

**AIX-MARSEILLE UNIVERSITE**  
**Faculté des Sciences de Luminy**  
**163, avenue de Luminy**  
**13288 MARSEILLE Cedex 9 FRANCE**

## **THESE DE DOCTORAT**

En vue d'obtenir le grade de Docteur de l'Université AIX-MARSEILLE

Discipline : Sciences Chimiques

Présentée par

Morgane RIVOAL

**Préparation et caractérisation de nouveaux éléments pour la  
conception de nanohybrides organiques/inorganiques**

Soutenue le 7 décembre 2012 devant le jury composé de :

<b>Marc SENTIS</b>	Directeur de recherche, Université Aix-Marseille	Président
<b>Andrei KANAEV</b>	Directeur de recherche, Université Paris Nord	Rapporteur
<b>Jean-Claude MICHEAU</b>	Directeur de recherche, Université Paul Sabatier	Rapporteur
<b>Olivier POIZAT</b>	Directeur de recherche, Université Lille 1	Examineur
<b>Vladimir KHODORKOVSKY</b>	Directeur de recherche, Université Aix-Marseille	Directeur de thèse
<b>Wladimir MARINE</b>	Directeur de Recherche, Université Aix-Marseille	Codirecteur de thèse

**A ma famille,**

## REMERCIEMENTS

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit a été effectué au sein du Centre Interdisciplinaire des Nanosciences de d'Aix-Marseille (CINaM, UMR 7325) dirigée par Mr le Dr Claude Henry, directeur de recherche au CNRS et directeur du CINaM, que je remercie pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse au sein de ce laboratoire.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Dr Vladimir Khodorkovsky qui a été mon directeur de thèse durant ces trois années. Je le remercie pour tout ce qu'il m'a appris et toutes les connaissances qu'il a su partager me permettant de m'améliorer tout au long de ce travail. Je le remercie pour son encadrement, son aide, ses conseils et son soutien qui m'ont permis de finaliser ce travail.

Je tiens tout particulièrement à adresser ma plus sincère gratitude à Monsieur Wladimir Marine, co-directeur de cette thèse, de m'avoir accueilli sur la plateforme PIALA (Plateforme Interdisciplinaire Ablation Laser et Applications). Merci de m'avoir accompagné lors de ces trois années, d'avoir partagé ses connaissances et de m'avoir donné les moyens de connaître de nombreuses techniques et de développer ainsi ma palette de connaissance. Merci de m'avoir fait confiance tout au long de ces années et de m'avoir permis d'aller de l'avant.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Je remercie ainsi Mr le Dr Marc Sentis, directeur de recherche à l'université Aix-Marseille pour avoir accepté de présider ce jury. Je remercie Mr le Dr Jean-Claude Micheau, directeur de recherche CNRS à l'université Paul Sabatier et Mr le Dr Andrei Kanaev, directeur de recherche à l'université Paris Nord pour avoir pris le temps de corriger et juger ce manuscrit en tant que rapporteurs. J'adresse également mes remerciements à Mr le Dr Olivier Poizat, directeur de recherche à l'université Lille 1, pour avoir accepté d'être examinateur.

Je voudrais également remercier Monsieur le Dr Vladimir Lokshin pour sa disponibilité, son aide et ses conseils.

Merci à Monsieur le Dr Frédéric Fages, directeur de l'école doctorale de Chimie ED250 pour son aide, ses conseils et de m'avoir permis de faire cette thèse.

Je remercie sincèrement les collaborateurs de ce travail, notamment Monsieur le Dr Olivier Poizat, directeur de recherche au LASIR à l'Université de Lille 1, qui m'a accueilli dans son laboratoire pour que je puisse réaliser mes expériences en spectroscopie d'absorption transitoire. Je le remercie pour son accueil chaleureux, sa disponibilité et sa patience pour m'expliquer les principes des techniques d'absorption transitoire. Merci également à Michel Sliwa et Guy Buntinx du laboratoire LASIR de l'Université de Lille 1 pour avoir accompagné ce travail et pour leurs conseils accordés lors des nombreuses réunions ANR et lors de mes venues à Lille.

Je voudrais remercier le Dr Suzanne Giorgio, professeur à l'université d'Aix-Marseille et le Dr Daniel Ferry pour leur disponibilité et leur patience lors des analyses des nombreux échantillons en MET-HR et des analyses en spectroscopie infrarouge. Je remercie également Mme Giorgio pour m'avoir permis de mettre à jour un projet commun de diffusion scientifique en créant une unité libre d'enseignement pour les L3.

Je tiens à remercier également Mr Michel Giorgi, ingénieur de recherche et Mr Grégory Escoffier, assistant ingénieur AMU du Spectropole de Saint-Jérôme de l'université Aix-Marseille pour leur grande disponibilité pour les études des composés RX ainsi que toutes les analyses élémentaires effectuées.

Je tiens également à remercier mes deux collègues physiciens, Artak Karapetyan et David Gachet, maitres de conférences à l'université d'Aix-Marseille pour leur patience et leurs efforts fournis pour m'aider à comprendre la spectroscopie non-linéaire. Leur connaissance en physique théorique et en optique non-linéaire m'ont fait connaître un autre aspect de cette thèse. Je les remercie pour leur aide précieuse et de m'avoir aidée et encouragée tout au long de ma période d'écriture.

Je souhaite remercier mes collègues post-doc, Laura, Nina, Evgeny et Malgorzata. Merci à vous pour nos discussions scientifiques, leur précieuse aide et d'avoir partagé de bons moments durant ces trois années.

Je tiens à remercier l'ensemble des chimistes et tous les physiciens, pour leur accueil, les cafés ainsi que toutes les discussions sympathiques que nous avons pu entretenir durant ces trois années. Merci à vous tous pour votre soutien.

Je souhaite remercier aussi les personnes avec qui j'ai eu la chance d'enseigner, Frédéric Garzino, Alain Maggiani, Gilles Quéléver, Philippe Marsal, Laurence Masson, Suzanne Giorgio et Olivier Margeat.

Merci à Madame Nathalie Ferté pour son soutien moral et ses boules de pétanques et merci aussi à Estelle et Chantal et les secrétaires pour leur gentillesse et leur bonne humeur.

J'aimerais aussi remercier le Dr Anthony D'Aléo et le Dr Stefano Curiotto pour toutes nos discussions tant scientifiques qu'amicales ainsi que leur soutien.

J'adresse un merci tout particulier et chaleureux à mes collègues et amis : Virginie, Lucie, Sébastien, Romain, Gilles, Hecham, Abdellah et Pierre. Merci à vous tous profondément pour votre amitié, votre soutien et votre bonne humeur qui m'ont permis de mener cette thèse dans une bonne ambiance et de découvrir la belle ville de Marseille et ses calanques. Merci à tous ceux qui ont partagé mes instants de stress. Merci pour votre soutien moral et un bon courage à ceux qui n'ont pas encore fini leur thèse.

Je tiens à présent à remercier fortement ma famille pour leur soutien. Merci à mes grands-parents qui ont toujours trouvé les mots pour me reconforter. Merci à mes parents pour leur soutien au cours de ces 25 dernières années et de m'avoir permis d'arriver à ce niveau et qui m'ont enseigné le courage, la persévérance et l'envie d'apprendre. Merci à mes sœurs pour leur soutien et d'avoir supporté mon stress ! Sans eux rien de tout cela n'aurait été possible. Merci d'avoir toujours cru en moi.

Je remercie tout particulièrement mon partenaire de vie pour son amour. Merci pour son soutien quotidien et d'avoir cru en moi à chaque instant. Merci à sa précieuse patience et son optimisme qu'il a su me retransmettre tout au long de ces années passées ensemble.

Une pensée particulière et un grand merci à ma belle-famille et pour celui qui nous a quitté trop tôt ce mois d'août, et qui sera à jamais dans nos cœurs.

Je tiens enfin à remercier tous ceux que j'ai pu rencontrer lors de ces trois ans et remercier chacune de ces personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

# SOMMAIRE

<b>Liste des Abréviations</b>	1
<b>Introduction générale</b>	2
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique et objectifs de recherche</b>	5
I.A. Les nanomatériaux	6
I.B. Les nanohybrides	7
I.B.1. Synthèse de nanohybrides : Voies usuelles	7
I.B.1.a. Synthèse de nanoparticules inorganiques	7
I.B.1.b. Synthèse de nanohybrides	8
I.B.2. Synthèse de nanohybrides par ablation LASER	8
I.B.2.a. Synthèse de nanoparticules de ZnO par fs-PLA	9
I.B.2.b. Synthèse de nanohybrides par fs-PLA	10
I.B.3. Greffage de molécules à la surface de NPs de ZnO	10
I.B.3.a. Groupements d'ancrage permettant le greffage à la surface de NPs de ZnO	10
I.B.3.b. Nanoparticules de ZnO + molécules accepteur/donneur	11
I.C. Conclusion et objectifs de thèse	13
<b>Chapitre 2 : Synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc</b>	14
II.A. Introduction et objectifs	15
II.B. Synthèse de NPs de ZnO par ablation laser (fs-PLA) en milieu liquide	15
II.B.1. Caractérisation des NPs de ZnO	16
II.B.1.a. Morphologie des NPs de ZnO	16
II.B.1.b. Propriétés optiques des NPs de ZnO	17
II.B.2. Modification des propriétés optiques par dopage	17
II.B.2.a. Morphologie des NPs dopées	18
II.B.2.b. Propriétés optiques des NPs dopées	20
II.C. Synthèse par voie photochimique	21
II.D. Conclusion	22
<b>Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation d'accepteurs d'électrons de type viologène</b>	24
III.A. Introduction générale	25
III.B. Voies de synthèse décrites dans la littérature	25
III.C. Synthèse d'une série de viologènes	26
III.C.1. Synthèse des viologènes modèles symétriques et asymétriques	26
III.C.1.a. Synthèse des viologènes modèles symétriques	26
III.C.1.b. Synthèse d'un viologène modèle asymétrique	28
III.C.2. Synthèse des viologènes à groupe d'ancrage fonctionnels acides	29
III.C.2.a. Substitution par des groupes à terminaisons acides carboxyliques –COOH	29
III.C.2.b. Substitution par des groupes à terminaisons acides phosphoniques	30
III.C.3. Conclusion	32
III.D. Propriétés optiques des viologènes	33

III.D.1. Caractérisation des propriétés UV-visible	33
III.D.1.a. Etude de l'influence de la concentration	33
III.D.1.b. Etude de la fluorescence	34
III.D.1.c. Influence des contre-ions sur les propriétés optiques	36
III.E. Conclusion	39
<b>Chapitre 4 : Synthèse et étude de nouveaux nanohybrides de ZnO et de viologènes</b>	<b>40</b>
IV.A. Nanomatériaux hybrides de ZnO et de viologènes	41
IV.A.1. Propriétés des viologènes	41
IV.A.1.a. Propriétés d'oxydo-réduction des viologènes	41
IV.A.1.b. Stabilité du radical cation et propriétés	42
IV.B. Preuve du greffage par transfert d'électron	42
IV.B.1. Etude du transfert d'électron par mesure des propriétés UV/visible	43
IV.B.1.a. Radical cation par voie chimique	43
IV.B.1.b. Transfert d'électron au sein d'un nanohybride ZnO-viologène	44
IV.B.2. Stabilité des nanohybrides en suspension	46
IV.B.2.a. Etude de la stabilité des échantillons	46
IV.B.2.b. Cinétique d'apparition du radical	47
IV.B.3. Etude en spectroscopie de fluorescence	48
IV.B.4. Conclusion	49
IV.C. Etude en spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde des viologènes en solution aqueuse	49
IV.C.1. Spectres d'absorption transitoire des trois viologènes	49
IV.C.1.a. Mesures des spectres complets	49
IV.C.1.b. Influence de l'oxygène	51
IV.C.1.c. Influence des contre-ions	52
IV.C.1.d. Influence de l'énergie laser	52
IV.C.2. Etude des viologènes en présence de NPs de ZnO	53
IV.D. Conclusion	55
<b>Chapitre 5 : Synthèse et caractérisation d'une série de nouveaux hétérocycles donneurs d'électrons</b>	<b>56</b>
V.A. Introduction et objectifs	57
V.B. Approche synthétique	59
V.B.1. Etude bibliographique	59
V.B.1.a. Voie de synthèse via une cyclisation C-C	59
V.B.1.b. Voie de synthèse via une cyclisation C-N	60
V.B.2. Synthèse de l'hétérocycle modèle	61
V.B.2.a. Approche synthétique envisagée	61
V.B.2.b. 1 <sup>ère</sup> étape de synthèse : Indole 3-substitué	61
V.B.2.c. 2 <sup>ème</sup> étape de synthèse : Indolocarbazoles précurseurs	62
V.B.2.d. 3 <sup>ème</sup> étape de synthèse : Cyclisation par condensation d'Ullmann	63
V.B.3. Synthèse des indolocarbazoles di-substitués	64
V.B.3.a. Synthèse des indoles 3-substitués	64
V.B.3.b. Synthèse des indolocarbazoles précurseurs di-substitués	66
V.B.3.c. Synthèse des hétérocycles : Cyclisation	67

V.B.4. Synthèse des indolocarbazoles tétra-substituées	68
V.B.4.a. Synthèse de l'aldéhyde substitué par un groupement MeO	68
V.B.4.b. Synthèse des carbazoles tétra-substituées	69
V.B.5. Conclusion	70
V.C. Propriétés physico-chimiques des indolocarbazoles	70
V.C.1. Calculs préliminaires	71
V.C.2. Propriétés optiques des composés hétérocycles finaux	72
V.C.2.a. Spectroscopie d'absorption et de fluorescence	72
V.C.2.b. Rendement quantique de fluorescence	74
V.C.3. Propriétés optiques non linéaires	75
V.C.3.a. Principe de l'absorption à deux photons	75
V.C.3.b. Méthode de calcul de sections efficaces d'absorption à deux photons	77
V.C.3.c. Etude des propriétés optiques des hétérocycles	79
V.D. Conclusion	83
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	84
<b>Partie Expérimentale</b>	86
<b>Bibliographie</b>	122
<b>Liste des communications et publications</b>	127

# LISTE DES ABREVIATIONS

<b>A</b>	A : Ampère A : Accepteur d'électrons Å : Angström ABP : Absorption biphotonique Abs : Absorbance AcOH : Acide acétique AE : Analyse élémentaire	<b>M</b>	m : Multiplet m : Mètre M : Mol.L <sup>-1</sup> max : Maximum Me : Méthyle MeCN : Acétonitrile MeO : Méthoxy MeOH : Méthanol
<b>B</b>	Bu <sub>4</sub> NOH : Hydroxyde de Tétrabutylammonium		MET-HR : Microscopie électronique à transmission de haute résolution
<b>C</b>	C : Concentration CCD : Charge-Coupled Device CCM : Chromatographie sur couche mince CINaM : Centre Interdisciplinaire des Nanoscience de Marseille		mg : Milligramme MgO : Oxyde de magnésium min : Minute mL : Millilitre MM : Masse molaire mmol : Millimole mol : Mole MV : Méthyle viologène mV : Millivolt mW : Milliwatt
<b>D</b>	d : Doublet -d : Deutééré D : Debye D : Donneur d'électrons δ : Déplacement chimique Δ : Chauffage Δ δ : Variation de déplacement chimique DCM : Dichlorométhane DFT : Density functional theory DMF : N,N-diméthylformamide DMSO : Diméthylsulfoxyde DO : Densité optique DRX : Diffraction des rayons X		<b>N</b> NA : Numerical aperture NBS : N-Bromosuccinimide Nd: YLF : Neodymium-doped yttrium lithium fluoride NHE : Normale Hydrogen Electrode nm : Nanomètre NP : Nanoparticule ns : Nanoseconde
<b>E</b>	E : Energie ε : Coefficient d'extinction molaire EA : Affinité électronique ECS : Electrode au Calomel Saturé EDS : Energy Dispersive Spectrometry éq : Equivalent Et : Ethyle EtOH : Ethanol eV : Electron volt EV : Ethyle viologène		<b>O</b> ORTEP : Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Ox : Oxydation
<b>F</b>	f : Force d'oscillateur fs : Femtoseconde		<b>P</b> P : Puissance ppm : Partie par million PIALA: Plateforme Interdisciplinaire Ablation Laser et Applications PLA : Pulsed laser ablation
<b>G</b>	g : Gramme GM : Göppert-Mayer GW : Giga-Watts		<b>Q</b> q : Quadruplet QD : Quantum dot
<b>H</b>	h : Heure HBr : Acide bromhydrique HCl : Acide chlorhydrique HCOOH : Acide formique HI : Acide iodhydrique HOMO : Highest occupied molecular orbital Hz : Hertz HV : Heptyle viologène		<b>R</b> R <sup>2</sup> : Coefficient de détermination Rdt : Rendement red : Réduction RMN : Résonance Magnétique Nucléaire RSE : Résonance spin électronique RX : Rayons X
<b>I</b>	I : Intensité IP : Potentiel d'ionisation ipr : Isopropyle IR : Infrarouge		<b>S</b> s : Singulet s : Seconde SOMO : Single occupied molecular orbital
<b>J</b>	J : Joule J : Constante de couplage		<b>T</b> t : Triplet T : Température TA : Température ambiante TBAOH : Tétrabutylammonium hydroxide THF : Tétrahydrofurane Tol : Toluène TTF : Tétrathiafulvalène
<b>L</b>	L : Litre LASIR : Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman LUMO : Lower unoccupied molecular orbital λ : Longueur d'onde		<b>U</b> u.a. : Unité arbitraire UV : Ultraviolet
<b>M</b>	μA : Microampère μm : Micromètre		<b>V</b> V : Volt V : Viologène Vis : Visible <b>W</b> W : Watts <b>Z</b> ZnO : Oxyde de zinc <b>3D</b> 3 dimensions

## INTRODUCTION GENERALE

L'ingénierie qui se développe autour des nanosciences, nanotechnologies et des nouveaux nanomatériaux, est devenu en une dizaine d'années l'un des champs de recherche les plus importants du 21<sup>ème</sup> siècle. Le préfixe nano vient du grec *nanos* qui signifie nain et représente un milliardième (par exemple, 1 nm = 10<sup>-9</sup> m). C'est à cette échelle que sont menées de nombreuses recherches sur les propriétés de la matière permettant la compréhension des phénomènes au niveau de l'atome ou de la molécule.

Les propriétés physico-chimiques des nanomatériaux sont complètement différentes de celles observables aux plus grandes échelles. De ce fait, les propriétés originales de la matière à l'échelle nanométrique ont permis à de nouvelles applications de voir le jour et à l'heure actuelle, les nanomatériaux font parti intégrante des nouvelles technologies et ont un impact considérable sur notre vie quotidienne.

Les nanohybrides, composés d'une matrice inorganique à la surface de laquelle sont greffées des molécules organiques, présentent une approche très prometteuse pour l'élaboration de nanomatériaux innovants. En effet, la combinaison des propriétés des matériaux organiques et inorganiques dans un même système permet la conception de nanomatériaux aux propriétés multi-fonctionnelles.

L'élaboration de matériaux nanostructurés hybrides possédant de nouvelles propriétés physico-chimiques est devenue aujourd'hui une des clés nécessaire pour le développement de nouvelles technologies dans de nombreux domaines.

Les nanobiotechnologies se sont développées à partir des années 2000 et sont étudiées dans tous les domaines de recherche que ce soit en chimie, physique, biologie, médecine et l'ingénierie des matériaux. Les progrès technologiques récemment réalisés dans le domaine des nanobiotechnologies et de l'imagerie médicale ont fait émerger de nouvelles méthodes de diagnostic et de suivi. Le développement de nouveaux outils nanométriques tels que les nanohybrides aux propriétés optiques originales pourraient être utilisées comme sondes optiques et permettraient de mieux localiser et de mieux appréhender l'évolution des maladies.

En parallèle, d'autres domaines ont su exploiter les propriétés opto-électroniques de tels systèmes hybrides pour répondre à la problématique énergétique actuelle notamment dans le domaine de la photocatalyse ou du photovoltaïque.

Ces différentes applications sont directement liées au phénomène de transfert de charge existant entre les deux composantes du nanohybride. En effet, la structure inorganique peut à la fois se comporter comme un donneur d'électron ou comme un accepteur d'électron vis-à-vis de la molécule organique. Dans le premier cas, les nanohybrides peuvent être utilisés dans le domaine de l'imagerie médicale et dans le second pour les applications photovoltaïques.

Ce travail s'inscrit directement dans les thématiques développées préalablement au sein du laboratoire sur l'élaboration de nanohybride fonctionnalisés<sup>[1, 2, 3]</sup>.

---

[1] Sajti C. L., Giorgio S., Khodorkovsky V., Marine W. *Appl. Phys. A*, 2007, 89, 315-319.

[2] Sajti C. L., Giorgio S., Khodorkovsky V., Marine W. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253, 8111-8114.

[3] Said A., Sajti L., Giorgio S., Marine W. *JPCS.*, 2007, 59, 259-265.

C'est pour répondre aux diverses attentes actuelles que nous avons souhaité développer des nano-hybrides à base inorganique d'oxyde de zinc (ZnO) dont la surface sera modifiée par des molécules organiques aux propriétés opto-électroniques diverses.

Pour cela, nous avons préparé et caractérisé différents éléments permettant l'élaboration de nano-hybrides organiques/inorganiques. Les nanomatériaux hybrides fonctionnels impliquent à la fois des nanoparticules (NPs) inorganiques et des molécules organiques. Les NPs forment le noyau des nano-hybrides et sont utilisées comme surface de greffage des molécules organiques.

La partie inorganique est constituée de ZnO appartenant à la famille des semi-conducteurs transparents de type II-IV, possédant un large band gap de 3,37 eV<sup>[4,5]</sup> et présentant des propriétés opto-électroniques intéressantes. En effet, il peut être utilisé pour des applications aussi bien dans le domaine du photovoltaïque<sup>[6]</sup> et de part ses propriétés de fluorescence<sup>[7]</sup>, sa capacité d'absorption non linéaire<sup>[8,9]</sup> et sa biocompatibilité<sup>[10]</sup> pour des applications biomédicales.

Les NPs inorganiques de ZnO pourront être modifiées en surface par différents type de molécules. Dans ce projet, notre étude s'est porté sur les viologènes qui sont des sels bis-quaternisés de la 4,4'-bipyridine et qui sont connus pour être de très bons accepteurs d'électrons<sup>[11]</sup>. Parallèlement, nous avons étudié d'autres systèmes hétérocycliques de type carbazole possédant de fortes propriétés de donneur d'électron<sup>[12]</sup>.

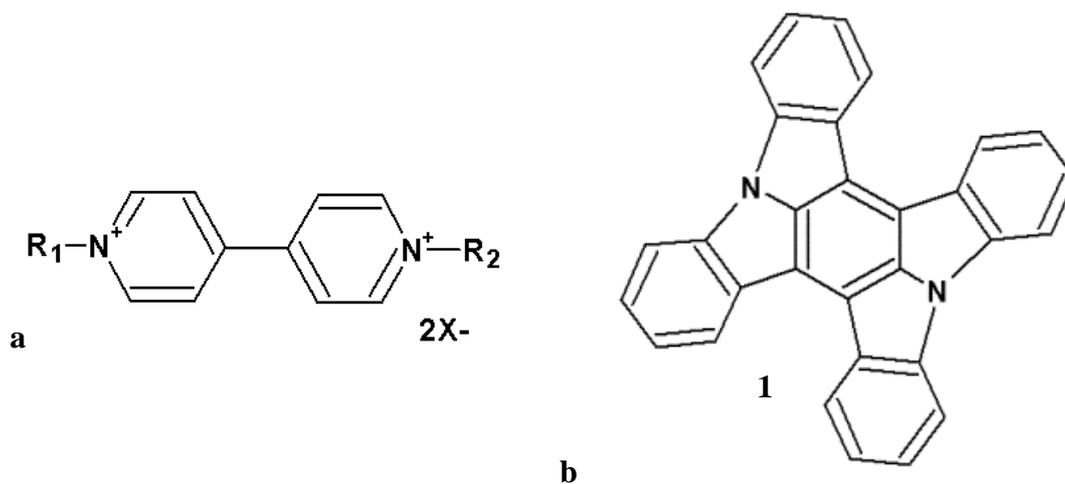


Figure 1 : Structure (a) viologène accepteur et (b) hétérocyclique donneur (1).

[4] Ozerov I., Arab M., Safarov V. I., Marine W., Giorgio S., Sentis M., Nanai L., *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 226, 242-248.

[5] Chen Y., Bagnall D. M., Koh H.-J., Parh K.-T., Hiraga K., Zhu Z., Yao T. *J. App. Phys.*, 1998, 84, 3912-3918.

[6] Beek W., Wienk M., Janssen R. *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 2985-2988.

[7] Xiong H.-M., Liu Y.-Y., Xia D.-P., Chen J.-S. *Chem. Mater.*, 2005, 17, 3062-3064.

[8] Shim H. S., Han N. S., Seo J. H., Park S. M., Song J. K. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2010, 31, 9 2675-2678.

[9] Chelnokov E. V., Bityurin N., Ozerov I., Marine W., *Appl. phys. lett.*, 2006, 89, 171119.

[10] Zhou, J., Xu N., Wang Z. L. *Adv. Mater.* 2006, 18, 2432-2435.

[11] Bird C. L., Kuhn A. T. *Chem. Soc. Rev.* 1981, 10, 49-82.

[12] Niebel C., Lokshin V., Ben-Asuly A., Marine W., Karapetyan A., Khodorkovsky V. *New J. Chem.*, 2010, 34, 1243-1246.

Ainsi, cette thèse s'articulera autour de cinq chapitres :

Le premier chapitre décrira les différentes méthodes de synthèse de nanohybrides ainsi que la conception de NPs inorganiques de ZnO et nos objectifs de recherche seront présentés.

Nous détaillerons dans le deuxième chapitre la synthèse et la caractérisation de NPs de ZnO obtenues à l'aide de deux méthodes différentes : par ablation laser et par voie photochimique. Nous décrirons une méthode de dopage des NPs en vue de moduler les propriétés optiques des NPs de ZnO obtenues et permettant d'établir une gamme de NPs de  $Zn_{1-x}Mg_xO$  à l'énergie de « band gap » modulable.

Le troisième chapitre abordera l'étude de la synthèse d'une série de molécules de type viologène ainsi que la caractérisation de leurs propriétés optiques par spectroscopie d'absorption et de fluorescence.

Dans un quatrième chapitre, les NPs de ZnO préparées ont été utilisées comme cœur inorganique sur lequel les molécules de type accepteur viologènes ont été greffées. La méthode de greffage de nanohybrides originaux sera décrite ainsi que leur caractérisation qui a été faite à l'aide de techniques de spectroscopie d'absorption et de fluorescence, par absorption transitoire nanoseconde et femtoseconde, et par microscopie électronique à transmission de haute résolution (MET-HR).

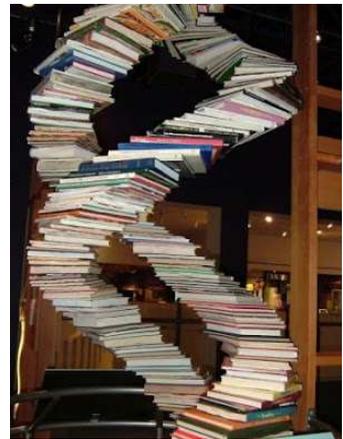
Dans un cinquième chapitre, les voies de synthèse de nouveaux donneurs d'électrons de type hétérocycle seront décrites. Ainsi déterminées, la structure initiale hétérocycle (**1**) a été modifiée par différents substituants permettant la modulation des propriétés opto-électroniques. Les propriétés originales de ces nouveaux donneurs d'électrons ont été caractérisées par spectroscopie d'absorption UV-visible, d'émission de fluorescence et d'excitation à un et deux photons.

La conclusion générale de ces travaux de thèse et leurs perspectives seront détaillées.

Enfin, la partie expérimentale réunira l'ensemble des modes opératoires de synthèse et les détails des différentes techniques d'analyses utilisées.

# *Chapitre I*

## **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET OBJECTIFS DE RECHERCHE**



## I.A. LES NANOMATERIAUX

Richard Feynman, prix Nobel de physique en 1965, fut le premier à employer le terme de nanomatériaux et déclarait en 1959 : « *Il y a beaucoup de place en bas* » pour évoquer les nouvelles potentialités des matériaux à l'échelle nanométrique. Depuis, de nombreuses applications à l'instar de ces nouveaux matériaux de petite taille se sont développées notamment dans le domaine de la bio-imagerie, leur taille pouvant être comparée à celle d'une protéine (Figure I - 1).

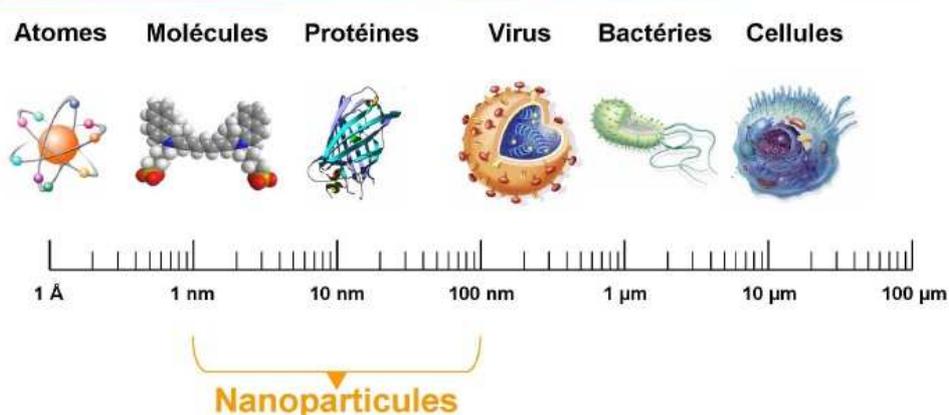


Figure I - 1 : Taille des NPs et des principales structures chimiques et biologiques.

Afin de permettre l'étude des systèmes biologiques de nombreux type de traceurs et/ou marqueurs de taille nanométrique ont été développés. Ces systèmes peuvent être constitués seulement de NPs inorganiques de petites tailles ou quantum dots possédant des propriétés originales de fluorescence<sup>[13, 14]</sup>. Mais ces derniers sont souvent toxiques et doivent être modifiés ou encapsulés afin de pallier ce problème, ce qui amène à modifier leur taille. Ainsi pour ce type d'étude, une nouvelle classe de matériaux dits nanohybrides alliant à la fois des NPs minérales de taille contrôlée et des molécules organiques s'est développée en parallèle (Figure I - 2).

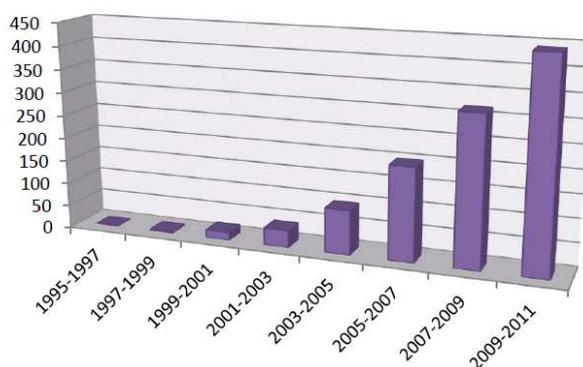


Figure I - 2 : Evolution du nombre d'articles parus sur les nanohybrides. Etude réalisée avec la base de données Web of Science.

[13] Michalet X., Pinaud F., Lacoste T. D., Dahan M., Marcel P., Alivisatos A. P., Weiss S. *Single Mol.*, 2001, 4, 261-276.

[14] Dahan M., Lévi S., Luccardini C., Rostaing P., Riveau B. *Science*, 2003, 302, 442-445.

