forte intensité, c'est-à-dire celles liées à l'ICT, sont associées à un grand transfert électronique (valeur de la force de l'oscillateur environ égale à 1 en unité arbitraire) et à une transition de grande énergie ($\lambda_{\max} = 299 - 370$ nm). La transition liée à l'ICT correspond à un transfert électronique du méthylène-pyrane vers la pyrimidine (ou cation pyrimidinium) dans les complexes push-pull **82** et **85**. Ce transfert se fait de l'unité ferrocényle vers le fragment électroattracteur pyrimidine ou pyrimidinium pour

les complexes **80** et **84**, auxquels cas le ferrocène joue, comme attendu, le rôle de fragment électrodonneur.

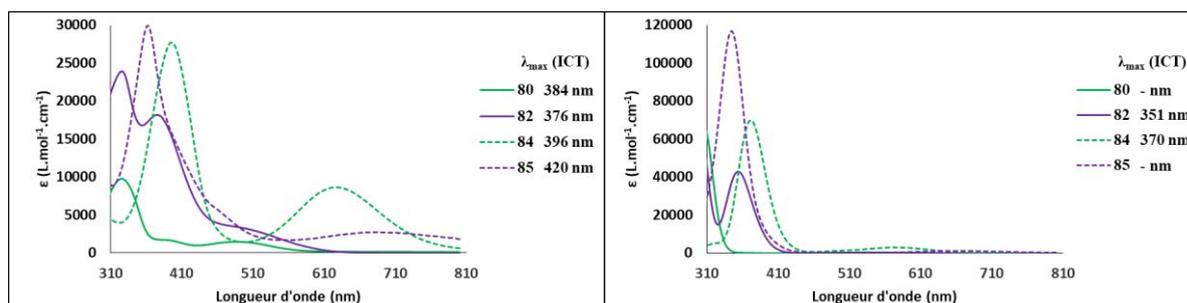


Figure 100 : Spectres expérimentaux (à gauche) et simulés (à droite) des complexes du ferrocène **80**, **82**, **84** et **85**

D'autre part, l'évolution des écarts énergétiques entre les orbitales frontières calculés (en eV) et l'évolution des écarts de potentiels mesurés expérimentalement (en V) par électrochimie suivent les mêmes tendances, comme cela a déjà été observé avec les complexes de platine et de ruthénium. L'ajout du fragment méthylène-pyrane diminue l'écart énergétique (**82** vs. **80**), de même que la méthylation de la pyrimidine (**85** vs. **82**). Il peut être noté que les calculs sur les conformères *anti* des complexes **82** et **85** présentent des caractéristiques optiques et électroniques très similaires à celles des conformères *syn* précitées.

Concernant les analogues organiques **99** et **100**, l'analyse des calculs montre que les écarts dans les longueurs d'onde des maxima d'absorption UV-visible entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques (colonne 2 et 3 du Tableau 12), correspondant à la bande de l'ICT, sont de 22 nm pour le composé **99** et de 120 nm pour le composé méthylé **100** (Figure 101). Pour le composé méthylé **100**, le spectre d'absorption expérimental présente deux bandes à 581 nm et 624 nm, alors qu'une seule bande apparaît à 504 nm sur le spectre simulé. Il y a donc une bonne corrélation entre la théorie et l'expérience pour le composé neutre **99** et un écart plus important pour le composé méthylé **100**.

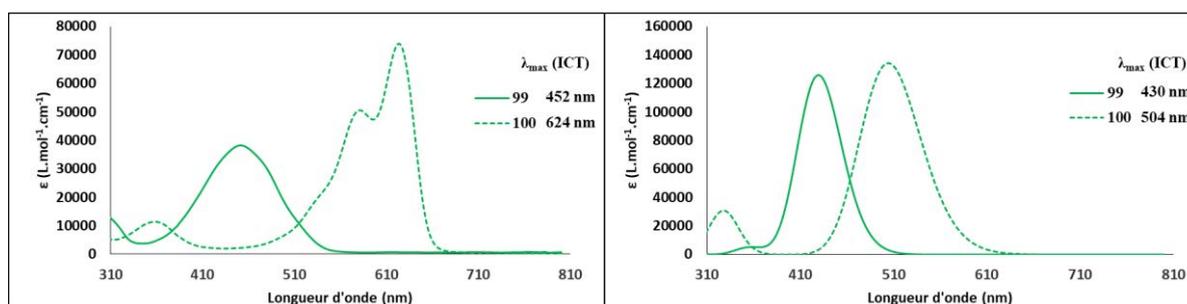


Figure 101 : Spectres expérimentaux (à gauche) et simulés (à droite) des composés analogues organiques **99** et **100**

L'analyse des transitions majeures calculées (colonne 5 du Tableau 12) montre que, pour chacun des composés **99** et **100**, la transition de plus grande longueur d'onde calculée correspondant à l'ICT est une transition se faisant de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO.

En s'intéressant aux calculs des énergies, l'écart énergétique entre les orbitales frontières HOMO et LUMO est de $\Delta E_{\text{gap}} = 3,12$ eV pour le composé neutre **99** et de $\Delta E_{\text{gap}} = 2,79$ eV pour le composé méthylé **100**. La diminution de la valeur de ce gap par méthylation de la pyrimidine suit la même tendance que celle de l'écart de potentiels mesuré expérimentalement par voltampérométrie cyclique ($\Delta E_{\text{gap}} = 2,12$ V pour **99** et $\Delta E_{\text{gap}} = 1,50$ V pour **100**).

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des données calculées en DFT et TDDFT des complexes du ferrocène **80**, **82**, **84** et **85** et des analogues organiques **99** et **100**

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Composé	λ_{max}^{exp} (nm) ^a	λ_{max}^{calc} (nm) ^b	λ_{max}^{calc} (nm) ^c	Contributions majeures des transitions ^d	ΔE (HOMO-LUMO) (eV) ^e
80	489	543	549 (0,002)	H-1→L+3 ; H-1→L+2	6,48 (2,48)
	384		548 (0,004)	H-1→L+3 ; H-1→L+2	
	326	306	306 (0,928)	H→L ; H-2→L	
82		565	568 (0,004)	H-2→L+7 ; H-1→L+6	5,47 (2,23)
	512		555 (0,001)	H-2→L+6 ; H-1→L+7	
	376	355	351 (0,500)	H→L+1 ; H→L+2	
84	626		587 (0,001)	H-1→L+2 ; H-1→L	5,37 (1,34)
	396	575	578 (0,041)	H→L ; H→L+2	
	288	372	370 (0,888)	H-2→L ; H→L	
85	684	662	664 (0,014)	H→L	4,27 (1,29)
	420sh		586 (0,000)	H-2→L ; H-2→L+5	
	362	345	346 (1,370)	H→L+1 ; H-1→L ; H→L+2	
99 ^f	452	430	429	H→L	3,12 (2,12)
	301	276	–	–	
100	624	–	–	–	2,79 (1,50)
	581	504	505	H→L	
	360	332	–	–	

^a mesures expérimentales UV-visible ; ^b données calculées par TDDFT sur les spectres simulés, maxima d'absorption obtenus avec le programme SWISARD à partir des résultats de TDDFT ; ^c transitions majeures calculées avec la force d'oscillateur (unité arbitraire) entre parenthèse, à une bande d'absorption peut correspondre plusieurs transitions ; ^d contributions majeures des orbitales moléculaires dans les transitions observées en lien avec la spectrophotométrie, H signifie HOMO et L signifie LUMO ; ^e estimation de l'écart énergétique (en eV) entre les orbitales HOMO et LUMO, valeurs obtenues expérimentalement (en V) par voltampérométrie cyclique indiquées entre parenthèses ; ^f paramètres déjà calculés précédemment au laboratoire.¹⁶⁹ Les données en gras sont les transitions majeures calculées.

Les diagrammes orbitaux de Kohn-Sham des complexes **80**, **82** et **85** sont présentés dans la Figure 102. Les nombres associés à chaque structure de molécules correspondent au pourcentage de contribution des fragments suivants (de gauche à droite) : **fragment pyrimidine ou pyrimidinium, atome de fer, cycles cyclopentadiényles** et (si existant) **fragment méthylène-pyrane**. Pour le complexe **80**, l'orbitale HOMO a un large caractère métallique (54 %) alors que les orbitales LUMO et LUMO+1 sont essentiellement localisées sur la pyrimidine (caractère métallique inférieur à 5 %). La situation est quelque peu différente pour les complexes push-pull incorporant un ligand méthylène-pyrane **82** et **85**, puisque la présence du méthylène-pyrane provoque une localisation plus importante de la densité électronique des OM sur chacun des fragments électrodonneur méthylène-pyrane et électroattracteur pyrimidine ou pyrimidinium. L'augmentation en énergie des OM de la HOMO-1 vers la HOMO, puis la LUMO et enfin la LUMO+1 entraîne une alternance dans la localisation de la densité électronique centrée essentiellement sur le méthylène-pyrane pour la HOMO et la LUMO+1 et centrée principalement sur le fragment électroattracteur pyrimidine ou pyrimidinium pour la HOMO-1 et la LUMO. À noter, comme cela a été observé avec les complexes méthylés de platine **60–62** et de ruthénium **74** et **75**, la LUMO+1 des complexes méthylés du ferrocène **84** et **85** est située sur le cation pyrimidinium et non sur le fragment méthylène-pyrane, à cause là encore de l'effet stabilisateur de la charge positive. Cela a pour conséquence d'abaisser le niveau énergétique de ces orbitales, notamment de la LUMO, et de diminuer l'écart énergétique entre les orbitales moléculaires HOMO et LUMO par rapport aux complexes neutre **80** et **82**.

Les comparaisons entre les complexes du ferrocène **82** et **85** et les analogues organiques **99** et **100** suggèrent que le transfert de charge intramoléculaire est meilleur dans les composés organiques **99** et **100**. En effet, la bande de l'ICT sur les spectres d'absorption UV-visible est déplacée dans le rouge pour **99** et **100**, par rapport aux complexes **82** et **85** ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 79$ nm pour **82** et **99**).

Les écarts énergétiques entre les orbitales HOMO et LUMO sont plus faibles dans les composés neutres comme le composé organique **99** (3,12 eV) par rapport à son analogue incorporant le ferrocène **82** (5,47 eV). Une même tendance est constatée également pour les composés méthylés **100** (2,79 eV) et **85** (4,27 eV). Ces résultats indiquent que la réponse en ONL du second ordre des composés analogues organiques **99** et **100** pourrait être meilleure que celle des complexes du ferrocène **82** et **85**.

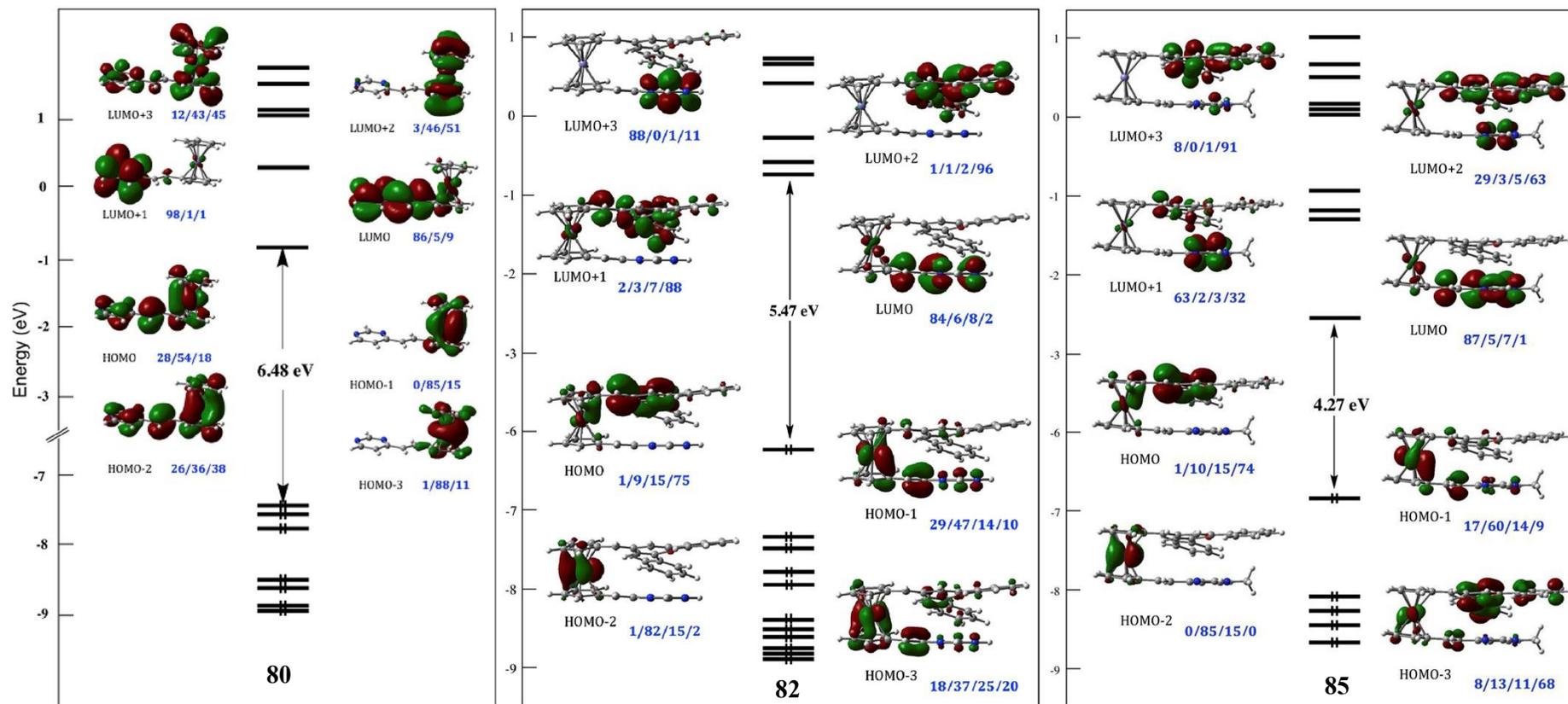


Figure 102 : Diagramme de Kohn-Sham des orbitales moléculaires des complexes du ferrocène 80, 82 et 85

16. Propriétés d'ONL

Les propriétés d'optique non linéaire du second ordre des complexes de platine, de ruthénium, du ferrocène et de leurs analogues organiques ont été déterminées par la méthode EFISH (décrite dans le chapitre I) dans le chloroforme et sous irradiation à 1907 nm. Les mesures ont été réalisées en collaboration avec le Dr Alberto Barsella du Département d'Optique ultrarapide et Nanophotonique, à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (UMR CNRS 7504, Université de Strasbourg). Pour rappel, cette méthode donne accès à la valeur $\mu\beta$ qui est le produit scalaire entre le vecteur du moment dipolaire permanent μ de la molécule et la composante vectorielle de son premier tenseur d'hyperpolarisabilité β . Cette technique est utilisée pour mesurer le produit $\mu\beta$ de molécules dipolaires non chargées en solution. Toutefois, cette technique peut aussi être utilisée avec des composés ioniques de type iodure de pyrimidinium, dans la mesure où la paire d'ions n'est pas trop dissociée, ce qui est le cas, d'après la littérature, avec des solvants faiblement polaires comme le chloroforme.^{171,172,341} Les valeurs sont données à $\pm 10\%$ en 10^{-48} esu dans le système d'unités CGS (Tableaux 13 et 14).

Afin de comparer plus facilement les réponses en ONL du second ordre entre les différentes séries de molécules et afin de prendre en compte les phénomènes de dispersion, les valeurs corrigées de la réponse ONL $\mu\beta_0$ sont calculées à l'aide du modèle à deux niveaux d'Oudar et Chemla (voir chapitre I).

16.1. Complexes de platine, de ruthénium et analogues organiques

Les résultats des mesures en ONL du second ordre des complexes de platine **54–57** et **60–62**, des complexes de ruthénium **69** et **71–75** et des composés analogues organiques ayant un espaceur acétylénique dans leur lien π -conjugué **88–93** sont rassemblés dans le Tableau 13. Sur chaque ligne sont reportées les valeurs de la réponse ONL $\mu\beta$ et $\mu\beta_0$ des composés organiques et organométalliques possédant des similarités structurales proches afin de pouvoir facilement les comparer. Les lignes surlignées en gris clair mettent en avant les molécules méthylées.

Tableau 13 : Réponses ONL des complexes de platine **54–57** et **60–62**, des complexes de ruthénium **68–75** et des analogues organiques **88–93**

Composé	$\mu\beta^a$	$\mu\beta_0^b$	Composé	$\mu\beta^a$	$\mu\beta_0^b$	Composé	$\mu\beta^a$	$\mu\beta_0^b$	Composé	$\mu\beta^a$	$\mu\beta_0^b$
Complexes de platine			Complexes de ruthénium			Analogues organiques à espaceur monoalcyne			Analogues organiques à espaceur dialcyne		
54	260	203	72	1700	1200	88	380	295	–	–	–
55	170	127	–	–	–	89	220	177	–	–	–
57	390	308	73	2200	1600	–	–	–	92	160	120
56	160	125	–	–	–	–	–	–	–	–	–
60	2000	1283	74	14000	5900	90	950	594	–	–	–
61	3600	2039	–	–	–	91	2300	1318	–	–	–
62	3600	2338	75	14000	6000	–	–	–	93	770	480
–	–	–	69	3300	1800	–	–	–	–	–	–
–	–	–	71	3000	1600	–	–	–	–	–	–

^a valeurs expérimentales de $\mu\beta$ (2ω) en 10^{-48} esu déterminées par la méthode EFISH à 1907 nm, à température ambiante et en solution dans le chloroforme à la concentration $C = 10^{-3} - 10^{-2}$ M, $\mu\beta \pm 10\%$; ^b valeurs de $\mu\beta_0$ en 10^{-48} esu calculées et corrigées à partir du modèle à deux niveaux (β_0).^{8,53}

16.1.1. Les complexes de platine

L'analyse des réponses ONL du second ordre des complexes de platine permet d'établir les conclusions suivantes :

- Le remplacement dans les complexes neutres d'un espaceur phényle pour le complexe **54** par un groupe thiénylène pour le complexe **55** provoque une baisse de la réponse ONL (**54** : $\mu\beta_0 = 203.10^{-48}$ esu, **55** : $\mu\beta_0 = 127.10^{-48}$ esu). Ce phénomène peut sembler surprenant puisqu'un espaceur 2,5-thiénylène est connu pour améliorer la conjugaison du système π par rapport à un lien 1,4-phénylène,¹⁵² et devrait donc augmenter la réponse ONL. Nous avons aussi montré avec la spectrophotoscopie d'absorbance UV-visible (partie 1.1.1 de ce chapitre) que pour le complexe **55** la bande de l'ICT subit un effet bathochrome ($\Delta\lambda_{\max} = 29$ nm) par rapport au complexe **54**. Bien que non attendu et non expliqué, ce phénomène a déjà été observé au laboratoire avec d'autres dérivés de la pyrimidine.¹⁵² Toutefois, dans le cas des complexes méthylés **60** et **61**, le dérivé thiénylène donne la plus forte valeur de $\mu\beta_0$.
- La substitution des groupes phényles sur le noyau pyrane dans les complexes **54** et **60** par des groupes *tert*-butyles dans les complexes **57** et **62** améliore significativement la réponse ONL (**54** : $\mu\beta_0 = 203.10^{-48}$ esu, **57** : $\mu\beta_0 = 308.10^{-48}$ esu, et **60** : $\mu\beta_0 = 1283.10^{-48}$ esu, **62** : $\mu\beta_0 = 2338.10^{-48}$ esu). Cela peut s'expliquer par le fait que les groupes *tert*-butyles sont de plus forts groupes électrodonneurs.
- Comme cela a déjà été observé au laboratoire,¹⁴¹ la méthylation de la pyrimidine entraîne une forte augmentation d'un facteur 10 de la réponse ONL (**57** : $\mu\beta_0 = 308.10^{-48}$ esu et **62** : $\mu\beta_0 = 2338.10^{-48}$ esu).

16.1.2. Les complexes de ruthénium

Concernant les complexes du ruthénium, l'analyse des résultats de la réponse ONL permet de faire les conclusions suivantes :

- Pour les six complexes **69**, **71–75**, les valeurs de fréquence zéro $\mu\beta_0$ sont situées entre 1200.10^{-48} esu et 6000.10^{-48} esu. Cette gamme de valeurs particulièrement élevée place ceux-ci parmi les meilleurs chromophores ONL de type diacétylure métallique.
- Les substituants sur le méthylène-pyrane de type phényle (**69**, **72** et **74**) ou de type *tert*-butyle (**71**, **73** et **75**) n'ont pas d'influence significative sur la réponse en ONL lorsque les complexes sont comparés deux à deux (**69** vs. **71**, **72** vs. **73** et **74** vs. **75**).
- La méthylation de la pyrimidine entraîne une nouvelle fois une forte augmentation de la réponse ONL (**72** : $\mu\beta_0 = 1200.10^{-48}$ esu, **74** : $\mu\beta_0 = 5900.10^{-48}$ esu et **73** : $\mu\beta_0 = 1600.10^{-48}$ esu, **75** : $\mu\beta_0 = 6000.10^{-48}$ esu).
- Les dérivés de l'indane-1,3-dione **69** et **71** possèdent des valeurs de $\mu\beta_0$ de 1800.10^{-48} esu et 1600.10^{-48} esu respectivement. Ces valeurs de réponse ONL placent ces deux complexes entre les dérivés de la pyrimidine **72** et **73** et les analogues cationiques d'iodure de pyrimidinium **74** et **75**.

16.1.3. Analogues organiques et analyses comparatives

Les composés analogues organiques ont été analysés dans les mêmes conditions que les complexes. Les résultats permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Les composés neutres **88**, **89** et **92** ont tous une faible réponse en ONL n'excédant pas 295.10^{-48} esu (maximum pour **88**).
- L'ajout d'une triple liaison dans le lien π -conjugué pour l'analogue neutre **92** diminue la réponse ONL par comparaison avec **88** et **89** qui n'en possèdent qu'une seule.
- Pour les deux analogues organiques neutres ayant un espaceur monoalcyne **88** et **89**, le changement du groupe phényle dans **88** par un groupe thiénylène dans **89** entraîne une diminution de la réponse ONL observée (**88** : $\mu\beta_0 = 295.10^{-48}$ esu, **89** : $\mu\beta_0 = 177.10^{-48}$ esu). Un tel phénomène a déjà été observé avec les complexes de platine **54** et **55** ainsi qu'avec d'autres dérivés organiques de la pyrimidine.¹⁵²
- Lorsqu'ils sont méthylés, ces deux composés, **90** et **91** respectivement, affichent des meilleures réponses en ONL jusqu'à 1318.10^{-48} esu pour **91**. Cette fois-ci, pour les méthylés, la réponse du dérivé du thiophène **91** est plus élevée que celle du dérivé du phényle **90**. De manière similaire à ce qui a été vu avec les composés neutres, le composé méthylé **93** disposant d'un espaceur dialcyne présente la plus faible réponse en ONL de la série des composés organiques méthylés à 480.10^{-48} esu.

L'ensemble de ces résultats comparatifs permet de conclure sur cette première partie que :

- La méthylation des molécules organiques et organométalliques provoque une forte augmentation de la réponse ONL.
- Les complexes de platine et de ruthénium donnent de meilleures réponses ONL par rapport aux analogues organiques.
- Le complexe de ruthénium **75** donne la meilleure réponse ONL, ce qui le place parmi les meilleurs chromophores ONL pour les complexes de type diacétylure métallique.

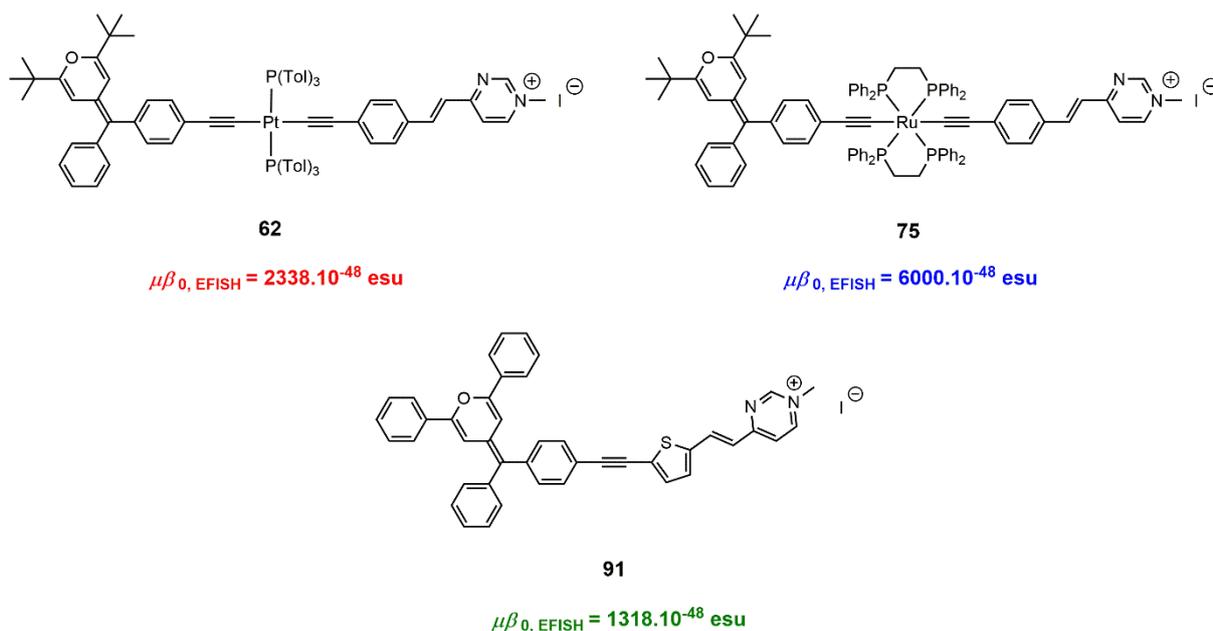


Figure 103 : Meilleures réponses en ONL du second ordre pour chacune des trois familles étudiées

16.2. Complexes du ferrocène et analogues organiques

Les valeurs des réponses en ONL du second ordre pour les complexes du ferrocène **80**, **82**, **84** et **85** ainsi que celles des analogues organiques **99** et **100** sont rassemblées dans le Tableau 14. Du fait de leurs analogies structurales, les molécules **82** et **99** d'une part et **85** et **100** d'autres part sont situées sur une même ligne pour faciliter les comparaisons.

Tableau 14 : Réponses ONL des complexes du ferrocène **80**, **82**, **84** et **85** et des analogues organiques **99** et **100**

Composé	$\mu\beta^a$	$\mu\beta_0^b$	Composé	$\mu\beta^a$	$\mu\beta_0^b$
Complexes du ferrocène			Analogues organiques à espaceur alcène		
80	160	129	–	–	–
82	60	49	99	310	227
84	< 550 ^c	< 436	–	–	–
85	1320	1012	100	2220	1133

^a valeurs expérimentales de $\mu\beta$ (2ω) en 10^{-48} esu déterminées par la méthode EFISH à 1907 nm, à température ambiante et en solution dans le chloroforme à la concentration $C = 10^{-3} - 10^{-2}$ M, $\mu\beta \pm 10\%$; ^b valeurs de $\mu\beta_0$ en 10^{-48} esu calculées et corrigées à partir du modèle à deux niveaux (β_0); ^{8,53} ^c la valeur obtenue n'était pas stable.

L'analyse de la réponse ONL des complexes du ferrocène permet de conclure que :

- Pour les complexes neutres **80** et **82**, la présence du fragment méthylène-pyrane dans le complexe **82** diminue la réponse ONL par rapport à **80** (**82** : $\mu\beta_0 = 49.10^{-48}$ esu et **80** : $\mu\beta_0 = 129.10^{-48}$ esu)
- A l'inverse, pour les complexes méthylés **84** et **85**, la présence du fragment méthylène-pyrane dans le complexe **85** augmente significativement la réponse ONL par rapport à **84** (**85** : $\mu\beta_0 = 1012.10^{-48}$ esu, **84** : $\mu\beta_0 < 436.10^{-48}$ esu).
- Comme pour les complexes de platine et de ruthénium, la méthylation du complexe push-pull **82** en **85** permet d'augmenter fortement la valeur de la réponse ONL (**82** : $\mu\beta_0 = 49.10^{-48}$ esu et **85** : $\mu\beta_0 = 1012.10^{-48}$ esu).

L'analyse des valeurs des deux composés analogues organiques disposant d'un lien éthylénique **99** et **100** et leur comparaison avec les complexes du ferrocène **82** et **85** permettent de tirer les informations suivantes :

- Le composé méthylé **100** a une réponse ONL ($\mu\beta_0 = 1133.10^{-48}$ esu) qui est augmentée d'un facteur 10 par rapport à son analogue neutre **99** ($\mu\beta_0 = 227.10^{-48}$ esu).
- Les analogues organiques **99** et **100** ont une réponse ONL située dans la même gamme que celle des analogues organiques ayant un espaceur mono- ou bis-acétylénique **88–93** : $\mu\beta_0 = 120.10^{-48} - 295.10^{-48}$ esu pour les composés neutres **88**, **89**, **92** et **99** et $\mu\beta_0 = 480.10^{-48} - 1318.10^{-48}$ esu pour les composés méthylés **90**, **91**, **93** et **100**.

- Les analogues organiques ont de meilleures réponses ONL lorsqu'ils sont comparés à leur équivalent organométallique.
Les valeurs pour les molécules neutres sont $\mu\beta_0 = 49.10^{-48}$ esu pour **82** et $\mu\beta_0 = 227.10^{-48}$ esu pour **99** et les valeurs pour les molécules méthylées sont $\mu\beta_0 = 1012.10^{-48}$ esu pour **85** et $\mu\beta_0 = 1133.10^{-48}$ esu pour **100**.

L'ensemble de ces résultats comparatifs permet de conclure sur cette seconde partie que :

- L'incorporation du méthylène-pyrane comme fragment électrodonneur augmente la réponse ONL pour les complexes méthylés du ferrocène.
- Les composés analogues organiques ont de meilleures réponses ONL.
- La méthylation augmente comme attendu la réponse ONL des complexes du ferrocène et de leurs analogues organiques.

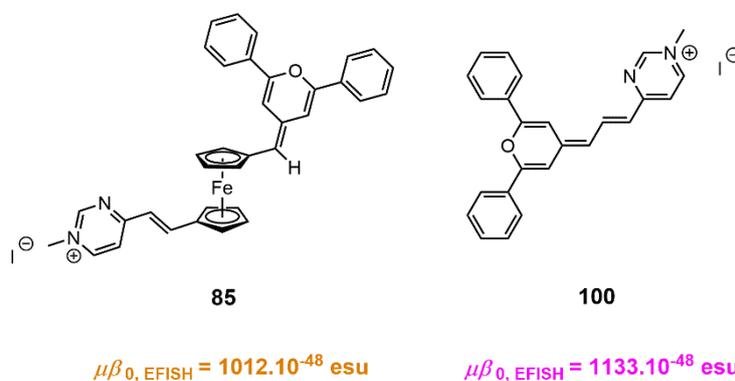


Figure 104 : Les deux meilleures réponses en ONL du second ordre pour chacune des deux familles étudiées

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Au cours de ces trois années de thèse, les recherches menées ont permis d'explorer un nouveau champ d'étude en chimie organométallique visant à réaliser la synthèse de nouveaux complexes push-pull à base de diacétylures de platine et de ruthénium, ainsi qu'à base de ferrocène pour des applications en optique non linéaire du second ordre. Le motif moléculaire proposé pour ces nouvelles séries de complexes est de type D- π -M- π -A. Dans ce motif, les complexes push-pull incorporent un fragment électrodonneur de type méthylène-pyrane et différents fragments électroattracteurs de type aldéhyde, indane-1,3-dione, pyrazine, pyrimidine et pyrimidinium. L'influence du métal dans le lien π -conjugué des complexes push-pull a été mise en évidence par variation du centre métallique en comparaison avec leurs analogues organiques.

Les différentes synthèses ont permis d'isoler et de caractériser : **47** précurseurs organiques, **15** complexes de platine, **14** complexes de ruthénium, **8** complexes du ferrocène et **12** composés push-pull organiques, soit au total **96 composés organiques et organométalliques**.

Après des études réalisées en spectroscopie d'absorption UV-visible, en voltampérométrie cyclique et par calculs théoriques, la réponse en ONL du second ordre des différentes molécules push-pull organiques et organométalliques a été mesurée par la méthode EFISH. Il ressort de ces analyses que les complexes push-pull de type *trans*-diacétylure de platine et de ruthénium donnent de meilleures réponses ONL que les analogues organiques. Au sein d'une même série de molécules, les composés méthylés d'iodure de pyrimidinium ont donné les plus fortes valeurs $\mu\beta$ de la réponse ONL. L'écart de ces valeurs varie généralement d'un facteur 10 entre les composés neutres et les composés méthylés.

Avec le même type de groupes électrodonneur et électroattracteur, le complexe le plus prometteur de platine **62** a montré une valeur de la réponse en ONL du second ordre $\mu\beta_{0, \text{EFISH}}$ de $2338 \cdot 10^{-48}$ esu, tandis qu'une plus grande valeur $\mu\beta_{0, \text{EFISH}}$ de $6000 \cdot 10^{-48}$ esu a été obtenue avec le meilleur complexe de ruthénium **75** (Figure 105). Ce résultat remarquable place ce complexe de ruthénium **75** parmi les complexes diacétylures métalliques les plus efficaces rapportés à ce jour en ONL du second ordre.

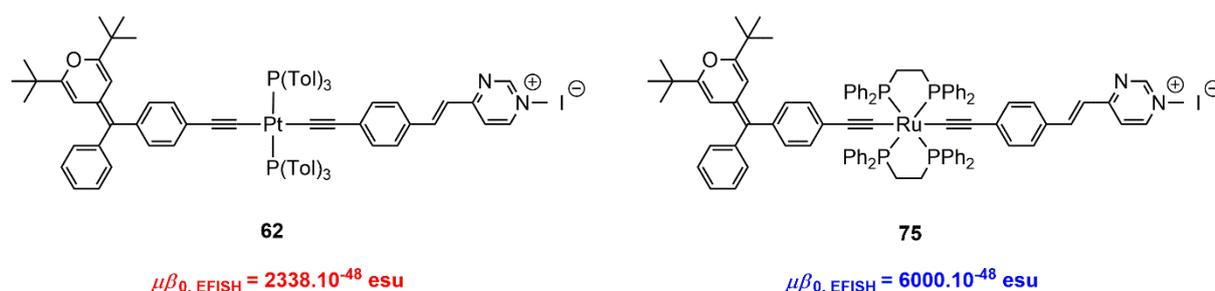


Figure 105 : Réponses en ONL du second ordre des complexes push-pull **62** et **75**

L'analyse des propriétés physico-chimiques des complexes du ferrocène a montré qu'ils étaient moins performants en ONL du second ordre que leurs analogues organiques **99** et **100**. L'incorporation d'un centre ferrocényle dans le lien π -conjugué du chromophore **100** diminue la réponse ONL dans **85** (Figure 106).

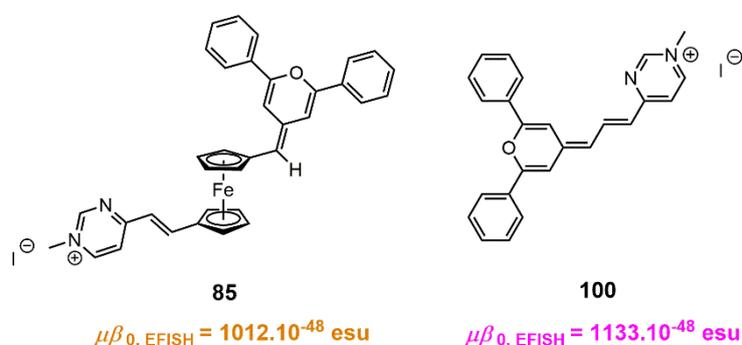


Figure 106 : Réponses en ONL du second ordre du complexe push-pull **85** et du composé **100**

Ces travaux de thèse montrent l'importance du centre métallique dans le lien π -conjugué de nos complexes de diacétylures (Pt, Ru) pour la réponse en ONL, ce qui ouvre de nouvelles perspectives d'études structurales.

Nous avons donc tout d'abord envisagé d'étudier l'intérêt d'incorporer deux centres métalliques dans de nouveaux complexes push-pull en vue de réaliser une nouvelle étude en ONL du second ordre. Nous avons préparé des complexes binucléaires de platine à structure linéaire de type **D- π -Pt- π -Pt- π -A** et à structure en V de type **A- π -Pt- π -D- π -Pt- π -A**. Deux premiers complexes incorporant un fragment électrodonneur de type méthylène-pyrane et un fragment électroattracteur de type pyrimidine ont pu être isolés et caractérisés (Figure 107). Une étude sur les propriétés physico-chimiques de ces nouveaux complexes est en cours.

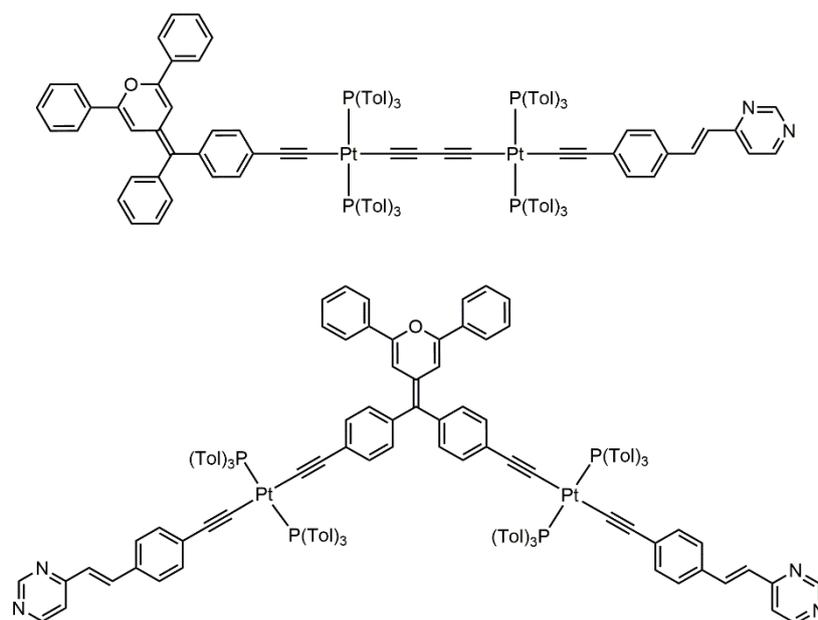


Figure 107 : Structures de complexes de bis-platine linéaire et forme en V

D'autre part, une seconde étude réalisée en parallèle visant à comparer les propriétés physico-chimiques de composés organiques et organométalliques symétriques possédant des fragments électrodonneurs du méthylène-pyrane de type **D- π -D** et **D- π -Pt- π -D** a débuté. Ces molécules, du fait de leur architecture, ne peuvent pas avoir de propriétés d'ONL du second ordre, mais pourront faire l'objet d'études pour l'ONL du troisième ordre.

Deux premiers composés incorporant ou non un centre métallique de platine ont pu être isolés et caractérisés (Figure 108). Ce type de structure symétrique fera, dans le futur, l'objet d'une étude complète.

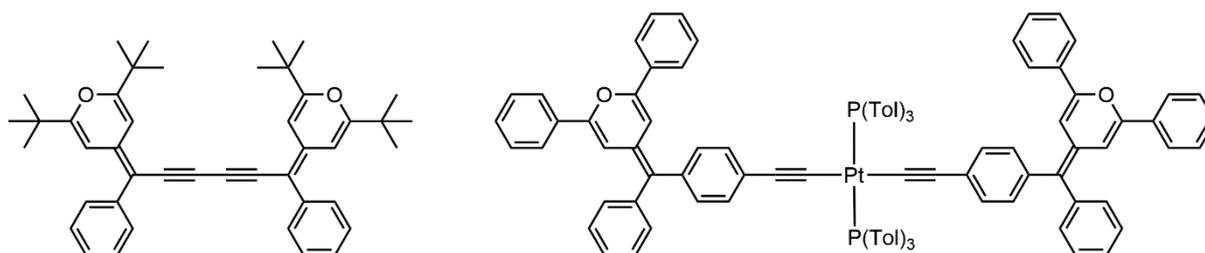
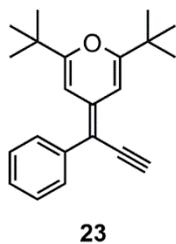
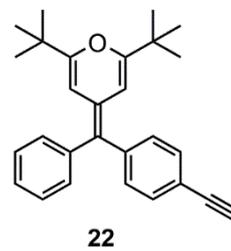
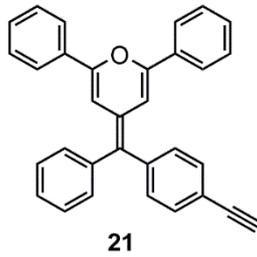
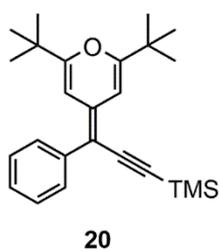
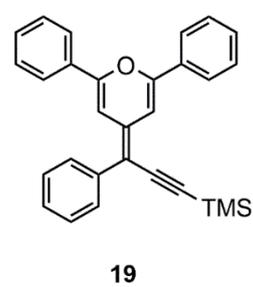
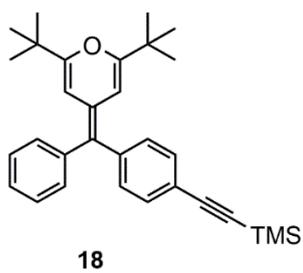
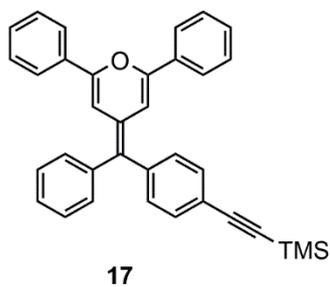
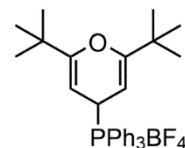
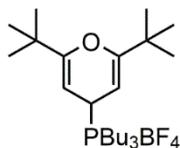
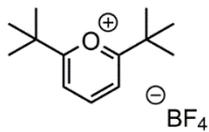
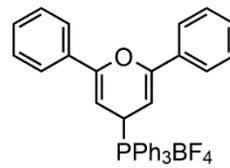
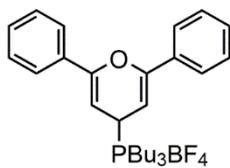
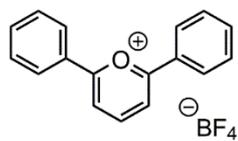


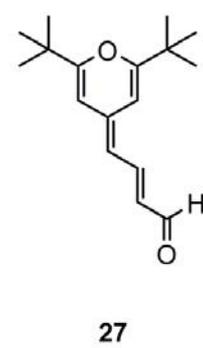
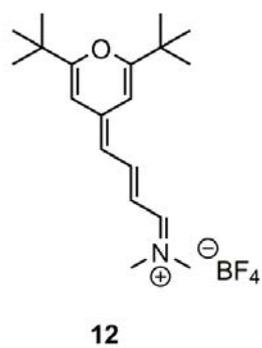
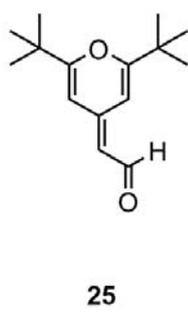
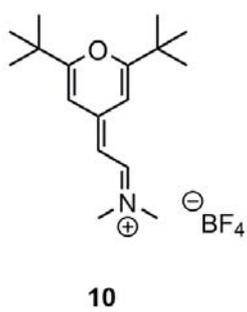
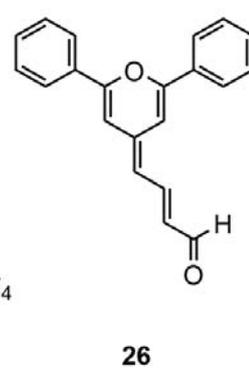
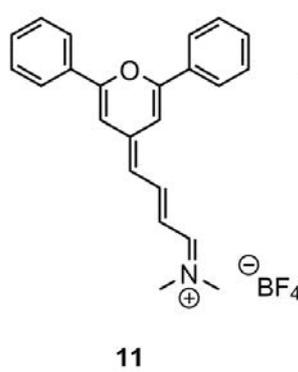
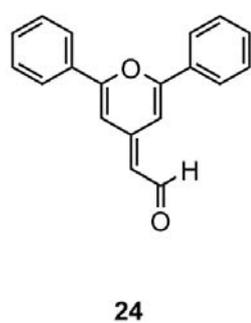
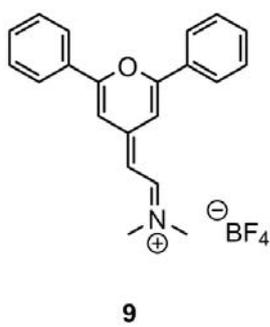
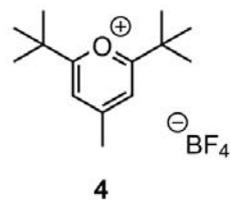
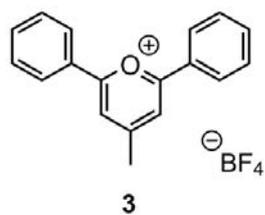
Figure 108 : Structures de composés symétriques organique et organométallique

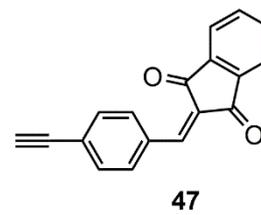
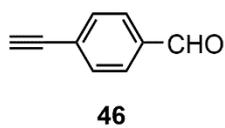
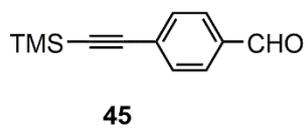
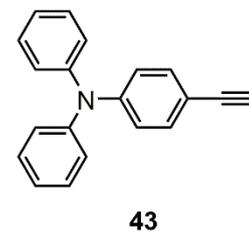
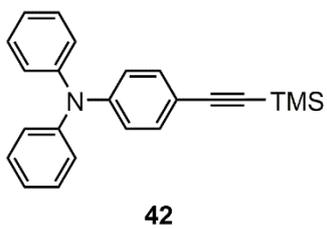
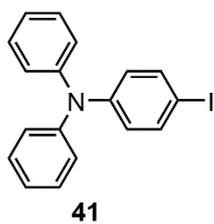
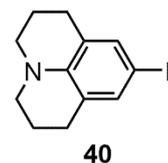
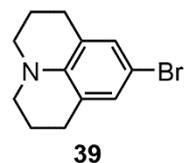
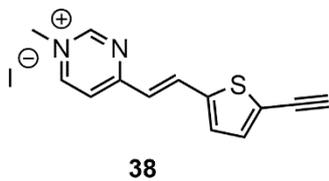
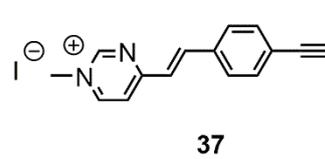
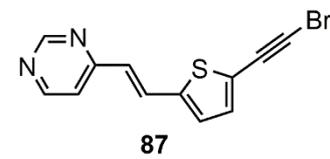
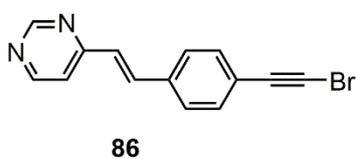
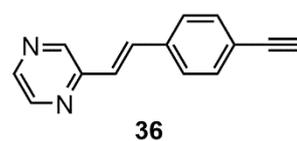
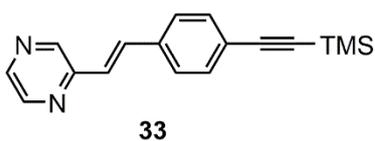
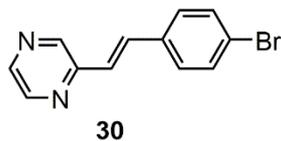
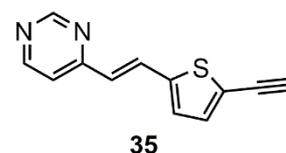
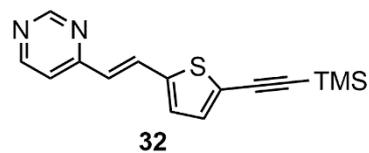
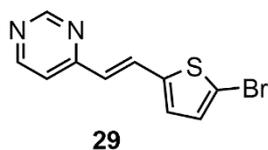
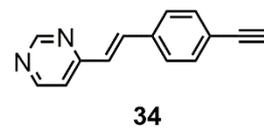
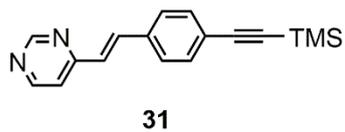
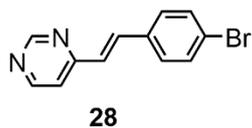
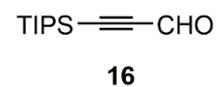
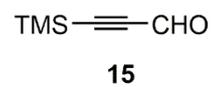
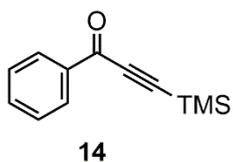
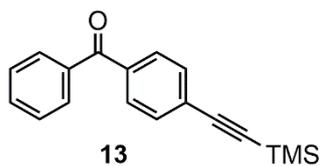
Ces travaux de thèse ont donné lieu à 4 publications :

- Incorporation of a ferrocene unit in the π -conjugated structure of donor-linker-acceptor (D- π -A) chromophores for nonlinear optics (NLO)
Raphaël J. Durand, Sylvain Achelle, Sébastien Gauthier, Nolwenn Cabon, Maxime Ducamp, Samia Kahlal, Jean-Yves Saillard, Alberto Barsella, Françoise Robin-Le Guen, *Dyes and Pigments*, **2018**, 155, 68–74
doi:10.1016/j.dyepig.2018.03.029
- Push-pull D- π -Ru- π -A chromophores: synthesis and electrochemical, photophysical and second-order nonlinear optical properties
Raphaël J. Durand, Sébastien Gauthier, Sylvain Achelle, Thomas Groizard, Samia Kahlal, Jean-Yves Saillard, Alberto Barsella, Nicolas Le Poul, Françoise Robin-Le Guen, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 3965–3975
doi:10.1039/C8DT00093J
- Incorporation of a platinum center in pi-conjugated core of push-pull chromophores for Nonlinear Optics (NLO)
Raphaël J. Durand, Sébastien Gauthier, Sylvain Achelle, Samia Kahlal, Jean-Yves Saillard, Alberto Barsella, Laurianne Wojcik, Nicolas Le Poul, Françoise Robin-Le Guen, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 3059–3069
doi:10.1039/C7DT00252A
- Synthesis and photophysical properties of a series of pyrazine-based push-pull chromophores
Kellyn Hoffert, Raphaël Durand, Sébastien Gauthier, Françoise Robin-Le Guen, Sylvain Achelle, *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, 523–529
doi:10.1002/ejoc.201601204

LISTE DES COMPOSÉS ORGANIQUES ET ORGANOMÉTALLIQUES SYNTHÉTISÉS

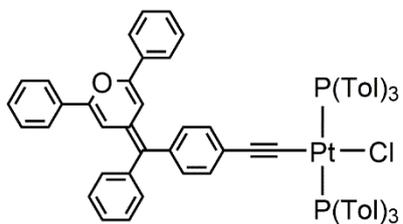




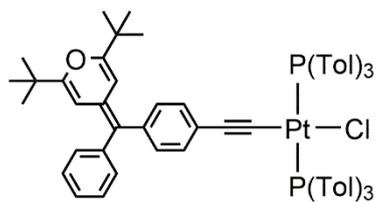


cis-[PtCl₂(PPh₃)₂]

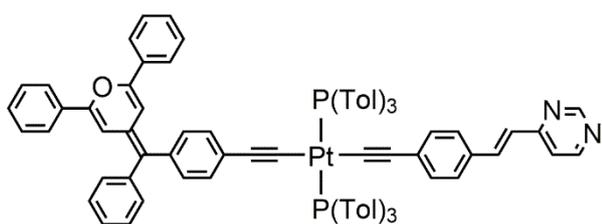
48



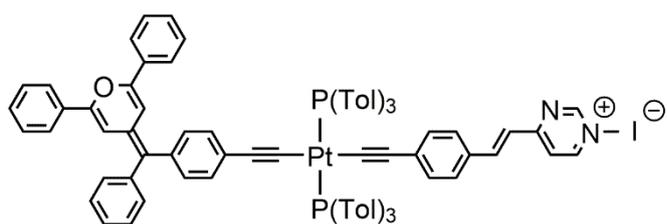
49



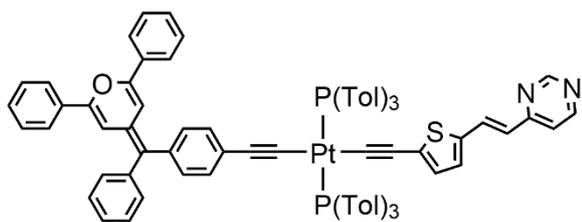
50



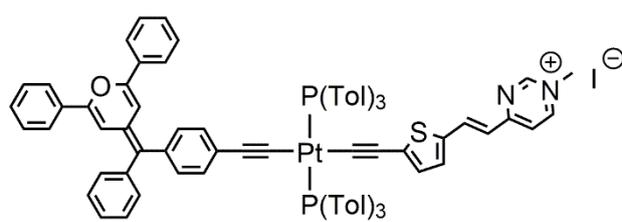
54



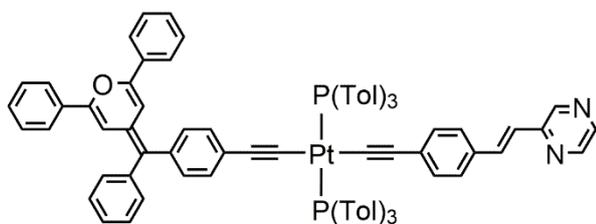
60



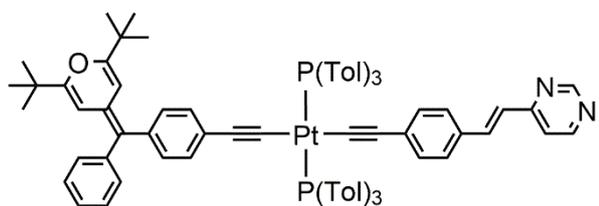
55



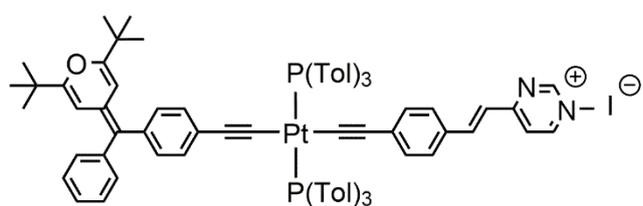
61



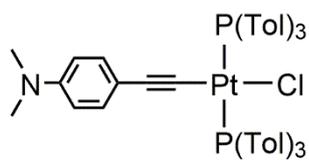
56



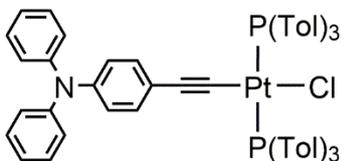
57



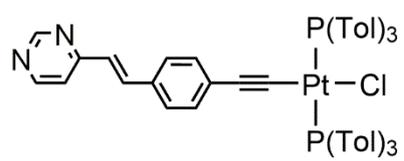
62



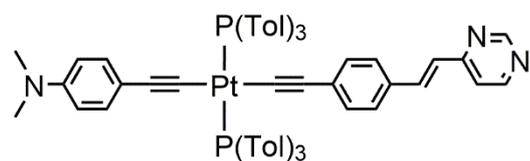
51



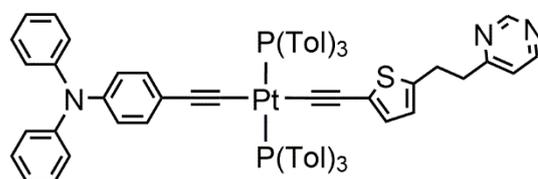
52



53



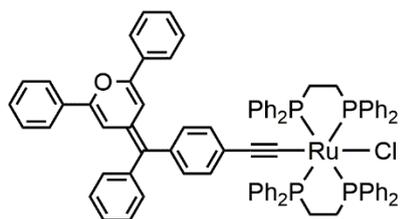
58



59

[Ru(dppe)₂Cl₂]

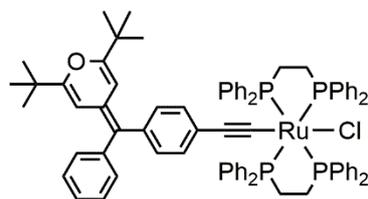
63



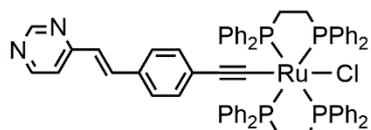
65

[Ru(dppe)₂Cl](OTf)

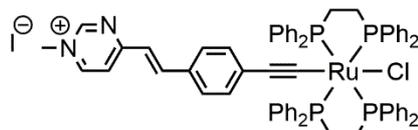
64



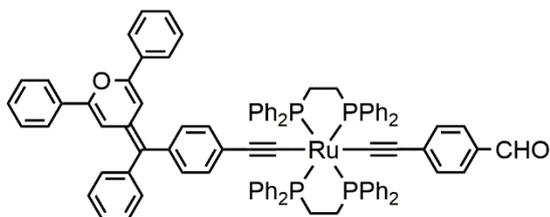
66



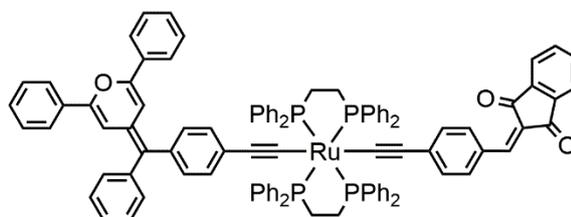
67



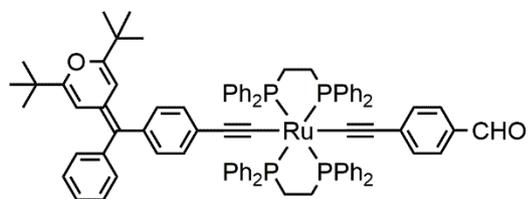
76



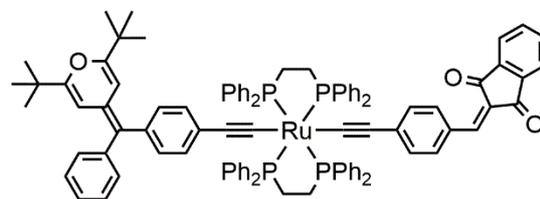
68



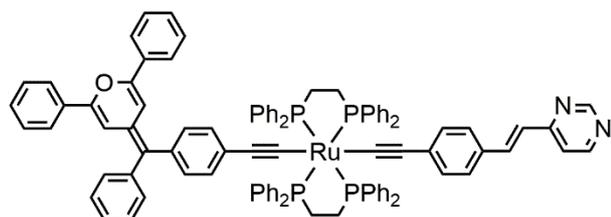
69



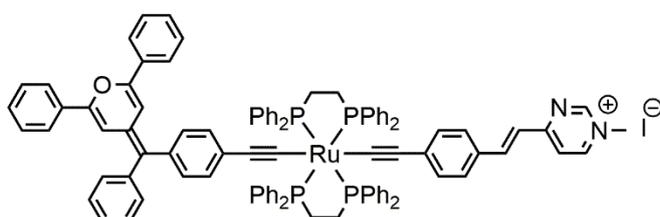
70



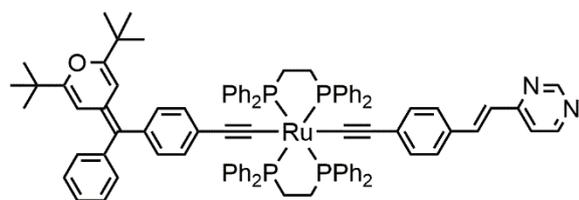
71



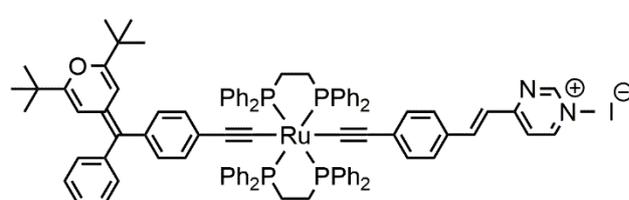
72



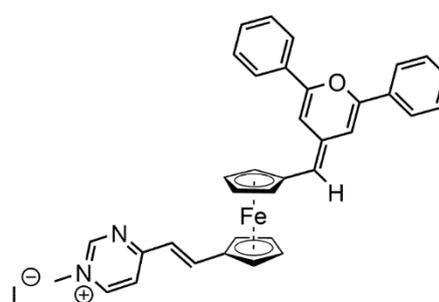
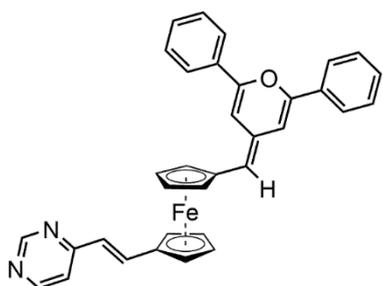
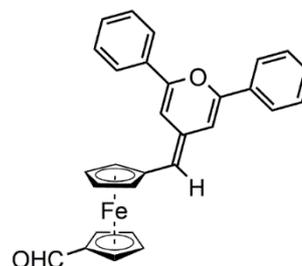
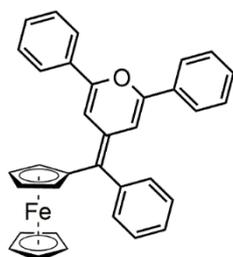
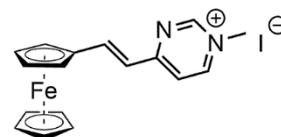
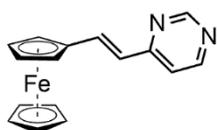
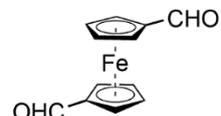
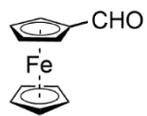
74

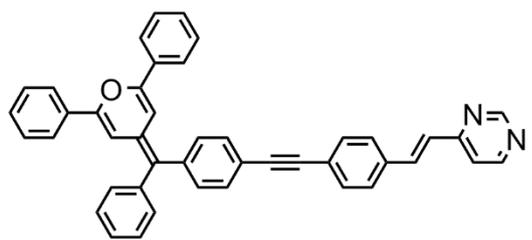


73

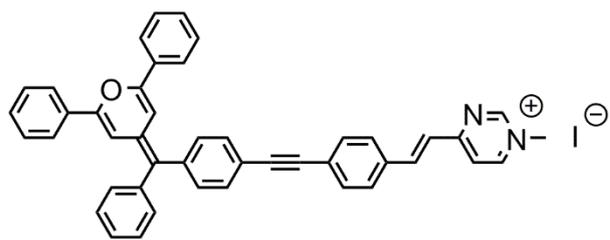


75

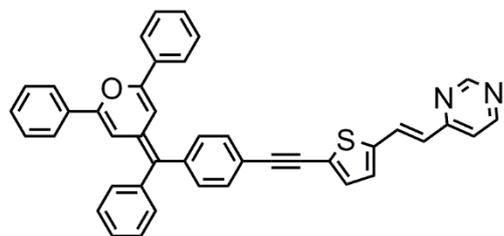




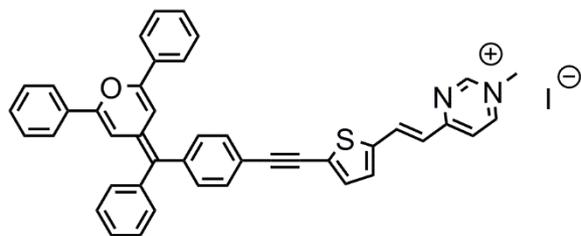
88



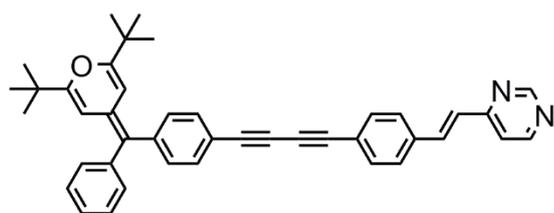
90



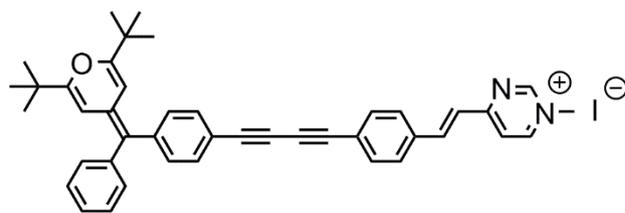
89



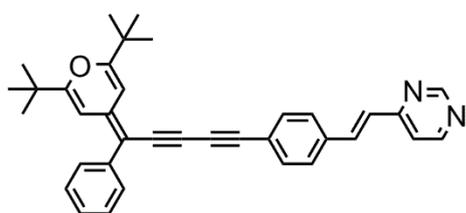
91



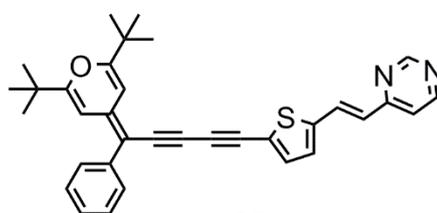
92



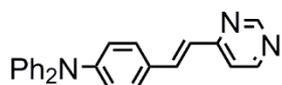
93



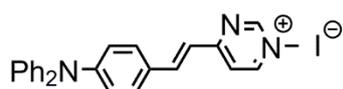
94



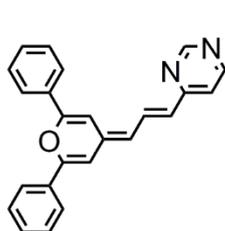
95



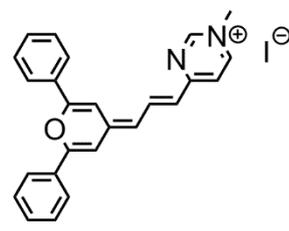
97



98



99



100

PARTIE EXPÉRIMENTALE

General methods

All reactions were conducted under a dry nitrogen atmosphere using Schlenk techniques, but workups were carried out in air. The starting materials were purchased from Acros, Alfa-Aesar, Sigma-Aldrich, or TCI and were used as received. The solvents were used as received except tetrahydrofuran that was distilled under a dry nitrogen atmosphere over sodium and benzophenone. Dichloromethane was stabilized with 2-methylbut-2-ene (amylene, 20 ppm). The extra dry chloroform stabilized on amylene (50-150 ppm) were used for photophysical measurement, acidic impurities were removed by treatment with anhydrous K_2CO_3 . Known compounds were obtained according to reported procedures as described below. NMR spectra were acquired at room temperature (20°C) on a Bruker AC-300 spectrometer (1H at 300 MHz, ^{13}C at 75 MHz, ^{31}P at 121 MHz) and referenced as follows: 1H NMR, residual $CHCl_3$ ($\delta = 7.26$ ppm); $^{13}C\{^1H\}$ NMR, internal $CDCl_3$ ($\delta = 77.16$ ppm); $^{31}P\{^1H\}$ NMR, external H_3PO_4 ($\delta = 0.00$ ppm). The chemical shifts δ are reported in parts per million relative to TMS (1H , 0.0 ppm) and $CDCl_3$ (^{13}C , 77.16 ppm). The coupling constant J is given in Hz. In the 1H NMR spectra, the following abbreviations are used to describe the peak pattern: s (singlet), d (doublet), dd (doublet of doublet), t (triplet), and m (multiplet). Acidic impurities in $CDCl_3$ were removed by treatment with anhydrous K_2CO_3 and $CDCl_3$ was stored under 4Å molecular sieves. IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer spectrum 100 spectrometer with an ATR sampling accessory. UV-visible spectra were recorded on a Perkin-Elmer Lambda 25 spectrometer or on a Spex Fluoromax-3 Jobin-Yvon Horiba spectrophotometer using standard 10 mm quartz cells. High resolution mass analyses were performed at the “Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest” (CRMPO, University of Rennes 1) using Bruker Maxis 4G, Bruker Ultraflex III or Thermo Fisher Q-Exactive apparatuses. Column chromatographies were performed using silica gel Acros SI 60 (60–200 mesh ASTM). Thin-layer chromatography (TLC) was carried out on EMD Silica Gel 60 F₂₅₄ (Merck) or EMD aluminum oxide 150 F₂₅₄ (neutral) plates that were visualized with 365 nm UV light.

Cyclic voltammetry experimental details

For platinum and ruthenium complexes. The electrochemical studies were performed in a glovebox (Jacomex) ($O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 1$ ppm) with a home-made 3-electrode cell (WE: Pt, RE: Ag wire, CE: Pt). Ferrocene standard was added at the end of each experiment and all the potentials are quoted against the ferrocenium-ferrocene couple. The redox potential of the Fc^+/Fc couple in CH_2Cl_2/NBu_4PF_6 was measured experimentally with reference to the standard calomel electrode (SCE): $E^0(Fc^+/Fc) = 0.47$ V vs. SCE, and recalibrated vs. NHE assuming that $E^0(SCE) = 0.24$ V vs. NHE. The potential of the cell was controlled by an AUTOLAB PGSTAT 100 (Metrohm) potentiostat monitored by the NOVA[®] software (Metrohm). Dichloromethane was freshly distilled from CaH_2 and kept under Ar in the glovebox. The supporting salt NBu_4PF_6 was synthesized from NBu_4OH (Fluka) and HPF_6 (Sigma-Aldrich). It was then purified, dried under vacuum for 48 hours at 100 °C, and then kept under N_2 in the glovebox. Thin layer room UV-Vis spectro-electrochemistry was performed with a specific home-

designed cell in a reflectance mode (WE: Pt diameter 3mm, RE: Pt wire, CE: Pt wire) with an optical path of 0.2 mm. The UV-Vis optic fiber probe used was purchased from Ocean Optics. Time-resolved UV-Vis detection was performed with QEPro spectrometer (Ocean optics).

For ferrocene complexes. The electrochemical studies were performed in dichloromethane degassed and back-felled with nitrogen three times with a home-made 3-electrode cell (WE: carbon disk, RE: Ag wire, CE: Pt wire). Decamethylferrocene was added as an internal reference at the end of each experiment; all the potentials are quoted against the decamethylferrocenium-decamethylferrocene couple. The potential of the cell was controlled by a μ -AUTOLAB III potentiostat monitored by the GPES[®] software (Metrohm). The supporting salt NBu₄PF₆ (Sigma-Aldrich) was used without further purification.

Computational details

For platinum and ruthenium complexes. Geometry optimizations were carried out using the Gaussian 09 package,³⁴² employing the PBE0 functional,^{343–345} together with the D3 version of Grimme's empirical dispersion (Becke-Johnson damping)³⁴⁶ and using the standard double- ξ LANL2DZ basis set^{347–350} augmented with Ahlrichs polarization functions.³⁵¹ Solvent (chloroform) effects have been taken into account using the PCM model.^{352,353} All stationary points were fully characterized via analytical frequency calculations as true minima (no imaginary values). The geometries obtained from DFT calculations were used to perform natural atomic orbital analysis with the NBO 5.0 program.³⁵⁴ The composition of the molecular orbitals was calculated using the AOMix program.³⁵⁵ The ionization energies and electron affinities have been calculated considering the energies of the optimized neutral and ionic structures (solvent corrections performed). The UV-visible transitions were calculated by means of TDDFT calculations³⁵⁶ on the optimized geometries with the CAM-B3LYP functional³⁵⁷ which is more appropriate than PBE0 for computing charge-transfer excitation energies. Only singlet-singlet transitions have been taken into account. Only the transitions with non-negligible oscillator strengths are discussed in the manuscript. Charge transfers associated with the major transitions of lowest energy have been illustrated by plots of the differences between the densities of the involved ground- and excited states and quantified by associated charge transfer values and distances as defined by Adamo and coworkers.^{358–360}

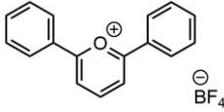
For ferrocene complexes. DFT geometry optimizations were carried out using the Gaussian 09 package,³⁴² employing the PBE0 functional,^{343–345} together with the D3 version of Grimme's empirical dispersion (Becke-Johnson damping)³⁴⁶ and using the Def2-TZVP basis set.³⁶¹ Solvent (chloroform) effects have been taken into account using the PCM model.^{352,362} All stationary points were fully characterized via analytical frequency calculations as true minima (no imaginary values). The composition of the Kohn-Sham orbitals was calculated using the AOMix program.³⁵⁵ The graphical GaussView interface was used.³⁶³ The UV-visible transitions were calculated by means of TD-DFT calculations on the optimized geometries with the CAM-B3LYP functional³⁵⁷ which is more appropriate than PBE0 for computing charge-transfer excitation energies. Only singlet-singlet transitions have been taken into account. Only the transitions with non-negligible oscillator strengths are discussed in the paper. The TD-DFT simulated UV-vis spectra were performed using the SWizard program.^{364,365} Static and frequency-dependent electronic hyperpolarizabilities were obtained at the TDDFT level

through the coupled-perturbed Kohn-Sham procedure^{366,367} using the wB97XD functional³⁶⁸ with the same basis set as above. Dynamic hyperpolarizabilities were computed assuming a laser wavelength of 1907 nm ($\hbar\omega = 0.023896$ a.u.) for the SHG [$\beta(-2\omega; \omega, \omega)$] NLO processes. The geometries obtained from DFT calculations were used to perform natural atomic charge analysis with the NBO 5.0 program.³⁵⁴

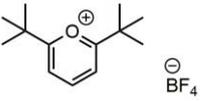
EFISH measurements

The hyperpolarizability of the push–pull chromophores was investigated using the electric-field-induced second-harmonic (EFISH) generation technique. The experiments were performed on chloroform solution using an Nd:YAG laser source that was actively Q-switched at 10 Hz and emitted 7 ns pulses at the wavelength of 1.064 μm . These pulses were Raman-shifted to 1.907 μm through a high-pressure hydrogen cell so that their second harmonic at 953 nm was clearly separated from the absorption bands of the chromophores. Absolute values have been defined against a quartz wedge reference by taking its quadratic susceptibility to be $d_{11} = 1.2 \times 10^{-9}$ esu at 1.064 μm and by extrapolating it to $d_{11} = 1.1 \times 10^{-9}$ esu at 1.907 μm . In EFISH generation, a fundamental-mode-locked laser beam is focused into a solution of the chromophore being analyzed, to which a several kV strong static electric field is applied. The interaction of the field with the permanent dipole moments of the molecules causes a bias in the average orientation of the molecules. The partial removal of the isotropy allows second-harmonic generation to occur. The intensity of the detected second-harmonic light is proportional to $\mu\beta$, the scalar product of the permanent dipole moment with the vectorial part of the hyperpolarizability tensor. The vectorial part can be extracted by separately measuring the permanent dipole moment, however, such measurements must be delicately performed and we have not made any attempts to do so with our compounds. In EFISH generation, a minimal dye concentration of 10^{-3} M is typically needed for a meaningful measurement. The poor solubility of methylated compounds CHCl_3 therefore made these measurements difficult.