## I.B. LES NANOHYBRIDES

L'élaboration de nanohybrides a ouvert la voie vers de nouvelles applications dans le domaine de l'optique, l'énergie, l'environnement, la biologie et la médecine. Les nanomatériaux hybrides fonctionnels impliquent à la fois des NPs inorganiques et des molécules organiques. Les NPs forment le noyau des nanohybrides et sont utilisées comme surface de greffage des molécules organiques. Les matériaux nanohybrides organo-minéraux combinent à la fois les propriétés propres de la partie organique et de la partie inorganique. Le cœur inorganique apporte une morphologie et une structure définie et présente une surface caractéristique très réactive permettant une interaction avec des composés organiques. Ces derniers peuvent être soit commerciaux soit élaborés au sein d'équipe de chimie de synthèse ce qui présente l'avantage de pouvoir les modifier ou les fonctionnaliser selon les besoins. Les molécules greffées à la surface permettent à la fois la stabilité des NPs en suspension mais aussi d'apporter de nouvelles propriétés physico-chimiques.

L'un des matériaux les plus utilisés dans le domaine des nanotechnologies est le ZnO, un semi-conducteur à large « band gap » de 3,37 eV. Il est un matériau de choix grâce à son large potentiel d'applications de part ses propriétés de semi-conducteur dans le domaine du photovoltaïque<sup>[6]</sup> ou de part ses propriétés optiques de fluorescence<sup>[7]</sup> et en absorption non-linéaire<sup>[8,9]</sup> dans le domaine de l'imagerie médicale.

### I.B.1. SYNTHÈSE DE NANOHYBRIDES : VOIES USUELLES

#### I.B.1.a. Synthèse de nanoparticules inorganiques

L'élaboration de NPs hybrides nécessite dans un premier temps la synthèse du cœur inorganique. Il est possible de fabriquer des nanoclusters de deux manières soit par une (i) approche ascendante appelée « *bottom-up* » qui consiste à fabriquer les NPs bloc par bloc jusqu'à construire une structure de la taille souhaitée ; ou par une (ii) approche descendante appelée « *top-down* » qui consiste à prendre un bloc de grand format et de réduire sa taille pour atteindre des dimensions nanométriques.

La première approche « *bottom-up* » peut se faire à l'aide de différents procédés tels que la synthèse chimique ou l'auto-assemblage par opposition à la lithographie et le broyage qui sont des méthodes plus courantes pour l'approche « *top-down* ». Notons que les deux approches permettent d'obtenir des NPs synthétisées de même dimension. Cependant, l'approche « *bottom-up* » permet la production d'une plus grande diversité d'architectures et souvent un meilleur contrôle de l'état nanométrique (positionnement des molécules, homogénéité des produits, taille et distribution granulométrique relativement monodisperse) alors que l'approche « *top-down* », souvent capable de productions plus volumineuses, rend le contrôle de l'état nanométrique plus délicat.

Les procédés de synthèse sont distingués en trois catégories : les méthodes chimiques, les méthodes physiques et les méthodes mécaniques. Il a été rapporté dans la littérature que les NPs de ZnO peuvent être synthétisées par réaction en phase vapeur, liquide ou solide *i.e.* par techniques sol-gel<sup>[15, 16]</sup>, broyage<sup>[17]</sup>, spray-pyrolyse<sup>[18, 19]</sup>, micro-onde<sup>[20]</sup> ou encore par évaporation thermique<sup>[21]</sup>.

---

[15] Chu S. Y., Yan T. M., Chen S. L. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, 19, 349–352.

[16] Tokumoto M. S., Briois V., Santilli C. V. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2003, 26, 547-551.

### I.B.1.b. Synthèse de nanohybrides

Comme pour les NPs inorganiques, les matériaux nanohybrides sont synthétisés majoritairement à l'aide de méthodes chimiques sol-gel<sup>[22, 23]</sup>. Différentes stratégies de synthèse pour la conception de nanohybrides ont été développées<sup>[24]</sup> comme par exemple, (i) la copolymérisation de monomères fonctionnels<sup>[25]</sup> ou bien (ii) les composés organiques peuvent être simplement imprégnés ou encapsulés dans une matrice inorganique hôte<sup>[26]</sup>.

Cependant, l'interface entre les composants organiques et inorganiques au sein de ces hybrides reste difficile à contrôler. Ces méthodes permettent d'obtenir de grande quantité de nanohybrides mais les matériaux obtenus sont généralement de taille non-homogène et peuvent être de composition chimique hétérogène.

Par ailleurs, il est difficile de contrôler la pureté ou les défauts présents au sein des nanohybrides et les propriétés optiques de ces nanohybrides sont limitées.

Ainsi, pour les applications dans le domaine de l'imagerie, où il est intéressant de pouvoir étudier les processus à l'échelle de la cellule, il est important de développer une technique plus sensible permettant d'obtenir des nanohybrides de taille contrôlée de haute-qualité optique.

### I.B.2. SYNTHÈSE DE NANOHYBRIDES PAR ABLATION LASER

L'avantage du ZnO est qu'il peut être synthétisé à l'aide de méthodes chimiques mais aussi par des méthodes moins conventionnelles comme l'ablation laser pulsée en milieu liquide (PLA).

La synthèse de NPs de ZnO par ablation laser nanoseconde ou femtoseconde a été étudiée intensément durant ces dernières années<sup>[9, 27, 28, 29]</sup>. Des NPs de ZnO peuvent ainsi être obtenues à partir de cibles de zinc<sup>[30, 31, 32]</sup> permettant la formation de NPs de ZnO lors de l'interaction avec des molécules d'oxygène présentes en solution, ou encore à partir de cibles de ZnO<sup>[1, 2]</sup>.

---

[17] Damonte L. C., Mendoza Zélis L. A., Marí Soucase B., Hernández Fenollosa M. A. *Powder Technol.*, 2004, 148, 15-19.

[18] Zhao X. Y., Zheng B. C., Li C. Z., Gu H. C. *Powder Technol.*, 1998, 100, 20-23.

[19] Tani T., Mädler L., Pratsinis S. E. *J. Nanopart. Res.*, 2002, 4, 337-343.

[20] Komarneni S., Bruno M., Mariani E. *Mater. Res. Bull.*, 2000, 35, 1843-1847.

[21] Dai Z. R., Pan Z. W., Wang Z. L. *Adv. Funct. Mater.*, 2003, 13, 9-24.

[22] Wen J., Wilkes G. L. *Chem. Mater.*, 1996, 8, 1667-1681.

[23] Katagiri K. *J. Sol-Gel Sci Technol.*, 2008, 46, 251-257.

[24] Sanchez C., Julian B., Belleville P., Popall M. *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 3559-3592.

[25] Förster S., Antonietti M. *Adv. Mater.*, 1998, 10, 3, 195-217.

[26] Avnir D., Levy D., Reisfeld R. *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 5956-5959.

[27] Usui H., Shimizu Y., Sasaki T., Koshizaki N. *J. Phys. Chem.*, 2005, 109, 1, 120-124.

[28] Zeng H., Cai W., Li Y., Hu J., Liu P. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 18260-18266.

[29] He C., Sasaki T., Shimizu T., Koshizaki N. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 254, 2196-2202.

[30] Kabashin A. V., Trudeau A., Marine W., Meunier M., *Appl. Phys. A*, 2008, 91, 621-625.

[31] Singh S. C., Gopal R. *Physica*, 2008, E40, 724-730.

[32] Lin B. C., Shen P., Chen S. Y. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 5003-5010.

## I.B.2.a. Synthèse de nanoparticules de ZnO par fs-PLA

### I.B.2.a.1. Principe physique

Les processus physiques induits lors d'une ablation laser en milieu liquide sont très complexes. Le processus d'ablation laser peut se résumer en quatre étapes. (i) Forte interaction lumière-matière : l'énergie laser focalisée sur un petit espace est absorbée à la surface de la cible du matériau. L'ablation des cibles de ZnO se fait avec une irradiation laser à 800 nm, où l'énergie du photon de 1,55 eV est bien en-dessous de l'énergie de « bang gap » de ZnO à température ambiante (3,37 eV). Dans ces conditions, l'absorption de deux photons de même énergie va permettre au ZnO de passer à l'état excité. (ii) Thermalisation et transformation de la région affectée par le laser. (iii) Expulsion de matière et expansion de la plume de plasma dans le milieu environnant : la formation de clusters en expansion rapide entraîne la formation d'espèces réactives en solution telles que des électrons ainsi que des atomes neutres ou ionisés. (iv) Condensation, croissance, refroidissement des matériaux ablatés et réactions chimiques possibles. Les particules éjectées dans le milieu liquide du fait des nombreuses collisions et de l'absorption de lumière se retrouvent alors à l'état excité dans le milieu liquide et forment des NPs. Le refroidissement rapide stoppe leur croissance et la surface réactive peut interagir avec les espèces environnantes en solution.

### I.B.2.a.2. Avantages et Inconvénients

L'ablation laser en milieu liquide présente de nombreux avantages puisqu'il est possible de développer une méthodologie de synthèse de NPs de haute-qualité sans aucun ajout de surfactants, par opposition aux voies de synthèse chimiques. La seule interaction des matériaux avec la lumière permet d'obtenir des NPs de taille contrôlée dans des milieux liquides divers.

Les conditions expérimentales sont variables et flexibles, ce qui permet une grande liberté de choix du matériau ablaté, du solvant ou encore de la géométrie du système expérimental<sup>[33, 34, 35, 36, 37]</sup>. De plus, cette technique ne demande que très peu de matériau de départ car la zone du matériau ablatée est limitée - définie par la largeur du spot du faisceau laser - ce qui permet la réutilisation de la cible ablatée.

Même si le processus d'ablation laser en lui-même reste un phénomène très complexe, avec des paramètres de laser, un échantillon et un solvant adéquats, la taille des NPs peut être facilement contrôlée. Par exemple, plus la fluence est élevée, plus les NPs obtenues sont d'une taille importante<sup>[3, 38]</sup>.

L'ablation laser en milieu liquide (fs-PLA) est ainsi une méthode puissante de synthèse de NPs haute qualité optique et de taille contrôlée. De plus, à l'aide de ce procédé, il est possible d'effectuer le greffage de molécules organiques à la surface des NPs ablatées de façon *insitu* ou *exsitu*.

---

[33] Yang G. W. *Prog. Mater. Sci.*, 2007, 52, 648–698.

[34] Tsuji T., Iryo K., Watanabe N., Tsuji M. *Appl. Surf. Sci.*, 2002, 203, 80-85.

[35] Amendola V., Meneghetti M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11, 20, 3805-3821.

[36] Barcikowski S., Devesa F., Moldenhauer K. *J. Nanopart. Res.*, 2009, 11, 1883-1893.

[37] Mafuné F., Kohno J.-Y., Takeda Y., Kondow T., *J. Phys. Chem B*, 2003, 107, 4218-4223.

[38] Thèse de doctorat, Sajti C. L. Synthèse de nano-agrégats et de matériaux nanohybrides à base d'oxyde de zinc par ablation laser femtoseconde en phase liquide : Étude de l'élaboration et des propriétés optiques.

## I.B.2.b. Synthèse de nanohybrides par fs-PLA

### I.B.2.b.1. Méthode de greffage *in situ*

Les NPs sont fabriquées à l'aide de la technique fs-PLA en présence des molécules organiques fonctionnalisées qui sont déjà présentes dans le liquide. Suite à l'ablation, les NPs se développent, se refroidissent et se stabilisent à la suite de collisions avec les molécules organiques du milieu environnant. Le greffage s'effectue donc en une seule étape et les molécules organiques sont directement fixées chimiquement à la surface des NPs fraîchement ablatées. La surface des NPs ablatées est particulièrement active durant leur processus de croissance, elles sont ainsi capables d'interagir rapidement avec les molécules organiques environnantes. Les NPs fonctionnalisées obtenues s'agrègent peu du fait qu'il existe moins de cohésions physiques entre les NPs individuelles comparées à celles obtenues dans un liquide pur. Il a été observé une diminution de la taille moyenne des NPs lors de greffage de type *in situ* en présence de molécules fonctionnalisées<sup>[1, 39]</sup>.

### I.B.2.b.2. Méthode de greffage *ex situ* en deux étapes

Contrairement à la méthode *in situ*, deux étapes de greffage sont nécessaires pour greffer la molécule à la surface des NPs obtenues par ablation laser. Les NPs de taille contrôlée sont préparées selon la technique d'ablation femtoseconde puis la solution de molécules organiques est ajoutée à la suspension de NPs ablatées. Avant l'ajout de molécule, l'agrégation entre les NPs peut être significative, ce qui a pour effet de modifier les propriétés de surface des NPs et notamment cela peut diminuer la réactivité et donc réduire le nombre de molécules greffées. Le processus d'agrégation dépend évidemment du matériau mais aussi du liquide dans lequel l'ablation est effectuée. Par contre, cette méthode permet d'éviter les réactions secondaires de l'interaction du laser avec les molécules présentes dans le liquide.

## I.B.3. GREFFAGE DE MOLECULES A LA SURFACE DE NPS DE ZNO

### I.B.3.a. Groupements d'ancrage permettant le greffage à la surface de NPs de ZnO

Ces dernières années, de nouvelles technologies ont émergées menant à la mise au point de système hybrides à base de semi-conducteur d'oxydes métalliques (TiO<sub>2</sub>, ZnO) et de molécules organiques, notamment dans le domaine du photovoltaïque, la photocatalyse ou encore des systèmes électrochromiques<sup>[40, 41, 42, 43, 44]</sup>. De ces études découle toute une expertise autour des techniques de fonctionnalisation de surface des matériaux inorganiques par des molécules organiques. La fonctionnalisation peut être réalisée par des méthodes diverses, la plupart requérant des modifications structurelles des molécules organiques. Les composés organiques peuvent être attachés à la surface des NPs par liaisons covalentes, association de paires d'ions, physisorption ou encore par interactions hydrophobes. Le plus

---

[39] Kabashin A. V., Meunier M. J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2006, 182, 330–334.

[40] Thyagarajan S., Galoppini E., Persson P., Giainuccio J. M., Meyer G. J. *Langmuir*, 2009, 25, 9219-9226.

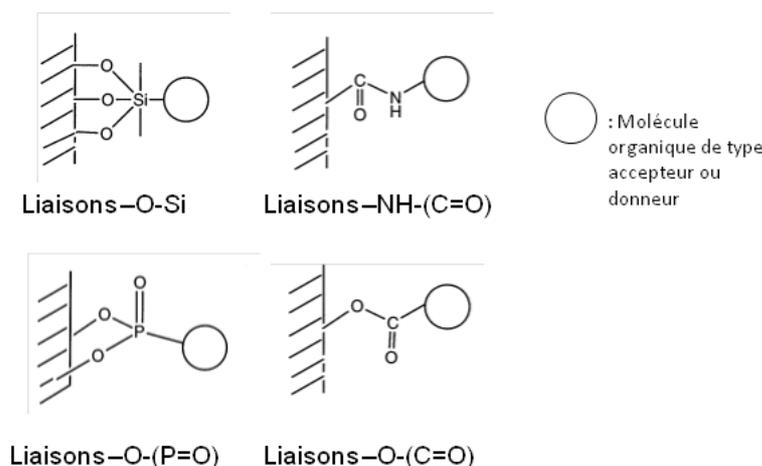
[41] Hong R. Y., Li J. H., Chen L. L., Liu D. Q., Li H. Z., Zheng Y., Ding J. *Powder Technol.*, 2009, 189, 426–432

[42] Bar G., Strum G., Gvishi R., Larina N., Lokshin V., Khodorkovsky. V., Grinis L., Zaban A., Kiryushev I. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 2009, 93, 2118-2124.

[43] Galoppini E., *Coord. Chem. Rev.*, 2004, 248, 1283-1297.

[44] Kalyanasundaram K., Grätzel M., *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 177, 347-414.

souvent, les molécules sont attachées à la surface des NPs d'oxydes métalliques par des liaisons covalentes à l'aide de groupements fonctionnels de type silyle (-O-Si-), amide (NH(C=O)-), phosphonate (-P(=O)(OH)<sub>2</sub>) ou encore carboxy-ester (-COOH).



**Figure I - 3 : Groupement permettant le greffage de molécules organiques à la surface de NPs inorganiques.**

Les groupements acides phosphoniques et carboxyliques sont particulièrement efficaces car ils réagissent spontanément en formant des liaisons mono ou bi-dentates avec les groupes hydroxyles présents à la surface des NPs formant des liaisons covalentes stables. De nombreuses études expérimentales<sup>[45, 46, 47]</sup> et théoriques<sup>[48, 49]</sup> de greffage de molécules à la surface d'oxydes métalliques *via* des groupes d'ancrage acides ont été menées. Ces études démontrent clairement la capacité d'interaction des acides phosphoniques -PO(OH)<sub>2</sub> décrit comme le meilleur groupe d'ancrage et des acides carboxyliques -COOH avec la surface de NPs de TiO<sub>2</sub><sup>[50, 51]</sup> mais aussi de ZnO<sup>[52, 53, 54]</sup>.

### I.B.3.b. Nanoparticules de ZnO + molécules accepteur/donneur

La surface des NPs de ZnO peut ainsi être modifiée par des molécules de type donneur (D) ou accepteur (A) selon l'application visée. La caractérisation de leur potentiel d'ionisation (PI) et leur affinité électronique (AE) permet de les catégoriser de cette façon.

[45] Diebold U., *Surf. Sci. Rep.*, 2003, 48, 53-229.

[46] Bae E., Choi W. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 14792-14799.

[47] Zhang B., Kong T., Xu W., Su R. Gao Y. Cheng G., *Langmuir*, 2010, 26, 6, 4514-4522.

[48] Persson P., Lunell S., Ojamäe L., *Int. J. Quant. Chem.*, 2002, 89, 172-180.

[49] Li J., Nilsing M., Kondov I., Wang H., Persson P., Lunell S., Thoss M. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 12326-12333.

[50] Zakeeruddin S. M., Nazeeruddin M. K., Péchy P., Rotzinger F. P., Humphry-Baker R., Kalyanasundaram K., Grätzel M., Schklover V., Haibach T. *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 5937-5946.

[51] Zabri H., Gillaizeau I., Bignozzi C. A., Caramori S., Charlot M.-F., Cano-Boquera J., Odobel F. *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 6655-6666

[52] Perkins C. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 18276-18286.

[53] Briseno A. L., Holcombe T. W., Boukai A. I., Garnett E. C., Shelton S. W., Fréchet J. J. M., Yang P. *Nano Lett.* 2010, 10, 334-340.

[54] Liu D., Wu W., Qiu Y., Yang S., Xiao S., Wang Q.-Q., Ding L., Wang J. *Langmuir*, 2008, 24, 5052-5059.

L'avantage de la conception de tels nanohybrides réside dans le fait qu'ils peuvent être utilisés notamment en bio-imagerie. En effet, certaines molécules possèdent des propriétés optiques intéressantes mais peuvent être toxiques. Ainsi greffées à la surface de ZnO insoluble, il est possible de conserver les propriétés des molécules organiques tout en étant bio-compatible. Il est alors envisageable de concevoir différents types de nanohybrides à base de NPs de ZnO et de :

(i) molécules de type accepteurs d'électrons comme les sels bis-quaternisés de 4,4'-bipyridine, nommés plus communément viologènes, qui sont décrits comme de très bons accepteurs d'électron<sup>[55]</sup>. De nombreuses recherches ont décrit l'étude de viologènes modifiés par des groupements d'ancrage adéquats greffés à la surface de semi-conducteurs à large bande interdite comme le TiO<sub>2</sub><sup>[42, 56, 57, 58]</sup>. Même si certaines études ont rapporté l'existence d'interaction de ZnO avec les viologènes<sup>[59, 60]</sup>, à notre connaissance, aucune étude n'a été menée sur la conception de nanohybrides à base de ZnO modifié en surface par un greffage de viologène à l'aide de groupement acides COOH ou PO(OH)<sub>2</sub>. Nous avons ainsi envisagé l'étude de ce type de nanohybride.

(ii) molécules de type donneurs d'électron. Les nanohybrides de type ZnO-donneur ont été décrits pour des applications dans le domaine de l'énergie solaire ou de la biomédecine<sup>[54, 61, 62]</sup>. Dans les deux cas, les composés organiques doivent passer à l'état excité *i.e.* faire passer un électron de la HOMO (Highest occupied molecular orbital) vers la LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) de la molécule. Les molécules greffées doivent donc posséder de fortes capacités de donneur d'électron pour ensuite pouvoir transférer un électron vers les semi-conducteurs. Récemment, un hétérocycle de type indolocarbazole, de structure plane, possédant une excellente résistance thermique et présentant des propriétés réductrices comparables à celle d'autres donneurs organiques classiques tels que les tétra-ou pentacènes a été développé au sein du laboratoire<sup>[12, 63]</sup> (Figure I - 4).

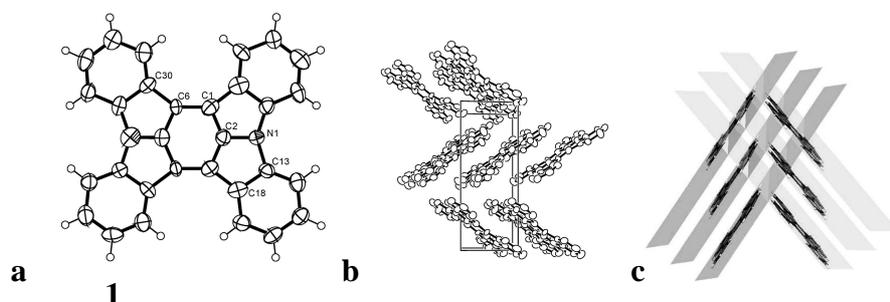


Figure I - 4 : Figure ORTEP moléculaire (a) et structure cristalline (b, c) de l'hétérocycle (1).

[55] Bockman, T. M., Kochi J. K., *J. Org. Chem.*, 1990, 55, 4127-4135.

[56] Marguerettaz X., O'Neill R., Fitzmaurice D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 2629-2630.

[57] Campus F., Bonhote P., Grätzel M., Heinen S., Walder L., *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* 1999, 56, 281-297.

[58] Cummins D., Boschloo G., Ryan M., Corr D., Rao N., Fitzmaurice D. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 11449-11459.

[59] Sun X. W., Wang J. X. *Nano Lett.*, 2008, 8, 7, 1884-1889.

[60] Watanabe T., Honda K. *J. Phys. Chem.* 1982, 86, 2617-2619.

[61] Rangan S., Theisen J.-P., Bzrtynski R. A. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, 256, 4829-4833.

[62] Rangan S., Katalinic S., Thorpe R., Cartynski R. A., Rochford J., Galoppini E. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 1139-1147.

[63] Niebel C. *Nouveaux systèmes π-conjugués polycycliques donneurs et accepteurs d'électrons pour les matériaux avancés*. Thèse de doctorat. Université de la méditerranée, Marseille, France, 2008.

Il serait alors intéressant d'étudier les voies de synthèse de cet hétérocycle afin de le modifier de façon à pouvoir être utilisé au sein de structure nanohybrides.

Par la suite, il pourrait être envisagé d'améliorer ses capacités de donneur d'électron en lui ajoutant des groupements donneurs d'électrons ou encore de le modifier en lui ajoutant des groupements d'ancrage fonctionnels afin qu'il puisse se greffer sur les NPs de ZnO de façon stable et ainsi former un nanohybride fonctionnel.

## I.C. CONCLUSION ET OBJECTIFS DE THESE

Ce projet de thèse a été mené en vue d'élaborer des nanohybrides originaux multifonctionnels à base de ZnO dont la surface serait modifiée par des molécules organiques.

Afin d'élargir le spectre des possibles applications des structures nanohybrides, nous avons souhaité étudier des NPs de ZnO dont la surface serait modifiée soit par des molécules accepteurs ou donneurs d'électrons.

Nous avons souhaité évaluer leurs propriétés optiques et structurelles afin de les développer de façon à obtenir des éléments inorganiques et organiques aux niveaux d'énergie modulables.

Ainsi, plusieurs objectifs ont ainsi été déterminés, il a été envisagé de réaliser :

- La synthèse de NPs de ZnO et de modifier leurs propriétés optiques afin d'obtenir des NPs au « band gap » modulable.

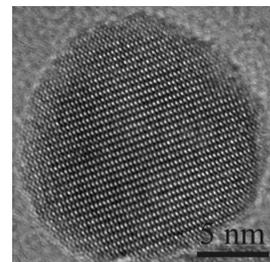
- La synthèse d'une série de viologènes possédant différents groupes fonctionnels capables de se lier à la surface de NPs de ZnO.

- La conception de nanohybrides de type ZnO-viologène et l'étude de leurs propriétés optiques. L'étude de cette famille de molécules de type accepteur viologène est envisagée car ils vont également permettre de déterminer les groupements d'ancrage adéquats permettant le greffage des molécules à la surface de ZnO.

- La synthèse d'une série originale d'hétérocycles de type indolocarbazole, donneurs d'électron ainsi que l'étude de leurs propriétés optiques. Les capacités de donneurs d'électron pourront être améliorées par l'ajout de groupements donneurs à la molécule modèle (**1**). Elle pourra être également modifiée par l'ajout de groupements fonctionnels, déterminés au préalable à l'aide de la première étude avec les viologènes, de façon à pouvoir se greffer à la surface de NPs.

# *Chapitre II*

## **SYNTHESE DE NANOPARTICULES D'OXYDE DE ZINC**



## II.A. INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Notre premier objectif a été de synthétiser des NPs de ZnO adaptées de part leur taille mais aussi leur structure et leur composition. De part l'expertise du laboratoire sur les techniques d'ablation laser pulsée femtoseconde (fs-PLA), une méthode de synthèse de NPs basée sur des résultats récemment obtenus au sein du laboratoire sera présentée.

Dans un premier temps, nous souhaitons synthétiser des NPs inorganiques de ZnO de haute qualité à l'aide de la technique d'ablation laser femtoseconde (fs-PLA) en milieu liquide. Puis, les NPs de ZnO seront dopées par des ions  $Mg^{2+}$  afin d'obtenir des NPs inorganiques au « band gap » modulable. Dans un second temps, nous avons développé une autre méthode de synthèse permettant de mieux contrôler la concentration en oxygène des échantillons afin de permettre l'étude future avec les viologènes. Les techniques de spectroscopie d'absorption et de fluorescence permettront de déterminer les caractéristiques des NPs obtenues. La forme et la distribution de taille des NPs seront également contrôlées à l'aide de mesure en microscopie électronique à transmission de haute-résolution (MET-HR) et en microscopie à balayage (MEB).

## II.B. SYNTHÈSE DE NPs DE ZNO PAR ABLATION LASER (FS-PLA) EN MILIEU LIQUIDE

Le système laser utilisé est un oscillateur femtoseconde Ti : saphir (Mai-Tai Spectra Physics) qui est amplifié par un amplificateur optique Ti : saphir (TSA-30 Spectra Physics) qui délivre des pulses laser d'une largeur temporelle de 100 fs pour une longueur d'onde de 800 nm avec une fréquence de 10 Hz pour une énergie de l'ordre de 30 mJ. Des cibles de ZnO sont placées dans un pilulier contenant 15 ml d'éthanol. Pendant le temps d'ablation les cibles sont continuellement déplacées de façon à ne pas ablater la même zone et d'éviter la formation de cratères. Les mesures sont faites à température ambiante et sous pression atmosphérique.

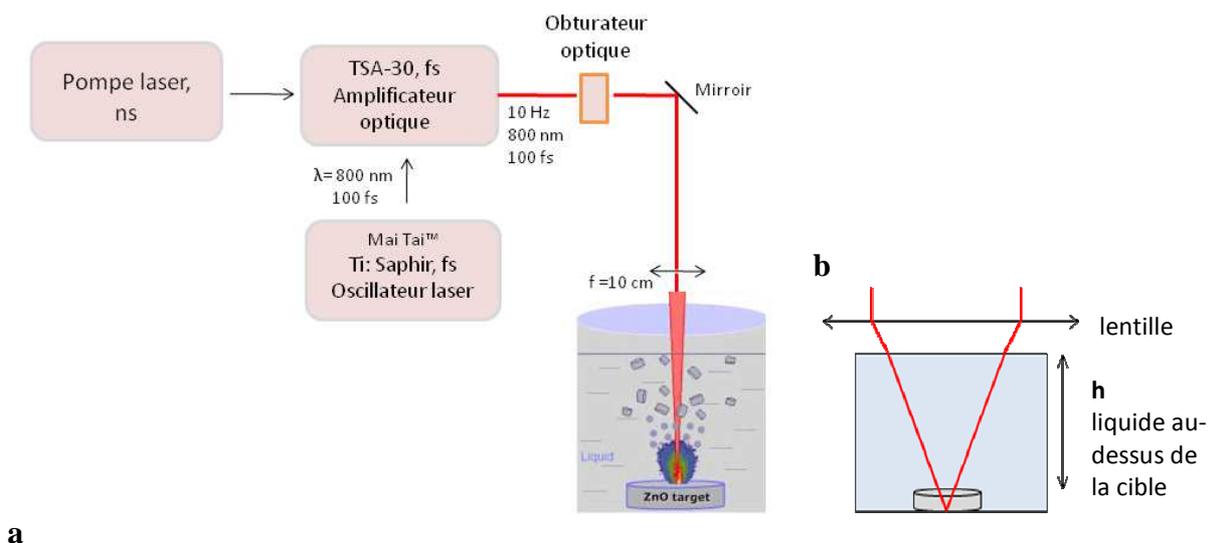
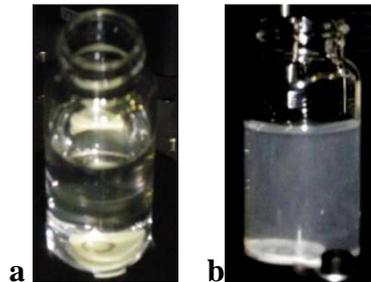


Figure II - 1 : (a) Ablation laser femtoseconde en milieu liquide. Les pulses du laser sont guidés à l'aide de plusieurs fentes et d'obturateurs optiques pour arriver verticalement (angle incident de  $90^\circ$ ) à la surface de la cible. Le rayon laser est concentré sur la cible avec une lentille plan-convexe (BK7 glass, Thorlabs) d'une focale de 10 cm. (b) Le faisceau laser est focalisé en-dessous de la cible de façon à ce que la fluence utilisée pour l'ablation laser puisse être ajustée.

Les paramètres de réglage du laser sont importants car ils influencent directement la qualité et la taille des échantillons. Il faut prendre en considération des paramètres tels que l'énergie, la fluence, le nombre de tirs liés à la fréquence laser et le temps d'ablation. Une fluence de  $5 \text{ J/cm}^2$  a été déterminée lors de travaux précédents<sup>[2]</sup> comme la fluence idéale pour obtenir des NPs de haute-qualité d'une taille moyenne de 15 nm. Dès le début de l'ablation, une suspension colloïdale de NPs stable est observée (Figure II - 2b).



**Figure II - 2 :** Echantillon (a) avant et (b) après ablation laser en milieu liquide (50000 tirs,  $5 \text{ J/cm}^2$ ). Une tablette de ZnO est disposée au fond d'un pilulier d'une contenance de 15 ml d'éthanol à 96 %.

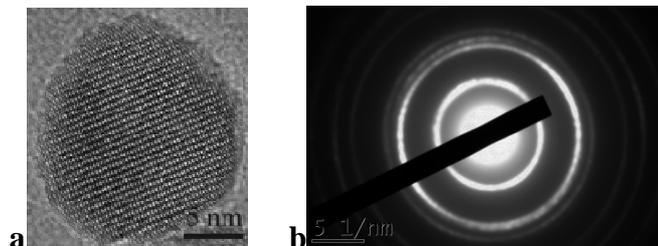
L'ablation laser n'est plus aussi efficace à partir de 10000 tirs car le faisceau laser perd de son intensité due à la diffusion du faisceau par les NPs en suspension. La suspension devient très laiteuse après un nombre important de tirs. Si l'ablation est poursuivie au-delà des 50000 tirs, il est possible qu'au lieu de continuer à former des NPs, la suspension se dégrade. Du fait de la diffusion trop importante le faisceau laser ne peut plus atteindre la cible et modifie les NPs préalablement formées.

Par ailleurs, le solvant utilisé doit être « transparent » aux impulsions laser infrarouge afin de ne pas réagir et former des produits secondaires polluant l'environnement et pouvant dénaturer les NPs formées, comme cela a été observé avec le toluène notamment. Ce phénomène ne sera pas discuté dans cette thèse mais il a été plus largement expliqué et exposé dans de nombreuses communications orales (cf p.127).