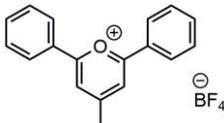
Organic precursors

Compound 1 C₁₇H₁₃BF₄O MW: 320.09	
--	--

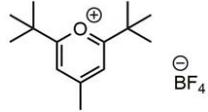
In a round-bottom flask of 250 mL, triethyl orthoformate HC(OEt)₃ (100 mL, 89.0g, 600 mmol, 8.2 eq), acetophenone (15.0 mL, 15.5 g, 129 mmol, 1.8 eq) and tetrafluoroboric acid diethyl ether complex HBF₄.Et₂O (10.0 mL, 11.9 g, 73.0 mmol, 1 eq) were successively introduced and the mixture was heated to reflux (100°C) for 2 h. The reaction was cooled down to room temperature and the liquid was poured in a flask containing cold Et₂O (300 mL). This mixture was kept in freezer (-20°C) overnight. The formed solid was filtered over fritted funnel and washed with Et₂O. The dark yellow crude product was completely solubilized in a minimum of DCM and Et₂O was slowly added under strong stirring to precipitate the product. The product was then filtered and washed with Et₂O. This recrystallization was repeated until the product becomes light yellow (ca. two recrystallization). For the last one, after adding DCM for the solubilization, the solvent was slowly evaporated under fume hood. When the solvent was almost fully evaporated, the product was filtered and washed with Et₂O. The product **1** was dried overnight and obtained as yellow needles in 16% yield (3.20 g, 10.0 mmol).

Compound 2 C₁₃H₂₁BF₄O MW: 280.11	
--	--

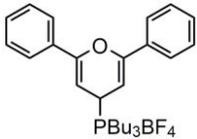
In a round-bottom flask of 250 mL, triethyl orthoformate HC(OEt)₃ (100 mL, 89 g, 600 mmol, 8.2 eq), 3,3-dimethylbutan-2-one (10 mL, 8.0 g, 80 mmol, 15 eq) and tetrafluoroboric acid diethyl ether complex HBF₄.Et₂O (10.0 mL, 6.5 g, 40 mmol, 1 eq) were successively introduced and the mixture was heated to reflux (100°C) for 2 h. The reaction was cooled down to room temperature and the liquid was poured in a flask containing cold Et₂O (300 mL). This mixture was kept in freezer (-20°C) overnight. The formed solid was filtered over fritted funnel and washed with Et₂O. The light grey crude product was completely solubilized in a minimum of DCM and Et₂O was slowly added under strong stirring to precipitate the product. The product was then filtered and washed with Et₂O. The product **2** was dried under *vacuum* overnight and obtained as white powder in 68% yield (7.6 g, 27 mmol).

Compound 3 C₁₈H₁₅BF₄O MW: 334.12	
--	--

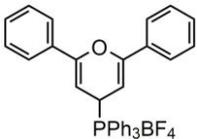
In a round-bottom flask of 250 mL, acetophenone (50.0 mL, 51.5 g, 429 mmol, 2.2 eq), ethanal (11.0 mL, 8.58 g, 195 mmol, 1 eq) and tetrafluoroboric acid diethyl ether complex HBF₄.Et₂O (28 mL, 33.3 g, 206 mmol, 1 eq) were successively introduced (**be careful** with the exothermic reaction and acid projections when HBF₄.Et₂O is added) and the mixture was heated to reflux (100°C) for 2 h. The reaction turned black, was slowly cooled down to room temperature and the liquid was slowly poured in Et₂O (300 mL). This mixture was kept in freezer (-20°C) for 2 h. The formed solid was filtered over fritted funnel and washed with Et₂O. The yellow thick crude product was completely solubilized in a minimum of DCM and Et₂O was slowly added under strong stirring to precipitate the product. The product was then filtered and washed with Et₂O. The product **3** was dried under *vacuum* overnight and obtained as yellow powder in 4% yield (2.76 g, 7.8 mmol).

Compound 4 C₁₄H₂₃BF₄O MW: 294.14	
--	--

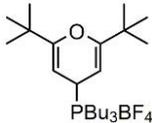
In a round-bottom flask of 250 mL, trimethylacetyl chloride (24.7 mL, 24.2 g, 200 mmol, 4 eq), 2-methyl-2-propanol (4.76 mL, 3.72 g, 50.0 mmol, 1 eq) and tetrafluoroboric acid diethyl ether complex HBF₄.Et₂O (15.0 mL, 17.9 g, 110 mmol, 2 eq) were successively introduced and the mixture was heated to reflux (100°C) for 2 h. The reaction turned dark red, was slowly cooled down to room temperature and the liquid was poured in a flask containing cold Et₂O (300 mL). This mixture was kept in freezer (-20°C) overnight. The formed solid was filtered over fritted funnel and washed with Et₂O. The yellow crude product was completely solubilized in a minimum of DCM and Et₂O was slowly added under strong stirring to precipitate the product. The product was then filtered and washed with Et₂O. The product **4** was dried under *vacuum* overnight and obtained as white powder in 37% yield (5.82 g, 19.8 mmol).

Compound 5 C₂₉H₄₀BF₄OP MW: 522.42	
---	--

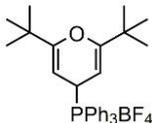
In a Schlenk tube of 100 mL, 2,6-diphenylpyrylium tetrafluoroborate **1** (1.0 g, 3.1 mmol, 1 eq) was degassed and then dissolved in dry MeCN (15 mL). Under nitrogen atmosphere, tributylphosphine (0.8 mL, 0.66 g, 3.2 mmol, 1 eq) was added and the mixture was stirred for 1 h. The solvent was almost fully removed under reduced pressure inside the Schlenk tube. When the crude product became viscous, cold and dry Et₂O (ca. 40 mL) was poured to precipitate the product. If there was not precipitation, the mixture was strongly stirred, and nitrogen was bubbling in the solution. The solid was filtered over fritted funnel, washed with dry Et₂O and dried under *vacuum* overnight. The product **5** was obtained as a white powder in 95% yield (1.6 g, 3.0 mmol).

Compound 6 C₃₅H₂₈BF₄OP MW: 582.39	
---	---

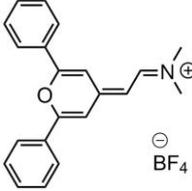
In a Schlenk tube of 100 mL, 2,6-diphenylpyrylium tetrafluoroborate **1** (1.0 g, 3.1 mmol, 1 eq) and triphenylphosphine (0.82 g, 3.1 mmol, 1 eq) were degassed and then dissolved in dry MeCN (15 mL). The mixture was stirred for 1 h under nitrogen atmosphere. The solvent was almost fully removed under reduced pressure inside the Schlenk tube. When the crude product became viscous, cold and dry Et₂O (ca. 40 mL) was poured to precipitate the product. If there was not precipitation, the mixture was strongly stirred, and nitrogen was bubbling in the solution. The solid was filtered over fritted funnel, washed with dry Et₂O and dried under *vacuum* overnight. The product **6** was obtained as a slightly yellow powder in 90% yield (1.6 g, 2.8 mmol).

<p>Compound 7</p> <p>C₂₅H₄₈BF₄OP</p> <p>MW: 482.44</p>	
--	--

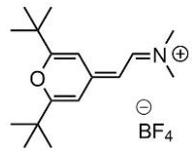
In a Schlenk tube of 100 mL, 2,6-di-*tert*-butylpyrylium tetrafluoroborate **2** (1.0 g, 3.6 mmol, 1 eq) was degassed and then dissolved in dry MeCN (15 mL). Under nitrogen atmosphere, tributylphosphine (0.9 mL, 0.72 g, 3.6 mmol, 1 eq) was added and the mixture was stirred for 1 h. The solvent was almost fully removed under reduced pressure inside the Schlenk tube. When the crude product became viscous, cold and dry Et₂O (ca. 40 mL) was poured to precipitate the product. If there was not precipitation, the mixture was strongly stirred, and nitrogen was bubbling in the solution. The solid was filtered over fritted funnel, washed with dry Et₂O and dried under *vacuum* overnight. The product **7** was obtained as a white powder in 99% yield (1.7 g, 3.5 mmol).

<p>Compound 8</p> <p>C₃₁H₃₆BF₄OP</p> <p>MW: 542.41</p>	
--	---

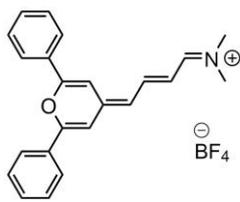
In a Schlenk tube of 100 mL, 2,6-di-*tert*-butylpyrylium tetrafluoroborate **2** (1.0 g, 3.6 mmol, 1 eq) and triphenylphosphine (0.94 g, 3.1 mmol, 1 eq) were degassed and then dissolved in dry MeCN (15 mL). The mixture was stirred for 1 h under nitrogen atmosphere. The solvent was almost fully removed under reduced pressure inside the Schlenk tube. When the crude product became viscous, cold and dry Et₂O (ca. 40 mL) was poured to precipitate the product. If there was not precipitation, the mixture was strongly stirred, and nitrogen was bubbling in the solution. The solid was filtered over fritted funnel, washed with dry Et₂O and dried under *vacuum* overnight. The product **8** was obtained as a slightly yellow powder in 95% yield (1.8 g, 3.4 mmol).

<p>Compound 9</p> <p>C₂₁H₂₀BF₄NO</p> <p>MW: 389.20</p>	
--	--

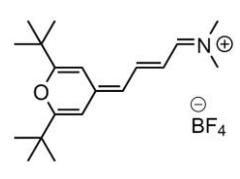
In a round-bottom flask of 100 mL, 4-méthyl-2,6-diphenylpyrylium tetrafluoroborate **3** (3.0 g, 9.0 mmol, 1 eq) was completely dissolved in dry Ac₂O (20 mL). DMF (0.76 mL, 0.72 g, 9.9 mmol, 1.1 eq) was added and the mixture was heated to reflux (150°C) for 20 min. The mixture turned black and was slowly cooled down to room temperature and slowly poured into cold Et₂O (200 mL) under strong stirring. The crude product was kept at -20°C for 1 h. Then it was filtered over fritted funnel (this takes a long time because of blocking) and washed with Et₂O. The dark brown crude product was completely solubilized in a minimum of DCM and Et₂O was slowly added under strong stirring to precipitate the product. The solution was kept at -20°C for 1 h. The solid was filtered over fritted funnel, washed with Et₂O and dried under *vacuum* overnight. The product **9** was obtained as a brownish solid in 65% yield (2.3 g, 5.8 mmol).

<p>Compound 10</p> <p>C₁₇H₂₈BF₄NO</p> <p>MW: 349.22</p>	
---	--

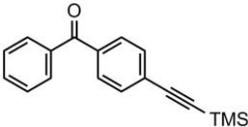
In a round-bottom flask of 100 mL, 4-méthyl-2,6-di-*tert*-butylpyrylium tetrafluoroborate **4** (9.57 g, 32.5 mmol, 1 eq) was completely dissolved in dry Ac₂O (50 mL). DMF (2.80 mL, 2.64 g, 36.2 mmol, 1.1 eq) was added and the mixture was heated to reflux (130°C) for 2 h. The mixture was slowly cooled down to room temperature and was slowly poured into Et₂O (600 mL) under strong stirring. The crude product was kept in the freezer overnight, then filtered over fritted funnel (no blocking) and washed with Et₂O. The dark blue crude product was completely solubilized in a minimum of DCM and Et₂O was slowly added under strong stirring to precipitate the product. The solution was kept at -20°C for 1 h. The solid was filtered over fritted funnel, washed with dry Et₂O and dried under *vacuum* overnight. The product **10** was obtained as dark blue big crystals in 71% yield (8.09 g, 23.2 mmol).

<p>Compound 11</p> <p>C₂₃H₂₂BF₄NO</p> <p>MW: 415.24</p>	
---	--

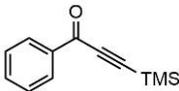
In a round-bottom flask of 100 mL, 4-méthyl-2,6-diphenylpyrylium tetrafluoroborate **3** (3.0 g, 9.0 mmol, 1 eq) was completely dissolved in dry Ac₂O (30 mL). 3-dimethylaminoacrolein (0.45 mL, 0.45 g, 4.5 mmol, 1.1 eq) was added and the mixture was stirred at room temperature for 2 h. The dark purple mixture was slowly poured into cold Et₂O (200 mL) under strong stirring. The crude product was kept at -20°C for 1 h. Then it was filtered on filter paper (this takes a long time because of blocking) and washed with Et₂O. The crude product was completely solubilized in a minimum of DCM and Et₂O was slowly added under strong stirring to precipitate the product. The solution was kept at -20°C for 1 h. The solid was filtered over fritted funnel, washed with dry Et₂O and dried under *vacuum* overnight. The product **11** was obtained as a dark purple solid in 43% yield (1.6 g, 3.7 mmol).

<p>Compound 12</p> <p>C₁₉H₃₀BF₄NO</p> <p>MW: 375.26</p>	
---	--

In a round-bottom flask of 100 mL, 4-méthyl-2,6-di-*tert*-butylpyrylium tetrafluoroborate **4** (2.0 g, 6.8 mmol, 1 eq) was completely dissolved in dry acetic anhydride (20 mL). 3-dimethylaminoacrolein (0.76 mL, 0.75 g, 7.6 mmol, 1.1 eq) was added and the mixture was stirred at room temperature for 2 h. The dark green mixture was slowly poured into cold Et₂O (200 mL) under strong stirring. The crude product was kept in the freezer overnight, then filtered over fritted funnel and washed with Et₂O. The crude product was completely solubilized in a minimum of DCM and Et₂O was slowly added under strong stirring to precipitate the product. The solution was kept at -20°C for 1 h. The solid was filtered over fritted funnel, washed with dry Et₂O and dried under *vacuum* overnight. The product **12** was obtained as a dark brown and electrostatic powder in 40% yield (0.75 g, 2.7 mmol).

<p>Compound 13</p> <p>C₁₈H₁₈OSi</p> <p>MW: 278.43</p>	
--	--

The synthesis of compound **13** was based on already reported procedure.³⁶⁹ In a Schlenk tube of 250 mL, 4-bromobenzophenone (6.05 g, 23.2 mmol, 1 eq), CuI (100 mg, 525 μmol, 0.02 eq), and [PdCl₂(PPh₃)₂] (400 mg, 570 μmol, 0.03 eq) were dissolved in THF (100 mL) and HN*i*Pr₂ (50 mL). Then TMSA (10.0 mL, 6.90 g, 70.2 mmol, 3 eq) was added and the mixture was heated at 50°C overnight. After cooling, the solvent was removed and the crude product was extracted with EtOAc and filtered through a pad of celite. The solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography on neutral Al₂O₃ (PE/EtOAc, 98:2) to afford **13** as a pale yellow solid in 84% yield (5.41 g, 19.4 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.81 – 7.71 (m, 4H), 7.61 – 7.54 (m, 3H), 7.53 – 7.44 (m, 2H), 0.27 (s, 9H).

<p>Compound 14</p> <p>C₁₂H₁₄OSi</p> <p>MW: 202.33</p>	
--	---

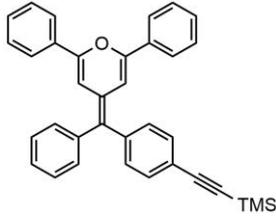
The synthesis of compound **14** was based on already reported procedure.³⁰⁴ In a Schlenk tube of 100 mL, CuI (60 mg, 285 μmol, 0.04 eq) and [PdCl₂(PPh₃)₂] (200 mg, 285 μmol, 0.04 eq) were degassed and then dissolved in distilled THF (20 mL). Benzoyl chloride (0.8 mL, 1.0 g, 7.11 mmol, 1 eq), NEt₃ (5.0 mL, 3.63 g, 36 mmol, 5 eq) and TMSA (1.0 mL, 700 mg, 7.11 mmol, 1 eq) were quickly added one after the other in this order. The mixture turned black and was stirred under nitrogen atmosphere for 1 h. The mixture was quenched with a saturated solution of NH₄Cl (30 mL). Water (20 mL) and EtOAc (30 mL) were added and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with EtOAc (2×30 mL). The combined organic layers were dried with magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (PE/EtOAc, 80:20). Compound **14** was obtained as a pale orange oil in 76% yield (1.01 g, 5.0 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 8.17 – 8.12 (m, 2H), 7.65 – 7.57 (m, 1H), 7.52 – 7.45 (m, 2H), 0.32 (s, 9H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 177.8, 136.6, 134.3, 129.7, 128.7, 101.0, 100.6, -0.6.

Compound 15 C₆H₁₀OSi MW: 126.23	
--	--

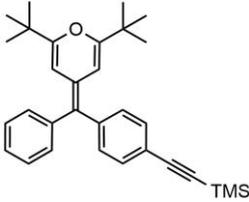
The synthesis of compound **15** was based on already reported procedure.³⁰⁸ A Schlenk tube of 100 mL was charged with distilled THF (10 mL) and TMSA (1.4 mL, 1.0 g, 10.2 mmol, 1 eq) under nitrogen atmosphere. The mixture was cooled down to -78°C and *n*-BuLi 2.5 M (4.9 mL, 783 mg, 12.2 mmol, 1.2 eq) was dropwise added. The reaction was stirred for 15 min and DMF (1.32 mL, 1.25 g, 12.2 mmol, 1.2 eq) was slowly added. The mixture was kept at -78°C for 20 min and then allowed to warm at room temperature for 2 h. The reaction was quenched with a 10% HCl aqueous solution (30 mL). Water (20 mL) and Et₂O (20 mL) were then added. The layers were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (2×50 mL). The combined organic layers were washed with brine, dried with magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (PE/EtOAc, 90:10). Compound **15** was obtained as a dark red oil in 35% yield (450 mg, 3.56 mmol). NMR (δ (ppm, CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.15 (s, 1H), 0.25 (s, 9H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 176.7, 103.0, 102.3, -0.8.

Compound 16 C₁₂H₂₂OSi MW: 210.39	
---	--

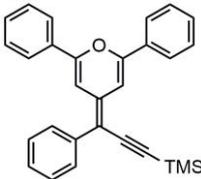
The synthesis of compound **16** was based on already reported procedure.³⁰⁸ A Schlenk tube of 100 mL was charged with distilled THF (20 mL) and TIPSA (2.5 mL, 2.0 g, 11 mmol, 1 eq) under nitrogen atmosphere. The mixture was cooled down to 0°C and *n*-BuLi 2.5 M (5.3 mL, 843 mg, 13.2 mmol, 1.2 eq) was dropwise added. The reaction was stirred for 3 h at 0°C and DMF (1.76 mL, 1.66 g, 13.2 mmol, 1.2 eq) was slowly added. The mixture was kept at 0°C for 3 h. The reaction was quenched with a 10% HCl aqueous solution (30 mL). Water (20 mL) and DCM (20 mL) were then added. The layers were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (2×30 mL). The organic layers were combined and the solvent was removed. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (Et₂O). Compound **16** was obtained as a light orange oil in 88% yield (2.11 g, 10.0 mmol). NMR (δ (ppm, CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.19 (s, 1H), 1.10 (s, 18H), 1.09 (s, 3H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 176.7, 104.6, 100.9, 18.5, 11.1.

<p>Compound 17</p> <p>C₃₅H₃₀OSi</p> <p>MW: 494.71</p>	
--	--

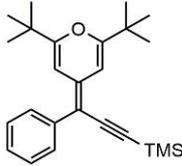
The synthesis of compound **17** was based on already reported procedure.¹⁸⁵ A Schlenk flask was charged with tributyl(2,6-diphenyl-4H-pyran-4-yl)phosphonium tetrafluoroborate **5** (600 mg, 1.15 mmol, 1 eq), anhydrous THF (30 mL) and *n*-BuLi 2.5 M in *n*-hexane solution (0.5 mL, 1.16 mmol, 1 eq) at -78°C under argon protection. The solution was stirred at -78°C for 15 min and compound **13** (320 mg, 1.15 mmol, 1 eq) dissolved in dry THF (10 mL) was added dropwise. The solution was stirred at -78°C under argon 30 min and then allowed to warm to room temperature and stirred overnight. After the reaction, the solvent was removed by rotary evaporator. The residue was purified by column chromatography on silica gel (*n*-hexane/DCM, 80:20) to afford compound **17** as a yellow solid in 70% yield (398 mg, 805 μmol). NMR (δ(ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.70 – 7.68 (m, 4H), 7.52 – 7.37 (m, 10H), 7.33 – 7.25 (m, 5H), 6.74 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H), 6.72 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H), 0.32 (s, 9H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 151.7, 142.9, 142.0, 133.5, 133.5, 133.0, 132.1, 130.6, 130.3, 129.1, 129.0, 128.6, 128.6, 128.4, 126.9, 126.7, 125.3, 124.7, 124.7, 120.8, 105.4, 105.1, 104.8, 94.5, 0.08; Anal. Calcd for C₃₅H₃₀OSi: C, 84.98; H, 6.11; Found: C, 85.10; H, 6.22.

<p>Compound 18 C₃₁H₃₈OSi MW: 454.73</p>	
--	--

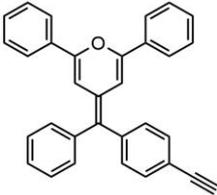
A Schlenk flask was charged with tributyl(2,6-di-*tert*-butyl-4*H*-pyran-4-yl)phosphonium tetrafluoroborate **7** (600 mg, 1.24 mmol, 1 eq), anhydrous THF (30 mL) and *n*-BuLi 2.5 M in *n*-hexane (0.5 mL, 1.24 mmol, 1 eq) at -78°C under nitrogen protection. The solution was stirred at -78°C for 15 min and compound **13** (346 mg, 1.24 mmol, 1 eq) dissolved in dry THF (10 mL) was added dropwise. The solution was stirred at -78°C under nitrogen for 30 min and then allowed to warm to room temperature and stirred overnight. After completion of the reaction, the solvent was removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on silica gel (*n*-hexane/DCM, 80:20) to afford compound **18** as a yellow solid in 65% yield (367 mg, 807 μmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.39 (d, ³*J*_{HH} = 8.0 Hz, 2H), 7.32 – 7.25 (m, 2H), 7.22 – 7.11 (m, 5H), 5.95 (d, ⁴*J*_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 5.92 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 1.14 (s, 9H), 1.13 (s, 9H), 0.27 (s, 9H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 162.8, 162.8, 143.7, 142.7, 131.9, 130.6, 130.3, 128.3, 127.7, 126.1, 121.6, 120.1, 105.8, 100.8, 100.6, 94.0, 35.5, 35.5, 28.0, 27.9, 0.2; HRMS (ESI): *m/z*, calculated for M⁺ (C₃₁H₃₈OSi): 454.2686, found: 454.2688.

<p>Compound 19</p> <p>C₂₉H₂₆OSi</p> <p>MW: 418.61</p>	
--	--

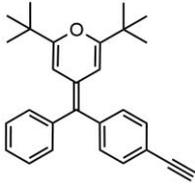
In a Schlenk tube of 100 mL, tributyl(2,6-diphenyl-4*H*-pyran-4-yl)phosphonium tetrafluoroborate **5** (1.0 g, 1.91 mmol, 1 eq) was dissolved into distilled THF (20 mL) and cooled down to -78°C under nitrogen atmosphere. *n*-BuLi 2.5 M (0.92 mL, 147 mg, 2.30 mmol, 1.2 eq) was slowly added dropwise. The mixture was stirred for 30 min at -78°C. Compound **14** (387 mg, 1.91 mmol, 1 eq), which was slightly diluted in few drops of DCM, was added. The reaction was kept at -78°C for 30 min and then allowed to warm to room temperature and stirred overnight. The solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography on neutral Al₂O₃ (PE/DCM, 80:20). Compound **19** was obtained as a dark orange powder in 57% yield (460 mg, 1.10 mmol). NMR (δ (ppm, CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.86 – 7.81 (m, 2H), 7.71 – 7.67 (m, 2H), 7.54 – 7.37 (m, 10H), 7.31 – 7.27 (m, 1H), 7.21 (d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 6.89 (d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 0.29 (s, 9H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 153.3, 152.4, 138.3, 135.9, 133.3, 133.2, 129.6, 129.6, 129.1, 128.9, 128.8, 128.6, 126.8, 125.1, 125.0, 107.1, 106.9, 105.4, 103.6, 99.6, 0.6; IR (ATR, cm⁻¹): 3064, 2958, 2113, 1652, 1578, 1490, 1442, 1246, 1073, 1028, 926, 840, 763, 692; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₂₉H₂₆OSi): 418.1747, found: 418.1748.

<p>Compound 20</p> <p>C₂₅H₃₄OSi</p> <p>MW: 378.63</p>	
--	--

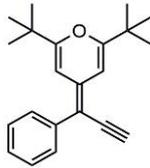
In a Schlenk tube of 100 mL, tributyl(2,6-bis(*tert*-butyl)-4*H*-pyran-4-yl)phosphonium tetrafluoroborate **7** (3.20 g, 6.60 mmol, 1.1 eq) was dissolved into distilled THF (20 mL) and cooled down to -78°C under nitrogen atmosphere. *n*-BuLi 2.5M (2.9 mL, 460 mg, 7.20 mmol, 1.2 eq) was slowly added dropwise. The mixture was stirred for 30 min at -78°C. Compound **14** (1.22 g, 6.00 mmol, 1 eq), which was slightly diluted with some drops of DCM, was added. The reaction was kept at -78°C for 30 min and then allowed to warm to room temperature and stirred overnight. The solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography on neutral Al₂O₃ (PE/DCM, 80:20). The pure product was dissolved into a small amount of Et₂O (less 2 mL) and the mixture was dried by *vacuum* pump overnight to precipitate the product. Compound **20** was obtained as a dark yellow solid in 76% yield (1.74 g, 4.58 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.46 – 7.40 (m, 2H), 7.38 – 7.30 (m, 2H), 7.23 – 7.16 (m, 1H), 6.47 (d, ⁴*J*_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 6.18 (d, ⁴*J*_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 1.26 (s, 9H), 1.14 (s, 9H), 0.23 (s, 9H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 164.8, 163.9, 138.5, 137.4, 128.9, 128.3, 126.2, 107.5, 103.1, 101.9, 99.7, 97.4, 35.8, 35.7, 28.0, 27.9, 0.6; IR (ATR, cm⁻¹): 2965, 2907, 2870, 2123, 1662, 1595, 1531, 1478, 1460, 1247, 1107, 930, 904, 855, 834, 756, 698; HRMS (ESI): *m/z*, calculated for M⁺ (C₂₅H₃₄OSi): 378.2373, found: 378.2371.

Compound 21 C₃₂H₂₂O MW: 422.53	
---	--

The synthesis of compound **21** was based on already reported procedure.¹⁸⁵ In a round bottom flask of 100 mL, to a MeOH (10 mL) and DCM (20mL) solution of compound **17** (400 mg, 809 μ mol, 1 eq) was added K₂CO₃ (335 mg, 2.43 mmol, 3 eq) and the mixture was stirred at room temperature overnight. Water was used to quench the reaction and DCM was added to extract the product. The organic layer was dried with magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on silica gel (*n*-hexane/DCM, 80:20) to afford compound **21** as a yellow solid in 92% yield (315 mg, 746 μ mol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.70 – 7.69 (m, 4H), 7.67 – 7.50 (m, 10H), 7.35 – 7.25 (m, 5H), 6.72 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 6.69 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 3.14 (s, 1H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 151.7, 151.6, 143.2, 141.9, 133.5, 133.4, 132.1, 130.6, 130.4, 129.1, 129.0, 128.6, 128.5, 128.4, 127.0, 126.7, 125.2, 124.7, 119.8, 105.0, 104.7, 84.0; Anal. Calcd for C₃₂H₂₂O: C, 90.97; H, 5.25; Found: C,90.60; H, 5.12.

Compound 22 C₂₈H₃₀O MW: 382.55	
---	--

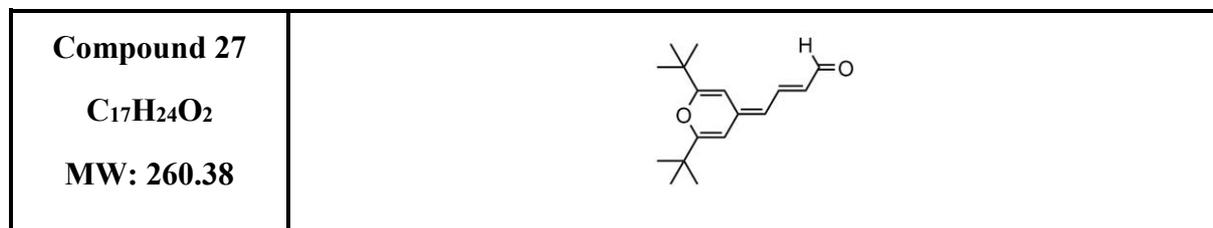
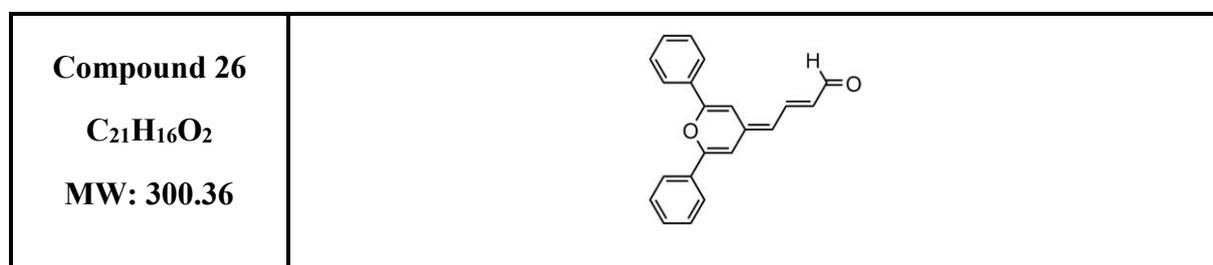
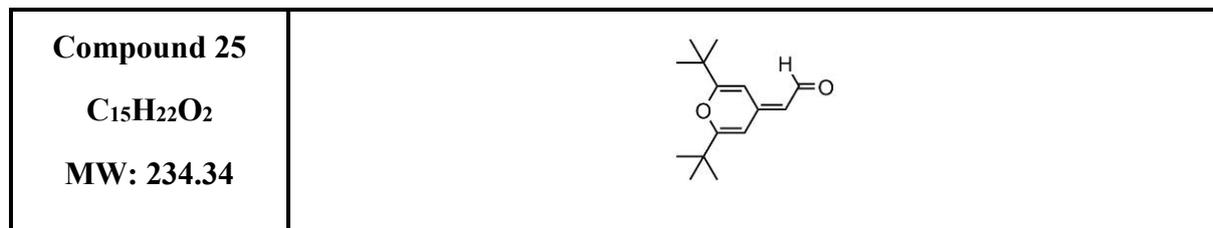
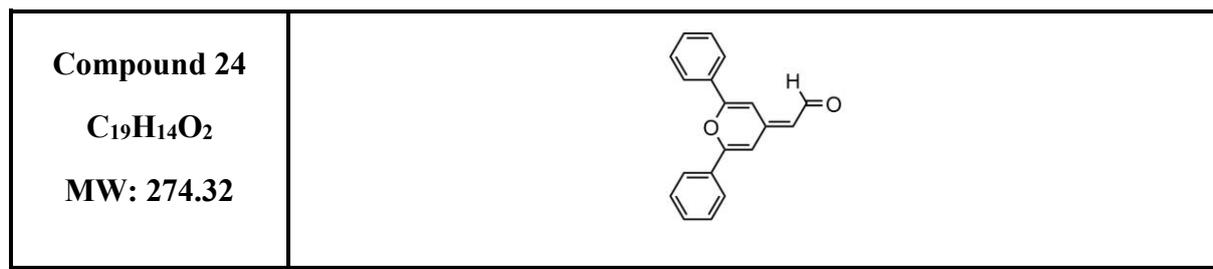
In a round-bottom flask of 100 mL, K₂CO₃ (275 mg, 2.00 mmol, 2 eq) was added to a MeOH (10 mL) and DCM (20 mL) solution of compound **18** (465 mg, 1.00 mmol, 1 eq), and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight. The suspension was then diluted with a mixture of water and DCM (50:50, 30 mL) and the aqueous layer was extracted with DCM (3 \times 30 mL). The combined organic extracts were dried with magnesium sulfate, filtered and evaporated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (*n*-hexane/DCM, 80:20) to afford compound **22** as a beige solid in 92% yield (352 mg, 920 μ mol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.43 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 7.35 – 7.27 (m, 2H), 7.26 – 7.13 (m, 5H), 5.97 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 5.92 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 3.09 (s, 1H), 1.16 (s, 9H), 1.14 (s, 9H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 162.9, 162.8, 143.9, 142.6, 132.0, 130.6, 130.3, 128.3, 127.7, 126.1, 121.4, 119.1, 100.8, 100.4, 84.3, 77.0, 35.6, 35.5, 28.0, 27.9; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₂₈H₃₀O): 382.2291, found: 382.2293.

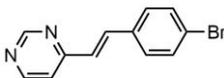
<p>Compound 23</p> <p>C₂₂H₂₆O</p> <p>MW: 306.45</p>	
--	--

In a round-bottom flask of 100 mL, compound **20** (1.0 g, 2.64 mmol, 1 eq) was dissolved into THF (20 mL) and tetrabutylammonium fluoride 1 M in THF (3.4 mL, 898 mg, 3.40 mmol, 1.3 eq) was added. The mixture was stirred for 15 min. Water (20 mL) and DCM (20 mL) was then added and the layers were separated. The aqueous phase was extracted with DCM (20 mL), the combined organic layers were dried with magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed. Compound **23** was obtained as a black oil in 79% yield (640 mg, 2.09 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.46 – 7.41 (m, 2H), 7.37 – 7.31 (m, 2H), 7.24 – 7.17 (m, 1H), 6.42 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 6.15 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 3.34 (s, 1H), 1.25 (s, 9H), 1.14 (s, 9H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 164.8, 163.9, 138.8, 137.2, 128.8, 128.4, 126.3, 102.8, 100.5, 99.5, 85.8, 80.5, 35.8, 35.7, 28.0.

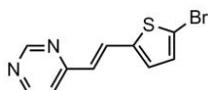
General procedure to obtain methylenepyran aldehyde derivatives **24**, **25**, **26** and **27**

In a round-bottom flask of 250 mL, iminium salt **9**, **10**, **11** or **12** (10 mmol, 1 eq) was completely dissolved in Et₂O (50 mL) and NaOH 0.5 M in water (100 mL, 2.0 g in NaOH, 50 mmol, 5 eq) was added. The mixture was very strongly stirred for 4 h. After the reaction, water (20 mL) and DCM (100 mL) were added. The layers were separated with difficulty because of an emulsion, and the aqueous phase was extracted with DCM (4×50 mL). The combined organic phase was dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (PE/Et₂O, 50:50) to afford compound **24** (73%), **25** (83%), **26** (46%) or **27** (39%).

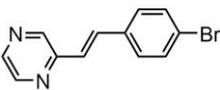


<p>Compound 28</p> <p>C₁₂H₉BrN₂</p> <p>MW: 261.12</p>	
---	--

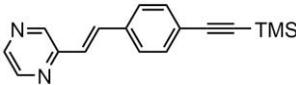
The synthesis of compound **28** was based on already reported procedure.¹⁶⁸ In a round-bottom flask of 100 mL, 4-bromobenzaldehyde (3.0 g, 16.2 mmol, 1 eq), 4-methylpyrimidine (1.53 mg, 16.2 mmol, 1 eq), DCM (1 mL), 10 drops of Aliquat 336 and NaOH 5 M (30 mL) were strongly stirred and heated under reflux for 3 h. The mixture was cooled down to room temperature. Water (ca. 20 mL) and EtOAc (ca. 30 mL) were added. Layers were separated, and the aqueous phase was extracted with EtOAc (2×30 mL). The combined organic phase was filtered on a pad of silica gel and the solvent was removed. Compound **28** was obtained as a white powder in 86% yield (3.64 g, 13.9 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.15 (s, 1H), 8.66 (d, ³J_{HH} = 5 Hz, 1H), 7.83 (d, ³J_{HH} = 16 Hz, 1H), 7.50 (d, ³J_{HH} = 8 Hz, 2H), 7.35 (d, ³J_{HH} = 8 Hz, 2H), 7.28 (d, ³J_{HH} = 5 Hz, 1H), 7.00 (d, ³J_{HH} = 16 Hz, 1H).