## II.B.1. CARACTERISATION DES NPs DE ZnO

### II.B.1.a. Morphologie des NPs de ZnO

Après ablation, la forme et la distribution de taille des NPs en suspension ont été contrôlées à l'aide de mesure en microscopie électronique à transmission de haute-résolution (MET-HR). Les nanoparticules de ZnO obtenus sont de forme sphérique (Figure II - 3).



**Figure II - 3 :** (a) Cliché MET-HR (JEOL 3010, 300 kV) de NP de ZnO et (b) observation des anneaux de diffraction dus au système cristallin. Une goutte de la suspension est déposée puis séchée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe afin d'analyser la morphologie des NPs en suspension par la technique de MET-HR.

### II.B.1.b. Propriétés optiques des NPs de ZnO

Le ZnO fait parti de la famille des semi-conducteurs de type II-IV et possède des propriétés attractives comme une large bande interdite de 3,37 eV et une énergie de liaison de la paire excitonique de 60 meV<sup>[5]</sup>. Le spectre de fluorescence consiste en un spectre de plusieurs bandes d'émission dans l'ultraviolet (UV) et dans la région visible dont notamment des émission dans le bleu, le vert et le rouge-orange<sup>[64, 65, 66, 67]</sup>.

La bande UV de ZnO est attribuée à la recombinaison de la paire excitonique alors que celles observées dans le visible correspondrait à la présence de défauts au sein de la structure des NPs de ZnO tels que des lacunes d'oxygène ou de zinc ou encore de la présence d'oxygène, de zinc interstitiel ou de défauts d'état de surface.

La spectroscopie de fluorescence est alors une technique de choix pour contrôler la qualité des échantillons obtenus. Les mesures peuvent être réalisées en milieu liquide mais la concentration de la suspension de NPs doit être suffisamment faible, de façon à ce que l'échantillon ne réabsorbe pas toute la lumière d'excitation ou les photons réémis.

Les NPs de ZnO de haute qualité optique obtenues présentent un pic intense et très fin dans la région UV à 378 nm qui résulte de l'émission de la transition de la paire excitonique (Figure II - 4).

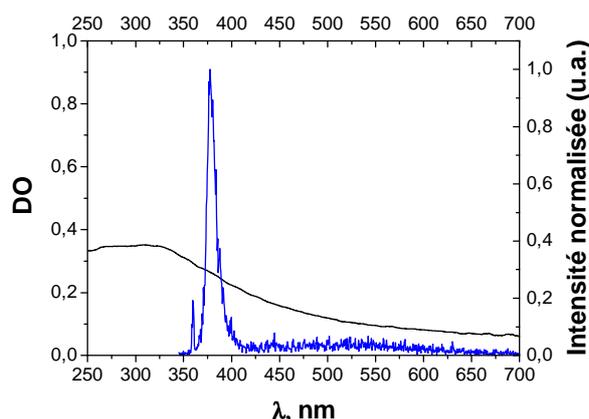


Figure II - 4 : Spectres d'absorption (noir) et de fluorescence ( $\lambda_{exc} = 325$  nm) (bleu) typiques d'une suspension de ZnO obtenues dans l'éthanol par fs-PLA ( $5 \text{ J/cm}^2$  ; 50000 tirs).

Le maximum d'énergie de l'émission du pic des NPs de ZnO est de 378 nm (3,29 eV), ce qui est plus faible que celle observée pour le ZnO massif mais peut être expliqué par l'inclusion de défauts qui est également observé par la présence d'une légère bande de fluorescence dans le visible (450 nm-650 nm).

### II.B.2. MODIFICATION DES PROPRIETES OPTIQUES PAR DOPAGE

Comme nous souhaitons concevoir de nouveaux éléments permettant l'élaboration de nouveaux nanohybrides, nous avons souhaité modifier les propriétés optiques des NPs de

[64] Shan F. K., Liu G. X., Lee W. J., Lee G. H., Kim I. S., Shin B. C. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86, 221910.

[65] Djurisić A. B., Leung Y. H., Tam K. H., Hsu Y. F., Ding L., Ge W. K., Zhong Y. C., Chan W. K. S., Tam H. L., Cheah K. W., Kwok W. M., Phillips D. L. *Nanotechnology*, 2007, 18, 9, 095702

[66] Monticone S., Tufeu R., Kanaev A.V. *J. Phys. Chem. B.*, 1998, 102, 2854-2862.

[67] Wu J. J., Liu S. C. *Adv. Mater.*, 2002, 14, 3, 215-218

ZnO. Les propriétés optiques des NPs de ZnO pur peuvent être modifiées par dopage. Pour cela, nous avons choisi de doper les NPs de ZnO par MgO qui présente un « band gap » plus élevé (~7,7 eV) permettant ainsi d'augmenter le « band gap » de ZnO (~3,4 eV).

La modification du « band gap » des NPs de ZnO de petite taille a pu se faire à l'aide d'un dopage par des ions Magnésium ( $Mg^{2+}$ ). L'insertion de  $Mg^{2+}$  dans la structure cristalline de ZnO est possible en raison de la similitude des rayons ioniques de  $Zn^{2+}$  (0,60Å) et  $Mg^{2+}$  (0,57 Å). Selon le diagramme de phase du système binaire ZnO-MgO, la limite thermodynamique de solubilité de MgO dans ZnO a été rapportée comme étant inférieure à 4 %<sup>[68]</sup>. En dépit de cette faible solubilité, des alliages fortement dopés de 35 % jusqu'à 60 %, ont été préparés par déposition laser pulsée<sup>[69, 70]</sup>, par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma<sup>[71]</sup> et par décomposition thermique d'acétates de zinc et de magnésium<sup>[72]</sup>. Toutes ces méthodes ont permis d'obtenir des films constitués de cristaux de l'ordre du micromètre ou des nanocristaux de 40-100 nm.

En se basant sur la même méthodologie de préparation par fs-PLA, la cible de ZnO a été remplacée par d'autres cibles dopées par des ions  $Mg^{2+}$  à différents pourcentages allant de 2 % à 30 % (voir partie expérimentale). La caractérisation des propriétés optiques ainsi que la morphologie des NPs obtenues a été effectuée par microscopie (MET-HR) et spectroscopie d'absorption et de fluorescence.

### II.B.2.a. Morphologie des NPs dopées

A de faibles concentrations d'ions  $Mg^{2+}$ , les NPs restent pour la plupart de forme sphérique (Figure II - 5a).

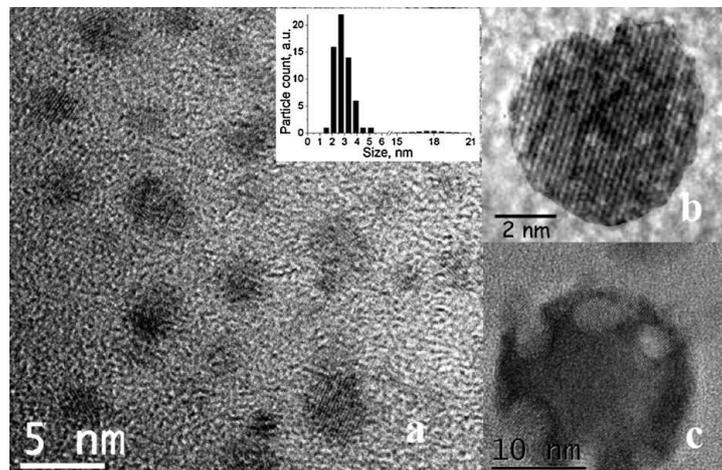


Figure II - 5 : Cliché MET-HR (a) de NPs de ZnO dopées par des ions  $Mg^{2+}$  préparées dans l'éthanol avec une distribution de taille de 20 % (insert) ; (b) d'une NP faiblement dopée (5 %) et (c) d'une NP fortement dopée (30 %) par des ions  $Mg^{2+}$ . Les zones blanches reflètent les zones riches en  $Mg^{2+}$ .

[68] Sarver J. F., Katnack F. L., Hummel F. A. *J. Electrochem. Soc.*, 1959, 106, 960-963.

[69] Bhattacharya P., Das R.R., Katiyar R.S. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83, 2010-2012.

[70] Choooun S., Vispute R.D., Yang W., Sharma R.P., Venkatesan T., Shen H. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80, 1529-1531

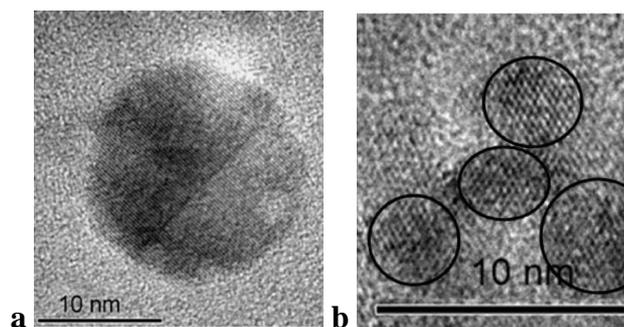
[71] Wassner T. A., Laumer B., Maier S., Laufer A., Meyer B., Stutzmann M., Eickoff M. *J. Appl. Phys.*, 2009, 105, 023505.

[72] Morrison J. L., Huso J., Hoeck H., Casey E., Mitchell J., Bergman L., Grant Norton M., *J. Appl. Phys.*, 2008, 104, 123519.

La taille moyenne des NPs ablatées est d'environ 2-4 nm et la dispersion de taille est de l'ordre de 20 % (Figure II - 5a, insert). Quelques NPs plus grandes d'une taille de 15-20 nm ont pu être observées. La concentration en ion  $Mg^{2+}$  dans les NPs après ablation a été vérifiée par des mesures par EDS (Energy Dispersive Spectrometry). La concentration en  $Mg^{2+}$  observée pour les NPs ne diffère que de 5 % par rapport à la concentration de  $Mg^{2+}$  présents dans la cible initiale. Le transfert des atomes de l'échantillon macroscopique irradié par des impulsions laser femtoseconde vers les clusters de taille nanométrique se fait donc de façon stoechiométrique.

En augmentant la concentration en ions  $Mg^{2+}$ , nous avons remarqué que les contours des NPs de ZnO sont facettés (Figure II - 5b). Par ailleurs, les constantes du réseau cristallin du ZnO pur initial ont été légèrement changées ( $\sim 1,4\%$ ), l'axe a s'est agrandi alors que l'axe c a diminué. Des observations similaires (variation  $\sim 1\%$ ) ont été décrites pour des études sur des couches minces épitaxiées de ZnO/MgO<sup>[73]</sup>.

Pour de plus hautes teneurs en ions  $Mg^{2+}$  ( $> 20\%$ ), des zones riches en  $Mg^{2+}$  caractérisées par une plus grande différence de contraste sur les clichés MET-HR sont apparues. Les NPs de 20 nm montrent des zones riches en ions  $Mg^{2+}$  de l'ordre de 4-5 nm (Figure II - 5c). Le système nanocristallin de ZnO doit être saturé par des atomes de  $Mg^{2+}$ , entraînant le début de la séparation de phase entre MgO qui a une structure cubique et ZnO, qui a une structure wurzite<sup>[74]</sup>.



**Figure II - 6 : Images MET-HR des NPs de l'échantillon fortement dopé et préparé à partir d'une cible avec une concentration de Mg de 30 %. (a) NP isolée ( $\sim 18$  nm) avec une structure présentant une imperfection structurale. Les zones riches en ions  $Mg^{2+}$  sont plus claires. (b) Petites NPs sans formation de zones riches en  $Mg^{2+}$ .**

Le début de la séparation de phase entre les ions  $Mg^{2+}$  et la matrice de ZnO initiale est observée seulement pour des NPs d'une taille supérieure à 17 nm. Les zones riches en  $Mg^{2+}$  sont formées généralement à la périphérie des grandes NPs (Figure II - 5c) ou d'imperfections structurales bien nettes (Figure II - 6a). Les zones riches en  $Mg^{2+}$  ne sont pas observées dans les petites NPs de 3 nm (Figure II - 6b). Il a été estimé que le temps de refroidissement des NPs est proportionnel à  $R^2$  ( $R$  : rayon des NPs) et donc à la taille des NPs<sup>[75]</sup>. Pour des NPs de plus grande taille, le refroidissement est légèrement plus lent et les ions  $Mg^{2+}$  peuvent diffuser plus longtemps et ainsi se retrouver à la surface<sup>[76]</sup> des NPs et créer des zones riches à fort contraste.

[73] Ohtomo A., Kawasaki M., Koida T., Masubuchi K., Koinuma H., Sakurai Y., Yoshida Y., Yasuda T., Segawa Y. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72, 2466-2468.

[74] Vashaei Z., Minegishi T., Suzuki H., Hanada T., Cho M. W., Yao T. *J. Appl. Phys.*, 2005, 98, 054911.

[75] Luk'yanchuk B., Marine W. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, 154-155, 314-319.

[76] Gouvêa D., Pereira G. J., Gengembre L., Steil M. C., Roussel P., A. Rubbens, Hidalgo P., Castro R.H.R., *Appl. Surf. Sci.*, 2011, 257, 4219-4226.

## II.B.2.b. Propriétés optiques des NPs dopées

Les propriétés optiques des NPs cristallines de ZnO dopées  $Zn_{1-x}Mg_xO$  en dessous de la phase de séparation des ions  $Mg^{2+}$  au sein de la matrice de ZnO ont été mesurées. Afin de n'étudier que les propriétés optiques des petites NPs présentes dans le surnageant, les NPs de la solution colloïdale de plus grandes tailles non homogènes obtenues ont été éliminées par centrifugation.

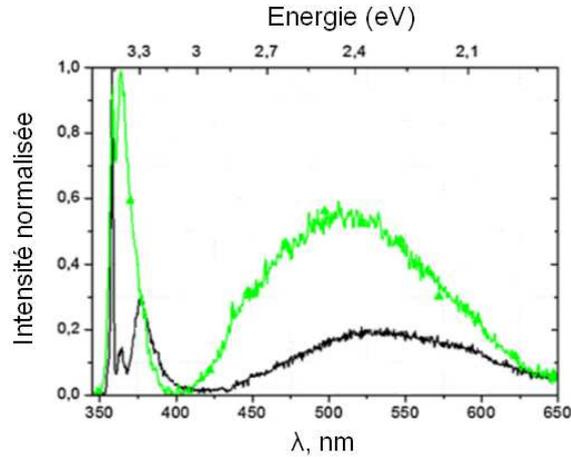


Figure II - 7 : Spectre de fluorescence de ZnO (noir) et ZnO dopé avec 10 % d'ion  $Mg^{2+}$  (vert) excité à 325 nm (laser He-Cd, 10mW). Les deux premiers pics fins du spectre de ZnO pur correspondent respectivement à la diffusion raman de l'éthanol et de l'eau. Les deux spectres ont été normalisés par le premier pic raman.

Le spectre de fluorescence des NPs de ZnO pur montre un pic étroit dû à la transition de la paire excitonique à 378 nm (3,29 eV) ainsi qu'une plus large bande entre 430 nm et 650 nm liée à la présence de défauts (Figure II - 7). Le spectre de fluorescence des NPs de ZnO dopées à 10% par des ions  $Mg^{2+}$  se distingue sur trois points : (i) l'ensemble des bandes montre une intensité plus importante, (ii) la forme de la bande de défaut est modifiée et subit un décalage vers les plus hautes énergies (iii) comme le pic excitonique. Plus la concentration en ions  $Mg^{2+}$  est grande, plus le décalage vers les plus grandes énergies est important (Figure II - 8a).

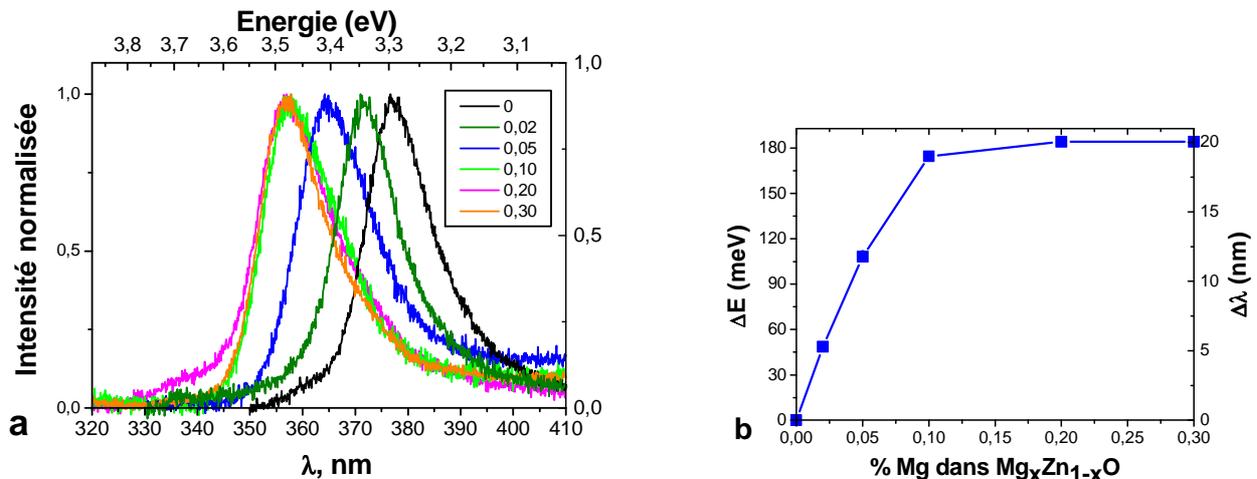


Figure II - 8 : (a) Spectres de fluorescence ( $\lambda_{exc} = 275$  nm) du pic excitonique d'échantillons obtenus pour des ablations laser en milieu liquide de différentes cibles de ZnO/MgO de concentration différente en ions  $Mg^{2+}$ . (b) Différence d'énergie  $\Delta E$  et/ou  $\Delta \lambda$  entre le maximum du pic de fluorescence mesuré pour les NPs dopées et les NPs de ZnO pur en fonction du pourcentage d'ions  $Mg^{2+}$  dans la matrice de ZnO.

Pour un faible dopage (2 %), l'émission de fluorescence de la transition de la paire excitonique est décalée d'environ 47 meV par rapport aux NPs de ZnO non dopées. Le décalage semble linéaire pour des taux de dopage jusqu'à 10 %. A de plus fortes concentrations en  $Mg^{2+}$ , une saturation est observée pour un décalage maximal de 184 meV (Figure II - 8b).

## II.C. SYNTHÈSE PAR VOIE PHOTOCHEMIQUE

En parallèle, une autre voie de synthèse permettant de mieux contrôler la concentration en oxygène a été développée. En effet, la méthode d'ablation laser, de part la configuration expérimentale (Figure II - 1) ne le permet pas, ce qui a posé problème pour l'étude des nanohybrides à base de ZnO et de viologène qui sont sensibles à l'oxygène<sup>[11]</sup> (Chapitre IV). Il a donc fallu développer une seconde méthode de synthèse dans des conditions permettant de contrôler ce paramètre pour l'étude spécifique des nanohybrides à base de NPs de ZnO et de viologènes.

Du ZnO en poudre (99,999 % Sigma aldrich) a été ajouté à l'eau distillée sous argon puis irradié durant 2h par un laser à 355 nm (CryLas, pulse 1,4 ns, 20 Hz,  $E = 300 \mu J$ ). Le ZnO interagit avec la lumière et suite à l'absorption de photon, il peut se décomposer pour former des NPs d'une taille de l'ordre d'une dizaine de nanomètres (Figure II- 9a).

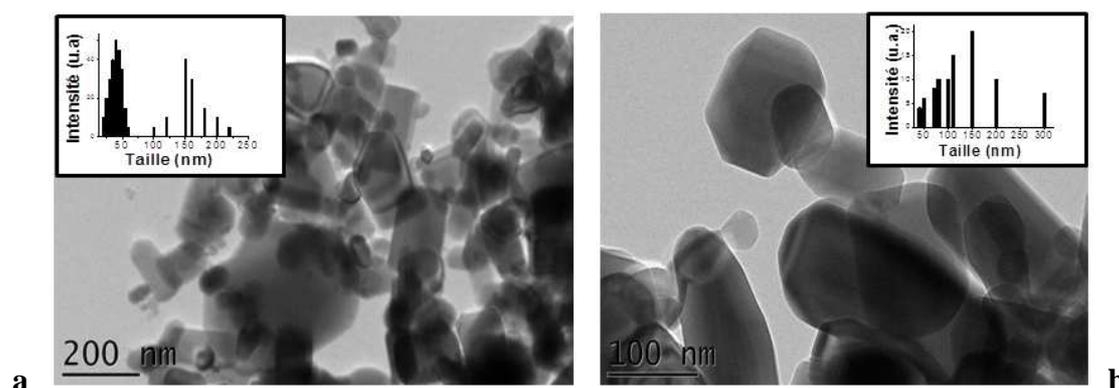


Figure II - 9 : Clichés MET-HR de NPs de ZnO obtenues (a) par irradiation laser à 355 nm et (b) de la poudre non irradiée de ZnO dans l'eau.

L'échantillon irradié par ablation laser (Figure II - 9a) a été comparé à la poudre de ZnO non irradiée en solution aqueuse (Figure II - 9b). Alors que la poudre de ZnO présente des NPs de l'ordre de la centaine de nm et quelques unes entre 50 et 100 nm, après irradiation, les NPs obtenues sont d'une taille de l'ordre d'une dizaine de nm avec deux populations de NPs plus importantes de l'ordre de 40 nm et de 150 nm. Celle de l'ordre de la centaine de nanomètre correspondrait à l'échantillon initial et l'autre de l'ordre de la dizaine de nm obtenues par irradiation laser. Ces NPs montrent un profil rectangulaire et plus facetté que les NPs obtenues par ablation laser.

Contrairement à l'ablation laser, la densité de puissance est faible, il est quasiment impossible de fabriquer des NPs par l'action de la chaleur comme il est possible lors d'une ablation. Il s'agit ici d'un processus qui semble purement photochimique.

Cette technique de synthèse est beaucoup plus simple et moins coûteuse en énergie que l'ablation laser. De plus, la synthèse peut se faire directement dans la cellule de mesure de spectroscopie close donc les volumes engagés sont beaucoup plus faibles (< 4 ml) et il est

surtout possible de contrôler la quantité d'oxygène permettant ainsi l'étude avec les viologènes.

Les NPs obtenues par irradiation à 355 nm montrent des propriétés optiques différentes de celles observées pour les Nps obtenues par ablation laser. Le spectre d'absorption montre un pic étroit de la transition de la paire excitonique qui se distingue à 377 nm et dont résulte une fluorescence à 378 nm (Figure II - 10).

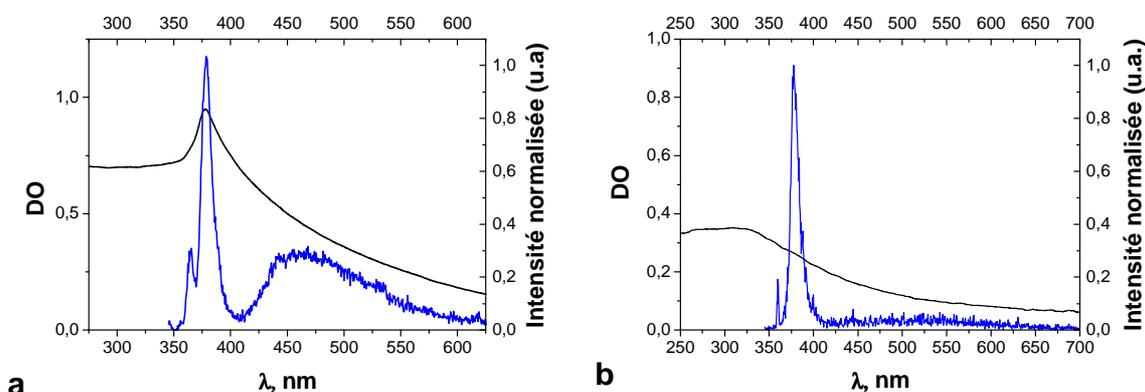


Figure II - 10 : Spectres d'absorption (noir) et de fluorescence typique (a) d'une suspension de ZnO (bleu) dans une solution aqueuse dégazée à l'argon et (b) d'une suspension de ZnO ablatées dans l'éthanol.

Si l'on compare avec les NPs obtenues par ablation laser, la fluorescence observée pour ce type de NPs est également située à 378 nm pour le pic excitonique mais la bande de défaut est décalée vers les plus hautes énergies avec un maximum observé à 460 nm contrairement à celui observé à 550 nm pour les NPs ablatées dans l'éthanol. La nature des défauts pour ce type de NPs est alors différente de celle obtenue par ablation laser mais leur origine n'a pas été plus étudiée dans le cadre de cette thèse.

## II.D. CONCLUSION

Notre premier objectif était de synthétiser des NPs inorganiques pouvant servir de surface hôte en vue de la conception de nanohybrides originaux.

Dans cette optique, nous avons ainsi réussi à synthétiser des NPs inorganiques par (i) ablation laser femtoseconde avec une excitation à deux photons ( $\lambda = 800$  nm), et par (ii) irradiation laser à un photon ( $\lambda = 355$  nm) en milieu liquide.

Deux types de NPs de ZnO ont ainsi été élaborés : les premières NPs de ZnO de petite taille ( $< 20$  nm) et de haute qualité optique ont été obtenues par ablation laser femtoseconde dans l'éthanol. (ii) les secondes NPs sont plus grandes, de l'ordre d'une dizaine de nm et ont été obtenues par voie photochimique (irradiation à un photon).

Les petites NPs montrent une morphologie sphérique alors que les secondes obtenues *via* la voie photochimique sont facettées.

En ce qui concerne les propriétés optiques, même si la transition excitonique est identique pour les deux types de NPs, les bandes de défauts montrent deux profils différents selon la technique et le solvant utilisé. Il serait donc intéressant d'étudier la nature de ces défauts pour chacun des échantillons obtenus par ablation laser et par voie photochimique pour mieux appréhender les processus de formation des NPs et pour mieux contrôler la formation de ces défauts. Ces connaissances permettraient par la suite de mieux s'adapter en vue d'effectuer le greffage de molécules organiques à leur surface.

Afin d'élargir la gamme d'applications futures, nous avons souhaité moduler les propriétés opto-électroniques de ces NPs.

Ainsi, après avoir obtenu des NPs de ZnO de haute qualité optique par ablation laser dans l'éthanol, ces NPs ont été dopées par des ions  $Mg^{2+}$  ( $Zn_{1-x}Mg_xO$ ), ce qui nous a permis d'obtenir une gamme de NPs présentant des propriétés optiques différentes. Ces dernières ont démontré des propriétés optiques modulables où l'énergie de « band gap » a subi un décalage en énergie de plus de 180 meV à température ambiante par rapport à la transition excitonique des NPs de ZnO pur. L'augmentation du « band gap » atteint une limite pour des concentrations en ions  $Mg^{2+}$  de l'ordre de 15-20 %. A de plus fortes concentrations en ion  $Mg^{2+}$ , une séparation de phase très nette est observée.

L'étude des propriétés optiques des NPs au « band gap » modulable par l'ajout d'ions  $Mg^{2+}$  nous a permis d'établir une gamme de NPs inorganiques présentant une fluorescence allant de 3,27 eV (380 nm) pour les NPs de ZnO pur à 3,55 eV (350 nm) pour les NPs dopées de 15 à 30 %. Ces NPs de haute qualité optique modulables de part leur niveau d'énergie pourront ainsi être utilisées avec un vaste nombre de molécules et ainsi être utilisées pour des applications diverses.

Parallèlement, nous souhaitons dans le cadre de ce travail concevoir des nanohybrides à base de ZnO et de molécules accepteurs de type viologène. Nous avons alors procédé à la fabrication de NPs de ZnO à l'aide d'une seconde méthode.

Elle permet de synthétiser directement des NPs au sein d'une cellule de mesure fermée et donc de mieux contrôler la quantité d'oxygène en solution. Les NPs obtenues par cette méthode sont alors plus adaptées pour l'étude de greffage des viologènes qui sont sensibles à l'oxygène.

# *Chapitre III*

## **SYNTHESE ET CARACTERISATION D'ACCEPTEURS D'ELECTRONS DE TYPE VIOLOGENE**



### III.A. INTRODUCTION GENERALE

L'intérêt de l'utilisation des viologènes réside dans le fait qu'ils ont été bien caractérisés dans les années 1980 et qu'ils permettent de nombreuses applications. De part leurs propriétés chimiques, spectroscopiques, électrochimiques remarquables, les viologènes sont décrits comme médiateurs photo- et électrochimiques<sup>[77, 78]</sup>. Le comportement électrochromique des viologènes permet de nombreuses applications tel que les interrupteurs moléculaires, les fenêtres électrochromiques<sup>[79]</sup>, les techniques d'impression à jet d'encre<sup>[80]</sup>, et les matériaux électroactifs<sup>[81]</sup>. Les viologènes sont également employés comme chémosenseurs<sup>[82, 83]</sup> et leur activité biologique a été également intensivement étudiée dans le passé et ils furent utilisés comme herbicides<sup>[84]</sup> sous le nom de paraquat. La plupart de ces applications repose essentiellement sur le fait que les viologènes sont de très bons accepteurs d'électron et peuvent subir une réduction d'un électron réversible, donnant un radical cation coloré violet attribuant d'ailleurs le nom de viologène à ces composés à base de 4,4'-bipyridine.

### III.B. VOIES DE SYNTHÈSE DÉCRITES DANS LA LITTÉRATURE

Les viologènes sont des sels bis-quaternisés de la 4,4'-bipyridine. Depuis que Michaelis et Hill ont démontré la structure et les propriétés des viologènes en 1933, les synthèses de dérivés viologènes ont été rapportées de façon importante par le biais de publications<sup>[85, 86]</sup> ou de brevets<sup>[87]</sup>. Plus récemment, des synthèses de viologène symétriques et asymétriques ont été également décrites pour des viologènes permettant le greffage à la surface de semi-conducteurs<sup>[88, 89]</sup>.

La synthèse de viologène s'effectue *via* une réaction de Menschutkin engageant des amines quaternisées avec des halogénures d'alkyles (Figure III - 1). Cette réaction fait intervenir deux molécules neutres subissant une réaction de substitution nucléophile SN<sub>2</sub> pour produire une paire d'ions. Cette réaction est favorisée par une pression accrue, de hautes températures, les milieux aprotiques (solvants) et par la présence de bons nucléofuges halogénés<sup>[90]</sup>.

---

[77] Furue M., Nozakura S.-I. *Chem. Lett.*, 1980, 9, 821-824. (b)

[78] Monk, P. M. S., Turner C., Akhtar S. P. *Electroch. acta*, 1999, 4817-4826.

[79] Mortimer R. J. *Electroch. Acta*, 1999, 44, 2971-2981.

[80] Marin V., Holder E., Wienk M. M., Tekin E., Kozodaev D., Schube U. S. *Macromol. Rapid. Commun.*, 2005, 26, 319-324.

[81] Gittins D. I., Bethell D., Nichols R. J., Schiffrin D. J. *Adv Mater*, 1999, 11, 737-740.

[82] Kondepati V. R., Heise H. M. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, 388, 545-563.

[83] Wang J., Walcarus A. *J Electroanal. Chem.* 1996, 407, 183-187.

[84] Monk P. M. S. *The viologens: physicochemical properties, synthesis and applications of the salts of 4,4'-bipyridine*. Wiley, Ed. 1998.

[85] Hunig S., Schek W., *Lieb. Ann. Chem.*, 1979, 727-742

[86] Albrecht M., Yulikov M., Kohn T., Jeschke G., Adams J., Schmidt A. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 3025-3034.

[87] (a) ASAHI DENKA KOGYO KABUSHIKI KAISHA (JP). Endo T., Nambu Y., Yamamoto K. US Patent n° 4841058. 1989.06.20. (b) GENTEX CORPORATION (MI). Byker H. J. Patent n°5294376. 1994.03.15. (c) GENTEX CORPORATION (MI). Byker H. J. Patent n°4902108. 1990.02.20.

[88] Bongard D., Möller M., Rao S. N., Corr D., Walder L. *Helv. Chim. acta*, 2005, 88, 3200-3209. (b)

[89] Bar G., Larina N., Grinis L., Lokshin V., Gvishi R., Kiryushev I., Zaban A., Khodorkovsky V. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 2012, 99, 123-128.

[90] Stanger K. J., Lee J.-J., Smith B. D. *J. Org. Chem.*, 2007, 72, 9663-9668.

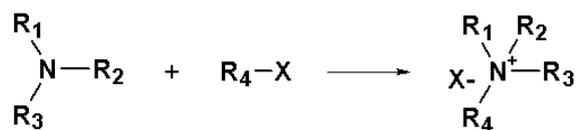


Figure III - 1 : Description de la réaction de Menshutkin engageant une amine tertiaire et un halogénure d'alkyle pour former un sel d'ammonium quaternaire.

L'un des objectifs de ce travail est d'élaborer un nanohybride de ZnO dont la surface est modifiée par des molécules de viologène. Basé sur ces nombreuses publications, nous proposons dans le cadre de cette thèse, la synthèse de nouveaux viologènes possédant différents substituants. Dans un premier temps, nous avons synthétisé différents viologènes par des groupements fonctionnels simples de type phényle ou benzyle afin d'obtenir des molécules de référence. Puis, des modifications structurales ont été apportées en vue d'obtenir des viologènes pouvant se greffer à la surface du cœur inorganique du nanohybride envisagé. Pour cela, des groupements acides -COOH et -PO(OH)<sub>2</sub>, connus pour leur affinité avec la surface de ZnO ont été ajoutés à la structure initiale des viologènes. La synthèse et l'étude des propriétés optiques de ces dérivés seront discutées dans ce chapitre.

### III.C. SYNTHÈSE D'UNE SÉRIE DE VIOLOGÈNES

#### III.C.1. SYNTHÈSE DES VIOLOGÈNES MODÈLES SYMÉTRIQUES ET ASYMÉTRIQUES

Différents dérivés modèles de viologène ont été synthétisés. Il est plus aisé de déterminer la meilleure voie de synthèse en travaillant avec des groupements de substitution dits « simples ». Ces études préliminaires vont permettre de valider les voies de synthèse procurant le meilleur rendement pour ensuite être appliquées aux viologènes plus complexes.

##### III.C.1.a. Synthèse des viologènes modèles symétriques

###### III.C.1.a.1. Substitution par des groupes phényles

Les viologènes ont été préparés selon une voie de synthèse standard décrite dans la littérature pour la synthèse de sels *N*-arylpyridinium. Les viologènes *N,N'*-arylés ont été synthétisés en deux étapes (Figure III - 2).

La première étape est une *N,N'*-quaternisation de la 4,4'-bipyridine qui réagit en présence d'un chlorobenzène activé par des groupements nitro (-NO<sub>2</sub>) attracteurs. Cette étape fait réagir la 4,4'-bipyridine avec le 1-chloro-2,4-dinitrobenzène solubilisés dans l'acétonitrile et portés à reflux durant 3 jours. Le composé (2) a été isolé avec un rendement moyen de 44 %.

Lors de cette première étape, il a également été possible d'isoler le composé mono-substitué. Les composés ont été séparés par une filtration à chaud puisque le produit di-substitué (2) est moins soluble que le composé mono-substitué (4) dans l'éthanol. Le filtrat contenant le composé mono-substitué a donc été conservé et a permis d'isoler le produit secondaire (4) avec un rendement de 18 %.

Le substituant halogéné possède une forte influence quant au rendement puisque lors de l'utilisation non pas du 2,4-dinitrobenzène chloré mais fluoré, aucun produit n'a pu être isolé. Plus le groupe halogéné est électronégatif, moins la réaction est facilitée (F << Cl < Br < I) car le groupe partant perd de ces propriétés nucléofuges.

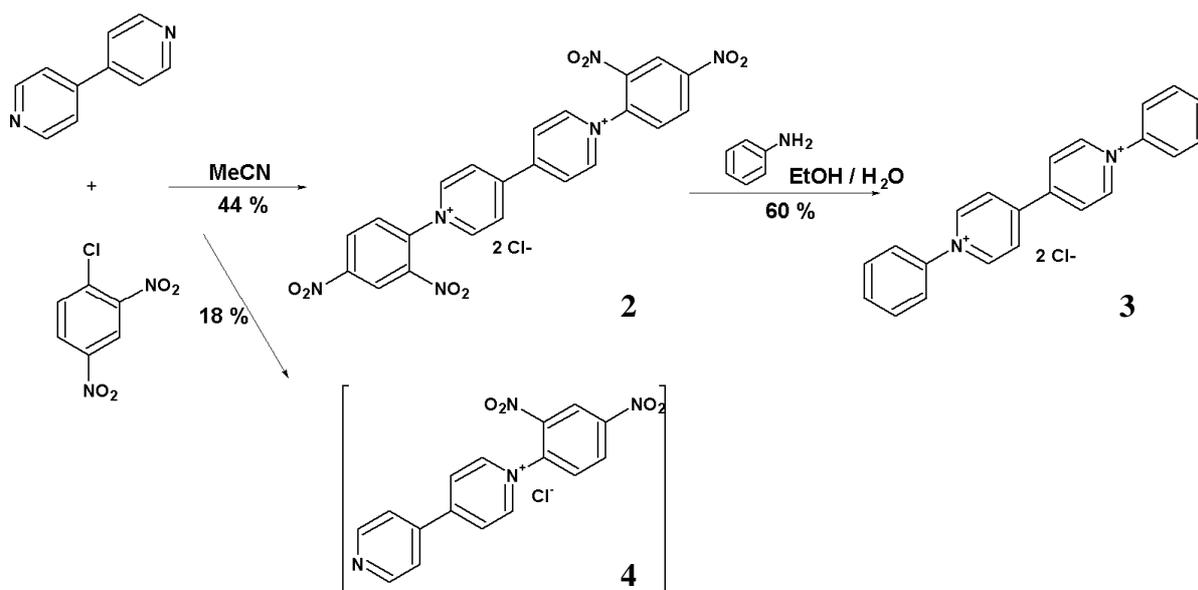


Figure III - 2 : Voie de synthèse du sel de dichlorure de 1,1'-diphényl-4,4'-bipyridinium (3) via l'intermédiaire réactionnel de sel de dichlorure de 1,1'-bis(2,4-dinitrophényl)-4,4'-bipyridinium (2). Le sel de dichlorure de 1-(2,4-dinitrophényl)-4,4'-pyridin-4-ylpyridinium (4) est obtenu comme produit secondaire.

La seconde étape fait intervenir une réaction d'échange du substituant *N*-dinitrophényle de l'ammonium quaternaire par un groupement phényle après réaction avec l'aniline<sup>[91]</sup>. Le sel de dichlorure de 1,1'-bis(2,4-dinitrophényl)-4,4'-bipyridinium (2) obtenu lors de la première étape, est dissout dans un mélange Eau / Ethanol (50 : 50) en présence d'aniline à température ambiante durant 24h.

Le produit brut obtenu est ensuite porté à reflux dans une solution aqueuse pendant 24h. Le sel de dichlorure de 1,1'-diphényl-4,4'-bipyridinium pur (3) a été obtenu un rendement de 60 %.

### III.C.1.a.2. Substitution par deux groupes benzyles

Le viologène symétrique di-substitué par deux groupes phényles ayant été obtenu, la synthèse du viologène symétrique disubstitué à groupement benzyle a été envisagée. De la même façon, de la 4,4'-bipyridine et du bromure de benzyle (3 éq.) sont solubilisés dans l'acétonitrile et le mélange est porté à reflux pendant 15h. Le composé désiré est obtenu avec un bon rendement de 87 % (Figure III – 3).

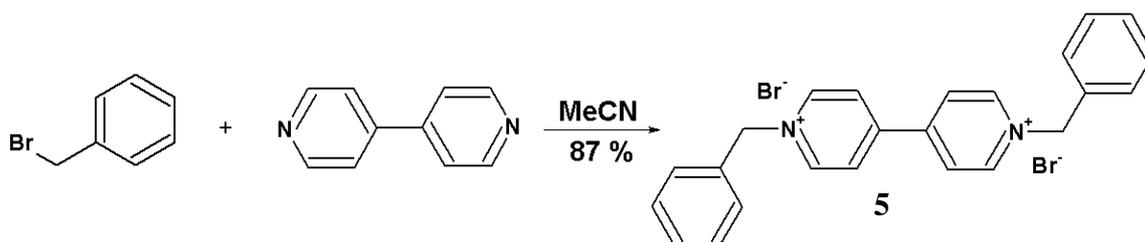


Figure III - 3 : Voie de synthèse du sel de dibromure de 1,1'-dibenzyl-4,4'-bipyridinium (5).

[91] Nanasawa M., Matsukawa Y., Jin J. J., Haramoto Y. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1997, 109, 35-38.

### III.C.1.b. Synthèse d'un viologène modèle asymétrique

La synthèse d'un viologène asymétrique de bromochlorure de 1-benzyl-1'-phényl-4,4'-bipyridinium (**8**) modèle possédant d'une part un groupement phényle et d'autre part un groupement benzyle a été réalisée en trois étapes avec une 1<sup>ère</sup> étape de synthèse du sel de bromure de 1-benzyl-4-pyridin-4-ylpyridinium (**6**) puis en 2<sup>ème</sup> étape, le sel de bromochlorure de 1-benzyl-1'-(2,4-dinitrophényl)-4,4'-bipyridinium (**7**). Dans cette étape, le groupement de 2,4-dinitrobenzène a été substitué par le groupement phényle de l'aniline comme observé dans la synthèse précédente (Figure III - 4).

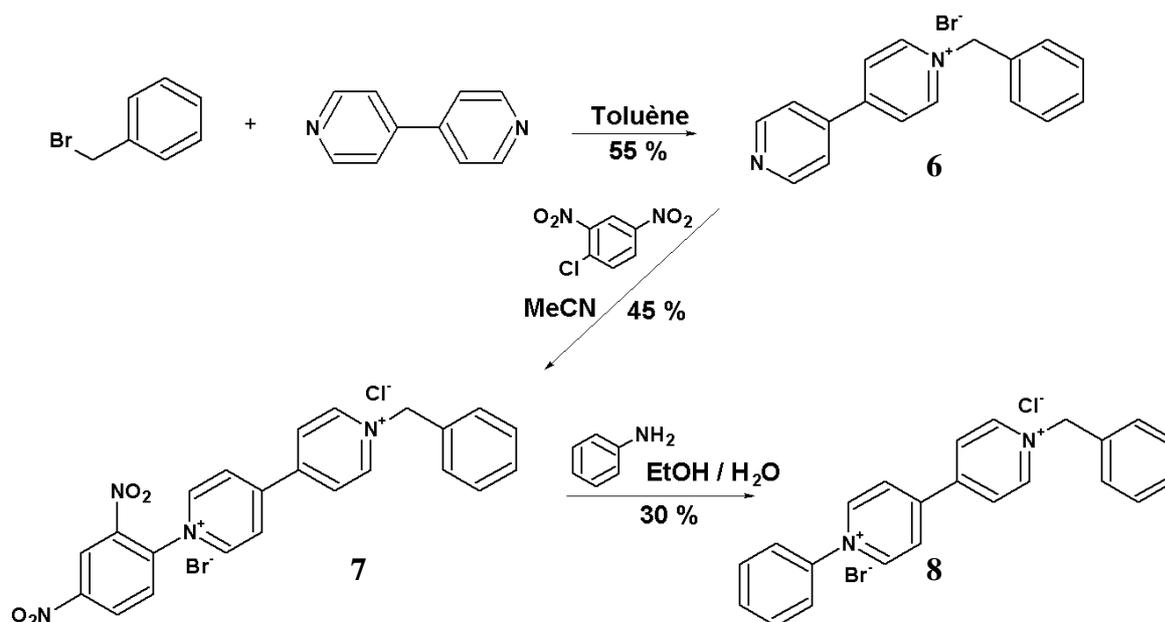


Figure III - 4 : Voie de synthèse pour le sel de bromochlorure de 1-benzyl-1'-phényl-4,4'-bipyridinium (**8**).

En vue de précipiter le produit mono-substitué (**6**) dès sa formation et d'éviter ainsi la présence de produit di-substitué (**5**) auparavant synthétisé dans l'acétonitrile, la réaction est réalisée dans le toluène. Une quantité équimolaire de 4,4'-bipyridine et de bromure de benzyle ont été chauffés à reflux pendant 5h30. Même en ayant réalisé la synthèse dans un solvant adéquat, le produit brut a du être purifié par filtration à chaud dans l'acétonitrile afin d'éliminer le produit di-substitué (**5**) qui y est moins soluble. Le filtrat a été conservé et des cristaux vert pâle sont obtenus avec un rendement de 55 %. Dans une seconde étape, l'azote a été substitué par le groupement 2,4-dinitrobenzène avec un rendement de 45 % ensuite substitué par le groupement phényle de l'aniline avec un rendement de 30 %.

Dans un premier temps, la synthèse du composé (**6**) avait été envisagée *via* la réaction du 1-chloro-2,4-dinitrobenzène avec la 4,4'-bipyridine dans le toluène pour ensuite procéder à la substitution du groupement dinitrobenzène par l'aniline. Enfin, dans une dernière étape, le dernier substituant aurait été ajouté *via* une réaction simple de Menshutkin avec le bromure de benzyle. Mais dès la première étape, le composé n'a pas pu être isolé même après 5 jours de réaction. Cependant, il a pu être isolé avec un faible rendement dans la synthèse du composé homologue di-substitué (**2**) (Figure III - 2).

Ces composés modèles asymétrique et symétriques serviront de référence et pourront être étudiés lors d'études comparatives des propriétés optiques avec les viologènes qui porteront des groupes fonctionnels acides nécessaires pour la fonctionnalisation de la surface des NPs de ZnO.

### III.C.2. SYNTHÈSE DES VIOLOGÈNES A GROUPE D'ANCRAGE FONCTIONNELS ACIDES

#### III.C.2.a. Substitution par des groupes à terminaisons acides carboxyliques -COOH

La synthèse des viologènes portant des groupements fonctionnels carboxyliques se fait en plusieurs étapes (Figure III – 5).

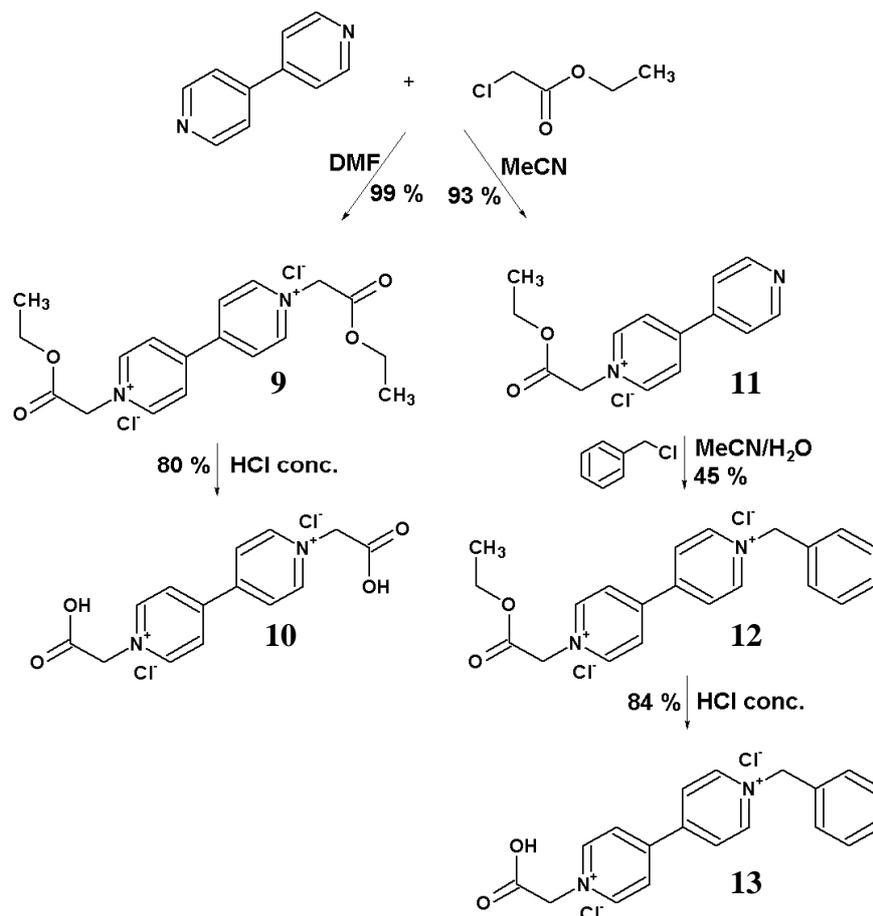


Figure III - 5 : Voie de synthèse de viologène à groupements fonctionnels carboxyliques symétrique : Sel de dichlorure de 1,1'-bis(carboxyméthyl)-4,4'-bipyridinium (**10**) et asymétrique : Sel de dichlorure de 1-benzyl-1'(carboxyméthyl)-4,4'-bipyridinium (**13**).

Dans une première étape, du chloroacétate d'éthyle en excès (3 éq.) et de la 4,4'-bipyridine ont été solubilisés dans le DMF ou l'acétonitrile (MeCN). Selon le solvant utilisé, les composés di-substitué (**9**) ou mono-substitué (**11**) ont été obtenus. Dans l'acétonitrile, il a été constaté que la solubilité de ces sels est moins importante, ainsi dès la première substitution par un groupement d'acétate d'éthyle, le composé a précipité dans le milieu réactionnel empêchant la deuxième substitution.

Au contraire dans le DMF, le composé mono-substitué est toujours solubilisé, ainsi la seconde substitution a pu se réaliser puis le composé (**9**) formé a précipité dans le milieu réactionnel du fait de son insolubilité dans l'acétonitrile. Dans les deux cas, les mélanges réactionnels portés à reflux dans les solvants adéquats ont permis d'isoler les sels di- (**9**) et mono-substitués (**11**) par l'acétate d'éthyle avec respectivement un rendement de 99 % et de 93 %.

Dans une seconde étape, le dérivé viologène symétrique *N,N'*-substitué par les groupements esters éthyliques a subi une hydrolyse en vue d'obtenir les groupements carboxyliques correspondants. La réaction d'hydrolyse est totale et le produit obtenu est recristallisé dans une solution d'éthanol. Le composé symétrique possédant deux groupements fonctionnels a été synthétisé avec un rendement de 80 %.

Pour le composé asymétrique, du fait de l'instabilité et de la réactivité de la fonction carboxylique, il a été préférable de procéder à la substitution de la deuxième amine par un groupement benzyle avant d'effectuer l'hydrolyse de l'acétate. Le sel de chlorure de 1-(2-éthoxy-2-oxoéthyl)-4-pyridin-4-ylpyridinium (**11**) et du chlorure de benzyle (2 éq.) sont alors solubilisés dans l'acétonitrile et portés à reflux pendant 19h pour obtenir le composé (**12**) avec un rendement de 45 %. L'hydrolyse de l'ester peut ensuite être réalisée comme pour le composé di-substitué (**10**) dans l'acide chlorhydrique concentré (37 %) pour isoler le composé mono-substitué par un groupement –COOH (**13**) avec un rendement de 84 % lors de cette dernière étape.

### III.C.2.b. Substitution par des groupes à terminaisons acides phosphoniques

D'autres groupes acides tels que les acides phosphoniques possèdent de fortes propriétés d'adsorption à la surface de NPs. La synthèse de viologènes symétriques et asymétriques possédant des groupes fonctionnels phosphoniques a donc été envisagée.

Comme pour la synthèse du viologène asymétrique avec un groupement fonctionnel –COOH, la synthèse du viologène asymétrique à un groupement fonctionnel PO(OH)<sub>2</sub> s'est faite en trois étapes. Cette fois-ci, une première amine sera substituée par un groupement benzyle puis la deuxième substitution se fera avec un groupement benzyle portant une fonction phosphonate.

Dans un premier temps, il a été nécessaire de synthétiser un groupement de substitution à base benzyle comportant lui-même un groupement phosphonique en para de la chaîne alkyle halogénée.

#### III.C.2.b.1. Synthèse du groupement d'ancrage à base benzyle avec un groupement phosphonique

La synthèse d'un précurseur ester [4-(bromométhyl)phényl]phosphonate de diisopropyle (**14**) a été réalisée auparavant au sein du même laboratoire (Figure III – 6).

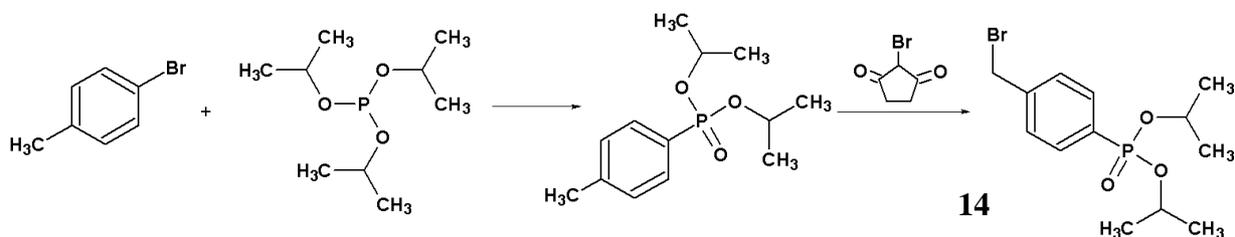


Figure III - 6 : Synthèse du [4-(bromométhyl)phényl]phosphonate de diisopropyle (**14**).

La voie de synthèse utilisée est décrite ci-dessus mais les détails de synthèse ne seront pas discutés. Le précurseur a été directement engagé dans les synthèses suivantes sans purification ultérieure.

### III.C.2.b.2. Synthèse du viologène symétrique $N,N'$ -substitué par - PO(OH)<sub>2</sub>

Le précurseur de [4-(bromométhyl)phényl]phosphonate de diisopropyle (**14**) a été ajouté à une solution de 4,4'-bipyridine dans l'acétonitrile anhydre et le mélange réactionnel a été porté à reflux pendant 5h. Le sel de dibromure de 1,1'-bis[4-(diisopropoxyphosphoryl)benzyl]-4,4'-bipyridinium (**15**) a été isolé avec un rendement de 74 %. Le diester (**15**) recueilli a été hydrolysé dans une solution d'acide bromhydrique (HBr) concentrée (48 %) avec un rendement quantitatif. Le viologène (**16**) a été obtenu sous forme d'huile et a ainsi été synthétisé en deux étapes avec un rendement global de 74 % (Figure III – 7).

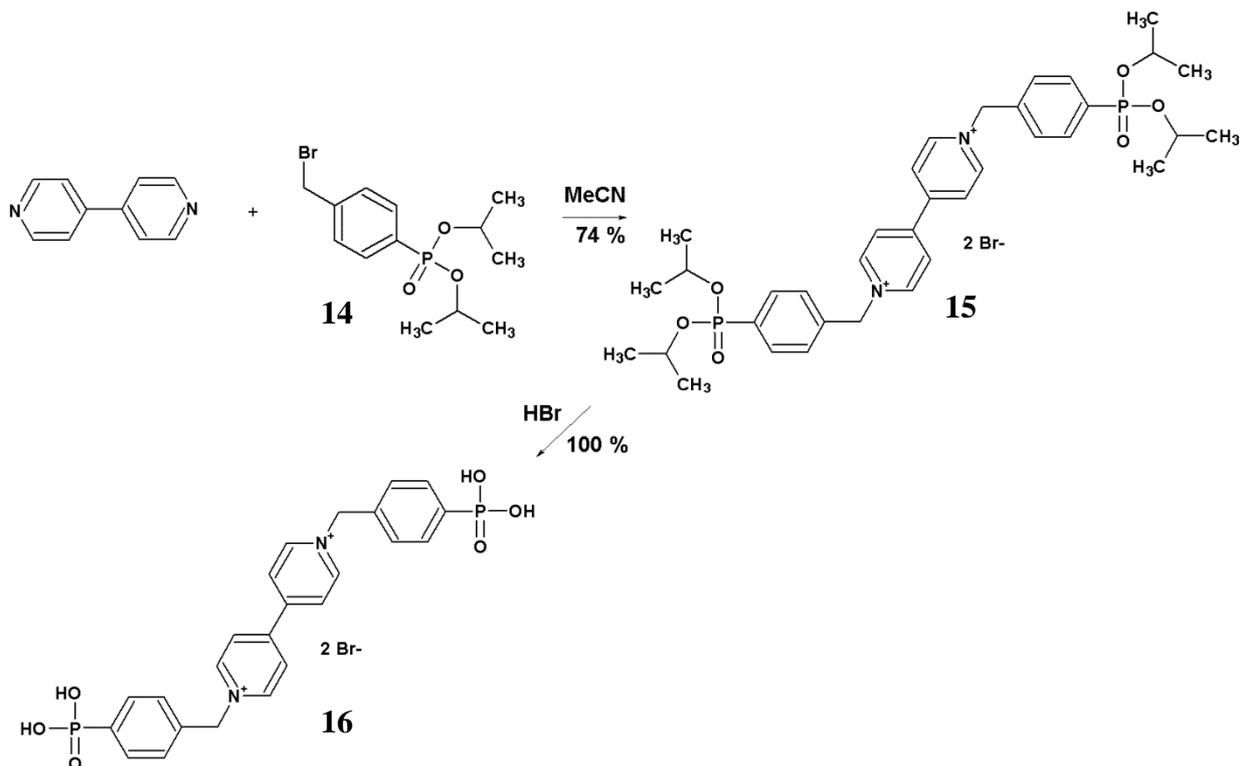


Figure III - 7 : Synthèse du sel de dibromure de 1,1'-bis(4-phosphonobenzyl)-4,4'-bipyridinium (**16**).

### III.C.2.b.3. Synthèse du viologène asymétrique disubstitué par un groupement phosphonique et un groupement benzyle simple

Un premier dérivé phosphonate de diisopropyle (**17**) avait déjà été préparé au sein du laboratoire *via* l'alkylation du composé (**14**) sur l'hétéroatome d'azote non-substitué du viologène (**6**) dans une solution d'acétonitrile à reflux pendant 24h avec un rendement de 53 %<sup>[89]</sup>.

L'hydrolyse de ce produit a été réalisée dans une solution d'HBr concentré (48 %) portée à reflux pendant 1h. Le viologène asymétrique a un seul groupement d'ancrage PO(OH)<sub>2</sub>. Le produit a été isolé par distillation sous vide sous forme d'huile brune avec un rendement quantitatif (Figure III – 8). Nous avons ainsi obtenu un second viologène possédant un groupe d'ancrage -PO(OH)<sub>2</sub> asymétrique avec un rendement global de 53 %. Cependant ces composés sont très hygroscopiques, ils n'ont donc pas été obtenus sous forme de solide mais d'huile.

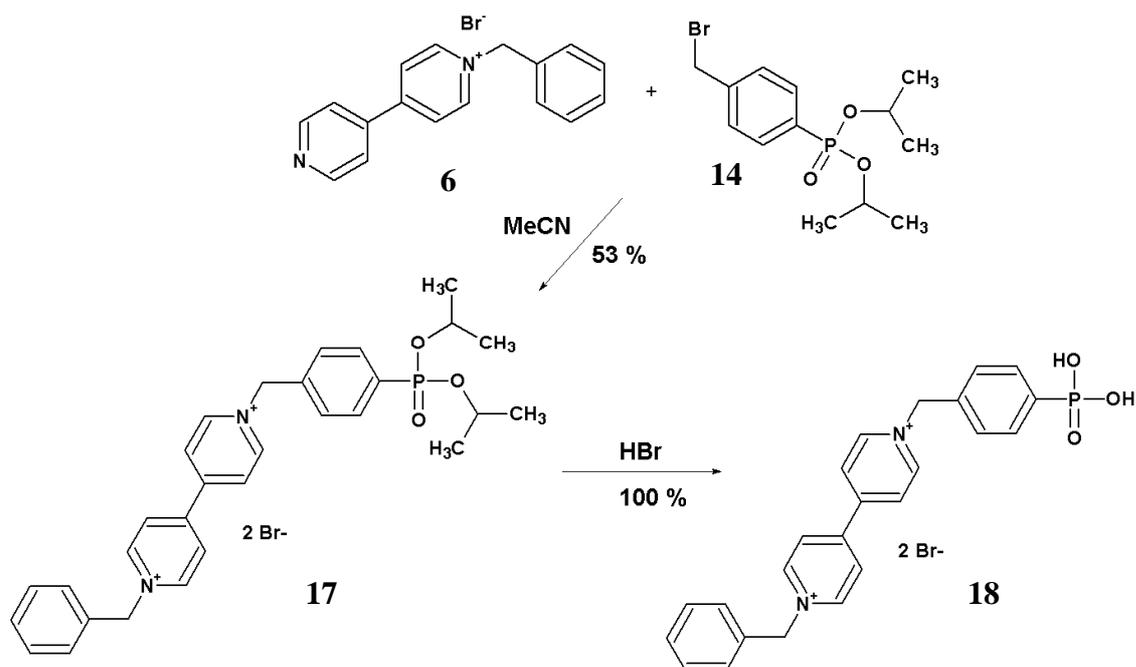


Figure III - 8 : Synthèse du sel de dibromure de 1-benzyl-1'-(4-phosphonobenzyl)-4,4'-bipyridinium (18).

### III.C.3. CONCLUSION

Dans le but d'obtenir des viologènes pouvant présenter différentes propriétés optiques et pouvant se greffer à la surface de NPs, deux séries de viologènes ont été mises au point.

*i)* Des viologènes sans groupes d'ancrage et *ii)* Des viologènes possédant des groupements fonctionnels acide carboxyliques ou acide phosphoniques avec des rendements satisfaisants. L'introduction des fonctions acides peut se faire de part et d'autre de la fonction bipyridine menant ainsi à une série de composés dits symétriques. La synthèse de dérivés asymétriques, avec seulement un groupement carboxylique ou phosphonique, a également été effectuée.

La synthèse des viologènes à groupement d'ancrage phosphonique  $-PO(OH)_2$  hygroscopiques nous a permis d'obtenir des composés sous forme d'huile, il est donc plus délicat d'étudier ces viologènes par la suite que les viologènes à groupement carboxyliques  $-COOH$ . De plus, ces derniers ont été obtenus en plus grande quantité, ils seront donc utilisés pour l'étude avec les NPs de ZnO.

Ainsi, nous avons synthétisé des dérivés viologènes qui serviront de référence par rapport aux viologènes possédant des groupements d'ancrage et pouvant interagir à la surface de NPs inorganiques.

Avant d'utiliser ces viologènes au sein de nanohybrides aux propriétés plus complexes, nous avons étudié les propriétés optiques des viologènes par spectroscopie d'absorption UV-visible.

### III.D. PROPRIETES OPTIQUES DES VIOLOGENES

#### III.D.1. CARACTERISATION DES PROPRIETES UV-VISIBLE

Les viologènes présentent tous une unique bande d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet entre 250 nm pour le composé **(3)** *N,N'*-phénylé et 276 nm pour le composé **(10)** *N,N'*-carboxyméthylé (Tableau III – 1).