<p>Compound 29</p> <p>C₁₀H₇BrN₂S</p> <p>MW: 267.14</p>	
--	--

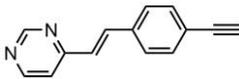
The synthesis of compound **29** was based on already reported procedure.¹⁵² In a round-bottom flask of 100 mL, 5-bromo-2-thiophenecarboxaldehyde (3.0 g, 15.7 mmol, 1 eq), 4-methylpyrimidine (1.48 mg, 15.7 mmol, 1 eq), DCM (1mL), 10 drops of Aliquat 336 and NaOH 5 M (30 mL) were strongly stirred and heated under reflux for 1 h. The mixture was cooled down to room temperature. Water (ca. 20 mL) and EtOAc (ca. 30 mL) were added. The layers were separated and the aqueous phase was extracted with EtOAc (2×30 mL). The combined organic phase was filtered on a pad of silica gel and the solvent was removed. Compound **29** was obtained as a brown powder in 88% yield (3.70 g, 13.8 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.14 (s, 1H), 8.67 (d, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 1H), 7.93 (d, ³J_{HH} = 16 Hz, 1H), 7.23 (dd, ³J_{HH} = 5.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H), 7.01 (d, ³J_{HH} = 3.9 Hz, 1H), 7.01 (d, ³J_{HH} = 3.9 Hz, 1H), 6.73 (d, ³J_{HH} = 16 Hz, 1H).

<p>Compound 30</p> <p>C₁₂H₉BrN₂</p> <p>MW: 261.12</p>	
---	--

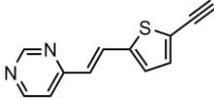
The synthesis of compound **30** was based on already reported procedure.³¹⁴ In a round-bottom flask of 100 mL, 4-bromobenzaldehyde (2.30 g, 12.5 mmol) and 2-methylpyridazine (1.17 g, 12.5 mmol) were dissolved in DMSO (7.5 mL). Powdered KOH (2.75 g, 50.0 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 8 h and then poured into 200 mL of water. The resulting precipitate was filtered and washed with water (2×150 mL). The crude product was crystallized from DCM/*n*-heptane to afford compound **30** (2.01 g, 7.7 mmol, 62%) as a brownish yellow solid. NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 8.62 (d, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 8.54 (dd, ³J_{HH} = 2.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 8.42 (d, ³J_{HH} = 2.4 Hz, 1H), 7.68 (d, ³J_{HH} = 16.2 Hz, 1H), 7.52 (d, ³J_{HH} = 3.4 Hz, 2H), 7.45 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H), 7.14 (d, ³J_{HH} = 16.2 Hz, 1H).

<p>Compound 33</p> <p>C₁₇H₁₈N₂Si</p> <p>MW: 278.43</p>	
--	--

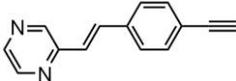
In a Schlenk tube of 100 mL, a suspension of compound **32** (1.19 g, 4.60 mmol, 1 eq), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (320 mg, 0.46 mmol, 0.1 eq), and CuI (43 mg, 0.23 mmol, 0.05 eq) in HNiPr₂ (5 mL) and THF (15 mL) was degassed. TMSA (4.17 g, 43 mmol, 10 eq) was then added. The mixture was heated at 80°C overnight. The suspension was then diluted with a mixture of water and DCM (50:50, 30 mL) and the aqueous layer was extracted with DCM (3×30 mL). The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered and evaporated. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (PE/EtOAc, 33:66) to afford compound **33** as a slightly beige solid in 46% yield (590 mg, 2.1 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 8.61 (s, 1H), 8.52 (s, 1H), 8.39 (d, ³J_{HH} = 2.4 Hz, 1H), 7.70 (d, ³J_{HH} = 16.1 Hz, 1H), 7.54 – 7.44 (m, 4H), 7.13 (d, ³J_{HH} = 16.1 Hz, 1H), 0.25 (s, 9H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 151.1, 144.5, 144.0, 143.0, 136.2, 134.4, 132.5, 127.2, 125.0, 123.7, 105.0, 96.1, 0.1; IR (ATR, cm⁻¹): 3034, 2959, 2155, 1247, 1138, 831, 755; HRMS (ESI): *m/z*, calculated for [M+Na]⁺ (C₁₇H₁₈N₂NaSi): 301.1137, found: 301.1134.

<p>Compound 34</p> <p>C₁₄H₁₀N₂</p> <p>MW: 206.25</p>	
--	--

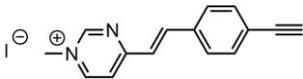
The synthesis of compound **34** was based on already reported procedure.¹⁵² In a Schlenk tube of 100 mL, compound **28** (3.64 g, 13.9 mmol, 1 eq), CuI (140 mg, 735 μ mol, 0.05 eq) and PdCl₂(PPh₃)₂ (480 mg, 684 μ mol, 0.05 eq) were degassed few minutes. Distilled THF (20 mL), HN*i*Pr₂ (20 mL) and TMSA (4.0 mL, 2.78 g, 28.3 mmol, ca. 2 eq) were added and the mixture was heated at 50°C under nitrogen atmosphere for 2 days. The mixture was cooled down to room temperature, filtered on a pad of silica gel and the solvent was removed. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (PE/EtOAc, 50:50). The isolated compound was introduced into a round-bottom flask of 100 mL with DCM (30 mL) and a solution of potassium hydroxide in methanol (KOH 1M/MeOH, 50 mL). The resulting mixture was stirred for 15 min. Then the reaction was quenched with water (ca. 60 mL), the layers were separated and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate (2×30 mL). The combined organic phase was dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed. Compound **34** was obtained as a light brown powder in 66% yield (2.22 g, 10.8 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.17 (d, ³J_{HH} = 0.8 Hz, 1H), 8.69 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 1H), 7.87 (d, ³J_{HH} = 16.0 Hz, 1H), 7.56 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.51 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 7.31 (dd, ³J_{HH} = 5.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H), 7.06 (d, ³J_{HH} = 16.0 Hz, 1H), 3.18 (s, 1H).

Compound 35 C₁₂H₈N₂S MW: 212.27	
---	--

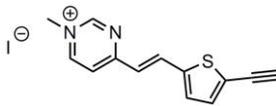
The synthesis of compound **35** was based on already reported procedure.¹⁵² In a Schlenk tube of 100 mL, compound **29** (3.70 g, 13.8 mmol, 1 eq), CuI (100 mg, 525 μmol, 0.04 eq) and PdCl₂(PPh₃)₂ (300 mg, 427 μmol, 0.03 eq) were degassed few minutes. Distilled THF (20 mL), HN*i*Pr₂ (20 mL) and TMSA (4.0 mL, 2.78 g, 28.3 mmol, ca. 2 eq) were added and the mixture was heated at 50°C under nitrogen atmosphere for 2 days. The mixture was cooled down to room temperature and was filtered on a pad of silica gel. The solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography on silica gel (PE/EtOAc, 50:50). The isolated compound was introduced into a round-bottom flask of 100 mL with DCM (30 mL) and a solution of potassium hydroxide in methanol (KOH 1M/MeOH, 50 mL). The resulting mixture was stirred for 15 min. Then the reaction was quenched with water (ca. 60 mL), the layers were separated and the aqueous phase was extracted with EtOAc (2×30 mL). The combined organic phase was dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed. Compound **35** was obtained as a dark brown powder in 40% yield (1.33 g, 6.27 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.13 (s, 1H), 8.66 (d, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 1H), 7.95 (d, ³J_{HH} = 15.7 Hz, 1H), 7.22 (dd, ³J_{HH} = 5.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H), 7.20 (d, ³J_{HH} = 3.8 Hz, 1H), 7.10 (d, ³J_{HH} = 3.8 Hz, 1H), 6.81 (d, ³J_{HH} = 15.7 Hz, 1H), 3.46 (s, 1H).

Compound 36 C₁₄H₁₀N₂ MW: 206.25	
---	--

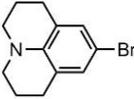
In a round-bottom flask of 100 mL, a suspension of compound **33** (640 mg, 2.30 mmol) in a solution of potassium hydroxide in methanol (KOH 1M/MeOH, 30 mL) was quickly stirred at room temperature for 30 min. The solution was then neutralized with a HCl 1M aqueous solution and the precipitate was slowly filtered, washed with water (2×100 mL) and dried. The crude product was crystallized from DCM/cyclohexane to afford **36** as a brown powder in 93% yield (440 mg, 2.13 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 8.62 (s, 1H), 8.54 (s, 1H), 8.41 (d, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 1H), 7.72 (d, ³J_{HH} = 16.1 Hz, 1H), 7.60 – 7.40 (m, 4H), 7.15 (d, ³J_{HH} = 16.0 Hz, 1H), 3.17 (s, 1H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 151.0, 144.5, 144.0, 143.1, 136.6, 134.3, 132.7, 127.3, 125.2, 122.6, 83.6, 78.8; IR (ATR, cm⁻¹): 3174, 2095, 1915, 1635, 1411, 1400, 1136, 838, 812; HRMS (ESI): m/z, calculated for [M+H]⁺ (C₁₄H₁₁N₂): 207.0922, found: 207.0920.

Compound 37 C₁₅H₁₃IN₂ MW: 348.19	
--	--

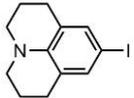
In a round-bottom flask of 10 mL, compound **34** (105 mg, 509 μ mol, 1 eq) was dissolved into iodomethane (5 mL, 11.45 g, 80.7 mmol, 208 eq) and the mixture was heated under reflux for 4 h. Iodomethane was then removed and the solid obtained was washed with chloroform and filtered over fritted funnel. After drying overnight compound **37** was obtained as a light brown powder in 58% yield (103 mg, 296 μ mol). NMR (δ (ppm), DMSO-*d*₆): ¹H NMR (300 MHz): 9.58 (s, 1H), 9.17 (d, ³*J*_{HH} = 6.3 Hz, 1H), 8.30 (d, ³*J*_{HH} = 15.8 Hz, 1H), 8.22 (d, ³*J*_{HH} = 6.5 Hz, 1H), 7.88 (d, ³*J*_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 7.66 (d, ³*J*_{HH} = 16.2 Hz, 1H), 7.60 (d, ³*J*_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 4.45 (s, 1H), 4.19 (s, 3H).

Compound 38 C₁₃H₁₁IN₂S MW: 354.21	
---	---

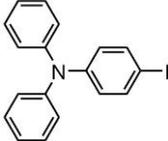
In a round-bottom flask of 10 mL, compound **35** (200 mg, 942 μ mol, 1 eq) was dissolved into iodomethane (5 mL, 11.45 g, 80.7 mmol, 86 eq) and the mixture was heated under reflux for 4 h. Iodomethane was then removed and the solid obtained was washed with chloroform and filtered over fritted funnel. After drying overnight compound **38** was obtained as a dark brown powder in 60% yield (200 mg, 565 μ mol). NMR (δ (ppm), DMSO-*d*₆): ¹H NMR (300 MHz): 9.54 (s, 1H), 9.13 (d, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, 1H), 8.41 (d, ³*J*_{HH} = 15.6 Hz, 1H), 8.16 (d, ³*J*_{HH} = 6.7 Hz, 1H), 7.68 (d, ³*J*_{HH} = 3.9 Hz, 1H), 7.45 (d, ³*J*_{HH} = 3.9 Hz, 1H), 7.30 (d, ³*J*_{HH} = 15.6 Hz, 1H), 4.91 (s, 1H), 4.17 (s, 3H); ¹³C {¹H} (75 Hz): 166.4, 153.4, 151.6, 141.1, 136.2, 134.8, 133.9, 125.7, 123.3, 119.4, 88.7, 76.4, 43.9.

<p>Compound 39</p> <p>C₁₂H₁₄BrN</p> <p>MW: 252.16</p>	
--	--

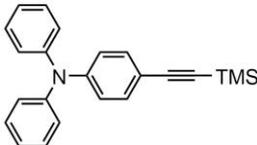
The synthesis of compound **39** was based on already reported procedure.^{316,370} In a round-bottom flask of 100 mL, julolidine (1.00 g, 5.82 mmol, 1 eq) was dissolved in MeCN (40 mL). Then *N*-bromosuccinimide (1.05 g, 5.89 mmol, 1 eq) was added and the mixture was stirred overnight under light exclusion. The solvent was removed and the crude product was filtered on a pad of silica gel with EtOAc. The solvent was then removed and compound **39** was obtained as a purple solid in 62% yield (905 mg, 3.59 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 6.86 (s, 2H), 3.10 (t, ³*J*_{HH} = 5.7 Hz, 4H), 2.69 (t, ³*J*_{HH} = 6.5 Hz, 4H), 1.98 – 1.87 (m, 4H).

<p>Compound 40</p> <p>C₁₂H₁₄I_N</p> <p>MW: 299.16</p>	
--	---

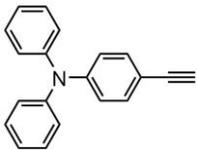
The synthesis of compound **40** was based on already reported procedure.³¹⁶ In a round-bottom flask of 250 mL, julolidine (1.40 g, 8.08 mmol, 1 eq) was dissolved in a cold mixture of chloroform (50 mL) and acetic acid (50 mL). Then *N*-iodosuccinimide (2.00 g, 8.89 mmol, 1.1 eq) was added and the mixture was stirred for 4 h under light exclusion. Water (60 mL) and Et₂O (60 mL) were added and the layers were separated. The aqueous phase was extracted with Et₂O (2×50 mL). The combined organic layers were dried with magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (PE/DCM, from 70:30 to 50:50). Compound **40** was obtained as a dark pink slimy solid in 13% yield (315 mg, 1.05 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.08 (s, 2H), 3.15 (t, ³*J*_{HH} = 5.7 Hz, 4H), 2.72 (t, ³*J*_{HH} = 6.5 Hz, 4H), 2.01 – 1.90 (m, 4H).

<p>Compound 41</p> <p>C₁₈H₁₄I_N</p> <p>MW: 371.22</p>	
--	--

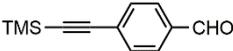
The synthesis of compound **41** was based on already reported procedure.^{318,319} To a solution of triphenylamine (2.45 g, 10.0 mmol, 1 eq) in CHCl₃ (50 mL) and AcOH (50 mL) was added *N*-iodosuccinimide (2.52 g, 11.2 mmol, 1.1) and the solution was stirred for 4 h at room temperature under light exclusion. The reaction mixture was poured into Et₂O (100 mL) and water (100 mL). The phases were separated, and the aqueous phase was extracted with Et₂O (3×60 mL). The combined organic layers were washed with a saturated aqueous NaHCO₃ solution, dried with magnesium sulfate and evaporated under reduced pressure. The obtained crude product was purified by silica-gel column chromatography on silica gel (*n*-hexane/toluene, 75:25) to afford compound **41** as a pale pink solid in 99% yield (3.71 g, 9.9 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.51 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 7.28 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 4H), 7.00 – 7.10 (m, 6H), 6.84 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H).

<p>Compound 42</p> <p>C₂₃H₂₃NSi</p> <p>MW: 341.53</p>	
--	--

The synthesis of compound **42** was based on already reported procedure.^{318,319} In a Schlenk tube of 250 mL, compound **41** (3.71 g, 9.9 mmol, 1 eq), [PdCl₂(PPh₃)₂] (350 mg, 500 μmol, 0.05 eq) and CuI (70 mg, 370 μmol, 0.04 eq) were dried under *vacuum*. Then THF (80 mL), HN*i*Pr₂ (25 mL) and TMSA (7.1 mL, 4.90 g, 50 mmol, 5 eq) were added and the mixture was stirred for 1 h at room temperature under nitrogen atmosphere. The mixture was filtered over a pad of silica gel and washed with EtOAc. The solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography on silica gel (*n*-hexane/EtOAc, from 100:0 to 50:50) to afford compound **42** as a brown solid in 84% yield (2.9 g, 8.4 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.30 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.26 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 4H), 7.02 – 7.10 (m, 6H), 6.95 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H), 0.24 (s, 9H).

<p>Compound 43</p> <p>C₂₀H₁₅N</p> <p>MW: 269.35</p>	
--	--

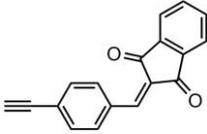
The synthesis of compound **43** was based on already reported procedure.^{318,319} In a round-bottom flask of 250 mL, compound **42** (ca. 2.73 g, 8.00 mmol, 1 eq) and K₂CO₃ (2.76 g, 20.0 mmol, 2.5 eq) were dissolved into a mixture of DCM (80 mL) and MeOH (40 mL). The mixture was stirred at room temperature overnight and then quenched with water (60 mL). The layers were separated and the aqueous phase was extracted with DCM (3×60 mL). The organic layers were gathered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (*n*-hexane/DCM, 90:10) to afford compound **43** as a brown solid in 90% yield (1.94 g, 7.2 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.24 – 7.36 (m, 6H), 7.02 – 7.11 (m, 6H), 6.96 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H), 3.02 (s, 1H).

<p>Compound 45</p> <p>C₁₂H₁₄OSi</p> <p>MW: 202.33</p>	
--	--

The synthesis of compound **45** was based on already reported procedure.^{320,321} In a Schlenk tube of 250 mL, 4-bromobenzaldehyde (6.0 g, 32.4 mmol, 1 eq), CuI (90 mg, 473 μ mol, 0.01 eq) and [PdCl₂(PPh₃)₂] (220 mg, 313 μ mol, 0.01 eq) were degassed. Distilled THF (50 mL), HN*i*Pr₂ (50 mL) and TMSA (9.0 mL, 6.2 mg, 63.7 mmol, 2 eq) were introduced and the mixture was strongly stirred under nitrogen atmosphere overnight. The mixture was filtered on a pad of neutral Al₂O₃ and washed with EtOAc. The solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography on silica gel (PE/EtOAc, 98:2). Compound **45** was obtained as a pale brown solid in 49% yield (3.2 g, 15.8 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.87 (s, 1H), 7.68 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 7.47 (d, ³J_{HH} = 8.10 Hz, 2H), 0.19 (s, 9H).

<p>Compound 46</p> <p>C₉H₆O</p> <p>MW: 130.15</p>	
--	--

The synthesis of compound **46** was based on already reported procedure.^{320,321} In a round-bottom flask of 250 mL, compound **45** (2.0 g, 9.88 mmol, 1 eq) was dissolved in DCM (60 mL) and MeOH (30 mL). K₂CO₃ (1.75 g, 12.7 mmol, 1.3 eq) was added and the mixture was stirred overnight. The reaction was quenched with water (100 mL) and strongly stirred for 12h. The layers were separated and the aqueous phase was extracted with DCM (2×50 mL). The combined organic layers were dried with magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed. Compound **46** was obtained as a beige solid in 87% yield (1.13 g, 8.68 mmol). NMR (δ (ppm, CDCl₃): ¹H (300 MHz): 10.02 (s, 1H), 7.85 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 7.64 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H), 3.30 (s, 1H).

<p>Compound 47</p> <p>C₁₈H₁₀O₂</p> <p>MW: 258.28</p>	
--	---

In a round-bottom flask of 250 mL, compound **46** (500 mg, 3.84 mmol, 1 eq), indane-1,3-dione (675 mg, 4.62 mmol, 1.2 eq) and Al₂O₃ (2.0 g, 19.6 mmol, 5.1 eq) were introduced into DCM (ca. 70 mL). The mixture was stirred for 4 h at room temperature and then filtered over filter paper. The solvent was removed under *vacuum* and the solid obtained was washed twice with ethanol and filtered over fritted funnel. The residue was purified by column chromatography on silica gel (PE/DCM, 25:75) to afford compound **47** as a brown solid in 66% yield (650 mg, 2.51 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 8.43 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H), 8.05 – 7.99 (m, 2H), 7.86 – 7.81 (m, 3H), 7.61 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H), 3.30 (s, 1H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 190.1, 189.0, 145.5, 142.7, 140.3, 135.7, 135.5, 134.0, 133.4, 132.5, 130.0, 126.9, 123.6, 123.6, 83.4, 81.1; IR (ATR, cm⁻¹): 3383, 3281, 3097, 3063, 1722, 1684, 1579, 1364, 1344, 1203, 1177, 1153, 1076, 989, 841, 732; HRMS (ESI): m/z, calculated for [M+Na]⁺ (C₁₈H₁₀O₂Na): 281.0573, found: 281.0573.

Platinum complexes

Compound 48 C₄₂H₄₂Cl₂P₂Pt MW: 874.73	<i>cis</i> -PtCl ₂ (P(Tol) ₃) ₂
---	---

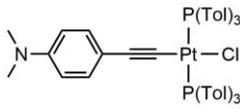
In a Schlenk tube of 250 mL topped with a refrigerant and a bubbling system, potassium tetrachloroplatinate (II) (4.0 g, 9.64 mmol, 1 eq) and tri(*para*-tolyl)phosphine (5.9 g, 19 mmol, 2 eq) were degassed several hours. Then anhydrous DCM (60 mL) was added and the mixture was heated at reflux under nitrogen atmosphere and atmospheric pressure with bubbling system for 7 days. The mixture was pink and the color became more and more colorless. The solution was filtered over filtered paper and the solid obtained (KCl salts) was washed with DCM (2×30 mL). The solvent of the filtrate was removed and the white solid was dried under *vacuum*. It was then strongly scratched with a small amount of EtOH (ca. 20 mL), washed with ethanol (3×25 mL) and slightly filtered over fritted funnel. In the same funnel, the solid was a last time washed with Et₂O to removed EtOH and filtered. After drying, compound **48** was obtained as a white fine powder in 98 % yield (8.3 g, 9.4 mmol).

<p>Compound 49</p> <p>C₇₄H₆₃ClOP₂Pt</p> <p>MW: 1260.80</p>	
--	--

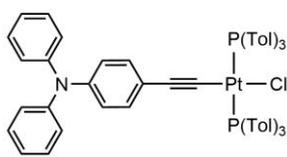
The synthesis of compound **49** was based on already reported procedure.¹⁸⁵ A Schlenk flask of 250 mL, charged with compound **21** (600 mg, 1.42 mmol, 1 eq), *cis*-dichlorobis(*para*-tolylphosphine)platinum (1.50 g, 1.71 mmol, 1.2 eq) and cuprous iodide CuI (27.0 mg, 142 μmol, 0.1 eq), was degassed and back-filled with argon three times. Then HNEt₂ (50 mL) and dry THF (100 mL) were introduced into the reaction flask by syringe. The reaction mixture was stirred under argon protection at 60°C for 2.5 h. The solvent was then removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on neutral Al₂O₃ (PE/DCM, 80:20) to afford compound **49** as a yellow solid in 63% yield (1.13 g, 896 μmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (500 MHz): 7.68 – 7.64 (m, 12H), 7.63 – 7.61 (m, 4H), 7.42 – 7.29 (m, 8H), 7.24 – 7.20 (m, 3H), 7.05 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 12H), 6.77 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H), 6.61 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 6.60 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 6.04 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H), 2.35 (s, 18H). ¹³C {¹H} (125MHz): 151.0, 151.0, 142.3, 140.2, 138.6, 135.2 (virtual t, ²J_{P-C} = 12.3 Hz), 133.6, 130.9, 130.5, 129.2, 129.0, 128.8, 128.8, 128.5 (virtual t, ³J_{P-C} = 11.2 Hz), 128.4, 128.2, 126.6, 126.4, 125.6, 124.6, 124.6, 105.3, 105.2, 21.5;³⁷¹ ³¹P (202 MHz): 20.34 (s, ¹J_{PtP} = 2626 Hz);³⁷² Anal. Calcd for C₇₄H₆₃OCIP₂Pt: C, 70.50; H, 5.04; Found: C, 70.26; H, 5.01; MALDI-MS for C₇₄H₆₃OCIP₂Pt ([M+H]⁺): 1260.7.

<p>Compound 50</p> <p>C₇₀H₇₁ClOP₂Pt</p> <p>MW: 1220.82</p>	
--	--

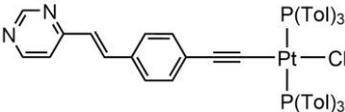
A Schlenk flask, charged with compound **22** (283 mg, 0.74 mmol, 1 eq), *cis*-dichlorobis(*para*-tolylphosphine)platinum (704 mg, 0.81 mmol, 1.1 eq) and cuprous iodide CuI (10 mg, 53 μ mol, 0.01 eq), was degassed and back-filled with nitrogen three times. Then HNEt₂ (25 mL) and dried THF (50 mL) were introduced into the reaction flask by syringe. The reaction mixture was stirred under nitrogen protection at 60°C overnight. The solvent was then removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on silica gel (*n*-hexane/DCM, from 60:40 to 40:60) to afford compound **50** as a pale yellow solid in 60% yield (546 mg, 447 μ mol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.70 – 7.59 (m, 14H), 7.24 – 7.06 (m, 15H), 6.69 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H), 6.67 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1H), 6.00 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H), 5.83 (s, 2H), 2.35 (s, 18H), 1.11 (s, 9H), 1.08 (s, 9H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 162.1, 143.1, 140.4, 139.3, 135.2 (virtual t, ²J_{P-C} = 12.5 Hz), 130.9, 130.5, 129.0, 128.7 (virtual t, ³J_{P-C} = 11.1 Hz), 128.0, 127.9, 127.5, 127.1, 126.3, 125.7, 122.6, 100.8, 100.7, 35.5, 35.4, 28.0, 27.9, 21.6;³⁷¹ ³¹P (121 MHz): 19.68 (s, ¹J_{PtP} = 2635 Hz);³⁷² HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₇₀H₇₁O³⁵ClP₂¹⁹⁵Pt): 1219.4311, found: 1219.4320.

<p>Compound 51</p> <p>C₅₂H₅₂ClNP₂Pt</p> <p>MW: 983.48</p>	
---	--

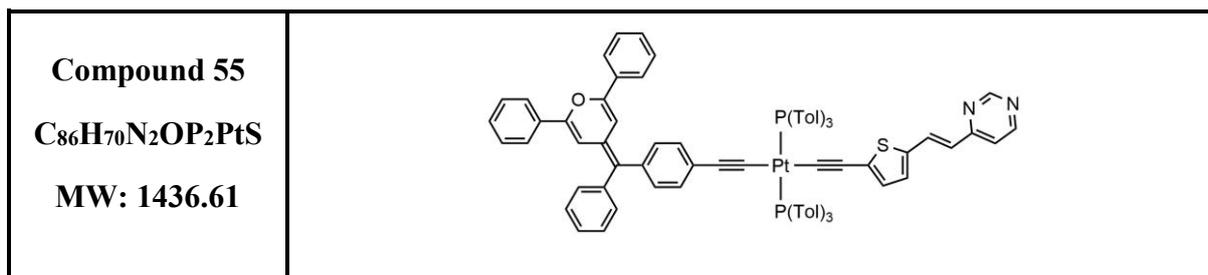
In a Schlenk tube of 250 mL, 4-ethynyl-*N,N*-dimethylaniline (125 mg, 857 μ mol, 1 eq), *cis*-dichlorobis(*para*-tolylphosphine)platinum (750 mg, 857 μ mol, 1 eq) and CuI (5 mg, 26 μ mol, 0.03 eq) were degassed. Then anhydrous THF (25 mL) and HNEt₂ (10 mL) were added and the mixture was heated at 65°C for 3 h and then cooled down to room temperature. The solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography on silica gel (PE/DCM, from 50:50 to 0:100). Compound **51** was crystallized from *n*-hexane/DCM to afford a pale-yellow powder in 62% yield (520 mg, 529 μ mol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.68 – 7.61 (m, 12H), 7.18 – 7.13 (m, 12H), 6.27 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 2H), 5.98 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 2H), 2.81 (s, 6H), 2.36 (s, 18H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 148.1, 140.3, 135.2 (virtual t, ²J_{P-C} = 12.5 Hz), 132.0, 128.7 (virtual t, ³J_{P-C} = 11.0 Hz), 128.0, 127.6, 127.2, 117.3, 111.6, 40.7, 21.6; ³¹P (121 MHz): 19.71 (s, ¹J_{Pt-P} = 2648 Hz);³⁷² IR (ATR, cm⁻¹): 3019, 2918, 2123, 1600, 1513, 1444, 1396, 1346, 1187, 1097, 802, 707; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₅₂H₅₂N³⁵ClP₂¹⁹⁴Pt): 981.2885, found: 981.2899.

<p>Compound 52</p> <p>C₆₂H₅₆ClNP₂Pt</p> <p>MW: 1107.62</p>	
--	--

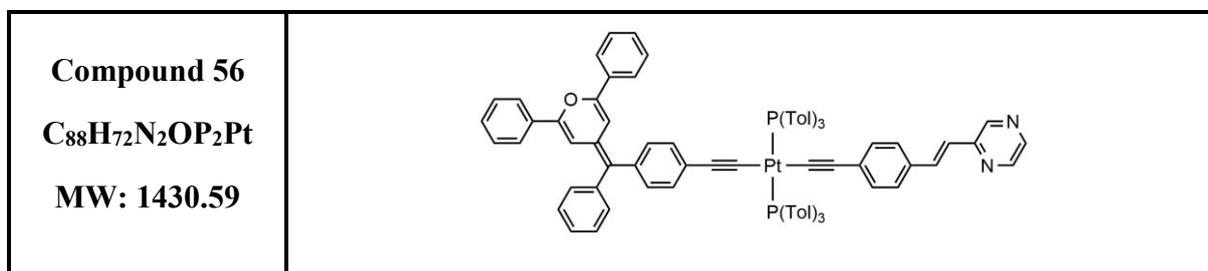
In a Schlenk tube of 250 mL, 4-ethynyl-*N,N*-diphenylaniline (230 mg, 857 μ mol, 1 eq), *cis*-dichlorobis(*para*-tolylphosphine)platinum (750 mg, 857 μ mol, 1 eq) and CuI (5 mg, 26 μ mol, 0.03 eq) were degassed. Then anhydrous THF (30 mL) and HNEt₂ (10 mL) were added and the mixture was heated at 70°C for 4 h. The mixture was then cooled down to room temperature and stirred overnight. The solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography on silica gel (PE/DCM, from 50:50 to 0:100). Compound **52** was crystallized from *n*-hexane/DCM to afford a slightly yellow powder in 80% yield (760 mg, 686 μ mol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.71 – 7.59 (m, 12H), 7.22 – 7.11 (m, 16H), 7.02 – 6.90 (m, 4H), 6.59 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 5.97 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 2.35 (s, 18H).

<p>Compound 53</p> <p>C₅₆H₅₁ClN₂P₂Pt</p> <p>MW: 1044.52</p>	
--	--

A Schlenk tube of 100 mL was charged and degassed with compound **34** (180 mg, 873 μ mol, 0.95 eq), *cis*-dichlorobis(*para*-tolylphosphine)platinum (800 mg, 915 μ mol, 1 eq) and CuI (5 mg, 26 μ mol, 0.03 eq). Distilled THF (40 mL) and HNEt₂ (20 mL) were added and the reaction was heated at 65°C under nitrogen atmosphere overnight. The solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography on silica gel (DCM/EtOAc, 50:50). Compound **34** was crystallized from *n*-hexane/DCM and obtained as a yellow powder in 47% yield (445 mg, 426 μ mol). NMR (δ (ppm, CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.15 (s, 1H), 8.66 (br s, 1H), 7.75 – 7.60 (m, 13H), 7.27 – 7.11 (m, 15H), 6.88 (d, ³J_{HH} = 16.0 Hz, 1H), 6.12 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 2.36 (s, 18H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 162.8, 141.5, 137.5, 135.5 (virtual t, ²J_{HH} = 12.5 Hz), 132.6, 131.8, 130.4, 129.2 (virtual t, ³J_{HH} = 11.1 Hz), 128.5, 128.1, 127.7, 127.3, 127.1, 125.0, 106.0, 92.4, 21.7; ³¹P (121 MHz): 19.84 (¹J_{Pt-P} = 2615 Hz);³⁷² IR (ATR, cm⁻¹): 3021, 2919, 2864, 2116, 1907, 1571, 1498, 1461, 1384, 1188, 1097, 801, 707; HRMS (ESI): m/z, calculated for [M+H]⁺ (C₅₆H₅₂N₂³⁵ClP₂¹⁹⁵Pt): 1044.2937, found: 1044.2938.



The crude product was purified by column chromatography on silica gel (PE/EtOAc, from 50:50 to 0:100) and crystallized from *n*-hexane/DCM to give compound **55** as an orange powder. Yield: 495 mg, 86%; NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.06 (s, 1H), 8.57 (d, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1H), 7.78 (d, ³J_{HH} = 15.5 Hz, 1H), 7.72 – 7.59 (m, 19H), 7.43 – 7.33 (m, 5H), 7.30 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H), 7.24 – 7.13 (m, 14H), 6.81–6.79 (m, 3H), 6.62 (d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 6.60 (d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 6.52 (d, ³J_{HH} = 15.5 Hz, 1H), 6.20 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 5.90 (d, ³J_{HH} = 3.8 Hz, 1H), 2.37 (s, 18H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 162.5, 158.9, 157.1, 151.1, 151.1, 142.5, 140.4, 138.7, 137.4, 135.1 (virtual t, ²J_{P-C} = 12.6 Hz), 133.8, 132.9, 131.0, 130.7, 130.2, 129.3, 128.9, 128.8 (virtual t, ³J_{P-C} = 11.2 Hz), 128.6, 128.5, 128.3, 128.1, 126.8, 126.5, 125.8, 124.7, 124.7, 122.0, 118.2, 105.3, 21.6;³⁷¹ ³¹P (121 MHz): 16.46 (s, ¹J_{Pt-P} = 2593 Hz);³⁷² IR (ATR, cm⁻¹): 3024, 2920, 2094, 1652, 1575, 1498, 1099, 805, 762, 697; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₈₆H₇₀N₂OP₂S¹⁹⁵Pt): 1435.4326, found: 1435.4294.



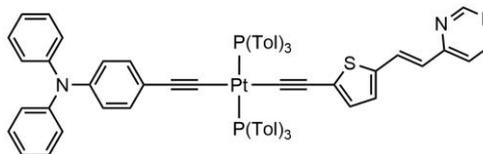
The crude product was purified by column chromatography on silica gel (*n*-hexane/DCM, from 50:50 to 0:100) and crystallized from *n*-hexane/DCM to give compound **56** as a yellow powder. Yield: 220 mg, 65%; NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 8.59 (s, 1H), 8.50 (s, 1H), 8.35 (d, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 7.76 – 7.60 (m, 14H), 7.57 (s, 1H), 7.42 – 7.28 (m, 11H), 7.25 – 7.14 (m, 18H), 7.00 (d, ³J_{HH} = 16.0 Hz, 1H), 6.82 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H), 6.63 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H), 6.28 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H), 6.23 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 2.37 (s, 18H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 151.8, 151.1, 151.1, 144.4, 143.7, 142.5, 142.3, 140.3, 138.5, 135.5, 135.2 (virtual t, ²J_{P-C} = 12.6 Hz), 133.8, 133.8, 132.0, 131.5, 131.0, 130.7, 129.3, 129.1, 128.9, 128.7 (virtual t, ³J_{P-C} = 11.1 Hz), 128.6, 128.3, 128.3, 127.0, 126.8, 126.5, 126.3, 125.7, 124.7, 124.7, 122.4, 116.3, 113.4, 113.2, 105.5, 105.3, 21.6;³⁷¹ ³¹P (121 MHz): 16.84 (s, ¹J_{Pt-P} = 2617 Hz);³⁷² IR (ATR, cm⁻¹): 2920, 2097, 1659, 1596, 1498, 1396, 1097, 836, 802, 762, 687; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₈₈H₇₂N₂OP₂¹⁹⁵Pt): 1429.47623, found: 1429.4765.

<p>Compound 57</p> <p>C₈₄H₈₀N₂OP₂Pt</p> <p>MW: 1390.61</p>	
---	--

The crude product was purified by column chromatography on dried silica gel (PE/EtOAc, from 50:50 to 0:100) and crystallized from *n*-hexane/DCM to give compound **57** as a bright yellow powder. Yield: 145 mg, 64%; NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.11 (s, 1H), 8.62 (s, 1H), 7.77 – 7.60 (m, 13H), 7.25 – 7.04 (m, 20H), 6.88 (d, ³J_{HH} = 15.9 Hz, 2H), 6.73 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H), 6.27 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H), 6.18 (s, 1H), 5.86 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H), 5.84 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H), 2.34 (s, 18H), 1.11 (s, 9H), 1.08 (s, 9H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 162.6, 162.1, 157.3, 143.0, 140.4, 137.9, 135.1 (virtual t, ²J_{P-C} = 12.4 Hz), 132.3, 132.1, 131.5, 130.8, 130.5, 129.2, 128.8 (virtual t, ³J_{P-C} = 10.7 Hz), 128.3, 128.0, 126.8, 126.4, 125.8, 124.0, 122.5, 100.7, 35.5, 35.4, 28.0, 27.9, 21.5;³⁷¹ ³¹P (121 MHz): 16.47 (s, ¹J_{Pt-P} = 2615 Hz);³⁷² IR (ATR, cm⁻¹): 3022, 2958, 2866, 2103, 1672, 1571, 1100, 802, 706; HRMS (ESI): *m/z*, calculated for M⁺ (C₈₄H₈₀N₂OP₂¹⁹⁵Pt): 1389.5388, found: 1389.5387.