**Tableau III - 1 : Caractérisation par spectroscopie d'absorption de la série de viologènes avec  $\lambda_{\max}$ , la longueur d'absorption maximale (nm) et  $\epsilon_{\max}$ , le coefficient d'absorption molaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$ ) calculé pour la longueur  $\lambda_{\max}$  correspondante.**

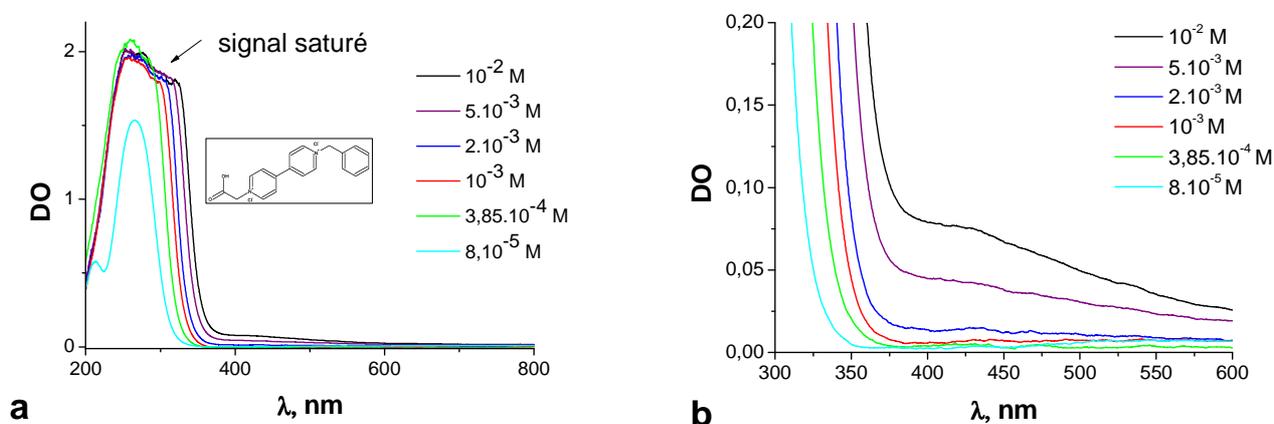
Composé	(3)	(8)	(5)	(16)	(2)	(7)	(6)	(13)	(10)
$\lambda_{\max}$ (nm)	250	255	260	260	264	265	267	270	276
$\epsilon_{\max}$ ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$ )	9500	12400	24700	20500	25600	27500	19000	20100	18500

Les coefficients d'absorption molaires ont été obtenu pour des solutions viologènes à faible concentration ( $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  mol/L).

Nous avons étudié par la suite les viologènes pour des concentrations de cet ordre afin de pouvoir observer de façon nette les évolutions des propriétés optiques des viologènes non greffées et greffées à la surface de ZnO (Chapitre IV). Or, pour nos études avec les nanohybrides, à ces faibles concentrations nous n'avons pas pu obtenir de résultats, les études ont donc du être faites avec des concentrations beaucoup plus importantes ( $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  mol/L). Il a donc été nécessaire de compléter nos connaissances en évaluant les propriétés d'absorption en fonction de la concentration.

##### III.D.1.a. Etude de l'influence de la concentration

L'étude est réalisée sur le viologène asymétrique : le sel de dichlorure de 1-benzyl-1'-(carboxyméthyl)-4,4'-bipyridinium **(13)** possédant un groupement  $-\text{COOH}$  et utilisé pour nos études sur les nanohybrides. Différentes solutions aqueuses du viologène **(13)** de  $8 \cdot 10^{-5}$  M à  $10^{-2}$  M en solution aqueuse ont été préparées et mesurées par spectroscopie d'absorption.



**Figure III - 9 : (a) Spectre d'absorption et évolution de la bande d'absorption selon la concentration dans une solution aqueuse pour le viologène (13) et (b) agrandissement.**

Plus la concentration est élevée, plus la bande d'absorption se déplace vers les faibles énergies (Figure III - 9a). Le déplacement bathochromique de la bande principale observée dans l'UV a été décrit dans la littérature comme le résultat de la formation de complexe à transfert de charge entre les contre-ions et la structure bipyridyle du viologène<sup>[92, 93]</sup>. Il serait alors possible que les molécules en solution concentrée forment plus facilement des complexes à transfert de charge de paires d'ions entre les anions chlorures et le cœur de bipyridine. Il serait également possible qu'à de telles concentrations, les molécules s'aggrègent en solution et puissent favoriser certaines interactions comme le transfert de charge entre les contre-ions et la structure bipyridyle.

Parallèlement, une autre bande d'absorption plus large est observée dans le visible centrée à 400 nm (Figure III - 9b), et se traduit par une légère coloration jaune de la solution. Aujourd'hui, à notre connaissance, nous n'avons pas d'éléments dans la littérature qui relate l'observation de cette large bande centrée à 400 nm pour des fortes concentrations de viologène.

Pour tenter de mieux comprendre les phénomènes observés en spectroscopie d'absorption, des calculs des différentes transitions possibles à l'état excité du viologène N,N'-diméthylé dans l'eau ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (TDB3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)). D'après ces calculs, une transition forte de HOMO-2 vers la LUMO (256 nm,  $f = 0,689$ ) et deux transitions plus faibles de la HOMO vers la LUMO (264 nm,  $f = 0,013$ ) et de la HOMO-1 vers la LUMO (263 nm,  $f = 0,08$ ) ont été calculées.

Cependant, sachant que ces calculs ne prennent pas en compte tous les types d'interactions possibles avec le solvant et de la concentration, les longueurs d'onde des transitions calculées ne correspondent pas exactement avec les valeurs expérimentales. Nous pouvons simplement conclure qu'il existerait effectivement des transitions beaucoup plus faibles et qu'elles seraient observées dans ces conditions expérimentales *i.e.* à forte concentration.

Par ailleurs, les viologènes ne sont pas connus pour présenter des propriétés de fluorescence. Cependant, aux fortes concentrations, nous avons observé que les viologènes en solution aqueuse présentaient des propriétés de fluorescence. Nous avons alors essayé de comprendre comment le viologène étudié pouvait présenter de telles propriétés.

### III.D.1.b. Etude de la fluorescence

Les spectres de fluorescence de la solution concentrée en viologène (**13**) sont mesurés après excitation à deux longueurs d'onde différentes : (i) à 325 nm pour exciter la première bande d'absorption et (ii) à 355 nm pour exciter également la seconde bande plus large (Figure III - 9).

En excitant le viologène (**13**) à 325 nm et 355 nm à faible concentration, aucune fluorescence n'est observée. Mais à forte concentration, le viologène (**13**) montre une même bande de fluorescence à 525 nm pour les deux excitations (Figure III - 10a). Cette constatation nous amène à la conclusion que ces deux nouvelles bandes d'absorption pourraient être responsables de la fluorescence.

---

[92] Ebbesen T. W., Ferraudi G., *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 3717-3721.

[93] Jarzaba W., Pommeret S., Mialocq J.-C. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 333, 419-426.

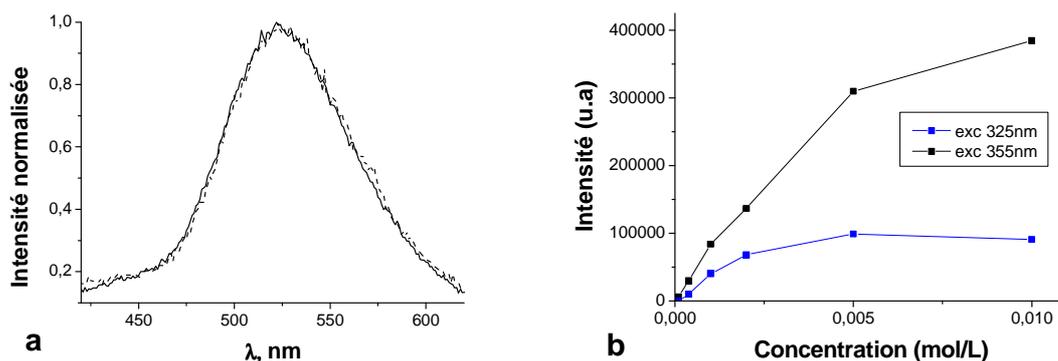


Figure III - 10 : (a) Spectre de fluorescence normalisé après excitation à 325 nm (pointillé) et 355 nm (trait plein) et (b) Evolution de l'intensité selon la concentration en viologène (13) en solution aqueuse pour une excitation à 325 nm (bleu) et à 355 nm (noir).

Pour des solutions de plus en plus concentrées, l'intensité du signal de fluorescence augmente mais ne subit pas de décalage en énergie. La fluorescence émise après une excitation à 325 nm est moins intense que celle émise après excitation à 355 nm (Figure III - 10b). Or, la bande d'absorption observée dans le visible est beaucoup moins importante (Figure III - 9). La contribution de la bande observée vers 400 nm est donc beaucoup plus importante que celle de la bande intense mesurée entre 300 nm et 400 nm. Le spectre d'excitation mesurée à la longueur d'onde de 525 nm a permis de confirmer que la fluorescence observée provenait bien majoritairement de l'excitation de la bande observable à 400 nm (Figure III - 11).

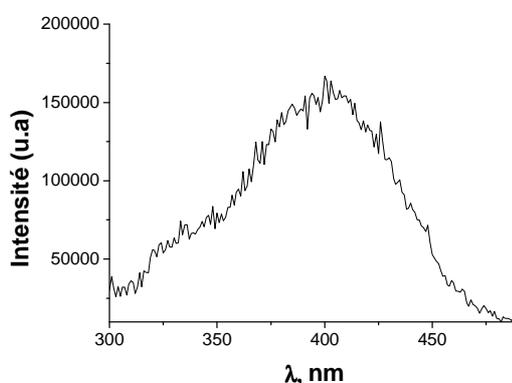


Figure III - 11 : Spectre d'excitation pour une longueur d'onde fixe de 525 nm du viologène (13) en solution pour une concentration de  $5.10^{-3}$  mol/L.

Cependant, la fluorescence n'augmente pas linéairement en fonction de la concentration (Figure III - 10b) et on observe que l'intensité commence à saturer à forte concentration, ce qui peut être dû à la réabsorption du signal de fluorescence par les molécules en solution.

Afin de confirmer si ces changements observés sur le spectre d'absorption seraient le résultat de la formation d'un complexe de paire d'ions à transfert de charge, nous avons étudié l'influence des contre-ions vis-à-vis de l'apparition de cette bande de transfert de charge. En effet, certains ions comme les halogènes peuvent interagir avec les charges positives du cycle de bipyridine. Au contraire, des ions comme le perchlorate le peuvent beaucoup moins du fait de la délocalisation de l'électron sur les quatre oxygènes. Il est alors possible d'évaluer s'il s'agit d'un transfert de charge entre le viologène et ses contre-ions en remplaçant les ions halogènes par des ions perchlorates.

### III.D.1.c. Influence des contre-ions sur les propriétés optiques

Une étude a été menée sur deux viologènes symétriques : le composé viologène (**5**), *N,N'*-substitué par des groupements benzyles et le viologène (**10**) par des groupements carboxyliques afin de mieux comprendre les phénomènes observés et de déterminer la contribution de chaque élément. En effet, l'évolution des propriétés optiques pourraient être due à (i) un transfert entre paires d'ions, nous allons pouvoir le vérifier en modifiant le contre-ion et/ou (ii) à la nature des groupements de substitutions.

#### III.D.1.c.1. Synthèse des viologènes modèles symétriques *N,N'*-carboxyméthylé et *N,N'*-benzylé

Le sel (**10**) est solubilisé dans de l'eau distillée, à laquelle sont ajoutés 0,5 ml d'acide perchlorique (70 %). La réaction est instantanée et le produit est recristallisé dans de l'eau chaude et des cristaux bruns sont isolés avec un rendement de 71 %. Le produit a été caractérisé par RMN, analyse élémentaire et diffraction des rayons X (décrit dans la partie expérimentale).

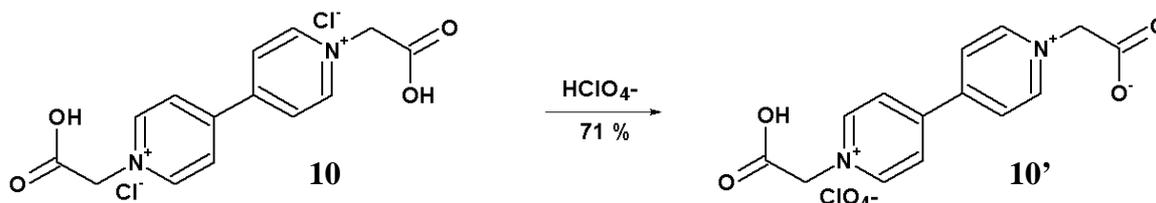


Figure III - 12 : Voie de synthèse pour l'échange des ions chlorure du sel de dichlorure de 1,1'-bis(carboxyméthyl)-4,4'-bipyridinium (**10**) par des ions perchlorates (**10'**).

Le produit obtenu n'est pas le produit escompté puisque l'analyse élémentaire et les analyses RX (voir partie expérimentale) ont confirmé la présence d'un seul ion perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ ) au lieu de deux. Cependant, la substitution des ions chlorures s'est bien effectuée et parallèlement l'un des groupements carboxylique s'est transformé en carboxylate (Figure III - 12).

Le viologène (**5**) de couleur jaune est solubilisé dans un minimum d'eau et 0,5 ml d'acide perchlorique sont ajoutés à la solution. Le nouveau viologène de sel de diperchlorate de 1,1'-dibenzyl-4,4'-bipyridinium (**5'**) blanc précipite rapidement du fait de sa faible solubilité en solution aqueuse. Le nouveau composé a été caractérisé par RMN et analyse élémentaire. Cette dernière analyse montre que la substitution des anions s'est effectuée totalement avec un rendement quantitatif (Figure III - 13).

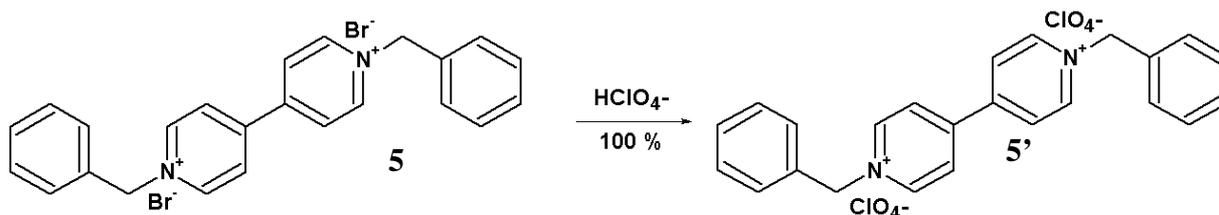


Figure III - 13: Voie de synthèse pour l'échange des ions bromure du sel de dibromure de 1,1'-dibenzyl-4,4'-bipyridinium (**5**) par des ions perchlorates (**5'**).

### III.D.1.c.2. Etude des propriétés optiques

A faible concentration, la bande d'absorption des deux viologènes (**10**) et (**10'**) possédant respectivement des contre-ions chlorures et perchlorates est mesurée à 276 nm. A forte concentration, cette bande principale se décale vers les plus faibles énergies et une autre bande d'absorption plus large et beaucoup moins intense est observée vers 400 nm (Figure III - 14a) comme il avait été observé pour le viologène (**13**) à un seul groupe d'ancrage. Cette seconde bande est légèrement moins importante pour le viologène possédant des ions perchlorates.

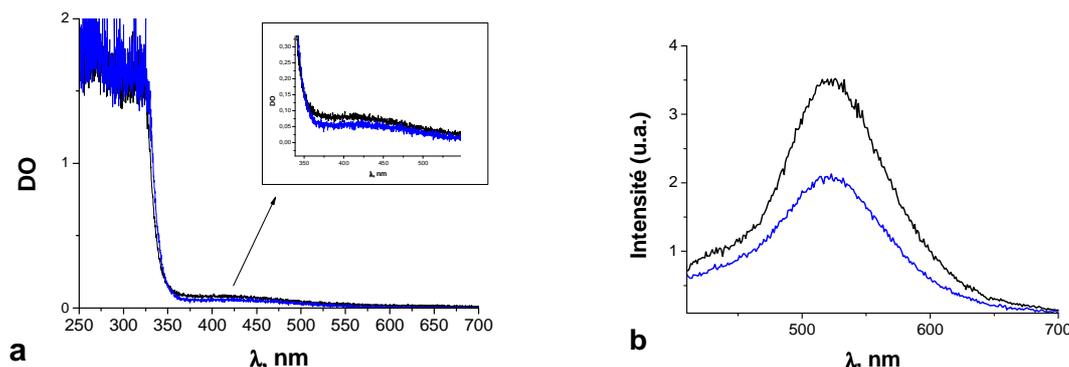


Figure III - 14 : (a) Spectres d'absorption du viologène (**10**) (noir) et (**10'**) (bleu), à forte concentration ( $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L) en solution aqueuse. (b) Spectre de fluorescence des viologènes (**10**) (noir) et (**10'**) (bleu) après excitation à 355 nm.

Les deux solutions aqueuses concentrées émettent une fluorescence caractéristique à 525 nm et dont l'intensité est moins importante pour le viologène (**10'**) (Figure III - 14b). La fluorescence serait donc en partie dépendante de la nature des contre-anions et confirmerait qu'elle est le résultat de la formation de paires d'ions et donc d'un transfert de charge. Cependant, la fluorescence reste importante, ce qui confirme qu'elle est majoritairement due à un autre phénomène sûrement à l'origine également de la bande observée à 400 nm.

Contrairement à la première étude avec le viologène (**13**) possédant des ions chlorures et où la fluorescence évoluait de façon non-linéaire, pour le viologène (**10'**) possédant des ions perchlorates, la fluorescence évolue linéairement en fonction de la concentration (Figure III - 15). Ce qui signifierait qu'il n'existerait qu'un seul phénomène responsable de cette fluorescence pour le viologène possédant des ions perchlorates et qu'il serait directement lié à une propriété intrasèque *i.e.* la structure même du viologène.

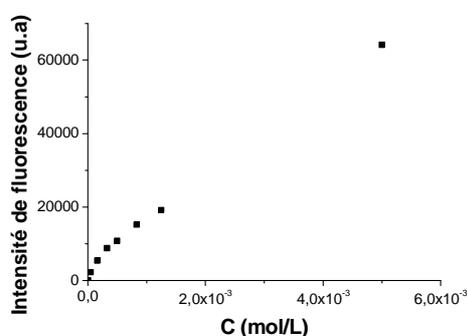


Figure III - 15 : Evolution de l'intensité de fluorescence ( $\lambda_{exc} = 355$  nm) du viologène (**10'**) observée à 525 nm en fonction de la concentration.

La seconde étude menée sur les viologènes symétrique sans groupements acides carboxyliques a également mis en évidence qu'il existait deux phénomènes distincts responsables de la fluorescence. Les spectres d'absorption montrent une différence entre le viologène (5) et (5') mieux distinguée que pour les viologènes (10) et (10') (Figure III - 16). La fluorescence ( $\lambda_{exc} = 355$  nm) observée à 540 nm pour le viologène (5) disparaît totalement pour le viologène (5') (Figure III - 16b). Cependant, si l'excitation des deux viologènes se fait directement dans la bande persistante à 470 nm, alors la même fluorescence caractéristique est observée mais avec une intensité plus faible pour le viologène (5') (Figure III - 16c).

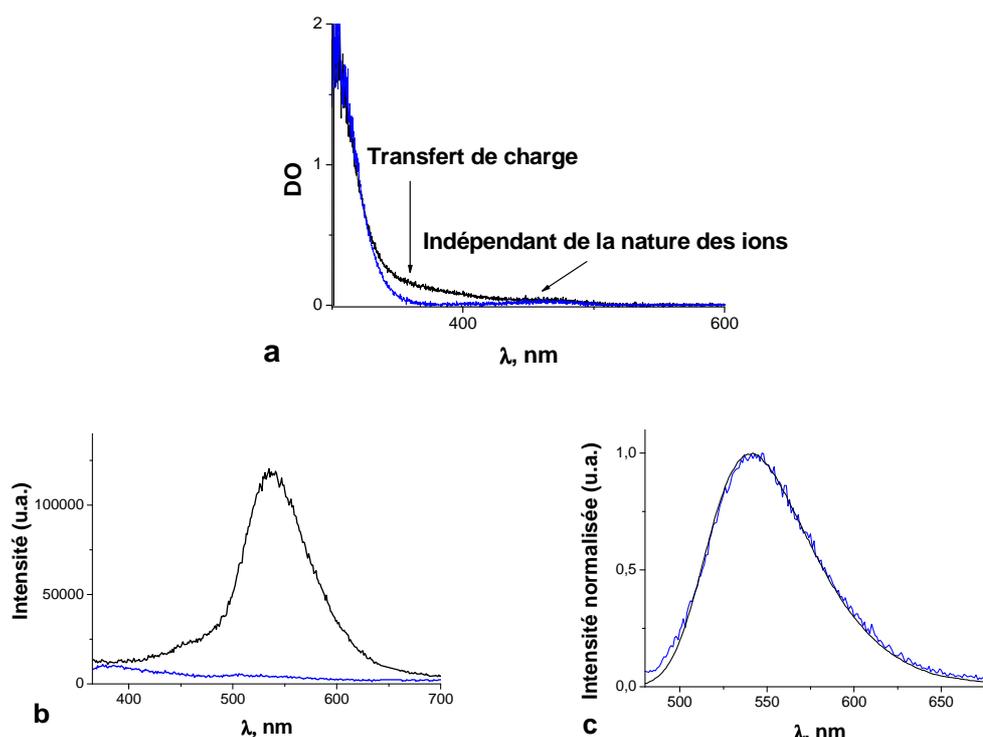


Figure III - 16 : (a) Spectres d'absorption à forte concentration ( $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L) et spectre de fluorescence après excitation à (b) 355 nm et à (c) 470 nm des viologènes (5) (noir) et (5') (bleu). Les spectres obtenus après excitation à 470 nm ont été normalisés car le rapport de l'intensité émise pour le viologène (5) et (5') est de l'ordre de 100.

L'origine de la fluorescence à de telles concentrations reste difficile à interpréter car il est fortement possible que les molécules s'aggrègent en solution et entraînent des interactions complexes. Cependant, nous pouvons suggérer que la fluorescence pourrait être induite (i) d'une part par le transfert de charge des paires d'ions comme proposait Nagamura dans ses travaux<sup>[94]</sup> et d'après nos résultats, il semblerait qu'elle soit également dépendante (ii) de la structure propre au viologène *i.e.* les substituants et/ou de la structure bipyridyle. La fluorescence de viologènes a été peu relatée dans la littérature<sup>[95, 96]</sup> et les phénomènes à l'origine de cette fluorescence restent discutés. Il serait alors intéressant de poursuivre ces études préliminaires afin de déterminer l'origine de ces propriétés de fluorescence et ainsi de mieux comprendre les interactions des viologènes entre-eux ou avec d'autres espèces organiques ou inorganiques.

[94] Nagamura T. *Pure Appl. Chem.*, 1996, 68, 7, 1449-1 454.

[95] Bahnmann D. W., Fischer C.-H., Janata E., Henglein A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, 1987, 83, 2559-2571.

[96] Peon J., Tan X., Hoerner D., Xia C., Luk Y. F., Kohler B. *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105, 5768-5777

### III.E. CONCLUSION

Deux séries de viologènes ont été mises au point : *i*) des viologènes sans groupes d'ancrage ; *ii*) des viologènes possédant des groupements fonctionnels acide carboxyliques ou acide phosphoniques. La première série a permis de déterminer les voies de synthèse permettant l'obtention de viologènes possédant des groupements fonctionnels plus complexes. Elle pourra également servir de base pour la synthèse éventuelle de nouveau viologènes en modifiant les groupements phényle et benzyle de base par des groupements plus spécifiques pouvant apporter des propriétés physico-chimiques (solubilité, propriétés redox, fluorescence...) différentes.

L'ajout des fonctions acides carboxyliques ou phosphoniques s'est faite de part et d'autre de la fonction bipyridine menant ainsi à une série de composés dits symétriques ou asymétriques. Les dérivés symétriques avec deux groupes d'ancrage pourront interagir plus fortement, du fait de la possibilité de créer deux liaisons covalentes, alors que les dérivés asymétriques pourront se lier en plus grande quantité à la surface des NPs d'oxydes métalliques. Le fait de combiner au sein de la même molécule des groupes d'ancrages acides (COOH, PO(OH)<sub>2</sub>) et des groupements benzyles permet de travailler à plus forte concentration et d'augmenter la probabilité de greffage à la surface des NPs tout en évitant une agrégation voire une précipitation des viologènes en solution.

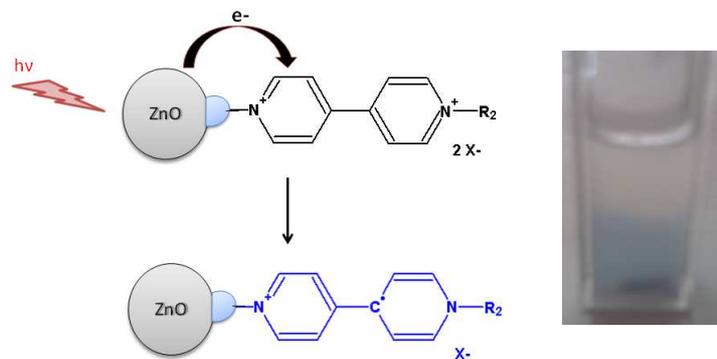
Les composés acides carboxyliques plus stables ont été privilégiés pour les études avec les NPs de ZnO. Leurs propriétés optiques ont ainsi été étudiées par spectroscopie d'absorption et de fluorescence. Les propriétés physico-chimiques de viologènes symétriques et asymétriques possédant des groupes acides carboxyliques avec différents anions ont été étudiées par spectroscopie d'absorption et de fluorescence. A faible concentration, il a été possible de déterminer que les viologènes dicationiques présentent tous une bande d'absorption dans le visible et ne présentent pas de fluorescence.

Parallèlement, pour différentes concentrations, une fluorescence a été observée pour cinq viologènes de structures et possédant des contre-ions différents. Il reste difficile de déterminer la contribution des différents phénomènes à l'origine des nouvelles bandes d'absorption et de la fluorescence car à de telles concentration, de nombreux phénomènes peuvent intervenir. Nous pouvons suggérer que ces phénomènes peuvent être liés à (i) la structure propre au viologène, (ii) les contre-anions ou encore (iii) à l'aggrégation des molécules viologènes en solution. Des études complémentaires seraient nécessaires afin de mieux appréhender la complexité des phénomènes à l'origine des propriétés optiques originales des viologènes.

Cependant notre objectif principal était de caractériser les solutions de viologènes qui seront étudiées par la suite en présence des NPs de ZnO. Ces études ont ainsi permis de déterminer les propriétés optiques des viologènes et nous servirons de référence pour les études spectroscopiques des viologènes en présence de ZnO.

# Chapitre IV

## SYNTHESE ET ETUDE DE NOUVEAUX NANOHYBRIDES DE ZnO ET DE VIOLOGENES



## IV.A. NANOMATERIAUX HYBRIDES DE ZnO ET DE VIOLOGENES

Afin d'élaborer un système nanohybride original de ZnO-viologène, une stratégie en trois étapes a été élaborée. Suite à la synthèse de (i) NPs d'oxydes métalliques de ZnO de taille homogène et (ii) à la fonctionnalisation des composés organiques de type viologène par des groupements acides, il sera alors possible de (iii) greffer les composés organiques à leur surface et de concevoir un nanohybride de ZnO-viologène. Afin de confirmer la présence d'espèce nanohybride, nous allons nous appuyer sur les propriétés optiques originales des viologènes dont notamment l'observation de l'apparition de l'espèce radicale cation.

### IV.A.1. PROPRIETES DES VIOLOGENES

#### IV.A.1.a. Propriétés d'oxydo-réduction des viologènes

Les sels de bipyridinium ou viologènes peuvent exister dans trois états d'oxydation : l'espèce bis-cationique  $V^{2+}$ , état stable de la forme viologène, et les deux formes réduites notées  $V^+$  et  $V^0$ . Ils sont connus pour montrer une coloration bleue intense suite à une réduction à 1 électron ( $V^+$ )<sup>[97]</sup>.

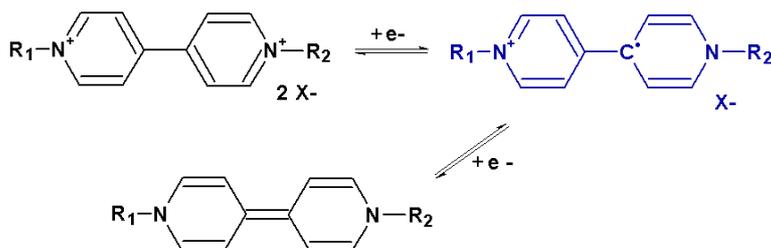


Figure IV - 1 : Etapes d'oxydo-réduction à 1 électron réversibles des espèces  $V^{2+}$ ,  $V^+$  et  $V^0$ .

La réduction du viologène peut s'effectuer électrochimiquement, photochimiquement *via* l'utilisation d'un réducteur<sup>[98]</sup> ou par réaction chimique avec le zinc<sup>[99]</sup>. Les radicaux cations du viologène sont caractérisés en solution par une coloration bleue intense associée à une bande d'absorption très étroite à 396 nm et une plus large centrée à 602 nm comme observé sur ce spectre de l'heptylviologène<sup>[100]</sup> (Figure IV - 2).

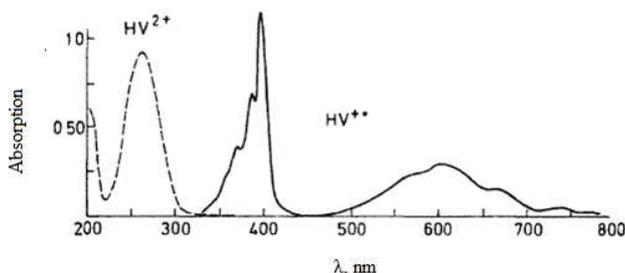


Figure IV - 2 : Spectre d'absorption de l'heptylviologène  $HV^{2+}$  (pointillé) et du radical  $HV^+$ .

[97] Yasuda A., Mori H., Takehana Y., Ohkoshi A. Kamiya N. *J. Appl. Elec.*, 1984, 14, 323-327

[98] Sweetser P. B., *Anal. Chem.*, 1967, 39, 979-982.

[99] Sullivan P. D., Williams M. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 7, 1711-1716.

[100] Saeva F. D., Olin G. R. *J.C.S. Chem. Comm.*, 1980, 401-403.

#### IV.A.1.b. Stabilité du radical cation et propriétés

Le cation radical des sels de viologène est un des plus stables et possède une activité rédox remarquable. La stabilité des radicaux cations est attribuée à la délocalisation de l'électron non apparié à travers une structure bipyridyle ayant des unités centrales  $\pi$ -conjugués mais il est facilement oxydé par l'oxygène. En effet, malgré les nombreuses études portées sur les viologènes depuis les années 1930, les premières caractérisations de l'espèce radicale cation ne se sont faites qu'à partir des années 1980. Car même si les espèces radicalaires de type  $V^{\bullet+}$  sont parmi les radicaux organiques les plus stables, l'oxygène de l'air les oxydent<sup>[11, 101]</sup> pour reformer l'espèce dicationique :



#### IV.B. PREUVE DU GREFFAGE PAR TRANSFERT D'ELECTRON

Afin de prouver la validité du greffage des molécules viologènes fonctionnalisées par des groupements acides à la surface des NPs de ZnO, nous allons nous appuyer sur les propriétés de coloration du radical cation viologène. Nous souhaitons observer la réduction des espèces dicationiques viologènes *via* l'excitation à un photon du ZnO qui à l'état excité devient donneur d'électron. Pour cela, nous avons irradié la suspension à 355 nm afin de n'exciter que le ZnO, l'écart d'énergie HOMO-LUMO du viologène étant plus important (absorption à 270 nm). Le transfert d'électron du ZnO vers les viologènes en surface est alors possible, induisant des espèces viologènes sous forme radicale cation. L'observation du spectre caractéristique du viologène radical cation validera ainsi le greffage des espèces viologènes à la surface des NPs de ZnO (Figure IV – 3).

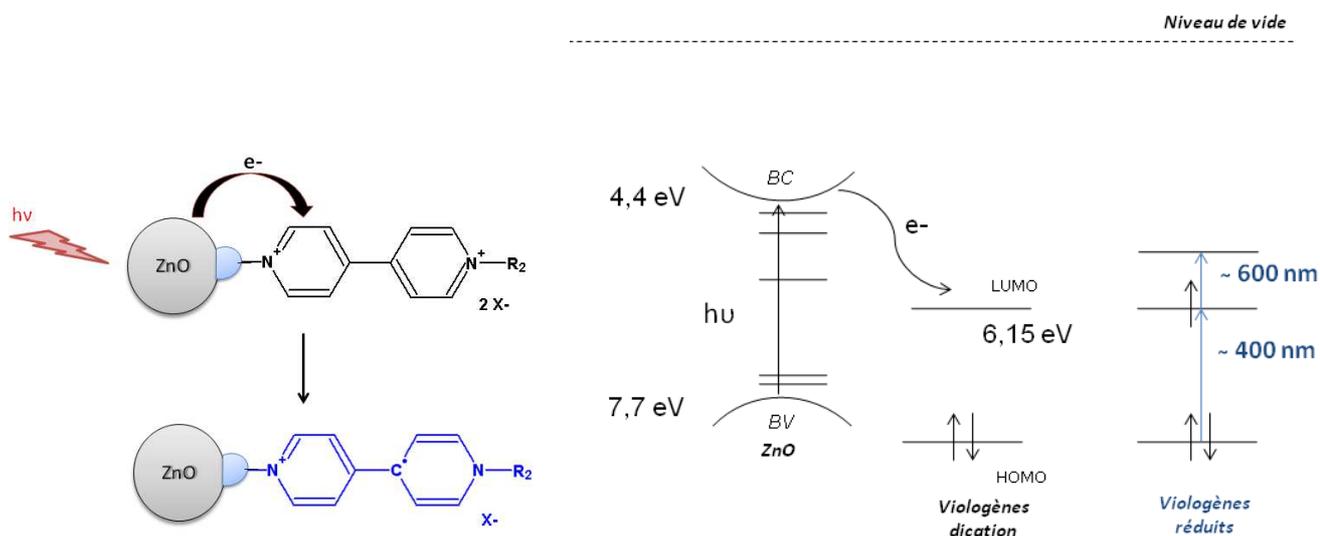
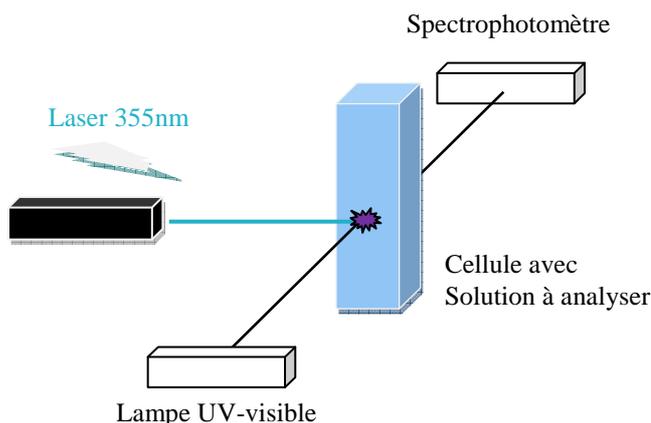


Figure IV - 3 : (a) Les NPs de ZnO excitées peuvent transférer un électron vers l'espèce viologène greffée à leur surface. (b) Le viologène greffé peut recevoir un électron sur sa LUMO située à 6,15 eV<sup>[102]</sup>. La suspension de nanohybride devient colorée en présence du viologène réduit (Transitions électroniques de la HOMO vers la LUMO (~ 400 nm) et de la LUMO vers l'état excité (~ 600 nm)).

[101] Farrington J. A., Ebert M., Land E. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1978, 74, 665-678.

[102] Kampar V. E., *Russ. Chem. Rev.*, 1982, 51, 185-206.

Nous avons synthétisé les NPs de ZnO par voie photochimique (décrite au Chapitre I) car elle permet de travailler en cellule fermée contrairement à l'ablation laser et donc de contrôler la quantité d'oxygène en solution permettant ainsi observer l'espèce réduite viologène colorée. A l'aide de cette méthode de synthèse et de mesure, nous pouvons alors (i) synthétiser les NPs de ZnO d'une taille de la dizaine de nm de manière rapide dans les mêmes conditions expérimentales utilisées lors des mesures en spectroscopie UV-visible (Figure IV - 4) mais aussi (ii) observer les changements de couleur induits par l'irradiation des espèces nanohybrides en suspension par spectroscopie d'absorption. Cette technique de synthèse de NPs couplée au système de mesure permet d'observer la formation en temps réel de l'espèce radicale cation viologène.



**Figure IV - 4 : Montage expérimental utilisé pour les mesures en spectroscopie UV-visible permettant d'irradier la solution en même temps que l'irradiation afin d'effectuer des mesures en temps réel. Les solutions de viologènes dégazées ( $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L) ont été versées dans la cellule contenant 3,7 mg de poudre de ZnO (99,999 %). La suspension est légèrement agitée pendant l'irradiation de 2h à 355nm (CryLas, pulse 1,4 ns, 20 Hz, E = 300  $\mu$ J) puis arrêtée lors des mesures.**

Les solutions de viologène dégazées à l'argon sont versées dans la cellule de mesure contenant la poudre de ZnO qui est fermée à l'aide d'un bouchon en téflon tout au long de l'expérience. Les échantillons sont irradiés par un laser à 355 nm afin de former *in situ* des NPs. Les viologènes en solution peuvent se greffer directement à la surface de ces NPs et l'irradiation à 355 nm pourra faire passer les NPs de ZnO à l'état excité et permettre ainsi le transfert d'électron vers les viologènes.

#### IV.B.1. ETUDE DU TRANSFERT D'ELECTRON PAR MESURE DES PROPRIETES UV/VISIBLE

##### IV.B.1.a. Radical cation par voie chimique

Dans un premier temps, nous avons déterminé le spectre caractéristique du radical cation du viologène (**13**) étudié possédant un groupement -COOH par réduction du viologène par voie chimique (Figure IV - 5). Le viologène est solubilisé dans l'eau et de la poudre de zinc, réducteur fort, est ajoutée à la solution aqueuse. Une coloration bleue est apparue indiquant la formation du cation radical viologène.

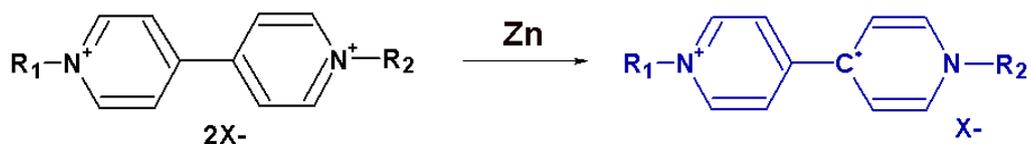


Figure IV - 5 : Réduction du viologène par Zn en milieu aqueux.

Le spectre d'absorption UV-visible correspondant montre bien l'apparition de deux transitions caractéristiques à 400 et à 600 nm responsable de la coloration bleutée de la solution (Figure IV - 6a). Puis, l'oxygène à commencer à diffuser et oxyder l'espèce cation radicale viologène ce qui a entraîné la disparition de la coloration bleutée alors qu'au fond elle persistait (Figure IV - 6b).

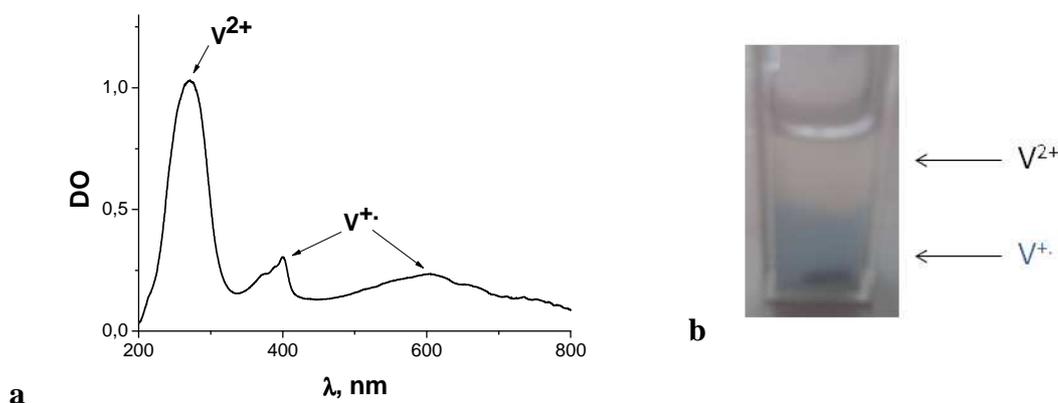
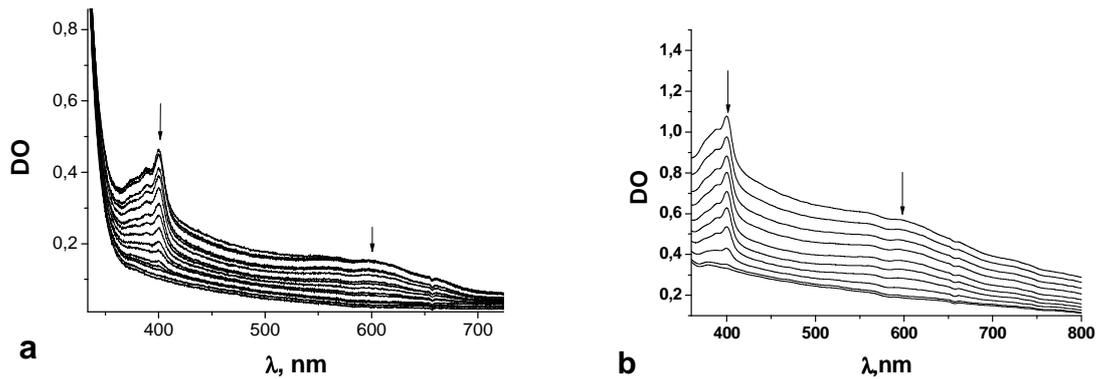


Figure IV - 6 : (a) Spectre du viologène (13) sous forme dicationique initiale  $V^{2+}$  (270 nm) en présence de l'espèce réduite correspondante  $V^{\bullet}$  (400 et 600 nm) de (b) l'échantillon mesuré. La démarcation entre les deux zones est visible du fait que l'oxygène commence à diffuser en solution et oxyde à nouveau le radical cation.

#### IV.B.1.b. Transfert d'électron au sein d'un nanohybride ZnO-viologène

Afin de prouver le transfert d'électron et donc le greffage des viologènes à la surface des NPs de ZnO, l'objectif a donc été de retrouver la forme spectrale du radical observée en s'affranchissant un maximum de la présence d'oxygène. Pour cela, deux méthodes de dégazage de l'oxygène ont été testées. (i) La solution aqueuse est dégazée à l'aide de la technique de gel/dégel répétée sur trois cycles et (ii) par distillation sous argon.

Les solutions de viologène ainsi dégazées ont été ajoutées dans la cellule de spectroscopie contenant la poudre de ZnO puis les suspensions ont été irradiées à 355 nm pendant 2 heures. Pendant l'irradiation, la suspension est agitée de façon à obtenir une suspension homogène de NPs. Le signal d'absorption montre une diffusion importante, il est alors difficile de d'observer distinctement si le radical se forme. Cependant, après l'arrêt de l'agitation, le signal du radical cation a été observé distinctement pour les deux échantillons (Figure IV - 7). En effet, on retrouve les bandes caractéristiques de l'espèce viologène réduite à 400 nm et 600 nm préalablement mesurées pour le viologène (13) réduit par voie chimique (Figure IV - 6).



**Figure IV - 7 : Spectres d'absorption UV-visible de la suspension de NPs de ZnO en présence du viologène (13) de l'échantillon dégazé (a) par technique de gel/dégel pour et (b) simple distillation à l'argon. Les spectres d'absorption sont mesurés pour des temps respectifs de 10 min à 190 min et de 10 min à 90 min après arrêt de l'irradiation à 355 nm et de l'agitation.**

L'espèce radicale cation a pu être observée en contrôlant le paramètre majeur limitant qui est l'oxygène selon deux techniques différentes. Par ailleurs, les études effectuées avec les NPs obtenues par ablation laser n'ont pas donné de résultats même à différentes concentrations et pour différents solvants. L'utilisation de cette méthode est donc le meilleur moyen nous permettant de valider que le greffage des viologènes à la surface de NPs obtenues par voie photochimique a été effectif.

Le signal à 600 nm ainsi que le signal à 400 nm ont complètement disparu après plus de trois heures pour l'échantillon dégazé par la technique de gel/dégel (Figure IV - 7a) et après moins de deux heures (Figure IV - 7b) pour celui réalisé par simple distillation. Le dégazage semble donc plus efficace en utilisant la première méthode de dégazage mais elle reste assez longue et parallèlement la méthode de dégazage par distillation de l'eau sous flux d'argon nous a également permis d'observer la coloration de la suspension. Ainsi, toutes les études ont par la suite été réalisées sur des échantillons dégazés par simple distillation sous argon.

Afin de pouvoir être sûr que le phénomène observé *i.e.* la formation de l'espèce radicale cation viologène est bien due à l'interaction des deux éléments inorganique et organique en suspension, chacun des éléments a été mesuré de manière isolée dans les mêmes conditions expérimentales.

Les NPs de ZnO en suspension dans de l'eau ont montré une absorption à 377 nm et un fort signal de diffusion. Lorsque l'irradiation et l'agitation de la suspension sont arrêtées, les NPs de ZnO seules ont précipité en 10 heures alors qu'en présence de viologènes, le temps de précipitation est de l'ordre de 3 heures. Il est donc possible que lors de l'irradiation de la suspension de ZnO en présence de viologènes, les NPs de ZnO de plus grande taille encore présentes au début de l'irradiation soient stabilisées par le greffage des viologènes à leur surface. Au contraire, en absence de viologènes, l'irradiation continue de produire des NPs de plus en plus petites qui précipitent en un temps beaucoup plus important.

Suite à l'irradiation de la solution du viologène (13) seul, aucun changement n'a été observé sur le spectre d'absorption. L'irradiation à 355 nm pourrait pourtant légèrement exciter le viologène à cette concentration élevée. Cependant, cela ne donne lieu à aucune espèce radicale.

Parallèlement, afin de valider qu'il s'agit d'un greffage *i.e.* la formation d'une liaison covalente et non pas d'une simple interaction ionique entre le cycle bipyridyle chargé positivement et les contre-ions portant une charge négative, un autre viologène (5) sans

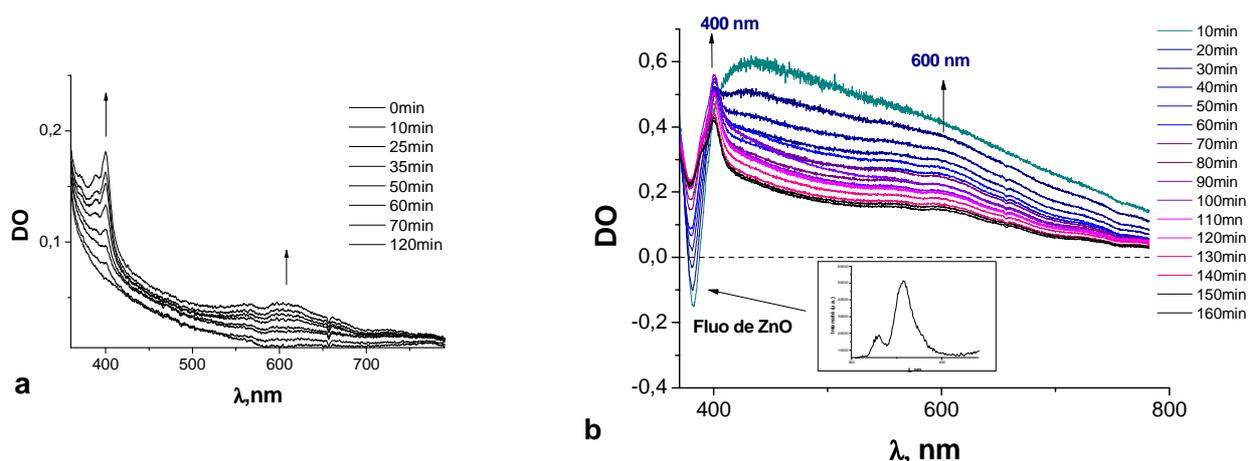
groupe d'ancrage a été mis en solution avec des NPs de ZnO et irradié de la même façon. Aucun signal caractéristique n'a été observé mise à part la diffusion des NPs de ZnO.

La formation de radical cation a donc été observée seulement pour le viologène (**13**) possédant un groupement -COOH en présence de NPs de ZnO, ce qui constitue une preuve du greffage de ce viologène à la surface de ZnO.

## IV.B.2. STABILITE DES NANOHYBRIDES EN SUSPENSION

### IV.B.2.a. Etude de la stabilité des échantillons

Afin de déterminer si les nanohybrides formés étaient stables en suspension, deux expériences ont été menées sur l'échantillon obtenu *via* la technique de gel/dégel conservé à l'abri de la lumière et sous atmosphère inerte d'argon pendant deux jours. Il a évolué dans le temps : la partie surnageante est constituée d'une suspension colloïdale transparente et des NPs et/ou nanohybrides ont précipité dans le fond de la cellule. L'étude s'est portée sur (i) la suspension colloïdale surnageante afin de pouvoir confirmer la présence d'une suspension de nanohybrides de petite taille (Figure IV - 8a) et sur (ii) la suspension agitée avant la mesure (Figure IV - 8b) pour observer si les nanohybrides de plus grande taille ayant précipité sont restés stables. Pour cela, les suspensions ont à nouveau été irradiées à 355 nm et mesurées.



**Figure IV - 8 : Spectres d'absorption de la suspension de nanohybrides de ZnO et de viologène (**13**) pendant l'irradiation à 355 nm dans la (a) partie surnageante et (b) de la suspension agitée après 2 jours. En insert : Spectre de fluorescence du ZnO ( $\lambda_{em} = 378$  nm).**

L'espèce radicale a été observée dans les deux cas après une dizaine de minute d'irradiation. Le phénomène est plus facilement observable pour la solution surnageante car il n'existe quasiment pas de fluorescence à 378 nm due au ZnO (Figure IV - 8, insert) contrairement à la suspension agitée. Pour la partie surnageante, l'espèce radicale a complètement disparu après 45 minutes après l'arrêt de l'irradiation au lieu des 2 heures observées pour la suspension agitée. Les nanohybrides sont moins concentrés et la diffusion de l'oxygène peut se faire plus rapidement et ainsi détruire le cation radical.

Les NPs de ZnO excitées par l'irradiation laser à 355 nm émettent une fluorescence à 378 nm. Lors de l'irradiation de la suspension de NPs de ZnO sans viologène, cette fluorescence augmente tout le long de la mesure. Au contraire, en présence d'une solution de viologène (**13**), le signal de fluorescence à 378 nm a diminué (Figure IV - 8b).

Deux phénomènes entrent en compétition : (i) la fluorescence observée jusque là à 378 nm, et (ii) le transfert d'électron dans le cas de la formation de nanohybride. Les NPs de ZnO passent à l'état excité suite à l'absorption de photons d'une énergie de 3,49 eV (355 nm) et relaxent en émettant une fluorescence. Avec une surface modifiée par les viologènes, cette fluorescence devient moins importante car les électrons promus à l'état excité sont transférés vers la LUMO des espèces viologènes formant ainsi le radical observé. La fluorescence se retrouve ainsi diminuée vis-à-vis du transfert d'électron vers le viologène (Figure IV - 9).

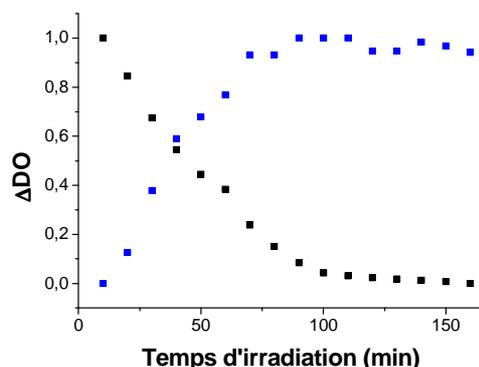


Figure IV - 9 : Evolution de la différence d'intensité  $\Delta DO_{\text{fluo}} = DO_{500\text{nm}} - DO_{380\text{nm}}$  (noir) et de la différence d'intensité  $\Delta DO_{\text{radical}} (DO_{400\text{nm}} - DO_{500\text{nm}})$  (bleu). Les  $\Delta DO$  sont normalisées entre 0 et 1.

#### IV.B.2.b. Cinétique d'apparition du radical

Afin de voir si le phénomène de transfert d'électron est reproductible et stable dans le temps, un échantillon d'une solution de viologène (13) et de NPs de ZnO a été irradié sur plusieurs cycles.

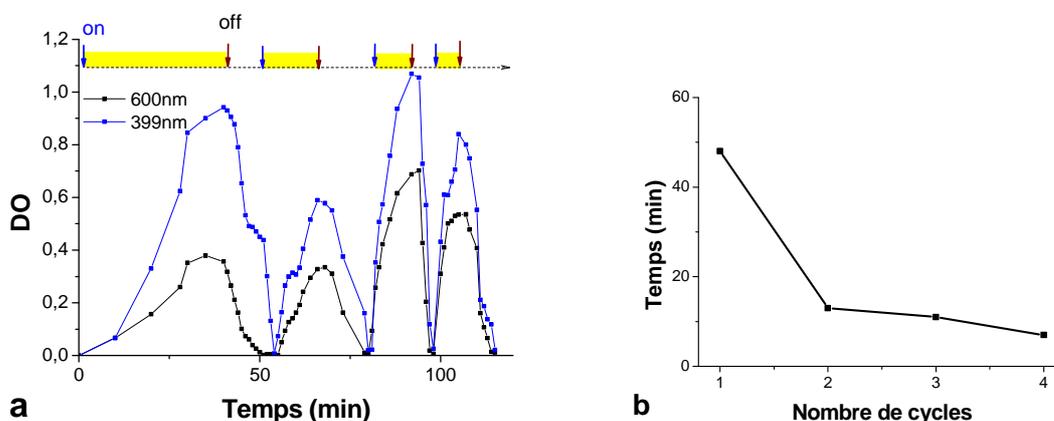


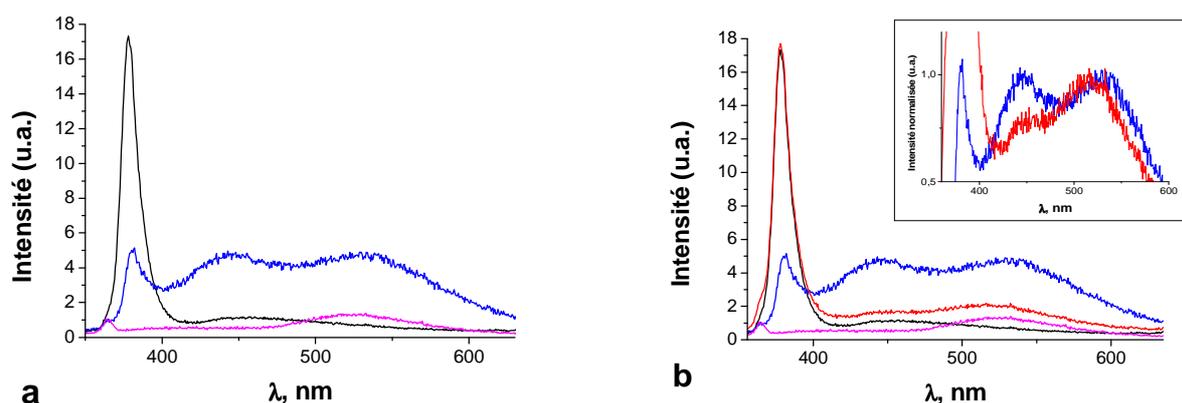
Figure IV - 10 : (a) Cinétique d'apparition et disparition de l'espèce radicale cation du viologène (13) en suspension avec ZnO après irradiation et (b) décroissance du temps d'apparition de l'espèce radicale en fonction du nombre de cycles d'irradiation.

L'échantillon est irradié jusqu'à ce que l'on observe une stabilisation du signal *i.e.* on atteint un état d'équilibre dynamique des espèces en solution. L'irradiation est ensuite arrêtée jusqu'à disparition totale de l'espèce radicale cation. Puis, un nouveau cycle d'irradiation a été relancé jusqu'à réapparition de l'espèce radicale cation et ainsi de suite. La formation de radical a pu être observée en poursuivant cette expérience sur 4 cycles. L'absorption est mesurée à un temps donné pour les deux transitions caractéristiques du radical cation à 400 nm et à 600 nm (Figure IV - 10). Le temps d'irradiation requis pour atteindre l'état d'équilibre

dynamique est de l'ordre de 50 min lors du premier cycle d'irradiation et chute drastiquement pour les cycles suivants à une dizaine de minutes. Cette variation peut être justifiée par la diminution de la quantité en oxygène en solution au fur et à mesure des irradiations. Les nanohybrides sont donc stables dans le temps et le phénomène de transfert d'électron peut être mesuré sur plusieurs cycles successifs.

### IV.B.3. ÉTUDE EN SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE

Comme il est connu que les NPs de ZnO possèdent des propriétés de fluorescence caractéristiques et que nous avons observé à la suite de nos différentes études que les viologènes présentaient également une fluorescence caractéristique, il a pu être possible d'observer si le greffage est effectif par mesures des propriétés de fluorescence de l'échantillon de nanohybrides obtenu. Les NPs de ZnO émettent une fluorescence caractéristique du pic excitonique à 378 nm et les viologènes en solution concentrée montrent une bande de fluorescence plus large centrée à 525 nm. Une suspension de NPs de ZnO pur et une seconde de viologène préparées précédemment dans nos études en spectroscopie d'absorption dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'échantillon de nanohybrides ont alors pu être comparées en spectroscopie de fluorescence. Les spectres de fluorescence des trois échantillons ont montré des différences significatives (Figure IV - 11a).



**Figure IV - 11 :** (a) Spectres de fluorescence ( $\lambda_{exc} = 325$  nm) des NPs de ZnO (noir), du viologène (13) (rose) et de l'échantillon contenant le mélange de (13)-ZnO caractérisé en par spectroscopie UV-visible (bleu). Les mesures sont réalisées sur les échantillons analysés préalablement et les spectres obtenus sont normalisé par l'intensité du pic raman de l'eau. (b) Le spectre rouge est obtenu en sommant les deux spectres correspondants à la suspension des NPs de ZnO (noir) et du viologène (13) (rose). Les spectres expérimentaux de la suspension de nanohybrides (bleu) et le spectre calculé (rouge) sont agrandis et normalisés (insert).

Le pic excitonique est largement diminué pour l'échantillon contenant les nanohybrides. La bande de défaut centrée à 450 nm pour les NPs de ZnO pures montre un décalage vers les plus hautes énergies de 5 nm et la fluorescence du viologène initialement centrée à 525 nm est décalée vers les plus basses énergies à 535 nm. Il a été envisagé que ce soit une simple superposition des deux spectres de fluorescence des espèces séparées mais en comparant le spectre obtenu en sommant les deux spectres correspondants aux NPs de ZnO et de la solution de viologène seul (Figure IV - 11b), il existe toujours une différence entre l'émission de fluorescence montré par le spectre calculé et celle du spectre obtenu expérimentalement (Figure IV - 11b, insert). De plus, l'émission de fluorescence de la bande de défaut des NPs de ZnO ainsi que la fluorescence des viologènes sont beaucoup plus importantes pour la suspension de nanohybrides, ce qui confirme la modification des NPs de ZnO en surface.

#### IV.B.4. CONCLUSION

Un nouveau type de nanohybrides de viologènes greffés par un groupement acide carboxylique à la surface des NPs inorganiques de ZnO a été synthétisé. La modification des propriétés optiques d'absorption UV-visible et de fluorescence des NPs lorsque les deux espèces de ZnO et de viologène (**13**) sont présentes au sein d'une même solution aqueuse dégazée permet d'affirmer l'existence des nanohybrides. Afin de consolider nos résultats et de mieux comprendre les phénomènes engendrés au sein de ces nanohybrides, cette étude a été poursuivie en réalisant des mesures en spectroscopie transitoire au sein de laboratoire LASIR à Lille avec le Dr. Michel Sliwa, le Dr. Guy Buntinx, ainsi que le Dr. Olivier Poizat.

#### IV.C. ETUDE EN SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION TRANSITOIRE NANOSECONDE DES VIOLOGENES EN SOLUTION AQUEUSE

Afin de mieux connaître le comportement et les propriétés optiques des nanohybrides, une série de mesure des viologènes seuls en solution puis en présence des NPs de ZnO a été effectuée. Les cinétiques des espèces transitoires observées pour chaque échantillon sont mesurées en absorption transitoire nanoseconde après irradiation à 355 nm.

Les spectres d'absorption transitoires seront mesurés à l'aide de la technique de mesure pompe-sonde. Un montage à faisceaux croisés (excitation perpendiculaire à l'observation) met en œuvre un laser nanoseconde comme source d'excitation (355 nm) et une lampe xénon continue sur-intensifiée utilisée comme faisceau d'observation. L'analyse du signal est réalisée par un détecteur multi-canal suffisamment rapide pour pouvoir enregistrer en temps réel les variations de transmission d'un échantillon. La cinétique des espèces transitions est mesurée pour une longueur d'onde précise. L'intensité à un temps donné ( $\mu\text{s}$ ) est relevée pour chacune des cinétiques mesurées afin de pouvoir reconstruire le spectre d'absorption transitoire complet. Les spectres sont construits à partir des cinétiques mesurées pour différentes longueurs d'ondes allant de 300 nm à 740 nm. Les détails expérimentaux de l'acquisition des spectres d'absorption transitoires des viologènes en solution aqueuse dégazée à l'argon sont présentés dans la partie expérimentale. Les échantillons préparés et mesurés précédemment ont été conservés pour les mesures en absorption transitoire.

##### IV.C.1. SPECTRES D'ABSORPTION TRANSITOIRE DES TROIS VIOLOGENES

###### IV.C.1.a. Mesures des spectres complets

Afin de déterminer la contribution de chacune des espèces en solution, les spectres d'absorption transitoire ont été mesurés pour chaque viologène.

Malgré l'absence de NPs de ZnO, la formation de l'espèce radicale cation du viologène (**13**) à 400 nm et 600 nm et d'une seconde espèce transitoire à 500 nm ont été observées (Figure IV - 12a).

L'espèce à 500 nm n'est quasiment pas observable pour le viologène (**5**) sans groupe d'ancrage (Figure IV - 12b). Au contraire, pour le viologène à deux groupes d'ancrage carboxylique (**10**), cette bande à 500 nm est largement présente comparativement aux bandes spécifiques du viologène radical qui sont très faibles (Figure IV - 12c).

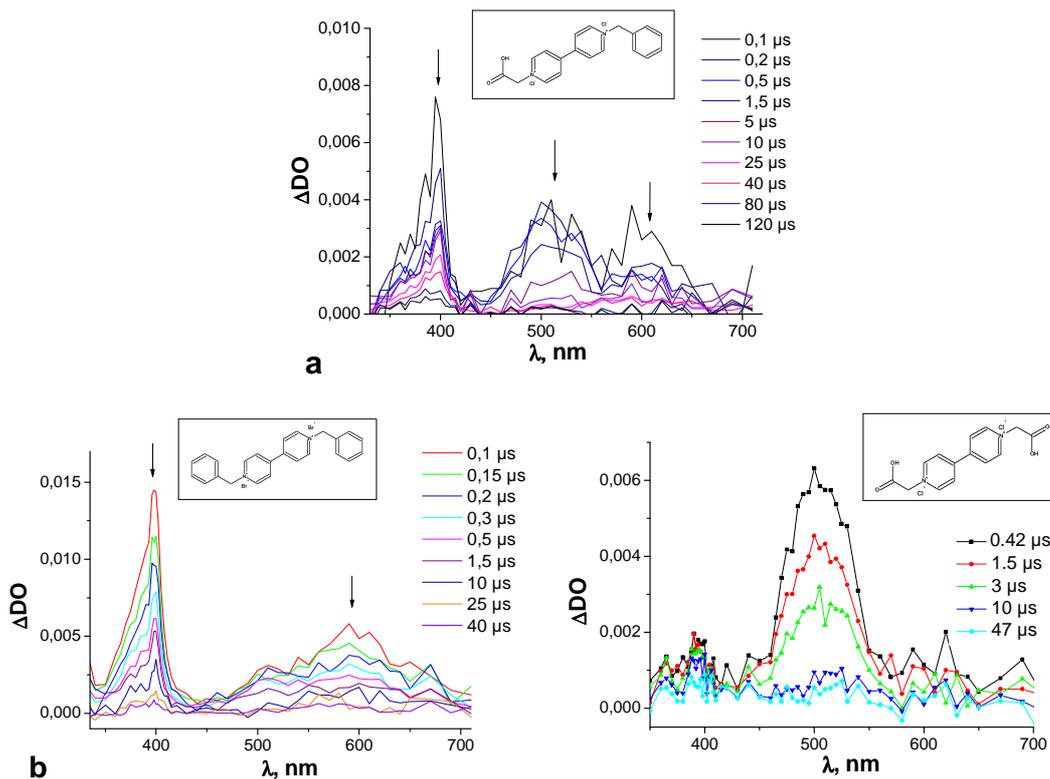


Figure IV - 12 : Spectres d'absorption transitoire du (a) viologène (13) avec un groupe d'ancrage, (b) viologène sans groupe d'ancrage (5) et (c) viologène à deux groupes d'ancrage (10) pour une concentration de  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L après irradiation à 355 nm.