<p>Compound 58</p> <p>C₆₆H₆₁N₃P₂Pt</p> <p>MW: 1153.27</p>	
--	--

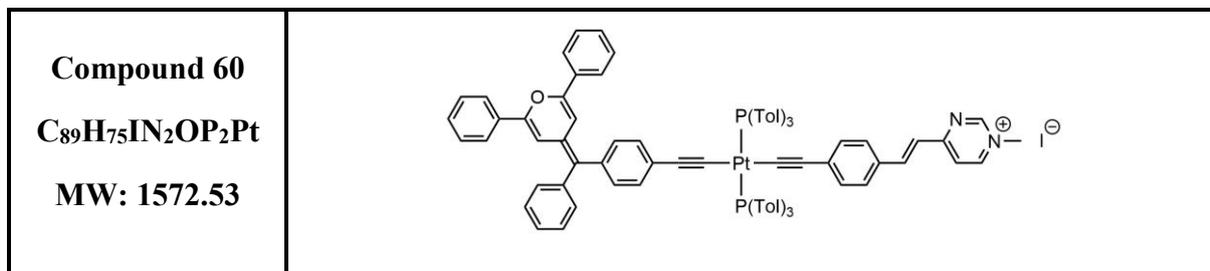
In a Schlenk tube of 250 mL, compound **34** (63 mg, 305 μ mol, 1 eq), compound **51** (300 mg, 305 μ mol, 1 eq) and CuI (5 mg, 26 μ mol, 0.09 eq) were degassed. Then anhydrous THF (25 mL) and HNEt₂ (10 mL) were added and the mixture was stirred overnight at room temperature. The solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography on silica gel (PE/EtOAc, from 50:50 to 0:100). Compound **58** was crystallized from *n*-hexane/DCM to afford a yellow-orange powder in 80% yield (280 mg, 243 μ mol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.10 (s, 1H), 8.61 (d, ³J_{HH} = 4.6 Hz, 1H), 7.74 – 7.64 (m, 13H), 7.23 (d, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 1H), 7.18 – 7.12 (m, 14H), 6.87 (d, ³J_{HH} = 15.9 Hz, 1H), 6.32 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 2H), 6.24 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 6.17 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 2.82 (s, 6H), 2.36 (s, 18H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 162.7, 159.0, 157.2, 140.4, 140.2, 137.9, 135.2 (virtual t, ²J_{P-C} = 12.5 Hz), 132.3, 132.0, 131.5, 129.4, 129.2, 128.6 (virtual t, ³J_{P-C} = 10.4 Hz), 126.7, 123.7, 121.4, 111.7, 40.8, 31.1;³⁷¹ ³¹P (121 MHz): 16.70 (s, ¹J_{Pt-P} = 2623 Hz);³⁷² IR (ATR, cm⁻¹): 3021, 2919, 2101, 1569, 1498, 1463, 1380, 1346, 1188, 1096, 801, 707; HRMS (ESI): *m/z*, calculated for M⁺ (C₆₆H₆₁N₃P₂¹⁹⁵Pt): 1152.3983, found: 1152.3981.

Compound 59**C₇₄H₆₃N₃P₂PtS****MW: 1283.43**

In a Schlenk tube of 250 mL, compound **35** (42 mg, 200 μ mol, 1.1 eq), compound **52** (200 mg, 180 μ mol, 1 eq) and CuI (5 mg, 26 μ mol, 0.14 eq) were degassed. Then anhydrous THF (10 mL) and HNEt₂ (10 mL) were added and the mixture was stirred overnight at room temperature. The solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography on silica gel (PE/EtOAc, from 50:50 to 0:100). Compound **59** was crystallized from *n*-hexane/DCM to afford a dark orange powder in 56% yield (130 mg, 101 μ mol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.08 (s, 1H), 8.57 (d, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1H), 7.79 (d, ³J_{HH} = 15.5 Hz, 1H), 7.73 – 7.62 (m, 12H), 7.23 – 7.12 (m, 14H), 7.03 – 6.96 (m, 7H), 6.96 – 6.92 (m, 2H), 6.82 (d, ³J_{HH} = 3.7 Hz, 1H), 6.68 – 6.62 (m, 2H), 6.54 (d, ³J_{HH} = 15.5 Hz, 1H), 6.21 – 6.11 (m, 2H), 5.92 (d, ³J_{HH} = 3.7 Hz, 1H), 2.38 (s, 18H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 162.4, 158.8, 157.0, 147.9, 144.4, 140.3, 137.3, 135.0 (virtual t, ²J_{P-C} = 12.5 Hz), 132.3, 132.1, 131.9, 131.0, 130.2, 129.3, 129.1, 128.7 (virtual t, ³J_{P-C} = 10.4 Hz), 128.5, 128.1, 124.1, 123.8, 123.6, 122.3, 121.9, 118.2, 113.6, 109.4, 105.0, 21.6.³⁷¹

General procedure for the synthesis of compounds 60–62

A mixture of pyrimidine derivative (0.05 mmol) and methyl iodide (5 mL) was refluxed for 4 h. The methyl iodide was evaporated under vacuum.



The compound was crystallized from *n*-hexane/DCM to give compound **60** as a dark red powder. Yield: 75 mg, 95%; NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.20 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H), 9.04 (s, 1H), 8.09 (d, ³J_{HH} = 15.3 Hz, 1H), 7.87 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H), 7.73 – 7.51 (m, 24H), 7.45 – 7.27 (m, 6H), 7.25 – 7.11 (m, 13H), 7.06 (d, ³J_{HH} = 15.5 Hz, 1H), 6.81 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 6.62 (s, 1H), 6.60 (s, 1H), 6.28 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 6.20 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 4.30 (s, 3H), 2.35 (s, 18H); ¹³C {H} (75 MHz): 196.4, 163.6, 142.3, 140.4, 135.1 (virtual t, ²J_{HH} = Hz), 133.4, 133.2, 132.3, 132.2, 132.0, 131.6, 131.4, 131.2, 130.7, 129.9, 129.5, 129.4, 129.3, 129.2, 128.7 (virtual t, ³J_{HH} = Hz), 128.2, 126.1, 124.7, 111.6, 105.4, 47.0, 21.6; ³¹P (121 MHz): 16.78 (s, ¹J_{Pt-P} = 2596 Hz); ³⁷² IR (ATR, cm⁻¹): 3021, 2962, 2098, 1652, 1578, 1169, 1096, 1018, 799; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₈₉H₇₅N₂OP₂¹⁹⁵Pt): 1444.4997, found: 1444.5014.

Ruthenium complexes

Compound 63 C₅₂H₄₈Cl₂P₄Ru MW: 968.82	<i>trans</i> -RuCl ₂ (dppe) ₂
---	---

The synthesis of compound **63** was based on already reported procedure.²¹⁹ A suspension of RuCl₂(PPh₃)₃ (3.59 g, 3.75 mmol, 1 eq) and dppe (3.14 g, 7.89 mmol, 2.1 eq) in acetone (40 mL) was stirred under nitrogen atmosphere for 1 h at room temperature. The resulting yellow precipitate was collected by filtration, washed with acetone and dried under *vacuum* to give complex **63** as a yellow powder in 98% yield (3.55 g, 3.67 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.26 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, *ortho*-CH, 16H), 7.19 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *para*-CH, 8H), 6.99 (dd, ³J_{HH} \approx 7.2, ⁴J_{HH} \approx 7.2, *meta*-CH, 16H), 2.70 (m, CH₂, 8H); ¹³C NMR (75 MHz): 135.0 (m, *ipso*-C), 134.4 (m, *ortho*-C), 128.8 (m, *para*-C), 127.0 (m, *meta*-C), 28.8 (m, CH₂); ³¹P NMR (121 MHz): 46.1 (s).

Compound 64 C₅₃H₄₈ClF₃O₃P₄RuS MW: 1082.43	[RuCl(dppe) ₂][OTf]
---	---------------------------------

The synthesis of compound **64** was based on already reported procedure.²¹⁹ A suspension of complex **63** (3.40 g, 3.51 mmol, 1 eq) and silver trifluoromethanesulfonate AgOTf (0.90 g, 3.51 mmol, 1 eq) in DCM (40 mL) was stirred under nitrogen atmosphere for 1 h at room temperature. The resulting dark red solution was filtered over Celite[®] to remove the precipitated AgCl, and the filtrate diluted with *n*-hexane (ca. 50 mL). Careful removal of the DCM on a rotary evaporator resulted in the precipitation of complex **64** as well-formed red crystals, which were collected, washed with *n*-hexane and dried to give **64** as a dark red solid in 85% yield, which is stable in air and chlorinated solvents (3.22 g, 2.97 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.73 (m, *meta*-CH, 4H), 7.52 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, *para*-CH, 2H), 7.32 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, *para*-CH, 2H), 7.19 (m, *phenyl*-CH, 16H), 6.99 (m, *phenyl*-CH, 12H), 6.71 (m, *meta*-CH, 4H), 2.65 (m, CH₂, 2H), 2.44 (m, CH₂, 4H), 1.57 (m, CH₂, 2H); ¹³C NMR (75 MHz): 133.7 (m), 133.1 (m, *ipso*-C), 132.7 (m), 132.3 (m, *para*-C), 132.1 (m), 132.0 (m, *ipso*-C), 131.7 (m), 131.1 (m, *para*-C \times 2), 130.4 (m, *ipso*-C), 129.4 (m, *ipso*-C and other C), 129.3 (m, *para*-C), 128.7 (m), 128.0 (m), 127.5 (m), 120.9 (q, ¹J_{C-F} = 321 Hz, CF₃), 30.1 (m, CH₂), 18.4 (m, CH₂); ³¹P NMR (121 MHz): 84.0 (dd, ²J_{PP} \approx 12.8 Hz, 2P), 56.7 (dd, ²J_{PP} \approx 12.8 Hz, 2P); ¹⁹F NMR (282 MHz): -78.5 (s).

<p>Compound 65</p> <p>C₈₄H₆₉ClOP₄Ru</p> <p>MW: 1354.89</p>	
--	--

A Schlenk flask, charged with 4-((4-ethynylphenyl)(phenyl)methylene)-2,6-di-phenyl-4H-pyran **21** (156 mg, 370 μmol , 1 eq) and chloro-bis(1,2-bis(diphenylphosphino)ethane)ruthenium triflate⁴³ **64** (400 mg, 370 μmol , 1 eq), was degassed and back-filled with nitrogen several times. Then dry DCM (20 mL) was introduced into the reaction flask. The reaction mixture was stirred under nitrogen protection at room temperature overnight. NEt_3 (0,25 mL, 182 mg, 1.8 mmol, 5 eq) was then added and the mixture was stirred at room temperature for 1 h. The solvent was then removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on silica gel (DCM/EtOAc, 50:50), recrystallized from DCM/*n*-hexane and compound **65** was obtained as a yellow compound in 35% yield (175 mg, 129 μmol). NMR (δ (ppm), CD_2Cl_2): ^1H (500 MHz): 7.74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H), 7.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H), 7.49 – 7.34 (m, 24H), 7.33 – 7.28 (m, 3H), 7.26 – 7.21 (m, 4H), 7.21 – 7.16 (m, 4H), 7.08 – 7.00 (m, 10H), 7.00 – 6.91 (m, 8H), 6.84 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H), 6.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2H), 6.64 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H), 2.71 (s, 8H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz): 151.4, 151.4, 143.2, 137.4, 137.1, 136.6, 135.1, 134.8, 131.1, 130.4, 130.0, 129.7, 129.5, 129.3, 129.2, 129.1, 129.1, 128.9, 127.8, 127.7, 127.5, 127.0, 126.5, 125.9, 125.1, 125.0, 111.9, 105.8, 31.3; ^{31}P (202 MHz): 51.17; IR (ATR, cm^{-1}): 3051, 2923, 2070, 1652, 1585, 1486, 1433, 1276, 1095, 765, 743, 691; HRMS (ESI): m/z , calculated for M^+ ($\text{C}_{84}\text{H}_{69}\text{O}^{35}\text{ClP}_4^{102}\text{Ru}$): 1354.3026, found: 1354.3040.

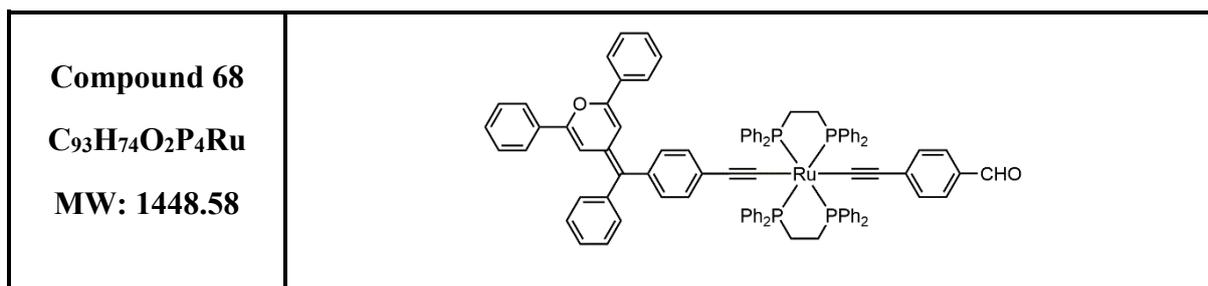
<p>Compound 67</p> <p>C₆₆H₅₇ClN₂P₄Ru</p> <p>MW: 1138.61</p>	
--	--

A Schlenk flask, charged with 4-[*E*-2-(4-ethynylphenyl)ethenyl]-pyrimidine **34** (133 mg, 645 μ mol, 1 eq) and chloro-bis(1,2-bis(diphenylphosphino)ethane)ruthenium triflate **64** (700 mg, 647 μ mol, 1 eq) were degassed and back-filled with nitrogen several times. Then dry DCM (20 mL) was introduced into the reaction flask. The reaction mixture was stirred under nitrogen protection at room temperature for 4 h. NEt₃ (0.4 mL, 290 mg, 2.87 mmol, 4.4 eq) was then added and the mixture was stirred at room temperature for 1 h. The solvent was then removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on silica gel (EtOAc) to give compound **67** as a dark orange powder in 42% yield (308 mg, 271 μ mol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.14 (s, 1H), 8.63 (d, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1H), 7.85 (d, ³J_{HH} = 15.9 Hz, 1H), 7.55 – 7.46 (m, 8H), 7.37 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 7.33 – 7.26 (m, 8H), 7.24 – 7.16 (m, 9H), 7.05 – 6.90 (m, 17H), 6.63 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 2.69 (s, 8H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 163.0, 159.0, 157.2, 138.0, 136.5, 135.6, 134.5, 134.4, 130.5, 129.9, 129.0, 129.0, 127.4, 127.1, 122.8, 118.4, 30.8; ³¹P (121 MHz): 49.28; IR (ATR, cm⁻¹): 3050, 2919, 2048, 1568, 1432, 1171, 1094, 836, 811, 741, 692; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₆₆H₅₇N₂³⁵ClP₄¹⁰²Ru): 1138.2199, found: 1138.2197.

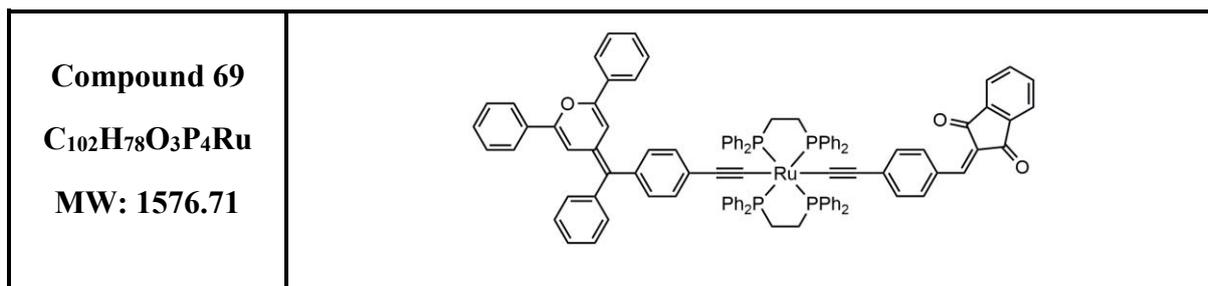
Syntheses of compounds 68 to 73

Example with the synthesis of compound 73

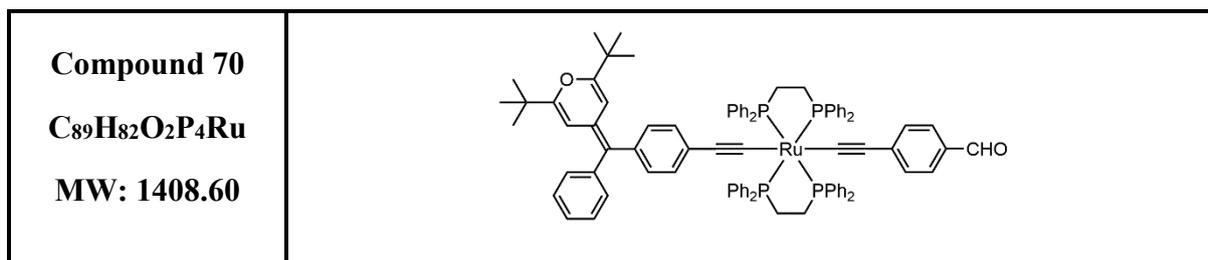
A Schlenk flask, charged with 4-((4-ethynylphenyl)(phenyl)methylene)-2,6-di-*tert*-butyl-4*H*-pyran **22** (156 mg, 406 μmol , 1.1 eq) and chloro-bis(1,2-bis(diphenylphosphino)ethane)ruthenium triflate **64** (400 mg, 370 μmol , 1 eq), was degassed and back-filled with nitrogen several times. Then dry DCM (20 mL) was introduced into the reaction flask. The reaction mixture was stirred under nitrogen protection at room temperature for 4 h. NEt_3 (0.5 mL, 363 mg, 3.6 mmol, 10 eq) was then added and the mixture was stirred at room temperature for 1 h. 4-[*E*-2-(4-ethynylphenyl)ethenyl]-pyrimidine **34** (76 mg, 370 μmol , 1 eq) and AgOTf (142 mg, 554 μmol , 1.5 eq) were introduced into the Schlenk flask and the reaction mixture was stirred under nitrogen protection at room temperature overnight. The solvent was then removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on silica gel (DCM/EtOAc, 50:50).



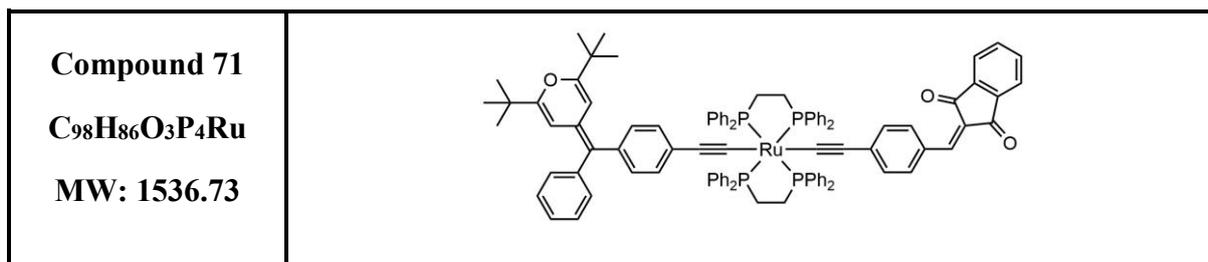
Yellow solid. Yield: 364 mg, 68%. NMR (δ (ppm), THF-*d*₈): ^1H (300 MHz): 9.84 (s, 1H), 7.76 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H), 7.71 – 7.63 (m, 10H), 7.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H), 7.49 – 7.42 (m, 9H), 7.41 – 7.32 (m, 9H), 7.21 – 7.12 (m, 8H), 7.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H), 7.04 – 6.95 (m, 11H), 6.95 – 6.87 (m, 9H), 6.78 (s, 1H), 6.75 (s, 1H), 6.69 (s, 1H), 2.70 (s, 8H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz): 190.7, 151.9, 151.8, 143.6, 135.3, 135.1, 134.8, 134.6, 132.7, 131.5, 131.1, 130.6, 130.4, 129.9, 129.7, 129.7, 129.6, 129.6, 129.5, 129.4, 129.4, 129.1, 128.4, 128.0, 128.0, 128.0, 127.9, 127.9, 127.3, 126.2, 125.3, 119.4, 119.1, 106.4, 106.1, 32.3; ^{31}P (121 MHz): 53.35; IR (ATR, cm^{-1}): 3054, 2921, 2729, 2168, 2041, 1681, 1647, 1583, 1212, 1156, 1096, 741, 691; HRMS (ESI): m/z , calculated for $\text{M}^{+\bullet}$ ($\text{C}_{93}\text{H}_{74}\text{O}_2\text{P}_4^{102}\text{Ru}$): 1448.3677, found: 1448.3687.



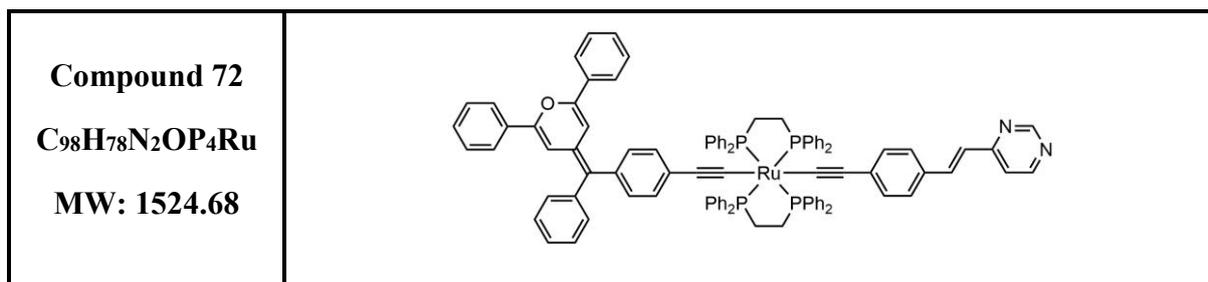
Black solid. Yield: 379 mg, 65%. NMR (δ (ppm), CD₂Cl₂): ¹H (300 MHz): 8.40 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 1H), 8.01 – 7.90 (m, 2H), 7.85 – 7.72 (m, 5H), 7.71 – 7.58 (m, 10H), 7.48 – 7.30 (m, 19H), 7.29 – 7.14 (m, 9H), 7.12 – 6.93 (m, 18H), 6.91 – 6.82 (m, 3H), 6.80 – 6.72 (m, 2H), 6.68 (d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 2.70 (s, 8H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 191.4, 190.1, 163.8, 151.5, 151.5, 146.9, 143.1, 140.7, 137.2, 135.4, 135.4, 135.2, 134.9, 134.7, 134.7, 134.6, 134.6, 134.3, 134.2, 132.2, 132.2, 131.9, 131.2, 130.9, 130.6, 130.2, 130.2, 129.7, 129.6, 129.6, 129.5, 129.4, 129.1, 129.1, 128.9, 128.7, 127.8, 126.5, 125.1, 125.0, 123.2, 111.9, 105.8, 54.7, 32.0; ³¹P (121 MHz): 52.55; IR (ATR, cm⁻¹): 3050, 2025, 1676, 1542, 1516, 1493, 1205, 1172, 1152, 1077, 990, 836, 734, 691; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₁₀₂H₇₈O₃P₄¹⁰²Ru): 1576.3940, found: 1576.3950.



Yellow solid. Yield: 380 mg, 73%. NMR (δ (ppm), THF-*d*₈): ¹H (300 MHz): 9.84 (s, 1H), 7.70 – 7.62 (m, 8H), 7.58 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 7.46 – 7.38 (m, 8H), 7.31 – 7.24 (m, 2H), 7.21 – 7.10 (m, 10H), 7.01 – 6.88 (m, 19H), 6.83 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 6.75 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 6.10 (d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 5.88 (d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 2.68 (s, 8H), 1.21 (s, 9H), 1.13 (s, 9H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 190.8, 162.4, 162.3, 144.3, 138.4, 138.0, 135.4, 135.2, 132.8, 131.5, 131.2, 130.5, 130.3, 129.8, 129.6, 129.6, 129.2, 128.9, 128.1, 128.0, 126.9, 126.7, 124.5, 119.4, 119.3, 102.2, 102.1, 36.2, 36.1, 32.4, 28.4, 28.3; ³¹P (121 MHz): 53.29; IR (ATR, cm⁻¹): 3053, 2962, 2926, 2041, 1683, 1653, 1583, 1433, 1211, 1156, 1095, 741, 691; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₈₉H₈₂O₂P₄¹⁰²Ru): 1408.4303, found: 1408.4325.



Black solid. Yield: 341 mg, 70%. NMR (δ (ppm), THF-*d*₈): ¹H (300 MHz): 8.43 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 7.98 – 7.90 (m, 2H), 7.84 – 7.76 (m, 3H), 7.72 – 7.63 (m, 8H), 7.46 – 7.37 (m, 8H), 7.32 – 7.24 (m, 2H), 7.21 – 7.11 (m, 11H), 7.01 – 6.91 (m, 18H), 6.81 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H), 6.75 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 6.09 (s, 1H), 5.88 (s, 1H), 2.70 (s, 8H), 1.21 (s, 9H), 1.13 (s, 9H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 190.6, 189.8, 162.4, 162.4, 146.7, 144.3, 143.8, 141.3, 138.8, 138.4, 138.3, 138.2, 138.0, 137.8, 137.7, 135.6, 135.5, 135.5, 135.4, 135.1, 131.5, 131.3, 130.5, 130.3, 129.7, 129.7, 129.6, 128.9, 128.1, 126.9, 126.7, 123.5, 123.4, 102.2, 102.1, 36.2, 36.2, 32.4, 28.4, 28.3^[24]; ³¹P (121 MHz): 52.48; IR (ATR, cm⁻¹): 3050, 2964, 2029, 1675, 1544, 1520, 1495, 1206, 1172, 1152, 991, 737, 691; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₉₈H₈₆O₃P₄¹⁰²Ru): 1536.4566, found: 1536.4577.



Black solid. Yield: 379 mg, 65%. NMR (δ (ppm), CD₂Cl₂): ¹H (300 MHz): 9.16 (s, 1H), 8.64 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 1H), 7.87 (d, ³J_{HH} = 15.9 Hz, 1H), 7.75 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H), 7.67 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H), 7.64 – 7.55 (m, 8H), 7.52 – 7.45 (m, 8H), 7.45 – 7.27 (m, 15H), 7.23 – 7.14 (m, 8H), 7.08 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 7.04 – 6.94 (m, 16H), 6.89 (d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 6.79 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 6.71 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 6.67 (d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 2.65 (s, 8H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 159.0, 157.2, 151.0, 150.9, 142.8, 138.1, 137.2, 136.9, 134.4, 134.4, 134.1, 133.9, 131.6, 130.9, 130.5, 130.0, 129.8, 129.6, 129.3, 129.0, 128.8, 128.6, 128.4, 128.3, 127.4, 127.2, 126.6, 126.1, 125.6, 124.7, 124.6, 122.9, 118.4, 111.6, 105.8, 105.6, 31.7;³⁷¹ ³¹P (121 MHz): 53.52; IR (ATR, cm⁻¹): 3049, 2914, 2046, 1776, 1724, 1653, 1628, 1591, 1568, 1487, 1461, 1432, 1385, 1307, 1283, 1171, 1092, 1023, 988, 918, 886, 836, 814, 742, 721, 691, 666; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₁₀₂H₇₈O₃P₄¹⁰²Ru): 1524.4108, found: 1524.4112

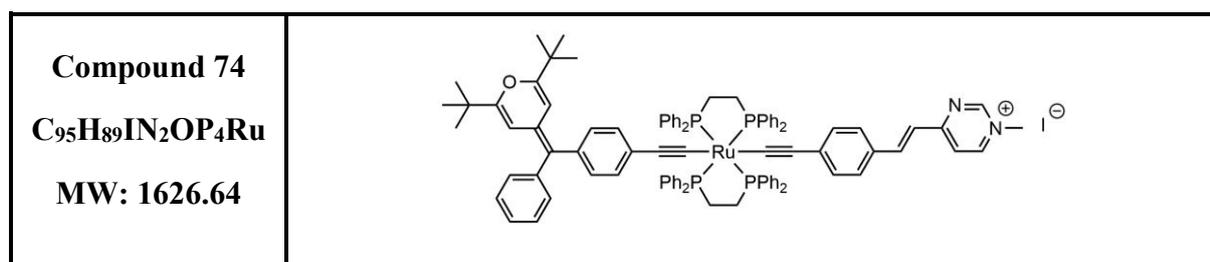
<p>Compound 73</p> <p>C₉₄H₈₆N₂OP₄Ru</p> <p>MW: 1484.70</p>	
---	--

Dark orange solid. Yield: 329 mg, 60%. NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.15 (s, 1H), 8.64 (d, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1H), 7.86 (d, ³J_{HH} = 16.0 Hz, 1H), 7.61 – 7.53 (m, 8H), 7.50 – 7.43 (m, 8H), 7.39 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 7.32 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H), 7.30 – 7.27 (m, 2H), 7.22 – 7.12 (m, 9H), 7.01 – 6.92 (m, 20H), 6.74 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 6.69 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 6.09 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1H), 5.90 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1H), 2.63 (s, 8H), 1.21 (s, 9H), 1.13 (s, 9H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 163.0, 158.9, 157.1, 138.2, 137.2, 137.1, 137.0, 134.4, 134.3, 132.4, 130.6, 130.5, 130.3, 130.0, 129.8, 129.7, 129.4, 129.0, 128.8, 128.2, 128.1, 127.4, 127.4, 127.3, 127.2, 126.6, 125.9, 122.8, 118.4, 110.4, 109.6, 100.7, 35.5, 35.4, 31.6, 28.0, 27.9; ³¹P (121 MHz): 53.48; IR (ATR, cm⁻¹): 3051, 2960, 2924, 2045, 1653, 1629, 1589, 1569, 1433, 1171, 1095, 834, 741, 692; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₉₄H₈₆N₂OP₄¹⁰²Ru): 1484.4729, found: 1484.4745.

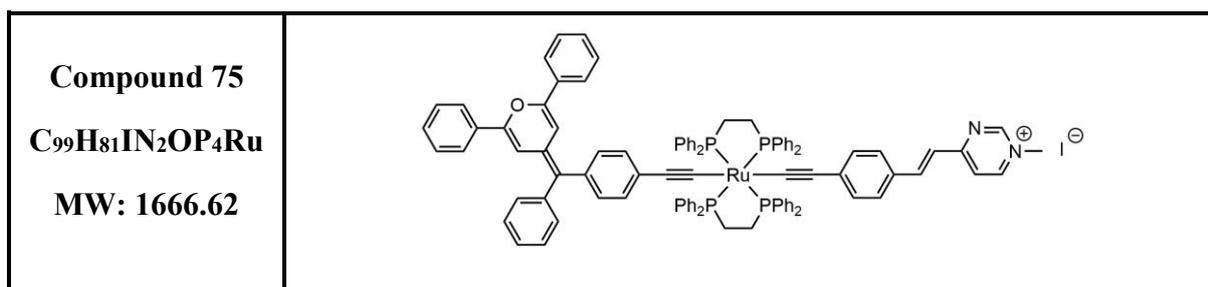
Syntheses of 74 and 75

General procedure

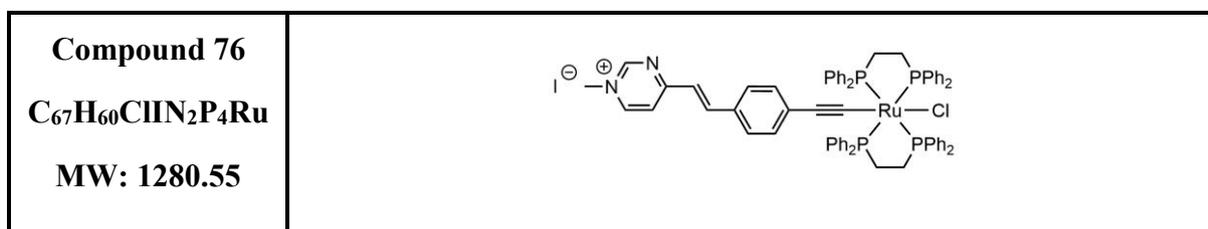
A mixture of pyrimidine complex derivative (0.1 mmol) and methyl iodide (5 mL) was refluxed for 20 h. The methyl iodide was evaporated under *vacuum*. The compound was analysed without further purification.



Dark red solid. Yield: 105 mg, 96%. NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.31 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 1H), 8.97 (s, 1H), 8.31 (d, ³J_{HH} = 15.3 Hz, 1H), 7.81 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1H), 7.67 – 7.28 (m, 22H), 7.23 – 7.10 (m, 9H), 7.01 – 6.90 (m, 19H), 6.81 – 6.58 (m, 4H), 6.08 (s, 1H), 5.88 (s, 1H), 4.32 (s, 3H), 2.62 (s, 8H), 1.20 (s, 9H), 1.12 (s, 9H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 151.8, 149.9, 148.9, 136.6, 136.0, 134.4, 134.1, 131.7, 130.9, 130.3, 129.9, 129.8, 129.6, 129.5, 129.4, 129.1, 129.1, 129.0, 128.9, 128.8, 128.3, 128.1, 128.0, 127.9, 127.3, 126.7, 125.9, 119.5, 119.3, 110.4, 100.7, 92.8, 44.8, 35.4, 31.5, 28.0, 27.9; ³¹P (121 MHz): 52.99; IR (ATR, cm⁻¹): 3050, 2962, 2036, 1608, 1562, 1465, 1432, 1195, 1162, 1095, 838, 741, 691; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₉₅H₈₉N₂OP₄¹⁰²Ru): 1499.4963, found: 1499.4977.

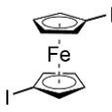


Dark red solid. Yield: 104 mg, 95%. NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.35 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1H), 9.08 (s, 1H), 8.32 (d, ³J_{HH} = 15.3 Hz, 1H), 7.88 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1H), 7.74 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H), 7.68 – 7.58 (m, 9H), 7.50 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 7.43 – 7.33 (m, 17H), 7.23 – 7.13 (m, 10H), 7.09 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H), 7.04 – 6.92 (m, 18H), 6.88 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1H), 6.82 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 6.66 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H), 6.63 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H), 4.39 (s, 3H), 2.64 (s, 8H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 151.7, 151.1, 150.9, 149.9, 148.9, 142.7, 137.2, 137.0, 136.6, 134.4, 134.1, 134.0, 133.9, 132.6, 131.1, 131.0, 130.8, 129.9, 129.7, 129.3, 129.0, 128.9, 128.8, 128.7, 128.6, 128.4, 127.3, 127.2, 126.6, 126.1, 125.7, 124.7, 124.6, 119.1, 105.7, 105.5, 44.9, 31.6; ³¹P (121 MHz): 53.04; IR (ATR, cm⁻¹): 3050, 2921, 2035, 1560, 1465, 1432, 1194, 1162, 1093, 1067, 1027, 741, 691; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₉₉H₈₁N₂OP₄¹⁰²Ru): 1539.4337, found: 1539.4354.

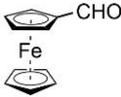


A mixture of complex **67** (70 mg, 61 μ mol) and methyl iodide (5 mL) was refluxed for 4 h. The methyl iodide was evaporated under vacuum. The residue was washed with pentane. Complex **76** was obtained as a dark blue powder in 95% yield (75 mg, 58 μ mol). NMR (δ (ppm), CD₂Cl₂): ¹H (300 MHz): 9.23 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H), 9.10 (s, 1H), 8.34 (d, ³J_{HH} = 15.3 Hz, 1H), 7.77 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1H), 7.50 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H), 7.45 – 7.38 (m, 7H), 7.32 – 7.14 (m, 17H), 7.10 – 7.03 (m, 9H), 6.98 – 6.91 (m, 8H), 6.55 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H), 4.35 (s, 3H), 2.71 (s, 8H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 152.4, 150.3, 149.0, 135.1, 135.0, 134.8, 134.4, 131.3, 130.2, 129.8, 129.6, 127.9, 127.7, 127.5, 119.9, 119.6, 45.2, 30.3; ³¹P (121 MHz): 43.46; IR (ATR, cm⁻¹): 3410, 3047, 2923, 2037, 1558, 1431, 1159, 740, 690; HRMS (ESI): m/z, calculated for C⁺ (C₆₇H₆₀N₂³⁵ClP₄¹⁰²Ru): 1153.2433, found: 1153.2447.

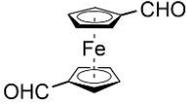
Ferrocene complexes

Compound 77 C₁₀H₈FeI₂ MW: 437.83	
--	---

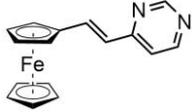
The synthesis of compound **77** was based on already reported procedure.³³³ In a Schlenk tube of 200 mL, ferrocene (1.0 g, 5.38 mmol, 1 eq) was degassed and dissolved into *n*-hexane and TMEDA (2.0 mL, 1.54 g, 13.3 mmol, 2.5 eq). Then *n*-BuLi 2.5 M in *n*-hexane (5.4 mL, 865 mg, 13.5 mmol, 2.5 eq) was added dropwise and the mixture was stirred overnight under nitrogen atmosphere. Dry THF (80 mL) was added and the mixture was then cooled down to -78°C. Iodine I₂ (3.0 g, 11.8 mmol, 2.2 eq) was slowly added and the reaction was stirred at -78°C under nitrogen atmosphere for 20 min and then was allowed to warm to room temperature for 2 h. The reaction was quenched with a saturated aqueous solution of Na₂S₂O₃ (ca. 100 mL) and the layers was separated. The aqueous phase was extracted twice with DCM (2×50 mL). The combined organic layers were dried with Na₂SO₄ and the solvent was removed. The product was dissolved into a minimum of DCM and *n*-hexane and the solution was filtered over fritted funnel with silica gel. The red solution obtained was evaporated to afford a black oil. This oil was progressively sublimated up to 150°C to remove Fc and FcI. It stayed a black oil, which was recrystallized into *n*-hexane at -20°C to afford compound **77** as orange needles. NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 4.38 (s, 4H), 4.18 (s, 4H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 77.7, 72.4, 40.5.

<p>Compound 78</p> <p>C₁₁H₁₀FeO</p> <p>MW: 214.05</p>	
--	---

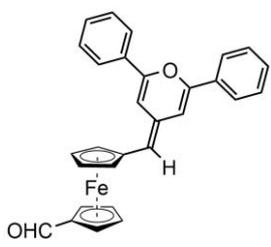
The synthesis of compound **78** was based on already reported procedure.³³⁴ In a round-bottom flask of 250 mL cooled down to 0°C, ferrocene (2.0 g, 10.8 mmol, 1 eq) was degassed and dissolved into pentane (50 mL) and TMEDA (2 mL, 1.5 g, 13.0 mmol, 1.2 eq). Then *n*-BuLi 2.5 M in *n*-hexane (5.2 mL, 826 mg, 13.0 mmol, 1.2 eq) was added dropwise keeping the mixture at 0°C. The homogeneous liquid was stirred overnight under nitrogen atmosphere at room temperature. An orange solid formed, the stirring was stopped and the *n*-hexane supernatant was removed with Pasteur pipette under nitrogen flow. The precipitate was washed twice with pentane (2×50 mL) and the solvent was removed as above. Dry Et₂O (20 mL) was added to dissolve the solid and the mixture was cooled down to 0°C under nitrogen atmosphere. DMF (1 mL, 944 mg, 13.0 mmol, 1.2 eq) was added and the mixture was stirred for 30 min. The reaction was quenched with HCl 10% (90 mL). The layers were separated, the aqueous phase was extracted three times with DCM (3×75 mL), the combined organic layers were dried with magnesium sulfate, filtered on paper and the solvent was removed with a rotary evaporator. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (EP/Et₂O, from 100:0 to 0.100) to afford compound **78** as a dark red powder in 73% yield (1.68 g, 7.85 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.95 (s, 1H), 4.81 (t, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H), 4.6 (t, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H), 4.29 (s, 5H).

Compound 79 C₁₂H₁₀FeO₂ MW: 242.06	
---	--

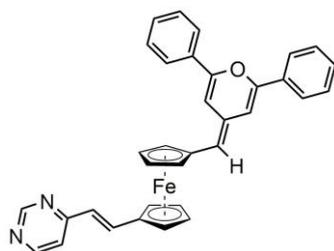
The synthesis of compound **79** was based on already reported procedure.^{334,373} In a round-bottom flask of 250 mL cooled down to 0°C, ferrocene (4.0 g, 21.5 mmol, 1 eq) was degassed and dissolved into pentane (75 mL) and TMEDA (8 mL, 6.16 g, 53 mmol, 2.5 eq). Then *n*-BuLi 2.5 M in *n*-hexane (21 mL, 3.36 g, 52.3 mmol, 2.5 eq) was added dropwise keeping the mixture at 0°C. The homogeneous liquid was stirred overnight under nitrogen atmosphere at room temperature. An orange solid formed, the stirring was stopped and the *n*-hexane supernatant was removed with Pasteur pipette under nitrogen flow. The precipitate was washed twice with pentane (2×50 mL) and the solvent was removed as above. Dry Et₂O (15 mL) was added to dissolve the solid and the mixture was cooled down to 0°C under nitrogen atmosphere. DMF (4 mL, 3.78 g, 51.7 mmol, 2.4 eq) was added and the mixture was stirred for 20 min. The reaction was quenched with HCl 10% (90 mL). The layers were separated, the aqueous phase was extracted three times with DCM (3×75 mL), the combined organic layers were dried with magnesium sulfate, filtered on paper and the solvent was removed with a rotary evaporator. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (EP/Et₂O, from 100:0 to 0.100) to afford compound **79** as a red powder in 65% yield (3.38 g, 14.0 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.84 (s, 2H), 4.78 (t, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 4H), 4.57 (t, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 4H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 192.7, 80.2, 74.1, 70.7.

<p>Compound 80</p> <p>C₁₆H₁₄FeN₂</p> <p>MW: 290.15</p>	
--	--

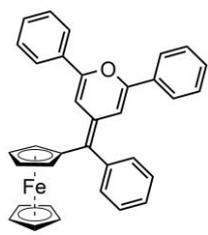
The synthesis of compound **80** was based on already reported procedure.¹⁶⁸ In a round-bottom flask of 100 mL, compound **78** (400 mg, 1.84 mmol, 1 eq), aqueous solution of NaOH 5M (30 mL), aliquat 336 (6 drops) and 4-methylpyrimidine (180 mg, 1.91 mmol, 1 eq) was reflux for 3 h. After complete reaction water was removed with Pasteur pipette and the solid was dissolved into DCM (10 mL) and EtOAc (10 mL) and the resulting solution was filtered over fritted funnel with silica gel. The solvent was removed, and the crude product was purified by a short column chromatography on silica gel (EtOAc) to afford compound **80** as a red powder in 62% yield (335 mg, 1.15 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.06 (s, 1H), 8.53 (d, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1H), 7.68 (d, ³J_{HH} = 15.8 Hz, 1H), 7.11 (dd, ³J_{HH} = 5.4, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1H), 6.57 (d, ³J_{HH} = 15.7 Hz, 1H), 4.49 (t, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 2H), 4.35 (t, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 2H), 4.10 (s, 5H).

<p>Compound 81</p> <p>C₂₉H₂₂FeO₂</p> <p>MW: 458.34</p>	
--	--

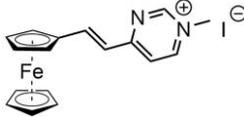
The synthesis of compound **81** was based on already reported procedure.³³⁵ In a Schlenk tube of 100 mL, compound **6** (86 mg, 1.69 mmol, 1 eq) was degassed and dissolved in anhydrous THF (20 mL). The mixture was cooled down to -78°C under nitrogen atmosphere and *n*-BuLi 2.5 M in *n*-hexane (0.7 mL, 112 mg, 1.75 mmol, 1 eq) was added dropwise. Compound **79** (410 mg, 1.69 mmol, 1 eq) was slowly added, the mixture was stirred for 20 min at -78°C and then allowed to warm to room temperature for 4 days. The solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography on silica gel (EP/Et₂O, from 100:0 to 0:100) to afford compound **81** as a dark red solid in 38% yield (295 mg, 1.22 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.94 (s, 1H), 7.82 – 7.72 (m, 4H), 7.51 – 7.38 (m, 6H), 6.80 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H), 6.33 (d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 5.46 (s, 1H), 4.79 (t, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 2H), 4.59 (t, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 2H), 4.51 (t, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 2H), 4.37 (t, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 2H).

Compound 82**C₃₄H₂₆FeN₂O****MW: 534.44**

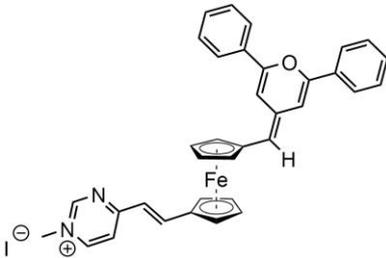
In a round-bottomed flask of 100 mL, compound **81** (153 mg, 334 μmol , 1 eq), 20 mL of NaOH 5M, 10 drops of aliquat 336 and 4-methylpyrimidine (41 mg, 435 mmol, 1.3 eq) were introduced in this order. The resulting mixture was strongly stirred and refluxed for 4 h. The aqueous phase was removed with Pasteur pipette and the solid was washed with water and filtered over silica gel with EtOAc. The solvent was removed under reduced pressure and the crude material was purified by column chromatography on silica gel (EtOAc) to afford compound **82** as a red solid in 46% yield (82 mg, 154 μmol). NMR (δ (ppm), CDCl_3): ^1H (300 MHz): 8.88 (s, 1H), 8.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 1H), 7.72 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1H), 7.70 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H), 7.63 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H), 7.61 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H), 7.57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 15.8$ Hz, 1H), 7.47 – 7.35 (m, 6H), 6.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 1H), 6.73 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1H), 6.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 15.8$ Hz, 1H), 6.09 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1H), 5.34 (s, 1H), 4.53 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H), 4.42 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H), 4.40 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H), 4.26 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz): 162.5, 158.7, 156.8, 151.6, 149.2, 136.9, 133.7, 133.3, 129.2, 128.9, 128.7, 128.7, 127.8, 124.7, 124.2, 123.3, 117.6, 110.2, 108.5, 102.9, 85.8, 81.6, 71.3, 69.7, 69.4, 69.3; IR (ATR, cm^{-1}): 3028, 1654, 1624, 1567, 1493, 1446, 1382, 1281, 1026, 945, 929, 837, 818, 762, 690; HRMS (ESI): m/z , calculated for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}^{56}\text{Fe}$): 535.1467, found: 535.1467, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{ONa}^{56}\text{Fe}$): 557.1287, found: 557.1286.

<p>Compound 83</p> <p>C₃₄H₂₆FeO</p> <p>MW: 506.43</p>	
--	--

In a Schlenk tube of 100 mL, compound **5** (900 mg, 1.72 mmol, 1 eq) was degassed and dissolved into anhydrous THF (20 mL). The mixture was cooled down to -78°C under nitrogen atmosphere and *n*-BuLi 2.5 M in *n*-hexane (0.9 mL, 144 mg, 2.24 mmol, 1.3 eq) was added dropwise. The mixture was kept at -78°C and stirred for 30 min. Then benzoyl ferrocene (500 mg, 1.72 mmol, 1 eq) was slowly introduced. The reaction mixture was stirred for 30 min again at -78°C and then allowed to warm to room temperature for 2 h. The solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography on silica gel (PE/EtOAc, 90:10) to afford compound **83** as a red powder in 16% yield (140 mg, 276 μmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.89 (t, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 1H), 7.86 (t, ³J_{HH} = 1.3 Hz, 1H), 7.59 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 7.58 – 7.40 (m, 7H), 7.37 – 7.26 (m, 6H), 6.20 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 4.27 (s, 4H), 4.14 (s, 5H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 150.8, 149.7, 142.7, 134.4, 133.9, 130.6, 129.0, 128.9, 128.7, 128.6, 128.5, 126.6, 124.9, 124.8, 124.6, 122.9, 106.1, 105.1, 87.5, 69.5, 69.2, 68.2; IR (ATR, cm⁻¹): 3082, 1954, 1655, 1593, 1576, 1489, 1439, 1287, 1075, 961, 919, 807, 763, 687; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₃₄H₂₆O⁵⁶Fe): 506.1328, found: 506.1331.

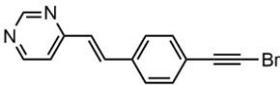
<p>Compound 84</p> <p>C₁₇H₁₇FeIN₂</p> <p>MW: 432.09</p>	
---	--

A mixture of compound **80** (100 mg, 345 μ mol) and methyl iodide (5 mL) was refluxed for 20 h. The methyl iodide was evaporated under vacuum and the residue was analysed without further purification. Compound **84** was obtained as a dark red powder in 97% yield (144 mg, 334 μ mol). NMR (δ (ppm), CD₂Cl₂): ¹H (300 MHz): 9.03 (d, ³J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 8.57 (d, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1H), 7.74 (d, ³J_{HH} = 15.8 Hz, 1H), 7.21 (dd, ³J_{HH} = 5.3, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1H), 6.66 (d, ³J_{HH} = 15.8 Hz, 1H), 4.58 (t, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H), 4.42 (t, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 2H), 4.16 (s, 5H), 1.73 (s, 3H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 163.1, 159.3, 157.5, 138.4, 123.3, 118.3, 81.2, 71.4, 71.1, 70.1, 68.8; NMR (δ (ppm), DMSO-*d*₆): ¹H (300 MHz): 9.37 (s, 1H), 8.93 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 1H), 8.27 (d, ³J_{HH} = 15.5 Hz, 1H), 7.96 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 1H), 7.04 (d, ³J_{HH} = 15.5 Hz, 1H), 4.89 (d, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H), 4.73 (d, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H), 4.24 (s, 5H), 4.06 (s, 3H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 166.3, 153.2, 150.3, 149.2, 119.8, 117.6, 78.9, 72.8, 70.0, 69.7, 43.4; IR (ATR, cm⁻¹): 3075, 1640, 1585, 1542, 1471, 1440, 1191, 1175, 866, 821, 808, 755; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₁₇H₁₇N₂⁵⁶Fe): 305.0736, found: 305.0738.

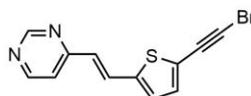
<p>Compound 85</p> <p>C₃₅H₂₉FeIN₂O</p> <p>MW: 676.38</p>	
--	--

A mixture of compound **83** (100 mg, 187 μ mol) and methyl iodide (5 mL) was refluxed for 20 h. The methyl iodide was evaporated under vacuum and the residue was analysed without further purification. Compound **85** was obtained as a red powder in 95% yield (120 mg, 178 μ mol). NMR (δ (ppm), CD₂Cl₂): ¹H (300 MHz): 8.62 (s, 1H), 8.54 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1H), 7.89 (d, ³J_{HH} = 15.1 Hz, 1H), 7.76 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H), 7.69 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H), 7.58 – 7.48 (m, 4H), 7.45 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 7.37 – 7.30 (m, 1H), 6.55 (s, 1H), 6.36 (d, ³J_{HH} = 15.1 Hz, 1H), 6.06 (s, 1H), 5.17 (s, 1H), 4.74 (s, 4H), 4.57 (s, 2H), 4.25 (s, 2H), 3.47 (s, 3H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 167.6, 152.5, 152.1, 150.8, 149.5, 149.1, 133.7, 133.2, 130.4, 130.1, 129.8, 128.7, 125.4, 124.5, 120.3, 118.4, 109.9, 108.9, 103.4, 89.5, 81.8, 75.4, 72.0, 71.4, 71.1, 44.4; ³⁷¹IR (ATR, cm⁻¹): 3411, 2923, 1980, 1653, 1575, 1468, 1431, 1279, 1195, 1026, 817, 764, 691; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₃₅H₂₉N₂O⁵⁶Fe): 549.1624, found: 549.1629.

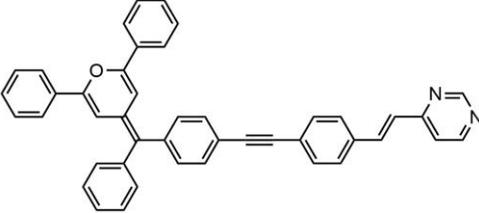
Organic compounds

Compound 86 C₁₄H₉BrN₂ MW: 285.14	
--	--

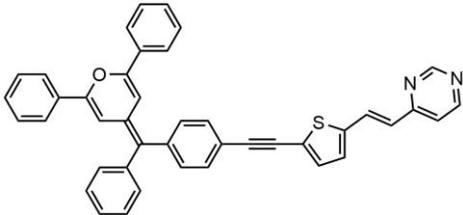
In a round-bottom flask of 100 mL under light exclusion, compound **34** (202 mg, 979 μmol , 1 eq) was dissolved in acetone (30 mL). *N*-bromosuccinimide (242 mg, 1.36 mmol, 1.4 eq) and silver trifluoromethanesulfonate (AgOTf, 44 mg, 171 μmol , 0.2 eq) were introduced and the mixture was stirred at room temperature for 2 h. The reaction was quenched with water, the phases were separated and the aqueous phase was extracted with DCM (3 \times 40 mL). The organic phases were combined and the solvent was removed. The residue was purified by column chromatography on silica gel (EtOAc) and compound **86** was obtained as a beige solid in 69 % yield (195 mg, 684 μmol). T_{dec} : 180 $^{\circ}\text{C}$; NMR (δ (ppm), CDCl_3): ^1H (300 MHz): 9.18 (s, 1H), 8.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 1H), 7.86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 16.0$ Hz, 1H), 7.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H), 7.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H), 7.31 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1H), 7.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 16.0$ Hz, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz): 162.0, 159.0, 157.6, 136.6, 135.9, 132.6, 127.7, 126.7, 123.8, 119.0, 80.0, 52.0; IR (ATR, cm^{-1}): 3034, 2188, 1771, 1708, 1634, 1574, 1384, 1176, 1164, 970, 837, 815; HRMS (ESI): m/z , calculated for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2^{79}\text{Br}$): 285.0022, found: 285.0021.

Compound 87**C₁₂H₇BrN₂S****MW: 291.17**

In a round-bottom flask of 100 mL under light exclusion, compound **35** (1.00 g, 4.71 mmol, 1 eq), *N*-bromosuccinimide (1.10 g, 6.18 mol, 1.3 eq), silver trifluoromethanesulfonate (AgOTf, 110 mg, 428 μ mol, 0.1 eq) and acetone (30 mL) were introduced and the mixture was stirred for 3 h. Water and DCM were then added, and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with EtOAc (2 \times 40 mL). The combined organic layers were dried with magnesium sulfate, filtered and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (PE/EtOAc, 50:50) to afford a black solid with a small amount of succinimide, the latter can be partially removed by precipitation in a mixture of *n*-hexane and DCM. Compound **87** was obtained as a black solid in 100% yield (1.37 g, 4.71 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.12 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.0 Hz, 1H), 8.65 (d, ³*J*_{HH} = 5.2 Hz, 1H), 7.93 (d, ³*J*_{HH} = 15.6 Hz, 1H), 7.23 (dd, ³*J*_{HH} = 5.3 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1.3 Hz, 1H), 7.14 (d, ³*J*_{HH} = 3.8 Hz, 1H), 7.09 (d, ³*J*_{HH} = 3.9 Hz, 1H), 6.79 (d, ³*J*_{HH} = 15.7 Hz, 1H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 161.7, 158.6, 157.3, 142.4, 133.9, 129.8, 129.6, 125.5, 124.4, 119.0, 73.6, 57.0; HRMS (ESI): *m/z*, calculated for [M+H]⁺ (C₁₂H₈N₂⁷⁹BrS): 290.9586, found: 290.9585.

<p>Compound 88</p> <p>C₄₄H₃₀N₂O</p> <p>MW: 602.74</p>	
---	--

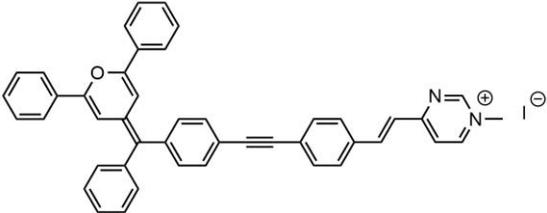
In a Schlenk tube, compound **21** (355 mg, 0.84 mmol, 1.1 eq), compound **28** (200 mg, 0.77 mmol, 1 eq), CuI (6 mg, 32 μ mol, 0.04 eq) and PdCl₂(PPh₃)₂ (26 mg, 37 μ mol, 0.05 eq) were degassed under *vacuum* for 30 minutes. Anhydrous THF (25 mL) and HNiPr₂ (20 mL) were added. The mixture was stirred at 70°C overnight under nitrogen atmosphere. The solvent was then removed. The crude material was purified by column chromatography (PE/EtOAc, from 1:1 to 0:1). Compound **88** was precipitated from DCM/*n*-heptane and obtained as an orange powder in 61% yield (280 mg, 0.46 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.18 (s, 1H), 8.69 (d, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 1H), 7.90 (d, ³J_{HH} = 16.0 Hz, 1H), 7.70 – 7.63 (m, 4H), 7.63 – 7.54 (m, 4H), 7.52 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 7.45 – 7.27 (m, 14H), 7.08 (d, ³J_{HH} = 16.0 Hz, 1H), 6.74 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 6.67 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 162.1, 159.0, 157.6, 151.8, 151.8, 143.0, 142.1, 136.8, 135.4, 133.6, 133.6, 132.2, 131.7, 130.7, 130.6, 129.2, 129.2, 128.7, 128.7, 128.6, 127.8, 127.2, 126.8, 126.3, 125.4, 124.8, 124.8, 124.6, 120.8, 118.9, 105.2, 104.9, 91.9, 89.8; IR (ATR, cm⁻¹): 3027, 2207, 1662, 1571, 1385, 1064, 834, 691; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₄₄H₃₀N₂O): 602.2353, found: 602.2358.

<p>Compound 89</p> <p>C₄₂H₂₈N₂OS</p> <p>MW: 608.76</p>	
--	--

In a Schlenk tube, compound **21** (418 mg, 0.99 mmol, 1.3 eq), compound **87** (200 mg, 0.75 mmol, 1 eq), CuI (70 mg, 0.37 mmol, 0.5 eq) and PdCl₂(PPh₃)₂ (160 mg, 0.23 mmol, 0.3 eq) were degassed under *vacuum* for 30 minutes. Anhydrous THF (25 mL) and HN*i*Pr₂ (20 mL) were added. The mixture was stirred at room temperature overnight under nitrogen atmosphere. The solvent was then removed. The crude material was purified by column chromatography (PE/EtOAc, from 1:1 to 0:1). Compound **89** was precipitated from DCM/*n*-heptane and obtained as a red powder in 34% yield (157 mg, 0.26 mmol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.14 (s, 1H), 8.66 (d, ³J_{HH} = 4.1 Hz, 1H), 7.98 (d, ³J_{HH} = 15.6 Hz, 1H), 7.73 – 7.60 (m, 4H), 7.52 – 7.46 (m, 2H), 7.45 – 7.32 (m, 8H), 7.33 – 7.23 (m, 5H), 7.24 – 7.19 (m, 2H), 7.15 (d, ³J_{HH} = 3.8 Hz, 1H), 6.82 (d, ³J_{HH} = 15.6 Hz, 1H), 6.75 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 6.67 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 161.7, 158.9, 157.5, 151.9, 151.9, 143.3, 142.3, 142.0, 133.5, 133.5, 132.8, 131.5, 130.7, 130.6, 130.0, 129.8, 129.2, 129.2, 128.7, 128.7, 128.6, 127.3, 126.9, 125.3, 125.3, 125.2, 124.8, 124.8, 120.2, 118.9, 105.2, 104.8, 96.1, 83.2; IR (ATR, cm⁻¹): 3027, 2196, 1572, 1385, 1166, 953, 841, 763, 693; IR (ATR, cm⁻¹): 3028, 2196, 1653, 1622, 1572, 1384, 1287, 1166, 1075, 953, 841, 763, 693; HRMS (ESI): *m/z*, calculated for M⁺ (C₄₂H₂₈N₂OS): 609.1917, found: 609.1924.

Synthesis of compounds 90 and 91

A mixture of compound **88** or **89** (0.05 mmol) and methyl iodide (5 mL) was refluxed for 4 h. The methyl iodide was evaporated under *vacuum*. The product was then precipitated from DCM/*n*-hexane.

Compound 90 C₄₅H₃₃IN₂O MW: 744.68	
---	--

Dark powder. Yield: 115 mg, 93%. NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.56 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 1H), 9.32 (s, 1H), 9.18 (d, ³J_{HH} = 1.3 Hz, 1H), 8.69 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 1H), 8.26 (d, ³J_{HH} = 15.4 Hz, 1H), 8.13 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H), 7.89 (d, ³J_{HH} = 16.0 Hz, 1H), 7.70 – 7.60 (m, 6H), 7.60 – 7.48 (m, 5H), 7.42 – 7.32 (m, 9H), 7.08 (d, ³J_{HH} = 16.0 Hz, 1H), 6.74 (m, 2H), 6.67 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 6.64 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 4.53 (s, 3H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 162.1, 159.0, 157.6, 151.9, 143.0, 142.1, 136.8, 135.4, 133.6, 132.7, 132.4, 132.3, 132.2, 131.7, 130.7, 130.6, 129.2, 128.7, 128.7, 128.6, 127.8, 127.2, 126.8, 126.3, 125.4, 124.8, 124.7, 120.8, 119.0, 105.2, 104.9, 91.9, 89.8, 77.4, 45.7; IR (ATR, cm⁻¹): 3027, 2209, 1654, 1610, 1590, 1575, 1475, 1385, 1179, 840, 764, 694; HRMS: m/z, calculated for M⁺ (C₄₅H₃₃N₂O): 617.2587, found: 617.2591.

<p>Compound 91</p> <p>C₄₃H₃₁N₂OS</p> <p>MW: 750.70</p>	
--	--

Dark powder. Yield: 115 mg, 96%. NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.41 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 1H), 9.34 (s, 1H), 8.35 (d, ³J_{HH} = 15.4 Hz, 1H), 8.01 (d, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 1H), 7.66 – 7.59 (m, 4H), 7.49 – 7.43 (m, 4H), 7.41 – 7.33 (m, 9H), 7.25 – 7.19 (m, 4H), 6.98 (d, ³J_{HH} = 15.2 Hz, 1H), 6.72 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H), 6.62 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H), 4.50 (s, 3H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 152.0, 151.9, 143.7, 142.0, 133.6, 133.5, 132.6, 132.3, 131.6, 130.8, 130.6, 129.7, 129.3, 129.2, 128.9, 128.7, 128.7, 128.6, 127.7, 127.4, 126.9, 125.8, 125.3, 124.8, 119.6, 105.3, 104.8, 82.4, 74.7, 60.3;³⁷¹ IR (ATR, cm⁻¹): 3060, 2924, 2854, 1659, 1595, 1448, 1260, 1233, 1022, 760, 695; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₄₃H₃₁N₂OS): 623.2152, found: 623.2151.

<p>Compound 92</p> <p>C₄₂H₃₈N₂O</p> <p>MW: 586.78</p>	
---	--

A Schlenk flask, charged with compound **22** (145 mg, 379 μ mol, 1.1 eq), copper iodide CuI (20 mg, 105 μ mol, 0.3 eq) and compound **86** (108 mg, 379 μ mol, 1 eq) were degassed and back-filled with nitrogen several times. Then dry DCM (10 mL) and NEt₃ (0.1 mL, 73 mg, 714 μ mol, 1.9 eq) were introduced into the reaction flask. The reaction mixture was stirred under nitrogen protection at room temperature overnight. The reaction was quenched with water (50 mL) and the aqueous phase was extracted with DCM (2 \times 50 mL). The organic phases were combined and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on silica gel (EtOAc) to give compound **92** as a yellow powder in 31% yield (69 mg, 118 μ mol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.18 (s, 1H), 8.70 (d, ³J_{HH} = 4.4 Hz, 1H), 7.88 (d, ³J_{HH} = 16.0 Hz, 1H), 7.59 – 7.52 (m, 4H), 7.43 (m, 2H), 7.34 – 7.24 (m, 4H), 7.23 – 7.13 (m, 4H), 7.07 (d, ³J_{HH} = 16.0 Hz, 1H), 5.98 (d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 5.88 (d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 1.14 (s, 9H), 1.11 (s, 9H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 163.1, 163.0, 161.9, 159.0, 157.7, 144.7, 142.5, 136.5, 136.3, 133.0, 132.4, 130.7, 130.4, 128.4, 128.2, 127.8, 126.9, 126.3, 123.1, 121.3, 119.1, 118.4, 100.9, 100.4, 83.6, 81.4, 76.3, 73.9, 35.6, 35.5, 28.0, 27.9; IR (ATR, cm⁻¹): 2968, 2211, 1673, 1571, 1462, 1387, 1105, 980, 927, 839, 823, 697; HRMS (ESI): m/z, calculated for [M+H]⁺ (C₄₂H₃₉N₂O): 587.3057, found: 587.3060.

<p>Compound 93</p> <p>C₄₃H₄₁N₂O</p> <p>MW: 728.72</p>	
---	--

A mixture of compound **92** (40 mg, 68 μ mol) and methyl iodide (5 mL) was refluxed for 4 h. The methyl iodide was evaporated under *vacuum*. The product was then precipitated from DCM/*n*-hexane. Compound **93** was obtained as a red solid in 90% yield (45 mg, 62 μ mol). NMR (δ (ppm), DMSO-*d*₆): ¹H (300 MHz): 9.50 (s, 1H), 9.08 (d, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 1H), 8.25 (d, ³*J*_{HH} = 15.8 Hz, 1H), 8.14 (d, ³*J*_{HH} = 6.7 Hz, 1H), 7.87 (d, ³*J*_{HH} = 8.3 Hz, 2H), 7.69 (s, 1H), 7.66 (d, ³*J*_{HH} = 3.9 Hz, 2H), 7.48 (d, ³*J*_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 7.28 (t, ³*J*_{HH} = 7.6 Hz, 2H), 7.17 (t, ³*J*_{HH} = 6.9 Hz, 1H), 7.10 (d, ³*J*_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 7.04 (d, ³*J*_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 5.86 (s, 1H), 5.69 (s, 1H), 4.12 (s, 3H), 1.05 (s, 9H), 1.01 (s, 9H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 166.9, 162.6, 162.5, 153.7, 152.0, 144.2, 143.4, 141.6, 135.6, 133.1, 132.5, 132.4, 130.1, 129.3, 129.2, 128.5, 127.2, 126.4, 125.3, 123.1, 120.9, 119.8, 117.1, 100.3, 99.6, 81.6, 76.3, 73.6, 44.0, 35.1, 35.0, 27.4, 27.3;³⁷¹ IR (ATR, cm⁻¹): 3407, 2963, 2927, 2869, 2205, 1669, 1610, 1590, 1477, 1177, 1105, 927, 840, 825, 701; HRMS (ESI): *m/z*, calculated for C⁺ (C₄₃H₄₁N₂O): 601.3213, found: 601.3220.

<p>Compound 94</p> <p>C₃₆H₃₄N₂O</p> <p>MW: 510.68</p>	
---	--

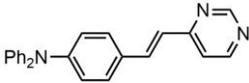
In a Schlenk tube of 100 mL, compound **20** (292 mg, 772 μ mol, 1.1 eq), compound **86** (200 mg, 701 μ mol, 1 eq) and CuI (ca. 40 mg, 210 μ mol, 0.3 eq) were degassed. Anhydrous DCM (10 mL), TBAF 1 M in THF (0.78 mL, 204 mg, 780 μ mol, 1.1 eq) and NEt₃ (0.3 mL, 220 mg, 2.15 mmol, 3 eq) were added and the reaction was stirred under nitrogen atmosphere at room temperature overnight. The solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography on silica gel (PE/EtOAc, 50:50). Compound **94** was obtained as a brown solid in 16% yield (57 mg, 112 μ mol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.16 (s, 1H), 8.68 (s, 1H), 7.85 (d, ³*J*_{HH} = 16.0 Hz, 1H), 7.55 – 7.46 (m, 4H), 7.43 – 7.28 (m, 5H), 7.25 – 7.19 (m, 1H), 7.04 (d, ³*J*_{HH} = 16.0 Hz, 1H), 6.46 (d, ⁴*J*_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 6.16 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 1.27 (s, 9H), 1.14 (s, 9H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 165.9, 164.8, 162.0, 159.0, 157.5, 140.3, 137.9, 136.6, 135.5, 132.6, 129.0, 128.5, 127.7, 126.6, 126.4, 124.0, 119.0, 103.2, 100.3, 100.2, 86.4, 82.7, 78.1, 77.8, 35.9, 35.8, 28.0, 27.9.

<p>Compound 95</p> <p>C₃₄H₃₂N₂OS</p> <p>MW: 516.70</p>	
--	--

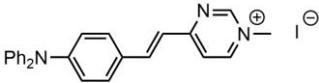
In a Schlenk tube of 100 mL, compound **20** (200 mg, 528 μ mol, 1 eq), compound **87** (153 mg, 525 μ mol, 1 eq) and CuI (ca. 20 mg, 100 μ mol, 0.2 eq) were degassed. Anhydrous DCM (10 mL), TBAF 1 M in THF (0.8 mL, 210 mg, 800 μ mol, 1.5 eq) and NEt₃ (0.4 mL, 290 mg, 2.87 mmol, 5 eq) were added and the reaction was stirred under nitrogen atmosphere at room temperature overnight. The solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography on silica gel (PE/EtOAc, 50:50). Compound **95** was obtained as a brown solid in 22% yield (60 mg, 116 μ mol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.16 (s, 1H), 8.68 (d, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 1H), 7.95 (d, ³J_{HH} = 15.6 Hz, 1H), 7.43 – 7.31 (m, 5H), 7.25 – 7.19 (m, 1H), 7.17 (d, ³J_{HH} = 3.9 Hz, 1H), 7.10 (d, ³J_{HH} = 3.9 Hz, 1H), 6.79 (d, ³J_{HH} = 15.6 Hz, 1H), 6.45 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 6.17 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 1.28 (s, 9H), 1.14 (s, 9H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 166.1, 165.1, 161.6, 158.9, 157.6, 142.6, 140.8, 137.7, 134.1, 130.0, 129.6, 129.0, 128.6, 126.7, 125.4, 125.1, 109.6, 103.3, 100.4, 100.2, 89.1, 82.2, 78.0, 75.9, 35.9, 35.9, 28.0, 27.9; HRMS (ESI): m/z, calculated for [M+H]⁺ (C₃₄H₃₃N₂OS): 517.2308, found: 517.2312.

<p>Compound 96</p> <p>C₄₄H₅₀O₂</p> <p>MW: 610.88</p>	
--	--

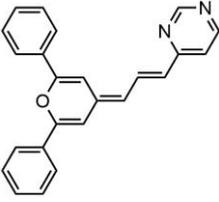
This compound was isolated as homo-coupling product of compound **23** in the synthesis of compounds **94** and **95**. NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.48 – 7.41 (m, 4H), 7.39 – 7.31 (m, 4H), 7.24 – 7.17 (m, 2H), 6.49 (d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 2H), 6.20 (d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 2H), 1.27 (s, 18H), 1.15 (s, 18H); ¹³C{¹H} (75 MHz): 164.8, 163.9, 138.5, 137.4, 128.8, 128.3, 126.2, 107.5, 103.1, 101.8, 99.7, 97.4, 35.8, 35.7, 28.0, 27.9; IR (ATR, cm⁻¹): 2963, 2906, 2870, 2122, 1661, 1595, 1531, 1477, 1286, 1262, 1247, 1106, 929, 854, 834, 756, 697.

<p>Compound 97</p> <p>C₂₄H₁₉N₃</p> <p>MW: 349.44</p>	
--	--

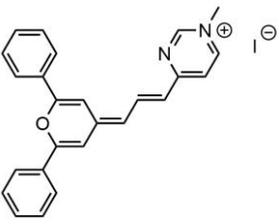
The synthesis of compound **97** was based on already reported procedure.¹⁶⁸ In a round-bottom flask of 100 mL, 4-(*N,N*-diphenylamino)benzaldehyde (2.0 g, 7.32 mmol, 1 eq), aliquat 336 (10 drops), NaOH 5 M (30 mL), 4-methylpyrimidine (689 mg, 7.32 mmol, 1 eq) and DCM (few drops) were introduced and the mixture was heated under reflux for 4 h. The reaction was cooled down to room temperature and water (30 mL) and EtOAc (30 mL) were added. The layers were separated and the aqueous phase was extracted with EtOAc (3×50 mL). The combined organic layers were dried with magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (DCM/EtOAc, from 100:0 to 50:50). Compound **97** was obtained as a light-yellow powder in 97% yield (2.48 g, 7.10 mmol). NMR (δ (ppm, CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.13 (s, 1H), 8.61 (d, ³*J*_{HH} = 4.5 Hz, 1H), 7.83 (d, ³*J*_{HH} = 15.9 Hz, 1H), 7.44 (d, ³*J*_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.32 – 7.22 (m, 5H), 7.17 – 7.08 (m, 5H), 7.08 – 7.01 (m, 3H), 6.90 (d, ³*J*_{HH} = 15.9 Hz, 1H).

<p>Compound 98</p> <p>C₂₅H₂₂IN₃</p> <p>MW: 491.38</p>	
---	--

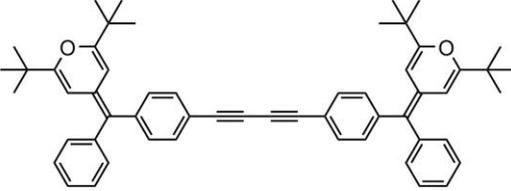
The synthesis of compound **98** was based on already reported procedure.¹⁴¹ In a round-bottom flask of 20 mL, compound **97** (2.50 g, 7.20 mmol, 1 eq) was dissolved in DCM (2 mL) and iodomethane (5 mL, 11.5 g, 80 mmol, 11 eq) was added. The mixture was heated under reflux overnight. The solvent was removed and the product was dried under *vacuum* several hours to afford compound **98** as a dark red powder in 100% yield (3.52 g, 7.20 mmol). NMR (δ (ppm, CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.32 (dd, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1.6 Hz, 1H), 9.19 (s, 1H), 8.21 (d, ³*J*_{HH} = 15.4 Hz, 1H), 7.88 (d, ³*J*_{HH} = 6.7 Hz, 1H), 7.52 (d, ³*J*_{HH} = 8.9 Hz, 2H), 7.37 – 7.29 (m, 4H), 7.19 – 7.11 (m, 6H), 7.08 (d, ³*J*_{HH} = 15.4 Hz, 1H), 6.96 (d, ³*J*_{HH} = 8.8 Hz, 2H), 4.43 (s, 3H).