La bande d'absorption observée à 500 nm pourrait être le résultat de la formation d'espèces dimères. En effet, il est connu que les groupements carboxyliques  $-\text{COOH}$  forment facilement des liaisons hydrogènes. Le viologène (10) possédant deux groupements  $-\text{COOH}$  présente ainsi une probabilité plus importante pour se dimériser d'où l'intensité importante de la bande à 500 nm observée pour ce viologène comparativement au viologène (13) ne possédant qu'un seul groupe d'ancrage et la quasi-disparition de cette bande pour le viologène (5) ne possédant pas de groupements  $-\text{COOH}$ . Dans la littérature, il a déjà été observé qu'à basse température<sup>[103, 104]</sup> ou à forte concentration<sup>[60]</sup>, les formes radicales cations forment des dimères qui montrent effectivement une bande d'absorption à 500 nm (Figure IV - 13).

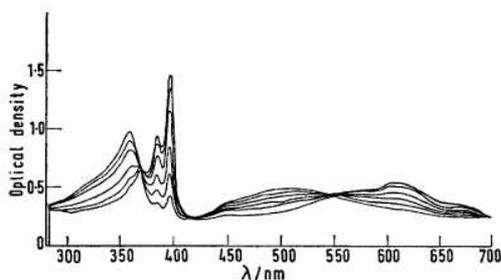


Figure IV - 13 : Effet de la température sur le spectre du  $\text{MV}^{2+}$  réduit dans le méthanol dans un domaine de  $-100^\circ\text{C}$  à  $25^\circ\text{C}$ . La concentration en paraquat réduit est de  $2,07 \cdot 10^{-4}$  M à  $25^\circ\text{C}$ . Les DO des bandes à 393 nm et à 605 nm diminuent lorsque la température diminue alors que les bandes à 355 nm et à 508 nm représentatives des dimères augmentent.

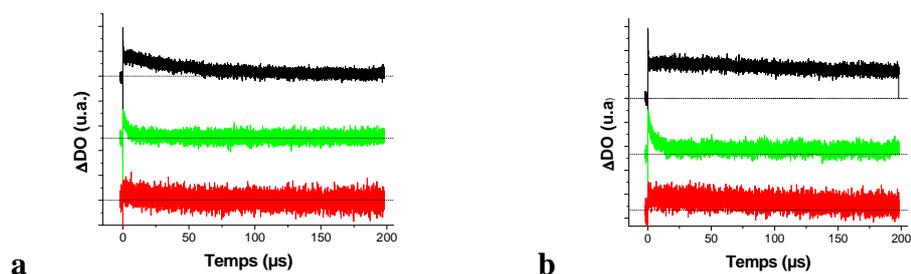
[103] Evans A. G., Dodson N. K., Rees N. H. *J.C.S. Perkin II*, 1976, 859-863.

[104] Evans A. G., Alford R. E., Rees N. H. *J.C.S. Perkin II*, 1975, 1831-1834.

En plus de la spectroscopie d'absorption UV-visible, les espèces dimères ont été caractérisées et observées par d'autres méthodes d'analyses physico-chimiques : par diffraction des rayons X<sup>[105]</sup>, spectroscopie infrarouge<sup>[106]</sup>, résonance de spin électronique (RSE)<sup>[107]</sup> et théoriquement par calculs DFT<sup>[108]</sup>. De façon générale, il a été montré que l'eau plus que tout autre solvant favorisait la formation de l'association des radicaux en dimère. Il a été démontré qu'à partir d'une concentration de l'ordre de  $10^{-4}$  M, le spectre d'absorption du méthyle viologène se modifiait pour laisser apparaître celui de l'espèce dimère. Comme nous travaillons avec des concentrations de  $5 \cdot 10^{-3}$  M, après excitation laser, les espèces monomères radicales sont présentes en solution à forte concentration, elles tendent donc à s'agréger en formant des dimères coexistant en solution. La formation de dimère est fortement augmentée en présence de viologène possédant des substituants acides carboxyliques pouvant se dimériser encore plus facilement par chevauchement des orbitales  $\pi$  mais aussi par liaisons hydrogènes.

#### IV.C.1.b. Influence de l'oxygène

Les cinétiques de déclin à 400 nm, 600 nm pour les longueurs d'onde caractéristiques du radical et à 500 nm ont été mesurées avant (Figure IV - 14a) et rapidement après un dégazage sous un flux important d'argon de 30 minutes (Figure IV - 14b). L'espèce radicale en solution fraîchement dégazée à l'argon décroît très peu et est toujours présente après 200  $\mu$ s alors qu'une décroissance très nette de l'espèce radicale cation mesurée à 400 et 600 nm est observée pour les échantillons non dégazés. Les espèces dimères observées à 500 nm ont une cinétique plus rapide ( $\sim 4$   $\mu$ s) que l'espèce radicale cation en présence ou non d'oxygène.



**Figure IV - 14 : Cinétique de disparition du radical cation du viologène (13) en solution aqueuse ( $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L) (a) sans dégazage et (b) après dégazage à l'argon à 400 nm (noir), 500 nm (vert) et 600 nm (rouge). Les pointillés montrent l'axe  $y = 0$  pour chaque courbe.**

Malgré les précautions prises lors de la préparation de nos échantillons, l'oxygène ne peut pas être totalement éliminé des solutions aqueuses. Même en travaillant dans des conditions plus drastiques décrites dans la littérature<sup>[109]</sup>, une quantité d'oxygène reste toujours présente en solution. Il faut donc prendre en considération que même en préparant les échantillons et en les conservant minutieusement, ils contiendront tous une quantité d'oxygène pouvant oxyder les espèces radicales formées.

[105] Tsukahara K., Kaneko J., Miyaji T., Abe K., Matsuoka M., Hara T., Tanse T., Yano S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1999, 72, 139-149.

[106] Ito M., Sasaki H. & Takahashi M. *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 3932-3934.

[107] Gaudiello J. G., Ghosh P. K., Jones C. C. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3027-3032.

[108] Bonchio M., Carraro M., Casella G., Causin V., Rastrelli F., Saielli G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 2710-2717.

[109] Hayoun R., Whitaker K. M., Gamelin D. R., Mayer J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 4228-4231.

#### IV.C.1.c. Influence des contre-ions

Comme observé lors de nos études de caractérisation des espèces viologènes seules en solution, nous avons évoqué la possibilité de la formation d'un complexe de charge entre les contre-ions et le cœur de bipyridine. Nous avons souhaité poursuivre nos recherches en étudiant les deux viologènes (**5'**) et (**10'**) en spectroscopie transitoire. Pour le viologène (**5'**), il n'existe pratiquement aucun signal transitoire ni à 400 nm ni à 500 nm (Figure IV - 15a). Pour ce viologène, il existe donc un effet primordial du contre-ion sur la formation de cation radical et de dimères.

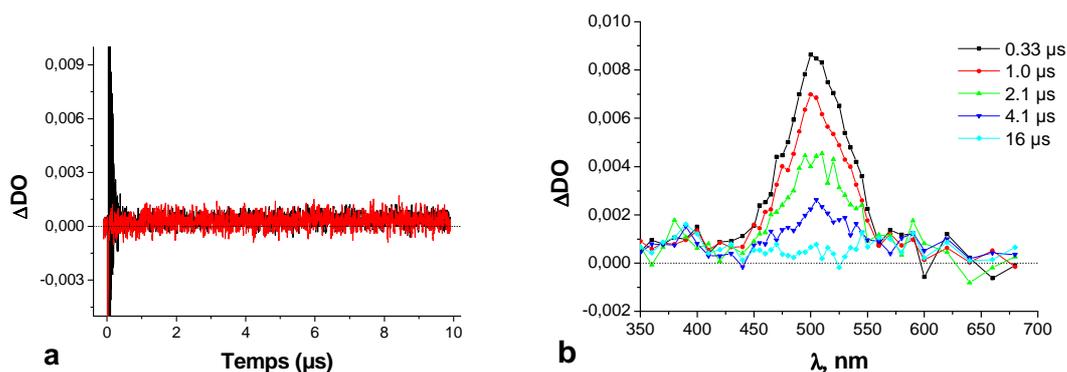


Figure IV - 15 : (a) Cinétique mesurée à 400 nm (noir) et 500 nm (rouge) pour une solution de viologène (**5'**) à  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L. (b) Spectre d'absorption transitoire d'une solution de (**10'**) à  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

Pour le viologène (**10'**), le spectre d'absorption transitoire est très proche de celui obtenu pour le viologène homologue (**10**) possédant des ions chlorures (Figure IV-12c) : l'espèce radicale à 400 nm est quasiment inexistante et la bande d'absorption à 500 nm des espèces dimères est majoritairement observée. Pour ce viologène, la probabilité de formation de dimères serait beaucoup plus importante que la formation d'espèce radicale cation libre en suspension. Les fonctions carboxylates et carboxyliques entraineraient une dimérisation des espèces radicales indépendamment de la nature du contre-ion.

#### IV.C.1.d. Influence de l'énergie laser

Afin de déterminer si l'apparition de l'espèce radicale cation viologène provenait d'un processus d'excitation à un photon ou à deux photons, nous avons étudié l'influence de la puissance d'irradiation laser sur l'intensité de l'espèce radical formée.

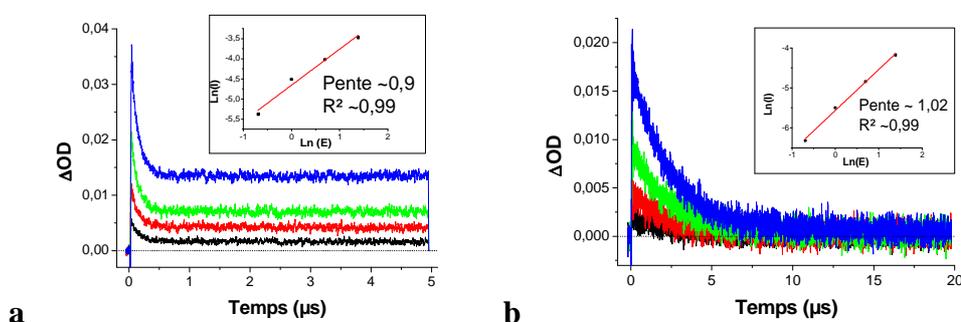


Figure IV - 16 : Cinétique de déclin des espèces transitoires à (a) 400 nm pour le viologène (**5**) et à (b) 500 nm pour le viologène (**10'**) dans une solution aqueuse purgée à l'argon pour des énergies de 0,5 mJ (noir), 1 mJ (rouge), 2 mJ (vert) et 4 mJ (bleu). En insert, les graphiques  $\ln(I) = f[\ln(E)]$ , avec  $I$ , l'intensité de la DO observée pour chaque énergie  $E$  (mJ) d'excitation suite à une irradiation à 355 nm.

L'apparition de l'espèce radicale cation est la réponse d'un processus d'excitation à un photon. Que ce soit pour l'espèce radicale 400 nm (Figure IV - 16a) ou à 500 nm (Figure IV - 16b), l'excitation des espèces viologènes est due à un phénomène linéaire. Ce même résultat a été obtenu pour les viologènes possédant des ions halogènes ou perchlorates.

#### IV.C.2. ÉTUDE DES VIOLOGÈNES EN PRÉSENCE DE NPS DE ZnO

Les spectres obtenus pour les trois viologènes en présence de NPs de ZnO montrent la présence de l'espèce radicale et de l'espèce à 500 nm dimère dans les mêmes proportions que celles observées pour les viologènes seuls en solution.

Nous avons donc observé l'espèce radicale cation avec ou sans ZnO en suspension, il reste difficile de déterminer quantitativement si le viologène est greffé en surface des NPs. Nous avons donc étudié plus précisément les cinétiques de déclin du viologène (**13**) seul et en présence de ZnO et par comparaison le viologène ne possédant pas de groupe d'ancrage (**5**) également seul et en présence de ZnO.

Les cinétiques des cations radicaux viologène ont été relevées à 400 nm et celles des espèces dimères à 500 nm. Les cinétiques observées à 400 et 600 nm sont similaires mais le signal du pic à 400 nm étant plus intense, seules les mesures à cette longueur d'onde seront reportées. Pour le viologène (**13**) à 400 nm, un premier temps de demi-vie  $T_{1/2}$  très rapide de 0,11  $\mu$ s (Figure IV - 17a) puis un second déclin plus lent avec un  $T_{1/2}$  de 48  $\mu$ s sont observés (Figure V - 17b). Pour l'espèce dimère observée à 500 nm, un déclin rapide avec  $T_{1/2}$  de 4  $\mu$ s.

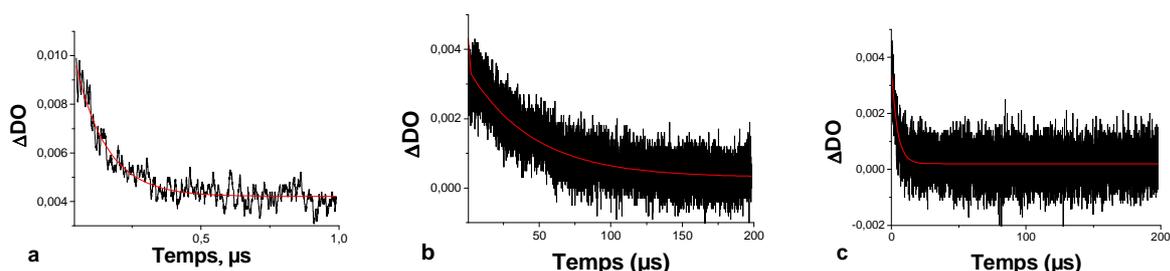


Figure IV - 17 : Cinétique de déclin de l'espèce radical cation du viologène (**13**) à 400 nm (a) sur une échelle de 0 à 1  $\mu$ s et (b) sur une échelle de 0 à 200  $\mu$ s et (c) de l'espèce à 500 nm ( $T_{1/2}$  : 4,3  $\mu$ s). Les temps de déclin sont calculés à l'aide de la fonction exponentielle de type :  $Y = y_0 + A_1.e^{-x/t_1}$ .

En s'appuyant sur les cinétiques observées, il est alors possible d'émettre une hypothèse sur les processus engendrés après l'irradiation. Suite à l'excitation laser, la quantité en radical cation dans l'espace confiné le long du faisceau laser est très importante. Ceci faciliterait la formation de dimères à 500 nm d'où ce premier déclin rapide des espèces monomères à 400 nm ( $T_{1/2}$  : 0,11  $\mu$ s). Puis, les dimères formés seraient rapidement oxydés par l'oxygène ( $T_{1/2}$  : 4  $\mu$ s) entraînant une diminution de la concentration. La forme monomère radicale cation est reformée pour être à son tour oxydée en un temps plus lent d'une quarantaine de microseconde ( $T_{1/2}$  : 48  $\mu$ s).

L'enchaînement de ces processus expliquerait pourquoi nous observons d'abord une décroissance rapide de la bande à 500 nm des dimères puis celle des espèces radicales à 400 et 600 nm.

Afin de valider le greffage des espèces viologènes en surface de ZnO par cette méthode d'analyse, nous avons comparé les cinétiques de déclin de ce viologène (**13**) possédant des groupes d'ancrage avec le viologène (**5**) (Tableau IV - 1).

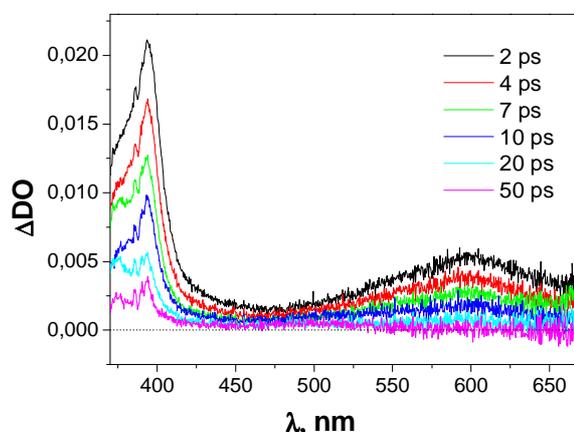
**Tableau IV - 1: Cinétique de déclin de l'espèce radicale mesurée à 400 nm et à 500 nm. Les espèces transitoires observées à temps court pour les viologène seuls en solution ne peuvent pas être comparées car le ZnO émet une fluorescence forte qui empêche la mesure.**

	(5)	(5)/ZnO	(13)	(13)/ZnO
<b>400 nm (μs)</b>	0,13	∅	0,11	∅
	14	16	48	18
<b>500 nm (μs)</b>	3,8	9	4	3,5

La cinétique de déclin de l'espèce radicale du viologène (13) est beaucoup plus rapide passant de l'ordre d'une quarantaine de μs à 18 μs. Au contraire pour le viologène (5), la présence de ZnO semblerait légèrement stabiliser l'espèce radicale cation.

Il reste délicat d'interpréter de façon quantitative les mesures observées car elles sont dépendantes de la concentration d'oxygène en solution, cependant, il a pu se dégager deux tendances générales. Comme l'oxygène peut être absorbé à la surface des NPs de ZnO, la concentration résiduelle en solution est alors plus faible en présence de ZnO. (i) Le viologène (5), ne possédant pas de groupe d'ancrage flottant librement en solution voit son temps de vie se prolonger légèrement. (ii) Au contraire, le viologène (13) possédant un groupe d'ancrage COOH étant greffé à sa surface est alors oxydé encore plus rapidement. La même tendance est observée pour les espèces dimères à 500 nm, les espèces possédant des groupes d'ancrage voient le temps de déclin diminué en présence de ZnO alors que celui libre en solution peut rester plus longtemps viable. Il s'agirait d'une autre preuve de l'existence d'espèce nanohybrides en suspension.

L'espèce radicale cation des viologènes absorbant spécifiquement à 400 nm et 600 nm ainsi qu'une seconde espèce transitoire absorbant à 500 nm ont été mesurées dès l'excitation laser à 355 nm. Le transfert d'électron est plus rapide que la nanoseconde. Les mesures d'absorption transitoire nanoseconde n'ont donc pas permis d'observer la formation des espèces radicales mais seulement d'étudier les cinétiques de disparition des espèces transitoires. Afin de pouvoir observer la formation des espèces transitoires, des mesures complémentaires ont été réalisées en absorption transitoire femtoseconde (voir détails dans la partie expérimentale). Ces mesures ont montré que l'espèce radicale était également déjà présente 2 ps après l'excitation laser et qu'il est encore impossible à cette échelle d'observer les cinétiques de formation de l'espèce radicale (Figure IV - 18).



**Figure IV - 18 : Spectre d'absorption transitoire femtoseconde d'une suspension de viologène (13) ( $5.10^{-3}$  mol/L) et ZnO en solution aqueuse purgée à l'argon excitée à 355 nm.**

## IV.D. CONCLUSION

Les composés organiques de type viologène ont été (i) fonctionnalisés par des groupements acides et (ii) des NPs d'oxydes métalliques de ZnO de taille inhomogène ont été synthétisées.

Une étude comparative des propriétés optiques mesurées en spectroscopie d'absorption de façon qualitative a permis de confirmer le greffage et la présence d'un nouveau système hybride ZnO-viologène.

Cependant, le greffage de viologène (**13**) à l'aide d'un groupement acide carboxylique à la surface de NPs de ZnO reste plus délicat à démontrer en spectroscopie d'absorption transitoire. En effet, nous avons observé l'apparition des deux espèces transitoires même en absence de ZnO alors que ce n'était pas le cas pour les études effectuées en spectroscopie d'absorption standard. Comme nous avons observé que cette espèce était induite par un processus d'excitation monophotonique, il serait intéressant de compléter cette série de mesure par l'étude de ces échantillons soumis à une excitation à deux photons. En effet, la section efficace d'absorption à deux photons du ZnO étant largement supérieure à celle des viologènes, il serait ainsi possible de prouver d'une autre manière l'efficacité de ce greffage.

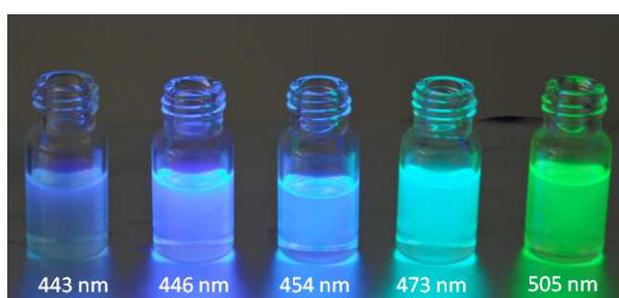
Même s'il reste difficile de confirmer le greffage de viologène à la surface de NPs de ZnO de façon quantitative, du fait de la forte diffusion et de la fluorescence du ZnO ainsi que de la forte concentration en viologène, les résultats obtenus semblent tous converger vers la même conclusion *i.e.* la validation du greffage.

Les études menées en spectroscopie transitoire soulèvent la complexité des systèmes viologènes à de telles concentrations. Il serait intéressant de poursuivre les efforts de recherche vers la compréhension des interactions des viologènes avec leur environnement (solvant, substituant, contre-ions...) afin de mieux déterminer les phénomènes induits dans ces conditions expérimentales.

Le groupement d'ancrage COOH a été déterminé comme adéquat pour le greffage à la surface de ZnO. Il sera alors possible de modifier la structure d'autres molécules en ajoutant un ou plusieurs groupements carboxyliques afin qu'il puisse se greffer à la surface de NPs de ZnO.

# *Chapitre V*

## **SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UNE SERIE DE NOUVEAUX HETEROCYCLES DONNEURS D'ELECTRONS**



## V.A. INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Après s'être intéressé à la conception de nanohybrides de type ZnO-accepteur, nous avons souhaité élaborer un nanohybride de type ZnO-donneur. Pour cela, nous avons envisagé dans un premier temps de synthétiser des molécules organiques et d'améliorer leur capacité de donneur d'électron.

Les composés de type donneur sont souvent constitués d'une structure  $\pi$ -conjuguée. Ces composés constituent l'un des plus grands champs de recherche du à leur potentiel en tant que composés transporteurs de charge, en optique non-linéaire et autres matériaux avancés<sup>[110]</sup> et notamment dans le domaine des transistors organiques<sup>[111, 112]</sup>.

Parmi les familles connues de donneurs d'électrons à structure  $\pi$ -conjuguée, les dérivés de triarylamines<sup>[113, 114]</sup> et les carbazoles<sup>[115, 116]</sup>, et plus particulièrement les indolo[3,2-*b*]carbazoles, sont considérés comme une des classes de composés organiques donneurs d'électron les plus prometteuses et font l'objet de recherches intensives. Ces études ont démontré que de tels matériaux peuvent être exploités dans de nombreux domaines d'applications potentielles comme composés d'intérêt biologique<sup>[117, 118]</sup> mais aussi comme composés pour les diodes<sup>[119, 120]</sup> et transistors organiques<sup>[121]</sup> ou encore les cellules photovoltaïques<sup>[122]</sup>.

Le transfert de charge au sein des amines aromatiques se réalise à la suite d'une chaîne de processus redox entre la molécule neutre et son cation radical dans leur état fondamental, ce qui requiert une haute stabilité des donneurs d'électron dans leur forme oxydée<sup>[123]</sup>. Néanmoins, les triaryles amines présentent une instabilité non négligeable et leur oxydation conduit à la formation de cations radicaux qui se recombinent pour former des dimères de type tétraarylbzidines<sup>[124]</sup>, ce qui a amené à la conception de composés à base de *p*-phenylènediamine<sup>[125, 126]</sup>.

Les carbazoles de part leurs systèmes aromatiques plan démontrent des propriétés de fluorescence intéressantes et possèdent une stabilité thermique importante aussi bien en

---

[110] Zhao Y. S., Fu H., Peng A., Ma Y., Liao Q., Yao J. *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43, 409-418.

[111] Muccini M. *Nat. Mater.* 2006, 5, 605-613.

[112] Wang C., Dong H., Hu W., Liu Y., Zhu D. *Chem. Rev.*, 2012, 112, 2208-2267.

[113] Gigante B., Esteves M. A., Pires N., Davies M.L., Douglas P., Fonseca S. M., Burrows H. D., Castro R. A. E., Pina J., de Melo J. S. *New J. Chem.*, 2009, 33, 877-885.

[114] Lee H. J., Sohn J., Hwang J., Park S. Y., Choi H., Cha M. *Chem Mater.*, 2004, 16, 456-465.

[115] Yoon K. R., Byun N. M., Lee H. *Synt. Met.*, 2007, 157, 603-610.

[116] Sigalov M., Ben-Asuly A., Shapiro L., Khodorkovsky V. *Nonlinear Optics*, 2000, 25, 443-448.

[117] Sánchez C., Méndez C., Salas J. A. *Nat. Prod. Rep.*, 2006, 23, 1007-1045.

[118] Tholander J., Bergman J. *Tetrahedron*, 1999, 55, 12577-12594.

[119] Hu N. X., Xie S., Popovic Z., Ong B., Hor A.-M. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 5097-5098.

[120] Zhao H.-P., Tao X.-T., Wang P., Ren Y., Yang J.-X., Yan Y.-X., Yuan C.-X., Liu H.-J., Zou D.-C., Jiang M. H. *Org. Electron.* 2007, 8, 673-682.

[121] Wu Y., Li Y., Gardener S., Ong B. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 614-618.

[122] Blouin N., Michaud A., Wakim S. Boudreault P.-L. T., Leclerc M., Vercelli B., Zecchin S., Zotti G. *Macromol. Chem. Phys.*, 2006, 207, 166-174.

[123] Stolka M., Yanus J. F., Pai D. M. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 4707-4714.

[124] Seo E. T., Nelson R. F., Fritsch J. M., Marcoux L. S., Leedy D. W., Adams R. N. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 3498-3503.

[125] Thelakkat, M., Schmidt, H. W. *Adv. Mater.* 1998, 10, 219-223.

[126] Katsuma K., Shirota Y. *Adv. Mater.* 1998, 10, 223-226.

solution qu'à l'état solide<sup>[127, 128]</sup>. Ces dérivés peuvent également être utilisés en optique non-linéaire<sup>[129, 130, 131]</sup>. Mais, tout comme les triaryles amines, leur oxydation est une source d'instabilité car elle génère des oligomères<sup>[132]</sup>.

Des modifications structurelles des carbazoles ont cependant permis de minimiser ce problème, et ont d'ailleurs démontré le potentiel de structure de type indolocarbeazole<sup>[119, 122, 133]</sup> ou bisindoloquinoline<sup>[134]</sup> pour des applications impliquant des transferts de charge.

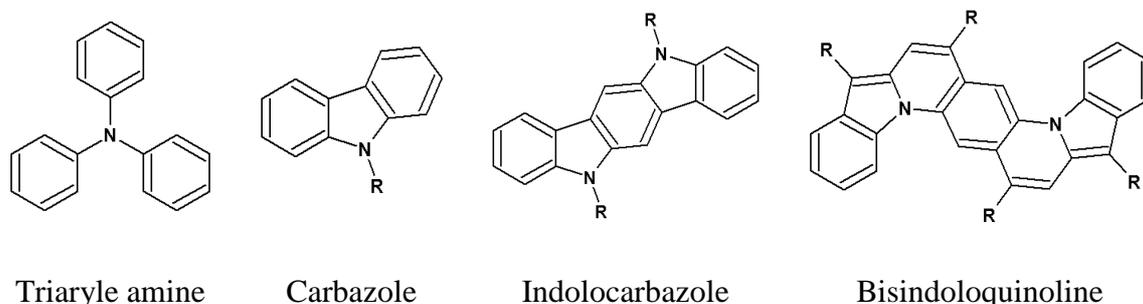


Figure V - 1: Principales familles de composés organiques donneurs d'électrons

Récemment, un nouveau système hétérocyclique plan, le dibenzo[2,3:5,6]pyrrolizino-[1,7-*bc*]indolo[1,2,3-*lm*]carbazole, considéré comme un hybride de carbazole plan et d'une *p*-phénylènediamine a été développé au sein du laboratoire. Il possède une importante stabilité thermique et de fortes propriétés donneurs d'électrons comparables aux tétra-et pentacène<sup>[12]</sup>.

Dans ce chapitre, une étude bibliographique sur les différentes stratégies de synthèse du composé dibenzo[2,3:5,6]pyrrolizino-[1,7-*bc*]indolo[1,2,3-*lm*]carbazole (**1**) à été menée afin de consolider nos connaissances et d'envisager la meilleure voie de synthèse pour obtenir le composé (**1**) dans des quantités suffisantes permettant d'effectuer l'étude de ses propriétés optiques. Les voies de synthèse ainsi optimisées, nous avons pu envisager la synthèse d'hétérocycles di- et tétra-substitués.

Puis, il a été envisagé d'ajouter des substituants de type donneur ou accepteur afin de moduler les niveaux d'énergie de cette molécule modèle *i.e.* moduler les capacités de donneur d'électron de la molécule modèle (**1**).

Par ailleurs, nous avons envisagé de modifier la structure de base (**1**) par des groupements d'ancrage de type acide carboxylique en vue de pouvoir greffer ce nouvel hétérocycle à la surface des NPs de ZnO.

[127] Palayangoda S. S., Cai X., Adhikari R. M., Neckers D. C. *Org. Lett.* 2008, 10, 281-284.

[128] Adhikari R. M., Mondal R., Shah B. K., Neckers D. C. *J. Org. Chem.*, 2007, 72, 4727-4732.

[129] Meshulam G., Berkovic G., Kotler Z., Ben-Asuly A., Mazor R., Shapiro L., Khodorkovsky V. *Synt. Met.*, 2000, 115, 219-223.

[130] Kotler Z., Segal J., Sigalov M., Ben-Asuly A., Khodorkovsky V. *Synt. Met.*, 2000, 115, 269-273.

[131] Vaganova E., Yitzchaik S., Sigalov M., Borst J. W., Visser A., Ovadia H., Khodorkovsky V. *New. J. Chem.* 2005, 29, 1044-1048.

[132] Cattarin S., Mengoli G., Musiani M. M., Schreck B. *J. Electroanal. Chem.* 1988, 246, 87-98.

[133] Boudreault P.-L. T., Wakim S., Blouin N., Simard M., Tessier C., Tao Y., Leclerc M. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 9125-9136.

[134] Ahmed E., Briseno A. L., Xia Y., Jenekhe S. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 1118-1119.

## V.B. APPROCHE SYNTHETIQUE

### V.B.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans la littérature, deux voies ont été décrites en vue de synthétiser le composé hétérocyclique modèle : dibenzo[2,3:5,6]pyrrolizino-[1,7-*bc*]indolo[1,2,3-*lm*]carbazole (**1**).

#### V.B.1.a. Voie de synthèse via une cyclisation C-C

Dans un premier temps, Ben-Asuly et al. se sont intéressés à la synthèse de cet indolocarbazole original qui peut être préparé à partir de précurseurs commerciaux<sup>[135]</sup> (Figure V - 2).