<p>Compound 99</p> <p>C₂₄H₁₈N₂O</p> <p>MW: 350.42</p>	
---	--

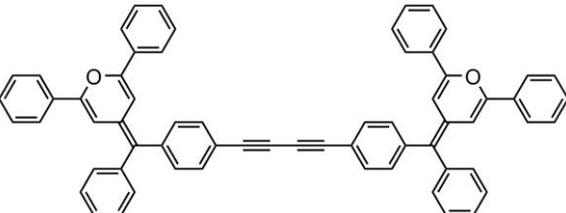
The synthesis of compound **99** was based on already reported procedure.¹⁶⁹ In a round-bottom flask of 100 mL, compound **24** (880 mg, 3.21 mmol, 1.1 eq), distilled THF (40 mL) and 4-methylpyrimidine (274 mg, 2.92 mmol, 1 eq) were introduced. Under strong stirring *t*-BuOK (850 mg, 7.6 mmol, 3.2 eq) was added in small portions. The mixture was then heated under reflux overnight. The reaction was cooled down to room temperature and quenched with water (30 mL). Only THF was evaporated by a rotary evaporator. DCM (30 mL) was added to dissolve the product and the layers were separated. The aqueous phase was extracted with EtOAc (3×50 mL, strong emulsion). The combined organic layers were dried with magnesium sulfate, filtered and the solvent was removed. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (DCM/EtOAc, 50:50). Compound **99** was obtained as a dark red powder in 59% yield (610 mg, 1.74 mmol). NMR (δ (ppm, CDCl₃): ¹H (300 MHz): 9.06 (s, 1H), 8.51 (d, ³*J*_{HH} = 5.3 Hz, 1H), 8.08 (dd, ³*J*_{HH} = 14.6, ⁴*J*_{HH} = 12.3 Hz, 1H), 7.84 (d, ³*J*_{HH} = 12.7 Hz, 2H), 7.76 (d, ³*J*_{HH} = 12.8 Hz, 2H), 7.49 – 7.42 (m, 6H), 7.08 (dd, ³*J*_{HH} = 5.3 Hz, ⁴*J*_{HH} = 0.9 Hz, 1H), 6.97 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.5 Hz, 1H), 6.45 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.8 Hz, 1H), 6.33 (d, ³*J*_{HH} = 14.6 Hz, 1H), 5.85 (d, ³*J*_{HH} = 12.3 Hz, 1H).

<p>Compound 100</p> <p>C₂₅H₂₁IN₂O</p> <p>MW: 492.36</p>	
---	--

A mixture of compound **99** (600 mg, 1.71 mmol), DCM (2 mL) and methyl iodide (5 mL) was refluxed for 2h. The solvent was evaporated under vacuum and the residue was analysed without further purification. Compound **100** was obtained as a dark blue solid in 96% yield (809 mg, 1.64 mmol). NMR (δ (ppm), DMSO-*d*₈): ¹H (300 MHz): 9.08 (s, 1H), 8.69 – 8.60 (m, 2H), 8.15 – 8.12 (m, 2H), 8.01 – 7.99 (m, 3H), 7.79 (s, 1H), 7.62 – 7.57 (m, 6H), 7.26 (s, 1H), 6.52 (d, ³*J*_{HH} = 14.3 Hz, 1H), 6.21 (d, ³*J*_{HH} = 12.7 Hz, 1H), 3.98 (s, 3H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 166.6, 155.6, 155.4, 147.5, 143.8, 143.7, 131.4, 131.1, 130.9, 130.8, 129.1, 125.7, 125.2, 120.4, 115.4, 109.3, 103.7, 42.7;³⁷¹ IR (ATR, cm⁻¹): 3430, 3038, 2922, 2161, 1636, 1517, 1491, 1421, 1245, 1198, 1156, 941, 759, 672; HRMS (ESI): *m/z*, calculated for M⁺ (C₂₅H₂₁N₂O): 365.1648, found: 365.1652.

<p>Compound 101</p> <p>C₅₆H₅₈O₂</p> <p>MW: 763.08</p>	
---	--

The synthesis of compound **101** was based on already reported procedure.³⁷⁴ In a round-bottom flask of 20 mL, compound **22** (200 mg, 523 μ mol, 1 eq) and CuI (5 mg, 26 μ mol, 0.05 eq) were dissolved into DCM. Then TMEDA (10 μ L, 6 mg, 53 μ mol, 0.1 eq) was added. The mixture was stirred under air at room temperature overnight. A copper-green precipitate was formed after few minutes. The solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography on silica gel (PE/DCM, from 75:25 to 0:100) to afford compound **101** as a light yellow powder in 28% yield (110 mg, 144 μ mol). NMR (δ (ppm), CD₂Cl₂): ¹H (300 MHz): 7.45 – 7.40 (m, 4H), 7.33 – 7.26 (m, 4H), 7.20 (d, ³J_{HH} = 14.4 Hz, 2H), 7.17 – 7.11 (m, 8H), 5.97 (d, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 2H), 5.85 (d, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 2H), 1.14 (s, 18H), 1.11 (s, 18H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 163.7, 163.6, 145.0, 143.1, 132.8, 131.1, 130.8, 128.8, 128.7, 126.7, 121.7, 119.0, 101.3, 100.8, 82.7, 74.4, 35.9, 35.9, 28.1, 28.1; IR (ATR, cm⁻¹): 2964, 2868, 2205, 1918, 1673, 1595, 1560, 1489, 1360, 1331, 1283, 1104, 925, 841, 824, 767, 703; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₅₆H₅₈O₂): 762.4431, found: 762.4435.

<p>Compound 102</p> <p>C₆₄H₄₂O₂</p> <p>MW: 843.04</p>	
---	--

The synthesis of compound **102** was based on already reported procedure.³⁷⁴ In a round-bottom flask of 20 mL, compound **21** (100 mg, 237 μ mol, 1 eq) and CuI (5 mg, 26 μ mol, 0.1 eq) were dissolved into DCM. Then TMEDA (10 μ L, 6 mg, 53 μ mol, 0.2 eq) was added. The mixture was stirred under air at room temperature overnight. A copper-green precipitate was formed after few minutes. The solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography on silica gel (DCM) to afford compound **102** as an orange powder in 23% yield (45 mg, 53 μ mol). NMR (δ (ppm), CDCl₃): ¹H (300 MHz): 7.70 – 7.62 (m, 8H), 7.53 – 7.48 (m, 4H), 7.45 – 7.34 (m, 16H), 7.32 – 7.23 (m, 10H), 6.74 (d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 2H), 6.66 (d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 2H); ¹³C {¹H} (75 MHz): 152.0, 152.0, 143.7, 142.0, 133.6, 133.5, 132.6, 130.8, 130.6, 129.3, 129.2, 128.8, 128.7, 128.6, 127.4, 126.9, 125.3, 124.8, 119.6, 105.3, 104.8;³⁷¹ IR (ATR, cm⁻¹): 3050, 2922, 2160, 1655, 1594, 1575, 1488, 1445, 1363, 1286, 1070, 918, 836, 761, 692; HRMS (ESI): m/z, calculated for M⁺ (C₆₄H₄₂O₂): 842.3179, found: 842.3187.

ANNEXES

Annexe 1

TDDFT Tableau récapitulatif des données calculées en DFT et TDDFT des complexes **54–57** et **60–62**

Composé	λ_{max}^{exp} (nm) ^a	λ_{max}^{calc} (nm) ^b	λ_{max}^{calc} (nm) ^c	Contributions majeures ^d	d^{CT} (Å) ^e	q^{CT} (e) ^f	μ^{GS} (D) ^g	μ^{ES} (D) ^h	Potentiel d'ionisation (eV) ⁱ	Affinité électronique (eV) ^j	ΔE (HOMO-LUMO) (eV) ^k
54	407	405	412 (2,08) 377 (1,21)	H→L+1 H-1→L	0,6 3,4	0,5 0,6	5,7 5,7	5,2 16,0	4,72	-2,56	2,78 (> 1,90)
55	436	422	424 (2,64)	H-1→L	2,7	0,6	6,7	14,3	4,72	-2,30	2,75 (> 1,90)
56	405	403	412 (2,07) 377 (1,24)	H→L+1 H-1→L	0,7 3,1	0,5 0,6	3,4 3,4	2,1 12,3	4,71	-2,16	2,85 (> 1,90)
57	398	386	388 (2,77)	H-1→L	3,8	0,6	6,7	17,8	4,65	-2,55	2,69 (> 1,90)
60	527 396	505 400	508 (1,88) 399 (1,13)	H-1→L et H→L H→L+2	6,5 0,7	0,9 0,5	– –	– –	4,91	-3,77	1,42 (1,32)
61	584 394	538 398	543 (2,11) 403 (1,13)	H-1→L H→L+2	4,7 4,3	0,7 1,2	– –	– –	4,92	-3,70	1,54 (1,33)
62	521 368	513 369	519 (1,54) 369 (1,02)	H→L et H-1→L H→L+3	2,6 7,3	0,5 1,0	– –	– –	4,83	-3,76	1,33 (1,35)

^a mesures expérimentales UV-visible ; ^b données calculées par TDDFT sur les spectres simulés, maxima d'absorption obtenus avec le programme SWISARD à partir des résultats de TDDFT ; ^c transitions majeures calculées avec la force d'oscillateur (unité arbitraire) entre parenthèse, à une bande d'absorption peut correspondre plusieurs transitions ; ^d contributions majeurs des orbitales moléculaires dans les transitions observées en lien avec la spectrophotométrie, H signifie HOMO et L signifie LUMO ; ^{e,f} distance et charge associées au transfert électronique avec les transitions correspondantes ; ^{g,h} valeurs (en D) du moment dipolaire de l'état fondamental (μ^{GS}) et de l'état excité (μ^{ES}) ; ⁱ Potentiels d'ionisation (PI) et ^j affinités électroniques (AE) donnés en eV et calculés par DFT avec la fonctionnelle PBE0-GD3 BJ ; ^k estimation de l'écart énergétique (en eV) entre les orbitales HOMO et LUMO, valeurs obtenues expérimentalement (en V) par voltampérométrie cyclique indiquées entre parenthèses. Les données en gras sont les transitions majeures calculées.

Annexe 2

Tableau récapitulatif des données calculées en DFT et TDDFT des complexes 72–75

Composé	λ_{max}^{exp} (nm) ^a	λ_{max}^{calc} (nm) ^b	λ_{max}^{calc} (nm) ^c	Contributions majeures des transitions ^d	d^{CT} (Å) ^e	q^{CT} (e) ^f	μ^{GS} (D) ^g	μ^{ES} (D) ^h	Potentiels d'ionisation (eV) ⁱ	Affinité électronique (eV) ^j	ΔE (HOMO-LUMO) (eV) ^k
72	458	407	412 (1,86)	H→L+1	0,8	0,55	5,9	6,2	4,63	-2,19	2,76
	331	309	397 (1,14)	H-1→L	3,8	0,76	5,9	19,4			
			314 (0,36)	H-1→L+1	2,4	0,67					
73	460	402	403 (2,02)	H-1→L	4,2	0,85	6,8	23,6	4,54	-2,18	2,68
	332	361	360 (0,74)	H→L+1	0,4	0,45	6,8	6,8			
74	683	575	572 (1,98)	H-1→L	4,8	0,95	–	–	4,86	-3,67	1,55 (1,41)
	422	403	405 (0,97)	H→L H→L+2	1,0	0,48					
75	687	578	578 (1,92)	H-1→L	5,1	0,96	–	–	4,78	-3,66	1,45 (1,27)
	376	360	360 (1,02)	H→L H→L+3	6,9	0,86					

^a mesures expérimentales UV-visible ; ^b données calculées par TDDFT sur les spectres simulés, maxima d'absorption obtenus avec le programme SWISARD à partir des résultats de TDDFT ; ^c transitions majeures calculées avec la force d'oscillateur (unité arbitraire) entre parenthèse, à une bande d'absorption peut correspondre plusieurs transitions ; ^d contributions majeures des orbitales moléculaires dans les transitions observées en lien avec la spectrophotométrie, H signifie HOMO et L signifie LUMO ; ^{e,f} distance et charge associées au transfert électronique avec les transitions correspondantes ; ^{g,h} valeurs (en D) du moment dipolaire de l'état fondamental (μ^{GS}) et de l'état excité (μ^{ES}) ; ⁱ estimation de l'écart énergétique (en eV) entre les orbitales HOMO et LUMO, valeurs obtenues expérimentalement (en V) par voltampérométrie cyclique indiquées entre parenthèses. Les données en gras sont les transitions majeures calculées.

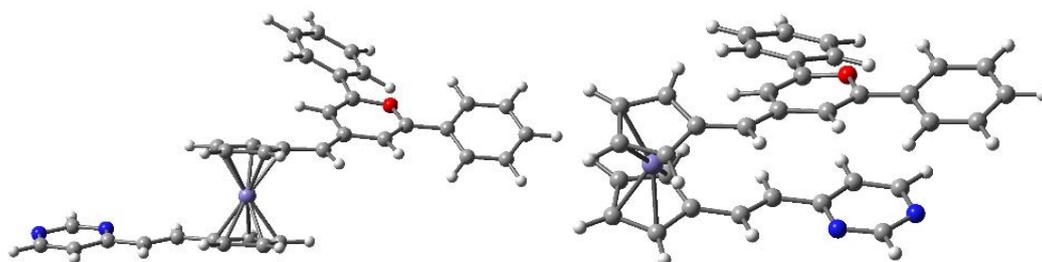
Annexe 3

Composé	λ_{max}^{exp} (nm) ^a	λ_{max}^{calc} (nm) ^b	λ_{max}^{calc} (nm) ^c	Contributions majeures des transitions ^d	d^{CT} (Å) ^e	q^{CT} (e) ^f	μ^{GS} (D) ^g	μ^{ES} (D) ^h	ΔE (HOMO-LUMO) (eV) ⁱ
80	489	543	549 (0,002)	H-1→L+3 ; H-1→L+2	0,3	0,5	4,1	4,6	6,48 (2,48)
	384		548 (0,004)	H-1→L+3 ; H-1→L+2	0,2	0,5		4,6	
	326	306	306 (0,928)	H→L ; H-2→L	2,3	0,6		10,6	
82		565	568 (0,004)	H-2→L+7 ; H-1→L+6	0,5	0,5	3,5	4,2	5,47 (2,23)
	512		555 (0,001)	H-2→L+6 ; H-1→L+7	0,3	0,3		3,9	
	376	355	351 (0,500)	H→L+1 ; H→L+2	2,2	2,2		10,5	
	326	299	299 (1,018)	H-1→L ; H-3→L	1,8	1,8		5,8	
84	626		587 (0,001)	H-1→L+2 ; H-1→L	1,3	0,6	–	–	5,37 (1,34)
	396	575	578 (0,041)	H→L ; H→L+2	1,1	0,6			
	288	372	370 (0,888)	H-2→L ; H→L	2,0	0,7			
85	684	662	664 (0,014)	H→L	1,4	0,9	–	–	4,27 (1,29)
	420sh		586 (0,000)	H-2→L ; H-2→L+5	1,2	0,6			
	362	345	346 (1,370)	H→L+1 ; H-1→L ; H→L+2	2,1	0,5			

^a mesures expérimentales UV-visible ; ^b données calculées par TDDFT sur les spectres simulés, maxima d'absorption obtenus avec le programme SWISARD à partir des résultats de TDDFT ; ^c transitions majeures calculées avec la force d'oscillateur (unité arbitraire) entre parenthèse, à une bande d'absorption peut correspondre plusieurs transitions ; ^d contributions majeures des orbitales moléculaires dans les transitions observées en lien avec la spectrophotométrie, H signifie HOMO et L signifie LUMO ; ^{e,f} distance et charge associées au transfert électronique avec les transitions correspondantes ; ^{g,h} valeurs (en D) du moment dipolaire de l'état fondamental (μ^{GS}) et de l'état excité (μ^{ES}) ; ⁱ estimation de l'écart énergétique (en eV) entre les orbitales HOMO et LUMO, valeurs obtenues expérimentalement (en V) par voltampérométrie cyclique indiquées entre parenthèses. Les données en gras sont les transitions majeures calculées.

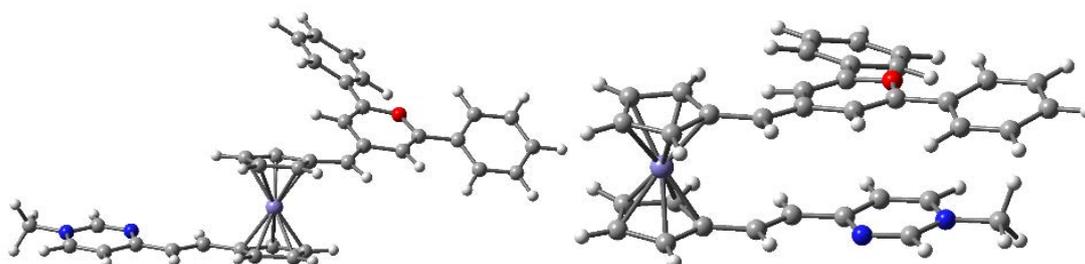
Annexe 4

Conformations optimisées *syn* et *anti* des complexes push-pull du ferrocène **82** et **85** données avec les valeurs des différences de leurs énergies totales (ΔE) et libres (ΔG) (énergies libres à 298 K).



82 (*anti*)
 $\Delta E=6.6$ kcal/mol
 $\Delta G=3.3$ kcal/mol

82 (*syn*)
 $\Delta E=0.0$ kcal/mol
 $\Delta G=0.0$ kcal/mol



85 (*anti*)
 $\Delta E=9.7$ kcal/mol
 $\Delta G=3.6$ kcal/mol

85 (*syn*)
 $\Delta E=0.0$ kcal/mol
 $\Delta G=0.0$ kcal/mol

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. Zuppiroli, M.-N. Bussac and C. Grimm, *Traité de la lumière*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1re éd., 2009.
- 2 M. Göppert, *Naturwissenschaften*, 1929, **17**, 932–932.
- 3 M. Göppert-Mayer, *Ann. Phys.*, 1931, **401**, 273–294.
- 4 "The Nobel Prize in Physics 1963". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014 [en ligne]. Disponible sur : http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1963/. (consulté le 14/06/2018).
- 5 P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.*, 1961, **7**, 118–119.
- 6 W. Kaiser and C. G. B. Garrett, *Phys. Rev. Lett.*, 1961, **7**, 229–231.
- 7 R. W. Terhune, P. D. Maker and C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.*, 1962, **8**, 404–406.
- 8 D. R. Kanis, M. A. Ratner and T. J. Marks, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 195–242.
- 9 W. P. Risk, T. R. Gosnell and A. V. Nurmikko, *Compact blue-green lasers*, Cambridge University Press, Cambridge ; New York, 2003.
- 10 H. J. Scheel, T. Fukuda and International School on Crystal Growth Technology, Eds., *Crystal growth technology*, Wiley, Chichester, 1. ed.,repr., 2004.
- 11 A. Garito, R. F. Shi and M. Wu, *Phys. Today*, 1994, **47**, 51–57.
- 12 S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J.-L. Brédas and B. M. Pierce, *Science*, 1994, **265**, 632–635.
- 13 S. R. Marder, L.-T. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry and J. Skindhøj, *Science*, 1994, **263**, 511–514.
- 14 R. Alicante, *Photoinduced Modifications of the Nonlinear Optical Response in Liquid Crystalline Azopolymers*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- 15 S. R. Marder, J. E. Sohn and G. D. Stucky, Eds., *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives*, American Chemical Society, Washington, DC, 1991, vol. 455.
- 16 L. Dalton, in *Polymers for Photonics Applications I*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2002, pp. 1–86.
- 17 F. Kajzar, K.-S. Lee and A. K.-Y. Jen, in *Polymers for Photonics Applications II*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2003, pp. 1–85.
- 18 L. R. Dalton, P. A. Sullivan and D. H. Bale, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 25–55.
- 19 M. G. Humphrey, T. Schwich, P. J. West, M. P. Cifuentes and M. Samoc, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*, eds. J. Reedijk and K. Poeppelmeier, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 781–835.
- 20 M. P. Cifuentes and M. G. Humphrey, *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 3968–3981.
- 21 H. Bozec and V. Guerschais, Eds., *Molecular Organometallic Materials for Optics*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010.
- 22 H. Ma, A. k.-Y. Jen and L. r. Dalton, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 1339–1365.
- 23 F. Liu, H. Wang, Y. Yang, H. Xu, D. Yang, S. Bo, J. Liu, Z. Zhen, X. Liu and L. Qiu, *Dyes Pigm.*, 2015, **114**, 196–203.
- 24 M. Li, Y. Li, H. Zhang, S. Wang, Y. Ao and Z. Cui, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 4111–4122.
- 25 P. N. Prasad and D. J. Williams, *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*, Wiley, New York, 1991.
- 26 J. Zyss and I. Ledoux, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 77–105.
- 27 D. M. Burland, R. D. Miller and C. A. Walsh, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 31–75.
- 28 D. S. Chemla and J. Zyss, *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals Volume 1 Volume 1*, Academic Press, Orlando, 1987.

- 29 M. Gussoni, C. Castiglioni, M. D. Zoppo and G. Zerbi, in *Organic Materials for Photonics*, Elsevier, Oxford, 1993, pp. 27–59.
- 30 K. Sienicki, Ed., *Molecular electronics and molecular electronic devices. 2: ...*, CRC Press, Boca Raton, 1993.
- 31 J. Zyss, Ed., *Molecular nonlinear optics: materials, physics, and devices*, Academic Press, Boston, 1994.
- 32 W. Jones, Ed., *Organic molecular solids: properties and applications*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1997.
- 33 H. S. Nalwa and S. Miyata, Eds., *Nonlinear optics of organic molecules and polymers*, CRC Press, Boca Raton, Fla, 1997.
- 34 C. Bosshard, J. Hulliger, M. Florsheimer and P. Gunter, *Organic Nonlinear Optical Materials*, CRC Press, 2001.
- 35 R. W. Boyd, in *Nonlinear Optics (Third Edition)*, Academic Press, Burlington, 2008, pp. 1–67.
- 36 P. N. Prasad, *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials*, Plenum, New York, 1991.
- 37 P. N. Prasad, *Nanophotonics*, Wiley, Hoboken, NJ, 2004.
- 38 J.-C. Montagné, *Histoire des moyens de télécommunication: de l'Antiquité à la Seconde Guerre mondiale: du sifflet préhistorique à la télévision: les hommes, les idées*, J.C. Montagné, Bagneux, 1995.
- 39 C. Nowakowski and A. Roux, *Histoire des systèmes de télécommunication avec fil ou sans fil: des inventions pour communiquer*, Tec & Doc-Lavoisier, Paris, 1994.
- 40 G. Tellier. Contribution à l'étude des propriétés électro-optiques de matériaux polymères : orientation des molécules et caractérisation par génération de seconde harmonique. Thèse chimie. Nantes : Université de Nantes, 2006, 186 p.
- 41 J.-C. Chaimowicz and M. Grosmann, *Introduction à l'optoélectronique: principes et mise en oeuvre*, Dunod, Paris, 1992.
- 42 Z. Toffano and École Supérieure d'Électricité (Gif Sur Yvette), *Optoélectronique: composants photoniques et fibres optiques*, Ellipses, Paris, 2001.
- 43 K. Aljoumaa, École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2008.
- 44 M. Dubreuil, S. Rivet and Y. L. Grand, *Opt. Lett.*, 2017, **42**, 4639–4642.
- 45 X. Chen, O. Nadiarynk, S. Plotnikov and P. J. Campagnola, *Nat. Protoc.*, 2012, **7**, 654–669.
- 46 B. Liu, H.-L. Zhang, J. Liu, Y.-D. Zhao, Q.-M. Luo and Z.-L. Huang, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 2921–2929.
- 47 E.-S. Wu, J. H. Strickler, W. R. Harrell and W. W. Webb, ed. J. D. Cuthbert, San Jose, United States, 1992, vol. 1674, pp. 776–782.
- 48 E. P. Walker, Y. Zhang, A. Dvornik, P. Rentzepis and S. Esener, in *Optics in Computing (2003), paper OFB2*, Optical Society of America, 2003, p. OFB2.
- 49 W. G. Fisher, W. P. Partridge, C. Dees and E. A. Wachter, *Photochem. Photobiol.*, 1997, **66**, 141–155.
- 50 S. Achelle, P. Couleaud, P. Baldeck, M.-P. Teulade-Fichou and P. Maillard, *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, 1271–1279.
- 51 B. L. Davydov, L. D. Derkacheva, V. V. Dunina, M. E. Zhabotinskii, V. F. Zolin, L. G. Koreneva and M. A. Samokhina, *JEPT Lett.*, 1970, **16**, 16–18.
- 52 F. Bureš, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 58826–58851.
- 53 J. L. Oudar and D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 2664–2668.
- 54 P. Nguyen, G. Lesley, T. B. Marder, I. Ledoux and J. Zyss, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 406–408.

- 55 D. H. Wadsworth, M. R. Detty, B. J. Murray, C. H. Weidner and N. F. Haley, *J. Org. Chem.*, 1984, **49**, 2676–2681.
- 56 F. Würthner, F. Effenberger, R. Wortmann and P. Krämer, *Chem. Phys.*, 1993, **173**, 305–314.
- 57 N. Krauß and H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.*, 2014, 6686–6695.
- 58 J. Kulhánek, F. Bureš, J. Opršal, W. Kuznik, T. Mikysek and A. Růžicka, *Asian J. Org. Chem.*, 2013, **2**, 422–431.
- 59 E. Ferreira, P. Le Poul, N. Cabon, B. Caro, F. Robin-Le Guen, Y. Pellegrin, A. Planchat and F. Odobel, *Tetrahedron Lett.*, 2017, **58**, 995–999.
- 60 Y. Qian, G. Xiao, G. Wang, B. Lin, Y. Cui and Y. Sun, *Dyes Pigm.*, 2007, **75**, 218–224.
- 61 Y. Li, T. Ren and W.-J. Dong, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2013, **251**, 1–9.
- 62 W. Mohr, J. Stahl, F. Hampel and J. A. Gladysz, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 3324–3340.
- 63 S. Gauthier, A. Porter, S. Achelle, T. Roisnel, V. Dorcet, A. Barsella, N. Le Poul, P. Guevara Level, D. Jacquemin and F. Robin-Le Guen, *Organometallics*, 2018, **37**, 2232–2244.
- 64 J.-M. Raimundo, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle and J. Roncali, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 205–218.
- 65 R. Andreu, E. Galán, J. Orduna, B. Villacampa, R. Alicante, J. T. L. Navarrete, J. Casado and J. Garín, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 826–838.
- 66 A. Aljarilla, C. Herrero-Ponce, P. Atienzar, S. Arrechea, P. de la Cruz, F. Langa and H. García, *Tetrahedron*, 2013, **69**, 6875–6883.
- 67 S. Franco, J. Garín, N. Martínez de Baroja, R. Pérez-Tejada, J. Orduna, Y. Yu and M. Lira-Cantú, *Org. Lett.*, 2012, **14**, 752–755.
- 68 P. Solanke, S. Achelle, N. Cabon, O. Pytela, A. Barsella, B. Caro, F. Robin-Le Guen, J. Podlesný, M. Klikar and F. Bureš, *Dyes Pigm.*, 2016, **134**, 129–138.
- 69 N. Faux, F. Robin-Le Guen, P. Le Poul, B. Caro, K. Nakatani, E. Ishow and S. Golhen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 3489–3497.
- 70 T. B. Peters, Q. Zheng, J. Stahl, J. C. Bohling, A. M. Arif, F. Hampel and J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **641**, 53–61.
- 71 Y. Li, L. Scudiero, T. Ren and W.-J. Dong, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2012, **231**, 51–59.
- 72 R. M. El-Shishtawy, F. Borbone, Z. M. Al-amshany, A. Tuzi, A. Barsella, A. M. Asiri and A. Roviello, *Dyes Pigm.*, 2013, **96**, 45–51.
- 73 S. De Sousa, L. Ducasse, B. Kauffmann, T. Toupance and C. Olivier, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 7017–7024.
- 74 J. A. Delaire and K. Nakatani, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1817–1846.
- 75 R. Loucif-Saibi, K. Nakatani, J. A. Delaire, M. Dumont and Z. Sekkat, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 229–236.
- 76 J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**, 446–457.
- 77 S. R. Marder, *Chem. Commun.*, 2006, 131–134.
- 78 H. Kang, A. Facchetti, H. Jiang, E. Cariati, S. Righetto, R. Ugo, C. Zuccaccia, A. Macchioni, C. L. Stern, Z. Liu, S.-T. Ho, E. C. Brown, M. A. Ratner and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 3267–3286.
- 79 J. Zyss, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 6583–6599.
- 80 F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce and J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 10703–10714.
- 81 S. R. Marder, C. B. Gorman, B. G. Tiemann, J. W. Perry, G. Bourhill and K. Mansour, *Science*, 1993, **261**, 186–189.
- 82 G. Bourhill, J.-L. Bredas, L.-T. Cheng, S. R. Marder, F. Meyers, J. W. Perry and B. G. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 2619–2620.
- 83 I. D. L. Albert, T. J. Marks and M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 9714–9725.

- 84 S. R. Marder, B. Kippelen, A. K.-Y. Jen and N. Peyghambarian, *Nature*, 1997, **388**, 845–851.
- 85 S. Di Bella, T. J. Marks and M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 4440–4445.
- 86 M. Blanchard-Desce, C. Runser, A. Fort, M. Barzoukas, J.-M. Lehn, V. Bloy and V. Alain, *Chem. Phys.*, 1995, **199**, 253–261.
- 87 E. Goovaerts, W. E. Wenseleers, M. H. Garcia and G. H. Cross, in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, ed. H. Singh Nalwa, Academic Press, Burlington, 2001, pp. 127–191.
- 88 S. K. Kurtz and T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, 1968, **39**, 3798–3813.
- 89 R. P. Tayade and N. Sekar, *Dyes Pigm.*, 2016, **128**, 111–123.
- 90 M. E. Vázquez, J. B. Blanco and B. Imperiali, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 1300–1306.
- 91 E. G. McRae, *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 562–572.
- 92 F. Mançois. Nouveaux composés photochimiques dédiés aux applications optiques non linéaires. Bordeaux : Université de Bordeaux 1, 2009, 214 p.
- 93 R. Bersohn, Y. Pao and H. L. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, 3184–3198.
- 94 I. Ledoux and J. Zyss, *Chem. Phys.*, 1982, **73**, 203–213.
- 95 R. Dworzak and D. Kieslinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 5057–5064.
- 96 M. H. Wu, K. Clays and A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.*, 1996, **67**, 3005–3009.
- 97 S. Gilmour, S. R. Marder, B. G. Tiemann and L.-T. Cheng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, **0**, 432–433.
- 98 B. F. Levine and C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, 2666–2682.
- 99 E. A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, 1949, **45**, 714–720.
- 100 E. A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 573–576.
- 101 G. Ulrich, A. Barsella, A. Boeglin, S. Niu and R. Ziessel, *ChemPhysChem*, 2014, **15**, 2693–2700.
- 102 L. T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken and S. R. Marder, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 10631–10643.
- 103 C. E. Powell and M. G. Humphrey, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 725–756.
- 104 K.-S. Lee, Ed., *Polymers for Photonics Applications I*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2002.
- 105 A. T. Balaban, A. Dinculescu, G. N. Dorofeenko, G. W. Fischer, A. V. Koblik, V. V. Mezheritskii and W. Schroth, Eds., *Pyrylium salts: syntheses, reactions, and physical properties*, Academic Press, New York, 1982.
- 106 A. T. Balaban, *Org. Prep. Proced. Int.*, 1977, **9**, 125–130.
- 107 B. Engels, J. C. Schöneboom, A. F. Münster, S. Groetsch and M. Christl, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 287–297.
- 108 B. Caro, P. Le Poul, F. Robin-Le Guen, J.-Y. Saillard, S. Kahlal, C. Moinet, N. Le Poul and J. Vaissermann, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 7519–7530.
- 109 G. A. Reynolds and J. A. VanAllan, *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 2736–2741.
- 110 W. Krasuski and M. Regitz, *J. Heterocycl. Chem.*, 1985, **22**, 1179–1183.
- 111 S. Böhm, R. Prantová, D. Šaman, P. Trška and J. Kuthan, *Collect. Czech. Chem. Commun., CCCC*, 1987, **52**, 1305–1314.
- 112 A. Bolag, J. Nishida, K. Hara and Y. Yamashita, *Chem. Lett.*, 2011, **40**, 510–511.
- 113 R. Andreu, L. Carrasquer, S. Franco, J. Garín, J. Orduna, N. Martínez de Baroja, R. Alicante, B. Villacampa and M. Allain, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 6647–6657.
- 114 N. Faux, B. Caro, F. Robin-Le Guen, P. Le Poul, K. Nakatani and E. Ishow, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 4982–4988.
- 115 S. Gauthier, N. Vologdin, S. Achelle, A. Barsella, B. Caro and F. Robin-Le Guen, *Tetrahedron*, 2013, **69**, 8392–8399.

- 116N. Faux. Synthèse de carbènes de Fischer alpha et gamma-méthylènechalcogénopyranes et gamma-méthylènebenzochalcogénopyranes insaturés et polyinsaturés de type push-pull. Étude de leurs propriétés non linéaires du second ordre. Formation de bis-4H-chalcogénopyranes, bis-4H-benzochalcogénopyranes et bis-2H-chalcogénopyranes riches en électrons par couplage catalytique. Rennes : Université de Rennes 1, 2004, 276 p.
- 117R. Andreu, L. Carrasquer, J. Garín, M. J. Modrego, J. Orduna, R. Alicante, B. Villacampa and M. Allain, *Tetrahedron Lett.*, 2009, **50**, 2920–2924.
- 118N. Martínez de Baroja, J. Garín, J. Orduna, R. Andreu, M. J. Blesa, B. Villacampa, R. Alicante and S. Franco, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 4634–4644.
- 119C. Moreno-Yruela, J. Garín, J. Orduna, S. Franco, E. Quintero, J. T. López Navarrete, B. E. Diosdado, B. Villacampa, J. Casado and R. Andreu, *J. Org. Chem.*, 2015, **80**, 12115–12128.
- 120R. Andreu, E. Galán, J. Garín, V. Herrero, E. Lacarra, J. Orduna, R. Alicante and B. Villacampa, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 1684–1692.
- 121A. B. Marco, P. M. Burrezo, L. Mosteo, S. Franco, J. Garín, J. Orduna, B. E. Diosdado, B. Villacampa, J. T. L. Navarrete, J. Casado and R. Andreu, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 231–242.
- 122A. Bolag, J. Nishida, K. Hara and Y. Yamashita, *Org. Electron.*, 2012, **13**, 425–431.
- 123J. M. Andrés-Castán, S. Franco, B. Villacampa, J. Orduna and R. Pérez-Tejada, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 106706–106709.
- 124M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus and R. Wortmann, *Chem. Eur. J.*, 1997, **3**, 1091–1104.
- 125F. Ba, N. Cabon, P. Le Poul, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, N. Le Poul, S. Golhen, B. Caro and F. Robin-Le Guen, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 2066–2081.
- 126F. Ba, N. Cabon, F. Robin-Le Guen, P. Le Poul, N. Le Poul, Y. Le Mest, S. Golhen and B. Caro, *Organometallics*, 2008, **27**, 6396–6399.
- 127E. Ferreira. Cellules photovoltaïques à base d'hétérocycles pyraniques. Rennes : Université de Rennes 1, 2016, 312 p.
- 128D. J. Brown, *The pyrimidines*, Wiley, New York, 1994.
- 129D. J. Brown, *The pyrimidines*, Wiley, Great Britain, 2009.
- 130R. N. Castle, *Pyridazines*, Wiley, New York, 1973.
- 131G. B. Barlin, *The pyrazines*, Wiley, New York, 1982.
- 132I. M. Lagoja, *Chem. Biodiversity*, 2005, **2**, 1–50.
- 133M. Barthakur, M. Borthakur, P. Devi, C. Saikia, A. Saikia, U. Bora, A. Chetia and R. Boruah, *Synlett*, 2007, **2007**, 0223–0226.
- 134T. Sasada, F. Kobayashi, N. Sakai and T. Konakahara, *Org. Lett.*, 2009, **11**, 2161–2164.
- 135X.-Q. Chu, W.-B. Cao, X.-P. Xu and S.-J. Ji, *J. Org. Chem.*, 2017, **82**, 1145–1154.
- 136W. Guo, C. Li, J. Liao, F. Ji, D. Liu, W. Wu and H. Jiang, *J. Org. Chem.*, 2016, **81**, 5538–5546.
- 137J.-L. Zhan, M.-W. Wu, F. Chen and B. Han, *J. Org. Chem.*, 2016, **81**, 11994–12000.
- 138E. Gayon, M. Szymczyk, H. Gérard, E. Vrancken and J.-M. Campagne, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 9205–9220.
- 139S. Achelle, J. Rodríguez-López and F. R. Guen, *ChemistrySelect*, 2018, **3**, 1852–1886.
- 140J. J. V. Eynde, L. Pascal, Y. V. Haverbeke and P. Dubois, *Synth. Commun.*, 2001, **31**, 3167–3173.
- 141S. Achelle, S. Kahlal, A. Barsella, J.-Y. Saillard, X. Che, J. Vallet, F. Bureš, B. Caro and F. Robin-Le Guen, *Dyes Pigm.*, 2015, **113**, 562–570.
- 142P. Franchetti, M. Grifantini and S. Martelli, *J. Med. Chem.*, 1975, **18**, 839–842.
- 143Y. Gao and J. M. Shreeve, *Synthesis*, 2004, **2004**, 1072–1082.
- 144A. I. Aranda, S. Achelle, F. Hammerer, F. Mahuteau-Betzer and M.-P. Teulade-Fichou, *Dyes Pigm.*, 2012, **95**, 400–407.

- 145 S. Achelle and N. Plé, *Curr. Org. Synth.*, 2012, **9**, 163–187.
- 146 S. Achelle and C. Baudequin, in *Targets in heterocyclic systems: chemistry and properties.*, Società Chimica Italiana, Florence, Arti Grafiche Editoriali s.r.l., 2013, vol. 17, pp. 1–34.
- 147 G. N. Lipunova, E. V. Nosova, V. N. Charushin and O. N. Chupakhin, *Curr. Org. Synth.*, 2018, **15**, 793–814.
- 148 S. S. Gunathilake, H. D. Magurudeniya, P. Huang, H. Nguyen, E. A. Rainbolt, M. C. Stefan and M. C. Biewer, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 5216–5219.
- 149 S. Achelle, I. Nourira, B. Pfaffinger, Y. Ramondenc, N. Plé and J. Rodríguez-López, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 3711–3717.
- 150 B. Liu, X.-L. Hu, J. Liu, Y.-D. Zhao and Z.-L. Huang, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 5958–5962.
- 151 Q. Zhang, R. Guan, X. Tian, L. Luo, H. Zhou, S. Li, J. Wu and Y. Tian, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 20068–20075.
- 152 S. Achelle, A. Barsella, B. Caro and F. Robin-Le Guen, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 39218–39227.
- 153 S. Achelle and F. Robin-Le Guen, *Tetrahedron Lett.*, 2013, **54**, 4491–4496.
- 154 R. Komatsu, H. Sasabe, K. Nakao, Y. Hayasaka, T. Ohsawa and J. Kido, *Adv. Opt. Mater.*, 2017, **5**, 1600675.
- 155 K. Nakao, H. Sasabe, R. Komatsu, Y. Hayasaka, T. Ohsawa and J. Kido, *Adv. Opt. Mater.*, 2017, **5**, 1600843.
- 156 R. Komatsu, H. Sasabe, Y. Seino, K. Nakao and J. Kido, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 2274–2278.
- 157 K. Wu, T. Zhang, L. Zhan, C. Zhong, S. Gong, N. Jiang, Z.-H. Lu and C. Yang, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 10860–10866.
- 158 I. S. Park, J. Lee and T. Yasuda, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 7911–7916.
- 159 Q. Zhang, S. Xiang, Z. Huang, S. Sun, S. Ye, X. Lv, W. Liu, R. Guo and L. Wang, *Dyes Pigm.*, 2018, **155**, 51–58.
- 160 R. Komatsu, T. Ohsawa, H. Sasabe, K. Nakao, Y. Hayasaka and J. Kido, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 4742–4749.
- 161 Y. Lin, Y. Li and X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 4245–4272.
- 162 S.-W. Chiu, L.-Y. Lin, H.-W. Lin, Y.-H. Chen, Z.-Y. Huang, Y.-T. Lin, F. Lin, Y.-H. Liu and K.-T. Wong, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 1857–1859.
- 163 E. V. Verbitskiy, E. M. Cheprakova, J. O. Subbotina, A. V. Schepochkin, P. A. Slepukhin, G. L. Rusinov, V. N. Charushin, O. N. Chupakhin, N. I. Makarova, A. V. Metelitsa and V. I. Minkin, *Dyes Pigm.*, 2014, **100**, 201–214.
- 164 L.-Y. Lin, C.-H. Tsai, K.-T. Wong, T.-W. Huang, C.-C. Wu, S.-H. Chou, F. Lin, S.-H. Chen and A.-I. Tsai, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 5950–5958.
- 165 S. Achelle, J.-P. Malval, S. Aloïse, A. Barsella, A. Spangenberg, L. Mager, H. Akdas-Kilig, J.-L. Fillaut, B. Caro and F. Robin-Le Guen, *ChemPhysChem*, 2013, **14**, 2725–2736.
- 166 M. Barboiu, G. Vaughan, N. Kyritsakas and J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 763–769.
- 167 E. Botek, F. Castet and B. Champagne, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 8687–8695.
- 168 S. Achelle, A. Barsella, C. Baudequin, B. Caro and F. Robin-Le Guen, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 4087–4096.
- 169 S. Achelle, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, N. Cabon, B. Caro and F. Robin-Le Guen, *Tetrahedron*, 2014, **70**, 2804–2815.
- 170 H. Akdas-Kilig, T. Roisnel, I. Ledoux and H. L. Bozec, *New J. Chem.*, 2009, **33**, 1470–1473.
- 171 V. Alain, M. Blanchard-Desce, I. Ledoux-Rak and J. Zyss, *Chem. Commun.*, 2000, 353–354.
- 172 F. Tessore, E. Cariati, F. Cariati, D. Roberto, R. Ugo, P. Mussini, C. Zuccaccia and A. Macchioni, *ChemPhysChem*, 2010, **11**, 495–507.

- 173 G. Grelaud, M. P. Cifuentes, F. Paul and M. G. Humphrey, *J. Organomet. Chem.*, 2014, **751**, 181–200.
- 174 I. R. Whittall, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, B. Luther-Davies, M. Samoc, S. Houbrechts, A. Persoons, G. A. Heath and D. Bogsányi, *Organometallics*, 1997, **16**, 2631–2637.
- 175 A. Haque, R. A. Al-Balushi, I. J. Al-Busaidi, M. S. Khan and P. R. Raithby, *Chem. Rev.*, DOI:10.1021/acs.chemrev.8b00022.
- 176 J. A. G. Williams, in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2007, pp. 205–268.
- 177 E. Puig. Assemblages de coordination de platine luminescents : reconnaissance, interactions métal--métal, et chiralité. Paris : Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017, 232 p.
- 178 U. Kalinowska-Lis, J. Ochocki and K. Matlawska-Wasowska, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 1328–1345.
- 179 R. D'Amato, A. Furlani, M. Colapietro, G. Portalone, M. Casalbani, M. Falconieri and M. V. Russo, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **627**, 13–22.
- 180 C. Dragonetti, A. Colombo, M. Fontani, D. Marinotto, F. Nisic, S. Righetto, D. Roberto, F. Tintori and S. Fantacci, *Organometallics*, 2016, **35**, 1015–1021.
- 181 A. Colombo, F. Nisic, C. Dragonetti, D. Marinotto, I. P. Oliveri, S. Righetto, M. G. Lobello and F. D. Angelis, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 7986–7989.
- 182 J. Manna, K. D. John and M. D. Hopkins, in *Advances in Organometallic Chemistry*, eds. F. G. A. Stone and R. West, Academic Press, 1st Edition., 1995, vol. 38, pp. 79–154.
- 183 R. H. Crabtree, in *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley-Blackwell, 2005, pp. 87–124.
- 184 A. G. Orpen and N. G. Connelly, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, **0**, 1310–1311.
- 185 S. Gauthier, B. Caro, F. Robin-Le Guen, N. Bhuvanesh, J. A. Gladysz, L. Wojcik, N. Le Poul, A. Planchat, Y. Pellegrin, E. Blart, D. Jacquemin and F. Odobel, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 11233–11242.
- 186 Q. Zheng, F. Hampel and J. A. Gladysz, *Organometallics*, 2004, **23**, 5896–5899.
- 187 C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, 1977, **77**, 313–348.
- 188 P. B. Dias, M. E. M. de Piedade and J. A. M. Simões, *Coord. Chem. Rev.*, 1994, **135–136**, 737–807.
- 189 E. Matern, J. Pikies and G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2000, **626**, 2136–2142.
- 190 I. Fratoddi, M. Delfini, F. Sciubba, M. B. Hursthouse, H. R. Ogilvie and M. V. Russo, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 5920–5926.
- 191 S. Goeb, V. Prusakova, X. Wang, A. Vézinat, M. Sallé and F. N. Castellano, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 4397–4399.
- 192 V. Vajpayee, H. Kim, A. Mishra, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, M. H. Lee, H. K. Kim and K.-W. Chi, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 3112–3115.
- 193 W. Wang and H.-B. Yang, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 5171–5186.
- 194 C. K. M. Chan, C.-H. Tao, K.-F. Li, K. M.-C. Wong, N. Zhu, K.-W. Cheah and V. W.-W. Yam, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 10670–10685.
- 195 C. Liao, A. H. Shelton, K.-Y. Kim and K. S. Schanze, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**, 3225–3238.
- 196 C. K. M. Chan, C.-H. Tao, H.-L. Tam, N. Zhu, V. W.-W. Yam and K.-W. Cheah, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 2855–2864.
- 197 S. Cekli, R. W. Winkel and K. S. Schanze, *J. Phys. Chem. A*, 2016, **120**, 5512–5521.
- 198 L. Liu, S. Guo, J. Ma, K. Xu, J. Zhao and T. Zhang, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 14282–14295.
- 199 W. Wu, J. Zhao, J. Sun, L. Huang and X. Yi, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 705–716.

- 200 B. Li, H.-M. Wen, J.-Y. Wang, L.-X. Shi and Z.-N. Chen, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 11511–11519.
- 201 M.-H. Nguyen and J. H. K. Yip, *Organometallics*, 2012, **31**, 7522–7531.
- 202 M.-H. Nguyen, V. H. Nguyen and J. H. K. Yip, *Organometallics*, 2013, **32**, 7283–7291.
- 203 C.-J. Lin, C.-Y. Chen, S. K. Kundu and J.-S. Yang, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 737–745.
- 204 H. Jia, B. Küçüköz, Y. Xing, P. Majumdar, C. Zhang, A. Karatay, G. Yaglioglu, A. Elmali, J. Zhao and M. Hayvali, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 9720–9736.
- 205 W. Wu, J. Zhang, H. Yang, B. Jin, Y. Hu, J. Hua, C. Jing, Y. Long and H. Tian, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 5382–5389.
- 206 A. Molina-Ontoria, D. M. Rivera-Nazario, A. Tigreros, A. Ortiz, J. E. Nuñez, B. Insuasty, D. Lueders, S. Wolfrum, D. M. Guldi and L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 11111–11119.
- 207 M. I. Bruce, J. Davy, B. C. Hall, Y. J. van Galen, B. W. Skelton and A. H. White, *Appl. Organomet. Chem.*, 2002, **16**, 559–568.
- 208 T. L. Schull, J. G. Kushmerick, C. H. Patterson, C. George, M. H. Moore, S. K. Pollack and R. Shashidhar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3202–3203.
- 209 M. Auffray, A. Vacher, T. Roisnel and D. Lorcy, *Inorganics*, 2018, **6**, 43–54.
- 210 Z. Dai, A. J. Metta-Magaña and J. E. Nuñez, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 7188–7196.
- 211 Société Chimique de France. Ruthénium - Société Chimique de France [en ligne]. Disponible sur : <http://www.societechimiquedefrance.fr/rhutenium.html>. (consulté le 10/09/2018).
- 212 Wikipédia. Ruthénium [en ligne]. Disponible sur : <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Ruth%C3%A9nium&oldid=146563674>. (consulté le 10/09/2018).
- 213 R. H. Grubbs, Ed., *Handbook of metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. ed., 2015.
- 214 R. H. Grubbs and T. M. Trnka, in *Ruthenium in Organic Synthesis*, Wiley-Blackwell, 2005, pp. 153–177.
- 215 M. Rauchdi, M. Ait Ali, A. Roucoux and A. Denicourt-Nowicki, *Appl. Catal., A*, 2018, **550**, 266–273.
- 216 S. H. Hong and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 3508–3509.
- 217 C. T. Sanderson, B. J. Palmer, A. Morgan, M. Murphy, R. A. Dluhy, T. Mize, I. J. Amster and C. Kutal, *Macromolecules*, 2002, **35**, 9648–9652.
- 218 D. Touchard, P. Haquette, S. Guesmi, L. Le Pichon, A. Daridor, L. Toupet and P. H. Dixneuf, *Organometallics*, 1997, **16**, 3640–3648.
- 219 M. A. Fox, J. E. Harris, S. Heider, V. Pérez-Gregorio, M. E. Zakrzewska, J. D. Farmer, D. S. Yufit, J. A. K. Howard and P. J. Low, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 2350–2358.
- 220 B. A. Babgi, M. S. Kodikara, M. Morshedi, H. Wang, C. Quintana, T. Schwich, G. J. Moxey, N. Van Steerteghem, K. Clays, R. Stranger, M. P. Cifuentes and M. G. Humphrey, *ChemPlusChem*, , DOI:10.1002/cplu.201800093.
- 221 F. Nisic, A. Colombo, C. Dragonetti, E. Garoni, D. Marinotto, S. Righetto, F. De Angelis, M. G. Lobello, P. Salvatori, P. Biagini and F. Melchiorre, *Organometallics*, 2015, **34**, 94–104.
- 222 A. M. McDonagh, M. P. Cifuentes, I. R. Whittall, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies and D. C. R. Hockless, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **526**, 99–103.
- 223 A. Merhi, G. Grelaud, K. A. Green, N. H. Minh, M. Reynolds, I. Ledoux, A. Barlow, G. Wang, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, F. Paul and C. O. Paul-Roth, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 7748–7751.
- 224 S. D. Sousa, S. Lyu, L. Ducasse, T. Toupance and C. Olivier, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 18256–18264.

- 225 S. Lyu, C. Bertrand, T. Hamamura, L. Ducasse, T. Toupance and C. Olivier, *Dyes Pigm.*, 2018, **158**, 326–333.
- 226 H. Hachem, A. Vacher, V. Dorcet and D. Lorcy, *Organometallics*, 2017, **36**, 2208–2217.
- 227 S. Marqués-González, M. Parthey, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, M. Kaupp and P. J. Low, *Organometallics*, 2014, **33**, 4947–4963.
- 228 S. G. Eaves, B. W. Skelton and P. J. Low, *J. Organomet. Chem.*, 2017, **847**, 242–250.
- 229 A. Benameur, P. Brignou, E. D. Piazza, Y.-M. Hervault, L. Norel and S. Rigaut, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 2105–2113.
- 230 C. Olivier, B. Kim, D. Touchard and S. Rigaut, *Organometallics*, 2008, **27**, 509–518.
- 231 K. Costuas and S. Rigaut, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 5643–5658.
- 232 Y. Liu, C. M. Ndiaye, C. Lagrost, K. Costuas, S. Choua, P. Turek, L. Norel and S. Rigaut, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 8172–8188.
- 233 S. Rigaut, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 15859–15863.
- 234 F. Meng, Y.-M. Hervault, L. Norel, K. Costuas, C. V. Dyck, V. Geskin, J. Cornil, H. H. Hng, S. Rigaut and X. Chen, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 3113–3118.
- 235 J.-L. Fillaut, *Display and Imaging*, 2016, **2**, 115–134.
- 236 M. E. Thompson, P. E. Djurovich, S. Barlow and S. Marder, in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, eds. D. M. P. Mingos and R. H. Crabtree, Elsevier, Oxford, 2007, pp. 101–194.
- 237 N. J. Long and C. K. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 2586–2617.
- 238 S. Rigaut, J. Perruchon, L. Le Pichon, D. Touchard and P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **670**, 37–44.
- 239 N. J. Long and C. K. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 2586–2617.
- 240 A. Mulas, Y.-M. Hervault, X. He, E. Di Piazza, L. Norel, S. Rigaut and C. Lagrost, *Langmuir*, 2015, **31**, 7138–7147.
- 241 A. Colombo, C. Dragonetti, D. Marinotto, S. Righetto, G. Griffini, S. Turri, H. Akdas-Kilig, J.-L. Fillaut, A. Amar, A. Boucekkine and C. Katan, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 11052–11060.
- 242 D. Marinotto, S. Proutière, C. Dragonetti, A. Colombo, P. Ferruti, D. Pedron, M. C. Ubaldi and S. Pietralunga, *J. Non-Cryst. Solids*, 2011, **357**, 2075–2080.
- 243 A. Colombo, C. Dragonetti, D. Marinotto, S. Righetto, D. Roberto, S. Tavazzi, M. Escadeillas, V. Guerchais, H. Le Bozec, A. Boucekkine and C. Latouche, *Organometallics*, 2013, **32**, 3890–3894.
- 244 J. Boixel, V. Guerchais, H. Le Bozec, D. Jacquemin, A. Amar, A. Boucekkine, A. Colombo, C. Dragonetti, D. Marinotto, D. Roberto, S. Righetto and R. De Angelis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 5367–5375.
- 245 T. J. Kealy and P. L. Pauson, *Nature*, 1951, **168**, 1039–1040.
- 246 G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting and R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2125–2126.
- 247 E. O. Fischer and W. Pfab, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, 1952, **7**, 377–379.
- 248 K. Osakada, T. Sakano, M. Horie and Y. Suzaki, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 1012–1022.
- 249 W. R. Cullen and J. Derek Woollins, *Coord. Chem. Rev.*, 1981, **39**, 1–30.
- 250 B. Floris, G. Illuminati, P. E. Jones and G. Ortaggi, *Coord. Chem. Rev.*, 1972, **8**, 39–43.
- 251 E. Peris, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 279–297.
- 252 Y. Yamaguchi, W. Ding, C. T. Sanderson, M. L. Borden, M. J. Morgan and C. Kutal, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 515–524.
- 253 S. Kaur, M. Kaur, P. Kaur, K. Clays and K. Singh, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **343**, 185–219.
- 254 D. Astruc, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, 6–29.

- 255 R. B. Woodward, M. Rosenblum and M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3458–3459.
- 256 M. D. Joksović, V. Marković, Z. D. Juranić, T. Stanojković, L. S. Jovanović, I. S. Damljanović, K. M. Szécsényi, N. Todorović, S. Trifunović and R. D. Vukićević, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 3935–3942.
- 257 S. Top, B. Dauer, J. Vaissermann and G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **541**, 355–361.
- 258 G. Jaouen, A. Vessières and S. Top, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 8802–8817.
- 259 N. B. de Souza, A. C. C. Aguiar, A. C. de Oliveira, S. Top, P. Pigeon, G. Jaouen, M. O. F. Goulart, A. U. Krettl, N. B. de Souza, A. C. C. Aguiar, A. C. de Oliveira, S. Top, P. Pigeon, G. Jaouen, M. O. F. Goulart and A. U. Krettl, *Mem. Inst. Oswaldo Cruz*, 2015, **110**, 981–988.
- 260 P. Pigeon, Y. Wang, S. Top, F. Najlaoui, M. C. Garcia Alvarez, J. Bignon, M. J. McGlinchey and G. Jaouen, *J. Med. Chem.*, 2017, **60**, 8358–8368.
- 261 S. Top, A. Vessières, G. Leclercq, J. Quivy, J. Tang, J. Vaissermann, M. Huché and G. Jaouen, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 5223–5236.
- 262 A. Nguyen, S. Top, A. Vessières, P. Pigeon, M. Huché, E. A. Hillard and G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 1219–1225.
- 263 R. Maragani, T. Jadhav, S. M. Mobin and R. Misra, *Tetrahedron*, 2012, **68**, 7302–7308.
- 264 J. M. Speck, R. Claus, A. Hildebrandt, T. Ruffer, E. Erasmus, L. van As, J. C. Swarts and H. Lang, *Organometallics*, 2012, **31**, 6373–6380.
- 265 R. Misra, P. Gautam, R. Sharma and S. M. Mobin, *Tetrahedron Lett.*, 2013, **54**, 381–383.
- 266 D. Miesel, A. Hildebrandt, T. Ruffer, D. Schaarschmidt and H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 5541–5553.
- 267 B. López-Mayorga, C. I. Sandoval-Chávez, P. Carreón-Castro, V. M. Ugalde-Saldívar, F. Cortés-Guzmán, J. G. López-Cortés and M. C. Ortega-Alfaro, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 6101–6113.
- 268 Y. Yuan, J.-F. Yan, D.-Q. Lin, B.-W. Mao and Y.-F. Yuan, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 3545–3555.
- 269 S. Rodríguez González, M. C. Ruiz Delgado, R. Caballero, P. De la Cruz, F. Langa, J. T. López Navarrete and J. Casado, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 5675–5681.
- 270 I. Baumgardt and H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, 1076–1087.
- 271 S. R. Bhatta, V. Bhemireddy and A. Thakur, *Organometallics*, 2017, **36**, 829–838.
- 272 A. Takai, T. Kajitani, T. Fukushima, K. Kishikawa, T. Yasuda and M. Takeuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 11245–11253.
- 273 R. Chauhan, M. Shahid, M. Trivedi, D. P. Amalnerkar and A. Kumar, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 3700–3707.
- 274 R. Chauhan, R. Yadav, A. K. Singh, M. Trivedi, G. Kociok-Köhn, A. Kumar, S. Gosavi and S. Rane, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 97664–97675.
- 275 V. Singh, R. Chauhan, A. N. Gupta, V. Kumar, M. G. B. Drew, L. Bahadur and N. Singh, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 4752–4761.
- 276 M. Cariello, S. Ahn, K.-W. Park, S.-K. Chang, J. Hong and G. Cooke, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 9132–9138.
- 277 R. Misra, R. Maragani, K. R. Patel and G. D. Sharma, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 34904–34911.
- 278 T. Romero, A. Caballero, A. Tárraga and P. Molina, *Org. Lett.*, 2009, **11**, 3466–3469.
- 279 B. Delavaux-Nicot, J. Maynadié, D. Lavabre and S. Fery-Forgues, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 3351–3362.
- 280 F. Zapata, A. Caballero, A. Tárraga and P. Molina, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 162–169.
- 281 A. Iordache, M. Oltean, A. Milet, F. Thomas, B. Baptiste, E. Saint-Aman and C. Bucher, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 2653–2671.

- 282 J. D. Crowley, I. M. Steele and B. Bosnich, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 8935–8951.
- 283 S. Ø. Scottwell, A. B. S. Elliott, K. J. Shaffer, A. Nafady, C. J. McAdam, K. C. Gordon and J. D. Crowley, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 8161–8164.
- 284 S. Shil and C. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 11733–11740.
- 285 M. J. McGlinchey, R. C. Burns, R. Hofer, S. Top and G. Jaouen, *Organometallics*, 1986, **5**, 104–109.
- 286 Y. Liao, B. E. Eichinger, K. A. Firestone, M. Haller, J. Luo, W. Kaminsky, J. B. Benedict, P. J. Reid, A. K.-Y. Jen, L. R. Dalton and B. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2758–2766.
- 287 K. Senthilkumar, K. Thirumoorthy, C. Dragonetti, D. Marinotto, S. Righetto, A. Colombo, M. Haukka and N. Palanisami, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 11939–11943.
- 288 R. Loucif-Saibi, J. A. Delaire, L. Bonazzola, G. Doisneau, G. Balavoine, T. Fillebeen-Khan and I. Ledoux, *Mol. Eng.*, 1992, **2**, 221–231.
- 289 P. Kaur, M. Kaur, G. Depotter, S. V. Cleuvenbergen, I. Asselberghs, K. Clays and K. Singh, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 10597–10608.
- 290 J. Chiffre, F. Averseng, G. G. A. Balavoine, J.-C. Daran, G. Iftime, P. G. Lacroix, E. Manoury and K. Nakatani, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 2221–2226.
- 291 J. Zyss, I. Ledoux, S. Volkov, V. Chernyak, S. Mukamel, G. P. Bartholomew and G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11956–11962.
- 292 I. Janowska, J. Zakrzewski, K. Nakatani, J. A. Delaire, M. Palusiak, M. Walak and H. Scholl, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **675**, 35–41.
- 293 V. Alain, M. Blanchard-Desce, C.-T. Chen, S. R. Marder, A. Fort and M. Barzoukas, *Synth. Met.*, 1996, **81**, 133–136.
- 294 B. J. Coe, R. J. Docherty, S. P. Foxon, E. C. Harper, M. Helliwell, J. Raftery, K. Clays, E. Franz and B. S. Brunshwig, *Organometallics*, 2009, **28**, 6880–6892.
- 295 S. Salman, J.-L. Brédas, S. R. Marder, V. Coropceanu and S. Barlow, *Organometallics*, 2013, **32**, 6061–6068.
- 296 L. E. R. Buckley, B. J. Coe, D. Rusanova, S. Sánchez, M. Jirásek, V. D. Joshi, J. Vávra, D. Khobragade, L. Pospíšil, Š. Ramešová, I. Císařová, D. Šaman, R. Pohl, K. Clays, N. V. Steerteghem, B. S. Brunshwig and F. Teplý, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 1052–1064.
- 297 U. M. Rabie, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2009, **74**, 746–752.
- 298 A. M. Asiri, *Appl. Organomet. Chem.*, 2001, **15**, 907–915.
- 299 R. Young, J. Ward and F. Scire, *Phys. Rev. Lett.*, 1971, **27**, 922–924.
- 300 N. Vologdin, S. Gauthier, S. Achelle, B. Caro and F. Robin-Le Guen, *Lett. Org. Chem.*, 2014, **11**, 606–614.
- 301 Thomas, Ed., *Category 2, Hetarenes and Related Ring Systems: Six-Membered Hetarenes with One Chalcogen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2003.
- 302 R. Z. Lange, G. Hofer, T. Weber and A. D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 2053–2059.
- 303 R. Hu, J. W. Y. Lam, J. Liu, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, Z. Yue, K. S. Wong, M. M. F. Yuen and B. Z. Tang, *Polym. Chem.*, 2012, **3**, 1481–1489.
- 304 S. Hwang, H. Bae, S. Kim and S. Kim, *Tetrahedron*, 2012, **68**, 1460–1465.
- 305 A. Bolag, M. Mamada, J. Nishida and Y. Yamashita, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 4350–4352.
- 306 M. Courté, M. Alaaeddine, V. Barth, L. Tortech and D. Fichou, *Dyes Pigm.*, 2017, **141**, 487–492.
- 307 K. Onitsuka, N. Ohara, F. Takei and S. Takahashi, *Dalton Trans.*, 2006, **0**, 3693–3698.
- 308 N. Kerisit, L. Toupet, P. Larini, L. Perrin, J.-C. Guillemin and Y. Trolez, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 6042–6047.
- 309 E. J. Corey and P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.*, 1972, **13**, 3769–3772.
- 310 P. E. M. Fritsch, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1894, **279**, 319–323.

- 311 W. P. Buttenberg, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1894, **279**, 324–337.
- 312 H. G. Wiechell, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1894, **279**, 337–344.
- 313 H. Pan, X. Gao, Y. Zhang, P. N. Prasad, B. Reinhardt and R. Kannan, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 816–821.
- 314 D. Cvejn, S. Achelle, O. Pytela, J.-P. Malval, A. Spangenberg, N. Cabon, F. Bureš and F. Robin-Le Guen, *Dyes Pigm.*, 2016, **124**, 101–109.
- 315 K. Sonogashira, Y. Fujikura, T. Yatake, N. Toyoshima, S. Takahashi and N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.*, 1978, **145**, 101–108.
- 316 J. Shao, S. Ji, X. Li, J. Zhao, F. Zhou and H. Guo, *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, 6100–6109.
- 317 B. Breiten, Y.-L. Wu, P. D. Jarowski, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Griesser, C. Onitsch, G. Gescheidt, W. B. Schweizer, N. Langer, C. Lennartz and F. Diederich, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 88–93.
- 318 Y. Yamaguchi, T. Ochi, Y. Matsubara and Z. Yoshida, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 8630–8642.
- 319 A. Mukhopadhyay, V. K. Maka and J. N. Moorthy, *Eur. J. Org. Chem.*, 2016, 274–281.
- 320 W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan and K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 2280–2286.
- 321 M. Yu, J. K.-H. Wong, C. Tang, P. Turner, M. H. Todd and P. J. Rutledge, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2015, **11**, 37–41.
- 322 E. A. Komissarova, I. V. Lunegov, E. V. Shklyayeva and G. G. Abashev, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2016, **52**, 257–261.
- 323 A. Furlani, S. Licoccia, M. V. Russo, A. C. Villa and C. Guastini, *Dalton Trans.*, 1984, **0**, 2197–2206.
- 324 T. B. Marder, G. Lesley, Z. Yuan, H. B. Fyfe, P. Chow, G. Stringer, I. R. Jobe, N. J. Taylor, I. D. Williams and S. K. Kurtz, in *Materials for Nonlinear Optics*, American Chemical Society, 1991, vol. 455, pp. 605–615.
- 325 W. H. Hersh, *J. Chem. Educ.*, 1997, **74**, 1485–1488.
- 326 T. B. Peters, J. C. Bohling, A. M. Arif and J. A. Gladysz, *Organometallics*, 1999, **18**, 3261–3263.
- 327 S. Gauthier, N. Weisbach, N. Bhuvanesh and J. A. Gladysz, *Organometallics*, 2009, **28**, 5597–5599.
- 328 S. Lyu, Y. Farre, L. Ducasse, Y. Pellegrin, T. Toupance, C. Olivier and F. Odobel, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 19928–19936.
- 329 G. Grelaud, M. P. Cifuentes, T. Schwich, G. Argouarch, S. Petrie, R. Stranger, F. Paul and M. G. Humphrey, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 65–75.
- 330 B. F. G. Johnson, A. K. Kakkar, M. S. Khan and J. Lewis, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **409**, C12–C14.
- 331 W. K. Miller, J. D. Gilbertson, C. Leiva-Paredes, P. R. Bernatis, T. J. R. Weakley, D. K. Lyon and D. R. Tyler, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5453–5465.
- 332 S. Kaur, M. Kaur, P. Kaur, K. Clays and K. Singh, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **343**, 185–219.
- 333 M. Roemer and C. A. Nijhuis, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 11815–11818.
- 334 U. T. Mueller-Westerhoff, Y. Zheng and G. Ingram, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **463**, 163–167.
- 335 F. Ba, F. Robin-Le Guen, N. Cabon, P. Le Poul, S. Golhen, N. Le Poul and B. Caro, *J. Organomet. Chem.*, 2010, **695**, 235–243.
- 336 M. X.-W. Jiang, M. Rawat and W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5970–5971.
- 337 O. A. Al-Owaedi, D. C. Milan, M.-C. Oerthel, S. Bock, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, S. J. Higgins, R. J. Nichols, C. J. Lambert, M. R. Bryce and P. J. Low, *Organometallics*, 2016, **35**, 2944–2954.

- 338 Y. Wang, E. I. Rogers and R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, **648**, 15–19.
- 339 L. Wojcik, F. Michaud, S. Gauthier, N. Cabon, P. Le Poul, F. Gloaguen and N. Le Poul, *J. Org. Chem.*, 2017, **82**, 12395–12405.
- 340 I. Noviadri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters and L. Phillips, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 6713–6722.
- 341 C. G. Fortuna, C. Bonaccorso, F. Qamar, A. Anu, I. Ledoux and G. Musumarra, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, **9**, 1608–1613.
- 342 Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- 343 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 344 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 1396–1396.
- 345 C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158–6170.
- 346 S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, 2011, **32**, 1456–1465.
- 347 T. H. Dunning Jr. and P. J. Hay, *Methods of Electronic Structure Theory*, in *Modern Theoretical Chemistry*, ed. H. F. Schaefer III, vol. 3, Springer, Plenum, New York, 1977, pp. 1-28
- 348 P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 299–310.
- 349 P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 270–283.
- 350 W. R. Wadt and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 284–298.
- 351 A. Schäfer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571–2577.
- 352 V. Barone, M. Cossi and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 3210–3221.
- 353 M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 43–54.
- 354 E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales and F. Weinhold, NBO 5.0, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, USA, 2001, <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>
- 355 S. I. Gorelsky, AOMix: program for molecular orbital analysis, York University, Toronto, 1997, <http://www.sg-chem.net/>
- 356 K. Burke and E. K. U. Gross, In: Joubert D, editor, "A guided tour of time-dependent density functional theory" in *Density Functionals: Theory and Applications*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1998, vol. 500, pp. 116–146
- 357 T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51–57.
- 358 T. Le Bahers, C. Adamo and I. Ciofini, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**, 2498–2506.
- 359 I. Ciofini, T. Le Bahers, C. Adamo, F. Odobel and D. Jacquemin, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 11946–11955.
- 360 D. Jacquemin, T. L. Bahers, C. Adamo and I. Ciofini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 5383–5388.
- 361 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.
- 362 M. Cossi, V. Barone, R. Cammi and J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **255**, 327–335.
- 363 GaussView, version 6, R. Dennington, T. Keith, J. Millam, K. Eppinnett, W. L. Hovell, and R. Gilliland, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016

- 364 S. I. Gorelsky, *SWizard program*, University of Ottawa, Ottawa, Canada, 2013, <http://www.sg-chem.net/>
- 365 S. I. Gorelsky and A. B. P. Lever, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **635**, 187–196.
- 366 H. Sekino and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**, 976–989.
- 367 J. E. Rice and N. C. Handy, *Int. J. Quantum Chem.*, 1992, **43**, 91–118.
- 368 J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 6615–6620.
- 369 S. Rigaut, J. Perruchon, S. Guesmi, C. Fave, D. Touchard and P. H. Dixneuf, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 447–460.
- 370 E. Zysman-Colman, K. Arias and J. S. Siegel, *Can. J. Chem.*, 2009, **87**, 440–447.
- 371 All the atoms of carbon were not observed.
- 372 This coupling represents a satellite (d, $^{195}\text{Pt} = 33.8\%$), and is not reflected in the peak multiplicity given.
- 373 G. G. A. Balavoine, G. Doisneau and T. Fillebeen-Khan, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **412**, 381–382.
- 374 L. Su, J. Dong, L. Liu, M. Sun, R. Qiu, Y. Zhou and S.-F. Yin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 12348–12351.

Titre : Synthèse de complexes organométalliques de type Push-Pull et étude de leurs propriétés optiques et électroniques

Mots clés : complexes push-pull, diacétylure métallique, platine, ruthénium, ferrocène, méthylène-pyrane, pyrimidine, optique non linéaire (ONL) du second ordre.

Résumé : Les molécules organométalliques présentant d'intéressantes propriétés, notamment en optique non linéaire (ONL), en luminescence et en photovoltaïque, trouvent leur utilité dans la préparation de nouveaux matériaux pour des applications dans les domaines de l'optoélectronique, de la photonique et des cellules solaires à colorant photosensible (DSSC). Ce manuscrit de thèse présente la synthèse et les résultats des propriétés ONL du second ordre de nouveaux complexes dissymétriques push-pull de motif D- π -M- π -A et basés sur les diacétylures de platine (II), les diacétylures de ruthénium (II) et les dérivés du ferrocène. Ces complexes sont constitués de ligands du méthylène-pyrane en tant que groupes électrodonneurs pro-aromatiques (D) et de ligands formaldéhyde, indane-1,3-dione, pyrazine, pyrimidine

ou iodure de pyrimidinium en tant que groupes électroattracteurs (A), ces deux groupes étant séparés par le centre métallique et différents espaceurs π -conjugués. La réponse en optique non linéaire (ONL) du second ordre des complexes a été mesurée à l'aide de la méthode EFISH (Electric-Field-Induced Second Harmonic) et a été comparée à celle de leurs analogues tout organiques. Tous les complexes ont donné des valeurs $\mu\beta$ de la réponse ONL, fortement augmentées par la méthylation de la pyrimidine.

En utilisant les mêmes types de groupes électrodonneurs et électroattracteurs, les plus fortes réponses ONL ont été obtenues avec les complexes de ruthénium. Pour l'un d'entre-eux, une valeur $\mu\beta_0$ particulièrement élevée de $6000 \cdot 10^{-48}$ esu a pu être mesurée.

Title: Synthesis of push-pull complexes and study of their optical and electronic properties

Keywords: push-pull complexes, metal dialkynyl, platinum, ruthenium, ferrocene, methylenepyrane, pyrimidine, second-order nonlinear optics (NLO).

Abstract: Organometallic molecular systems exhibiting interesting properties, such as non-linear optical (NLO) responses, luminescence and energy photoconversion, are of great interest in the preparation of novel materials with potential applications in opto-electronics, photonics and Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC).

This manuscript highlights the synthesis, characterization and the second-order NLO properties of new asymmetrical D- π -M- π -A push-pull dialkynyl ruthenium- and platinum-based as well as dialkynyl ferrocene-based complexes. All complexes incorporate pyranilidene ligands as pro-aromatic donor groups (D) and formaldehyde, indane-1,3-dione

pyrazine, pyrimidine or pyrimidinium iodide as electron-withdrawing groups (A) separated by the metal fragment and various π -linkers. The second order nonlinear optical (NLO) properties of all complexes were measured by the electric-field-induced second harmonic generation (EFISH) technique and compared to those of their purely organic analogs. All complexes exhibited $\mu\beta$ values, which dramatically increased upon methylation of the pyrimidine group.

With the same donor-acceptor group combination, the strongest NLO response was obtained with the ruthenium complexes, which exhibited a remarkably high $\mu\beta_0$ value of $6000 \cdot 10^{-48}$ esu.