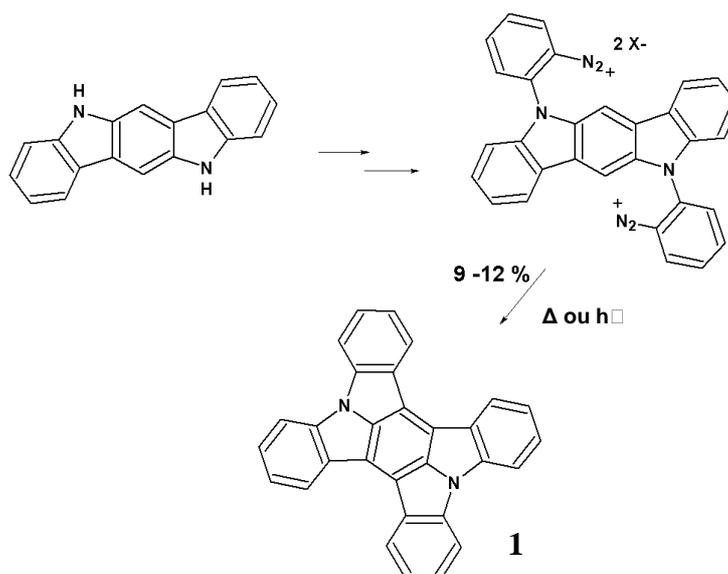


Figure V - 2 : Voie de synthèse du composé hétérocyclique effectuée par Khodorkovskys et Ben-Asuly.

Cette voie de synthèse fait intervenir l'arylation de la 5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazole avec de l'*o*-iodonitrobenzène (Rdt : 59 %), suivi de la réduction du dérivé obtenu d'*o*-nitrophényle par SnCl<sub>2</sub> pour obtenir un second dérivé *o*-diaminophényle (Rdt : 61 %). La diazotation de ce dérivé dans l'acide sulfurique permet d'obtenir un sel de bis-diazonium. L'hétérocycle est alors obtenu par réaction thermique en chauffant les perchlorates de diazonium correspondants dans l'acide acétique en présence de cuivre. Le problème majeur de cette méthode est la sélectivité car il se forme deux autres dérivés en quantité importante<sup>[12]</sup>. Ces dérivés étant très peu solubles, leur séparation est délicate et le rendement final n'excède pas les 5 %.

La cyclisation peut être réalisée par voie photochimique. Cette réaction peut être effectuée en irradiant des perchlorates de diazonium en solution dans le DMSO ou sous forme solide. Cette réaction photochimique a l'avantage de ne donner exclusivement que le composé souhaité mais le rendement total n'est que de 10-12 %.

Les quantités de dérivé synthétisé n'ont jamais permis d'étudier de manière détaillée les propriétés optiques et électrochimiques de ce nouvel hétérocyclique.

[135] Ben-Asuly A. *A novel carbazole derivatives for advanced materials*. PhD thesis, Ben Gurion University of the Negev, Beer Sheva, Israel, 2004.

### V.B.1.b. Voie de synthèse *via* une cyclisation C-N

Plus récemment, Khodorkovsky et Niebel<sup>[63]</sup> ont montré une nouvelle voie de synthèse basée sur des travaux effectués par Deb et Bhuyan<sup>[136]</sup> sur des motifs d'indolocarbazoles.

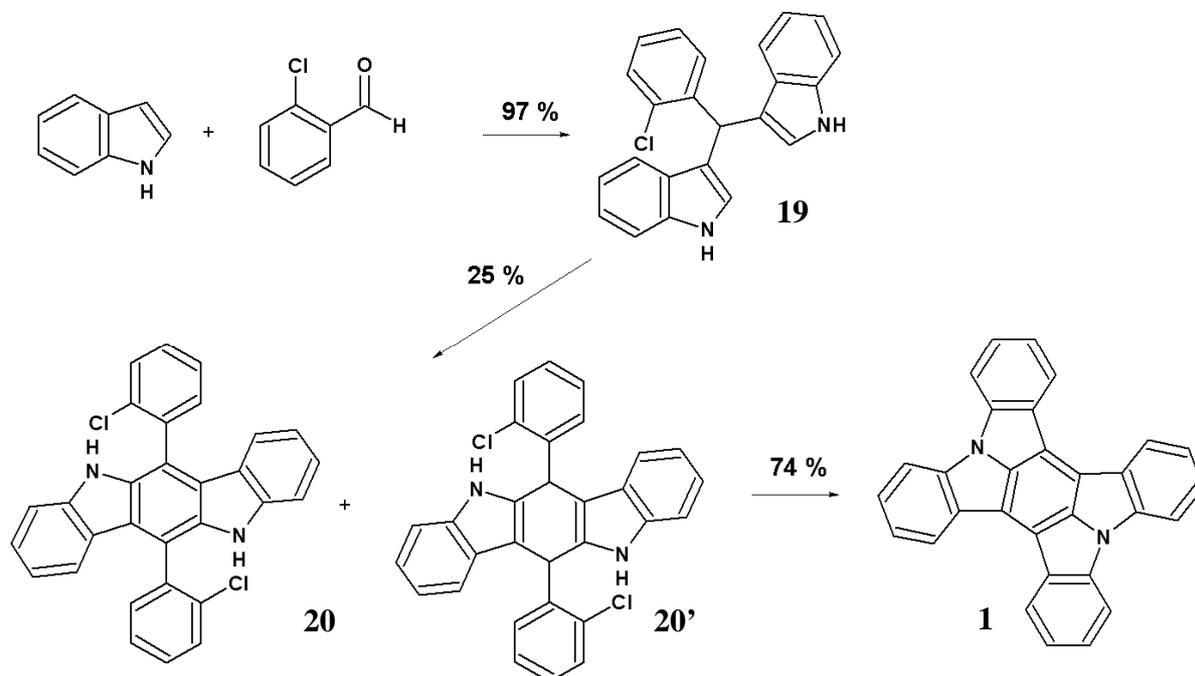


Figure V - 3 : Synthèse de l'hétérocycle par Khodorkovsky et Niebel.

Cette nouvelle approche décrit la synthèse de l'indolocarbazole (**20**) en deux étapes *via* la condensation du dérivé (**19**) en présence de diiode. L'hétérocycle souhaité (**1**) est obtenu suite à une cyclisation de type condensation d'Ullmann en dernière étape. Cette voie de synthèse semble intéressante du fait (i) qu'elle ne fait intervenir que trois étapes, (ii) que les réactifs initiaux sont commerciaux et relativement peu onéreux et (iii) qu'elle semble adaptée pour la synthèse d'une série de dérivés de l'hétérocycle (**1**), en faisant varier les indoles ou les benzaldéhydes de départ.

En répétant les conditions opératoires décrites par Deb et Bhuyan, Niebel a obtenu un rendement de 50 % pour la synthèse du bisindole *i.e.* le premier intermédiaire au lieu de 72 %. Cependant, en modifiant les conditions de synthèse à savoir en utilisant de l'acide acétique au lieu du méthanol ou de l'eau, Niebel a obtenu un rendement de 97 %. Le dérivé (**19**) porté à reflux dans l'acétonitrile en présence de diiode a permis d'obtenir un mélange dans des proportions voisines d'indolocarbazoles précurseur (**20**) et (**20'**) (Rdt : 25 %), l'oxydation de l'intermédiaire (**20'**) n'étant pas totale. Le mélange n'a pas pu être purifié et a donc été directement engagé dans une dernière étape de cyclisation. L'hétérocycle (**1**) a été obtenu avec un rendement de 74 % (Figure V - 3).

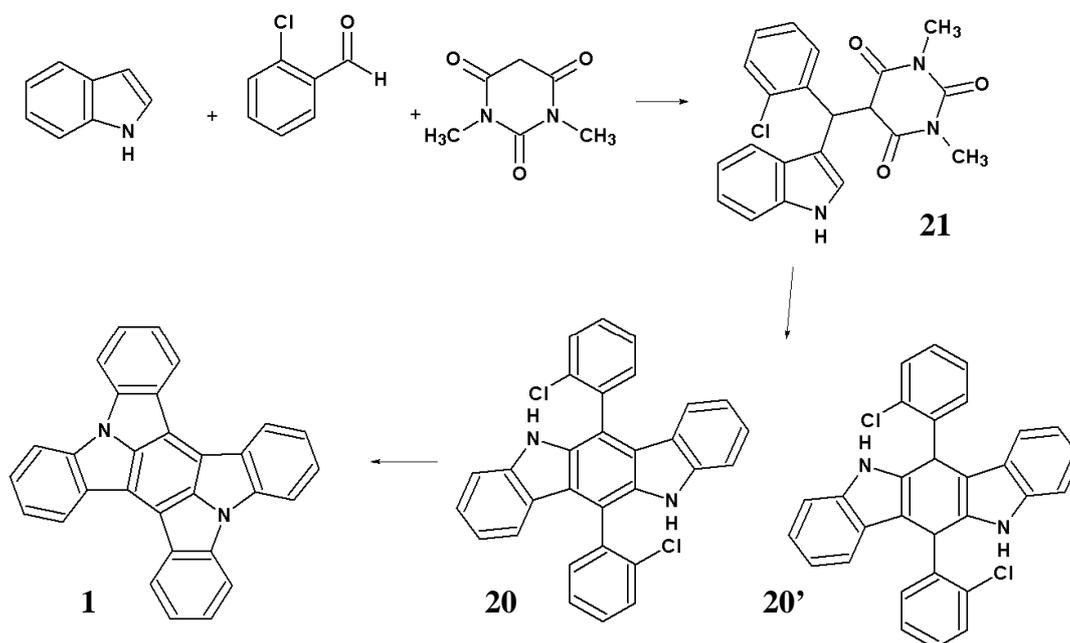
Cependant, les rendements observés pour la seconde étape restent faibles, nous avons alors souhaité développer une autre voie de synthèse qui permettrait d'obtenir les précurseurs d'indolocarbazole d'une façon plus quantitative pour ensuite faire la cyclisation par condensation de type Ullmann proposée par Niebel *et al.*

[136] Deb M. L., Bhuyan P. J. *Synlett.*, 2008, 3, 325-328.

## V.B.2. SYNTHÈSE DE L'HÉTÉROCYCLE MODÈLE

### V.B.2.a. Approche synthétique envisagée

Cette nouvelle approche repose sur d'autres travaux de Deb *et al.*<sup>[137]</sup> qui ont décrit une réaction « one-pot » sans solvant donnant la possibilité de synthétiser des dérivés d'indoles 3-substitués produits de la réaction d'un aldéhyde avec le site réactif de l'acide barbiturique suivi d'une attaque nucléophile par l'indole. Les composés de départ sont facilement accessibles pour un prix raisonnable, la réaction est rapide et offre un excellent rendement. A partir de ces nouveaux dérivés d'indoles, il est possible d'obtenir les indolocarbazoles correspondants en une seule étape<sup>[138]</sup>. Puis, le composé hétérocyclique souhaité sera obtenu par la réaction de cyclisation proposée par Khodorkovsky et Niebel (Figure V - 4).



### V.B.2.b. 1<sup>ère</sup> étape de synthèse : Indole 3-substitué

D'après la voie de synthèse envisagée, nous avons choisi d'utiliser le dérivé 2-chlorobenzaldéhyde. Deb et Bhuyan n'ayant pas étudié la synthèse du dérivé benzaldéhyde souhaité, nous avons reproduit les conditions opératoires qu'ils ont décrites pour le composé 4-chlorobenzaldéhyde. Une quantité équimolaire d'indole, de 2-chlorobenzaldéhyde et d'acide *N,N*-diméthylbarbiturique ont été chauffés à 85 °C pendant 15 min. Un rendement de 80 % a été obtenu après recristallisation. La structure du composé obtenu a été confirmée par diffraction des rayons X (Figure V - 5).

[137] Deb M. L., Bhuyan P. J. *Tetr. Lett.*, 2007, 48, 2159-2163.

[138] Deb M. L., Mazumber S., Baruah B., Bhuyan P. J., *Synthesis*, 2010, 6, 929-932.

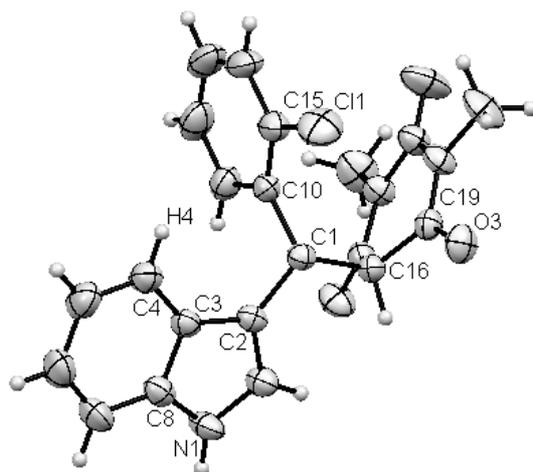


Figure V - 5 : Figure ORTEP de la 5-[(2-chlorophényl)(1H-indol-3-yl)méthyl]-1,3diméthylpyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione (**21**). C1-C2 1,510(3) ; C2 C3 1,441(3) ; C3 C4 1,399(3) ; C4 H4 0,93 ; C1 C16 1,582(3) ; C16 C19 1,503(3) ; C19 O3 1,213(3) ; C1 C10 1,517(3) ; C10 C15 1,391(3) ; C15 Cl1 1,745(3).

### V.B.2.c. 2<sup>ème</sup> étape de synthèse : Indolocarbazoles précurseurs

Nous avons reproduit les conditions de synthèse décrite par Deb et Bhuyan<sup>[138]</sup>, cependant la conversion de l'indole 3-substitué (**21**) en indolocarbazole correspondant (**20**) ne s'est pas effectuée comme il avait été décrit avec un rendement de 45 % après 40 min de réaction dans l'acide acétique à reflux. Dans notre cas, aucun précipité n'a été observé après 40 min et donc le rendement escompté n'a pas été obtenu. En prolongeant le temps de réaction dans l'acide acétique, un rendement maximum de 40 % a été observé. Notons que l'augmentation du temps de réaction à plus de 20h n'augmente pas les rendements (Tableau V - 1).

Tableau V - 1 : Optimisation des conditions de l'étape de formation d'indolo[3,2-*b*]carbazole.

Entrée	Cond.	Temps	Rdt.	Produit
<b>1</b>	AcOH / reflux	40 min	-	∅
<b>2</b>	AcOH / reflux	2h	10%	20/20'
<b>3</b>	AcOH / reflux	3h	30%	20/20'
<b>4</b>	AcOH / reflux	7h	31%	20/20'
<b>5</b>	AcOH / reflux	20h	40%	20/20'
<b>6</b>	AcOH / reflux	24h	30%	20/20'

La formation de la dihydroindolocarbazole (**20**) est accompagnée par la formation du dérivé tétrahydroindolocarbazole (**20'**) qui avait été également observé par Niebel dans ses travaux et caractérisé par analyse RX<sup>[63]</sup>.

Ces dérivés tétrahydroindolocarbazoles semblent être les premiers produits de réaction, puis subissent une oxydation relativement rapide en solution. Cependant, ils ne peuvent être isolés du fait de leur faible solubilité et qu'ils précipitent dans le mélange réactionnel empêchant ainsi d'obtenir sélectivement le composé indolocarbazole (**20**) oxydé.

Ce précipité étant peu soluble dans les solvants organiques, il ne peut être purifié par chromatographie. Le mélange de ces deux composés a donc été directement réutilisé pour la dernière étape de cyclisation.

### V.B.2.d. 3<sup>ème</sup> étape de synthèse : Cyclisation par condensation d'Ullmann

#### V.B.2.d.1. Réaction d'Ullmann

Une condensation d'Ullmann est observée lors de cette dernière étape. Il s'agit d'une substitution aromatique nucléophile entraînant le clivage d'une liaison carbone-halogène à l'aide d'un catalyseur de cuivre. Les condensations sont souvent faites à haute température et en présence de cuivre dans des quantités stœchiométriques afin de permettre l'activation des aryles halogénés. Le mécanisme postulé pour cette réaction fait l'objet de nombreuses discussions<sup>[139, 140, 141]</sup> depuis plus d'un siècle à commencer par Ullmann<sup>[142]</sup> en 1903 et reste peu connu à l'heure actuelle. Les conditions opératoires pour ce type de couplage sont diverses et variées et ont fait l'objet de très nombreuses publications<sup>[143, 144, 145]</sup>, et montrent une forte dépendance vis-à-vis du substrat utilisé. Dans notre cas, une double *N*-arylation intramoléculaire est envisagée.

D'après la littérature, il ressort que deux critères semblent indispensables pour effectuer un tel couplage. D'une part, une base capable d'arracher le proton porté par l'amine doit être utilisée. D'autre part, il est nécessaire d'employer un catalyseur ou un mélange de catalyseur à base de cuivre (généralement Cu ou CuI). Les dernières publications concernant les *N*-arylation de ce type<sup>[146]</sup> montrent qu'un ajout de sels d'ammonium ou de phosphonium au mélange réactionnel aurait tendance à favoriser le couplage.

Niebel *et al.*<sup>[12]</sup> ont donc proposé d'utiliser une solution méthanolique d'hydroxyde de tétrabutylammonium (Bu<sub>4</sub>NOH), celle-ci fournissant à la fois la base et les sels d'ammonium souhaités.

#### V.B.2.d.2. Stratégie de synthèse

Sachant que l'hétérocycle visé est très peu soluble dans les solvants organiques, il est relativement aisé de suivre sa formation en cours de réaction car il va précipiter directement dans le milieu réactionnel. Niebel *et al.* ont utilisé 2,2 équivalents d'hydroxyde de tétrabutylammonium, 0,5 équivalents de CuI et chauffé à 120°C pendant 20h dans le DMF pour obtenir un bon rendement de 74 %. Les conditions réactionnelles ont été reproduites avec le précipité brut obtenu en deuxième étape et un rendement de 60 % a été observé. Ceci peut s'expliquer par le fait que nous effectuons cette réaction à partir d'un mélange de deux indolocarbazoles dans des proportions différentes de celle de Niebel *et al.* De plus, le mécanisme restant encore inconnu, il est difficile de comprendre les interactions et l'influence de chacun des éléments mis en réaction. Cependant, le rendement reste correct et a été optimisé en augmentant soit le temps de réaction soit la quantité de catalyseur en solution (Tableau V - 2).

---

[139] Weingarten H. *J. Org. Chem.* 1964, 29, 12, 3624–3626.

[140] Tran D. T., Mitsuhiro H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1974, 676-682.

[141] Paine A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 1496-1502.

[142] Ullmann F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1903, 36, 2, 2382-2384.

[143] Ma D., Zhang Y., Yao J., Wu S., Tao F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 12459-12467.

[144] Ley S. V., Thomas A. W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 5400-5449.

[145] Monnier F., Taillefer M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 17, 3096-3099.

[146] FUJIFILM FINECHEMICALS Co., Ltd. (JP). Kubo S., Shintou T., Aoki H. US Patent n° 7273953. 2004.03.25.

Tableau V - 2 : Optimisation des conditions expérimentales pour l'obtention de l'hétérocyclique (1).

Entrée	Eq. en CuI	Temps	Rdt.
1	0,5éq.	24h	60%
2	1 éq.	24h	73%
3	1,2 éq.	24h	75%
4	0,5 éq.	41h	75%
5	1 éq.	91h	77%

Le temps de réaction influence sur le rendement final car une augmentation de 15 % de rendement est observée en passant d'un temps de 24h à 41h. Cependant, il ne semble pas possible d'obtenir un meilleur rendement en modifiant ce paramètre car en passant de 41h à un peu moins de 4 jours de réaction, peu d'amélioration a été observée. En augmentant la quantité de catalyseur à 1 éq. au lieu des 0,5 éq. proposés, une augmentation de rendement d'environ 15 % a été observée. Mais au-delà de 1 éq., le rendement final n'est que très peu amélioré. Le meilleur compromis est donc de conserver les conditions de l'entrée 2 car elle permet de ne pas utiliser trop de catalyseur et ni de consommer trop de temps. Une recristallisation lente (Dewar) de l'hétérocyclique dans le benzonitrile a permis la cristallisation de fines aiguilles jaunes qui ont fait l'objet d'analyse par DRX identifiant clairement le composé comme étant le même que celui obtenu par Niebel *et al.*

La voie de synthèse validée, il s'agit à présent de pouvoir modifier cet hétérocycle qui va nous servir de molécule modèle. Les modifications vont porter sur deux aspects différents. Il s'agit (i) d'améliorer les propriétés de donneurs d'électron et (ii) de pouvoir ajouter des groupes de substitution permettant le greffage à la surface de NPs comme l'ajout d'un groupe carboxylique.

### V.B.3. SYNTHÈSE DES INDOLOCARBAZOLES DI-SUBSTITUÉS

Il a été envisagé de conserver la voie de synthèse suivie pour l'hétérocycle modèle et de faire la réaction de 1<sup>ère</sup> étape avec l'utilisation de réactifs de départ déjà substitués par le groupement voulu.

Deux choix étaient possibles, soit la synthèse peut s'effectuer à partir (i) d'un indole substitué ou (ii) d'un aldéhyde substitué. Le choix s'est porté sur la substitution de l'indole de départ car plusieurs indoles substitués étaient disponibles commercialement et surtout moins chers que l'aldéhyde correspondant.

#### V.B.3.a. Synthèse des indoles 3-substitués

En se basant sur notre première étude pour le composé (21) non-substitué, nous avons obtenu une série d'indoles 3-substitués (Figure V - 6).

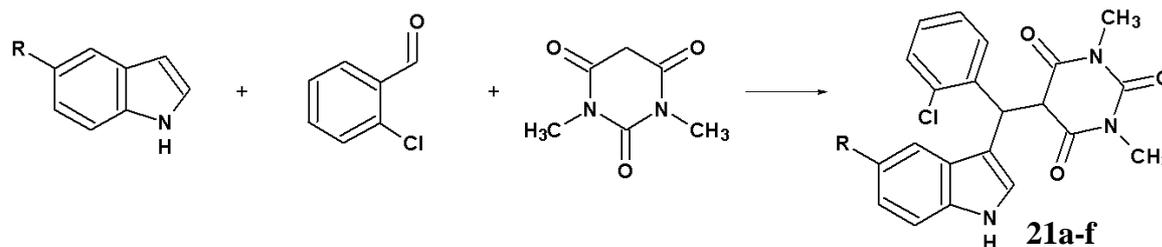


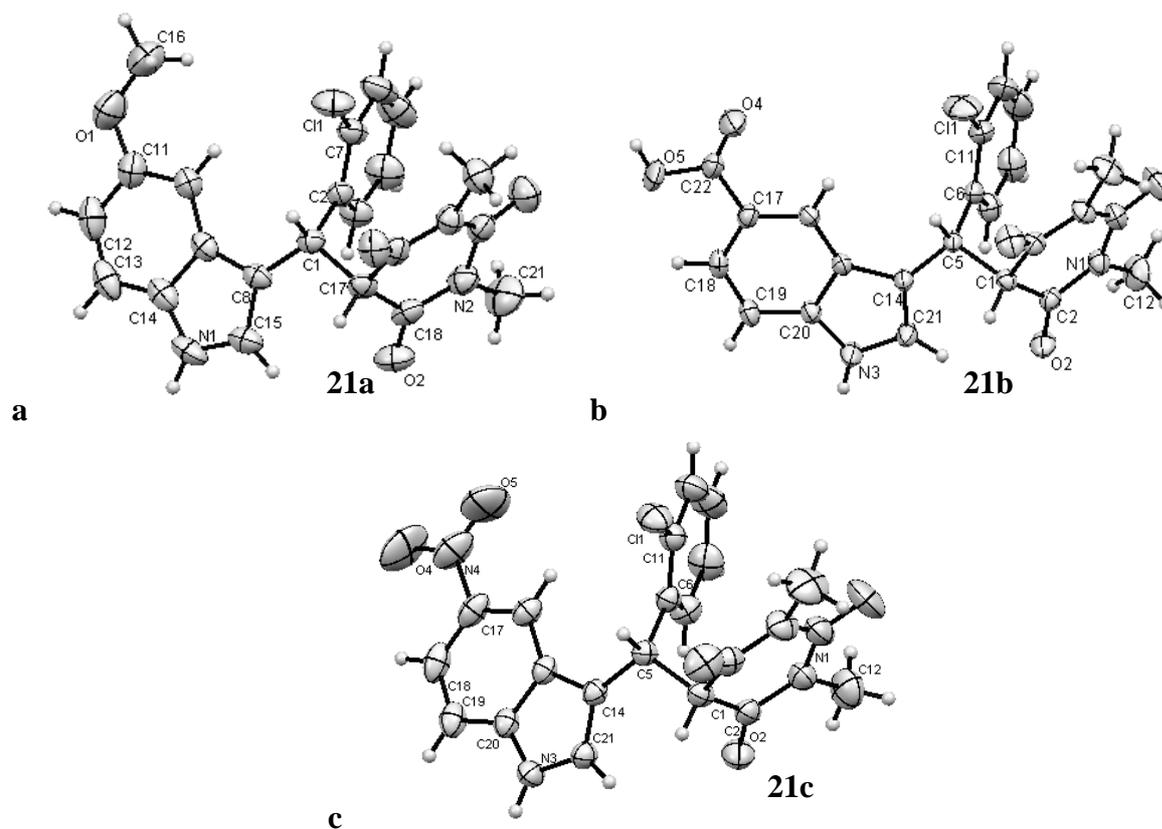
Figure V - 6 : Synthèse des indoles 3-substitués avec a) R = -MeO ; b) R = -COOH ; c) R = -NO<sub>2</sub> ; d) R = -OCH<sub>2</sub>Ph ; e) R = -OH ; f) = -I.

Les rendements obtenus sont légèrement plus faibles que celui observé pour l'indole non substituée (**21**), les conditions expérimentales ont du être optimisées en faisant varier la température ou le temps de réaction (Tableau V - 3).

Tableau V - 3 : Optimisation des conditions expérimentales de la première étape.

Entrée	R	Cond.	Temps	Rdt.	Produit
<b>1</b>	MeO	85 °C	15 min	75 %	21a
<b>2</b>	MeO	85 °C	2 h	43 %	21a
<b>3</b>	MeO	95 °C	14h	20 %	21a
<b>4</b>	COOH	85 °C	15 min	50 %	21b
<b>5</b>	COOH	95 °C	15 min	80 %	21b
<b>6</b>	COOH	100 °C	15 min	65 %	21b
<b>7</b>	NO <sub>2</sub>	90 °C	15 min	28 %	21c
<b>8</b>	NO <sub>2</sub>	80 °C	30 min	46 %	21c
<b>9</b>	OCH <sub>2</sub> Ph	85 °C	15 min	66 %	21d
<b>10</b>	OH	85 °C	15 min	46 %	21e
<b>11</b>	I	85 °C	15 min	31 %	21f

Les réactions avec les indoles substitués ont conduit aux produits attendus avec des rendements satisfaisants. Les produits ont été caractérisés par DRX (Figure V - 7).



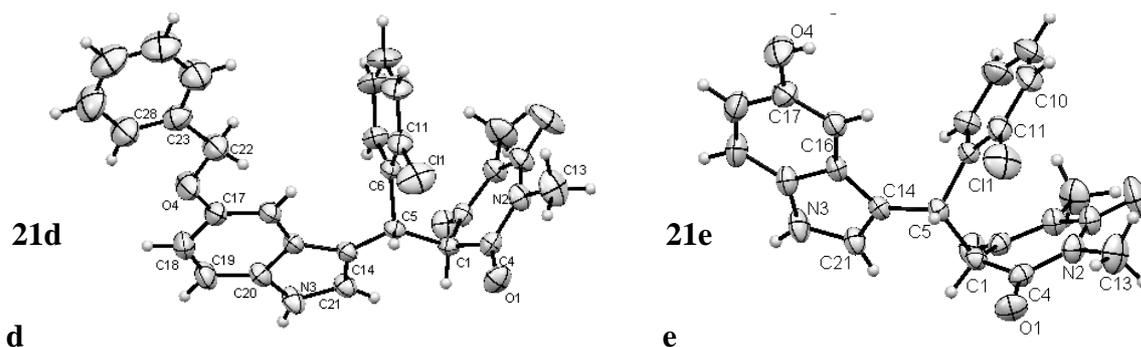


Figure V - 7 : Figure ORTEP des indoles 3-substitués par un groupement a) -MeO (21a) b) -COOH (21b), c) -NO<sub>2</sub> (21c), d) -OCH<sub>2</sub>Ph (21d), e) -OH (21e).

### V.B.3.b. Synthèse des indolocarbazoles précurseurs di-substitués

Les indoles 3-substitués ont tous été engagés dans une seconde étape en présence d'acide acétique glacial. Pour cette étape, le groupe de substitution possède une grande influence quant aux rendements obtenus, seuls les précurseurs (20a), (20b) et (20c) ont pu être isolés avec des rendements compris entre 5 et 80 % et contenant 15 à 20 % des composés tétrahydroindolocarbazoles (20a'), (20b'), (20c') correspondants (observé sur le spectre RMN à 5,7 ppm).

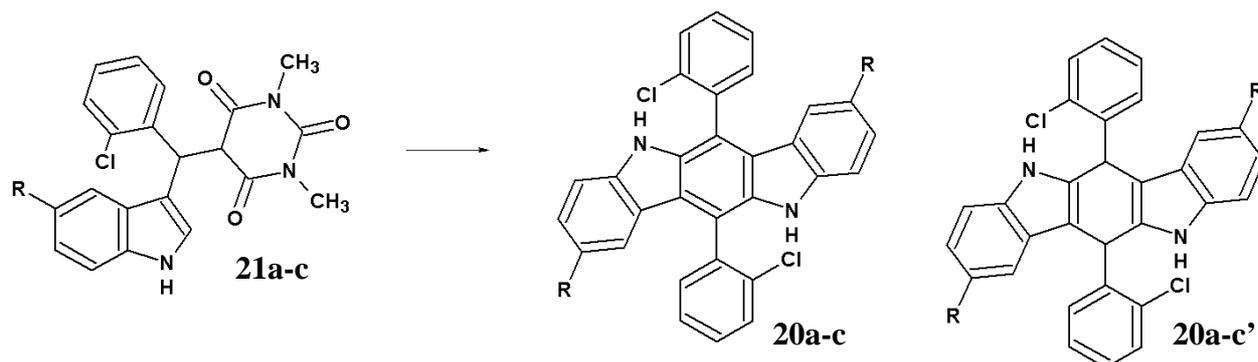


Figure V - 8 : Synthèse des précurseurs substitués avec 21a) R = -MeO ; b) R = -COOH c) R = -NO<sub>2</sub>.

Nous avons réussi à isoler l'isomère 6,12-trans de tétrahydroindolocarbazole COOH (20b') par recristallisation du mélange obtenu dans le DMSO (Figure V - 9).

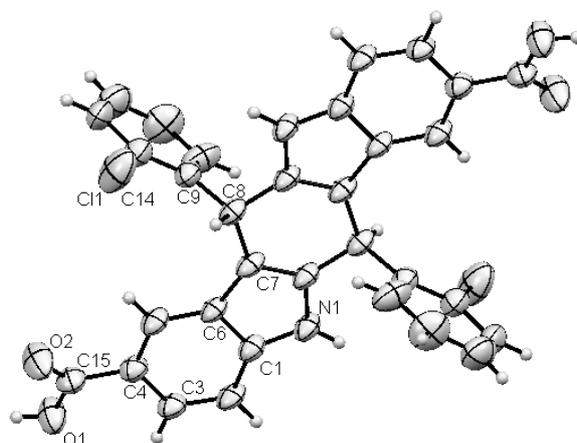


Figure V - 9 : Figure ORTEP du composé (20b')

Les indoles substitués par un groupement  $-OCH_2Ph$  (**3d**) et  $-OH$  (**3e**) n'ont donné qu'un mélange de précipité noir insoluble (Figure V - 10a). Il pourrait s'agir de la forme oxydée de l'indolocarbazole quinoïde (**22**). Parallèlement, de faibles rendements ont été observés lors de la synthèse des précurseurs (**20b**) et (**20b'**) composé  $COOH$  mais un produit secondaire : le 5,5'-[(chlorophényl)méthylène]bis(1,3-diméthylpyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione (**23**), produit de la condensation de deux acides barbituriques a été isolé. Des cristaux incolores ont été analysés par DRX (Figure V - 10b).

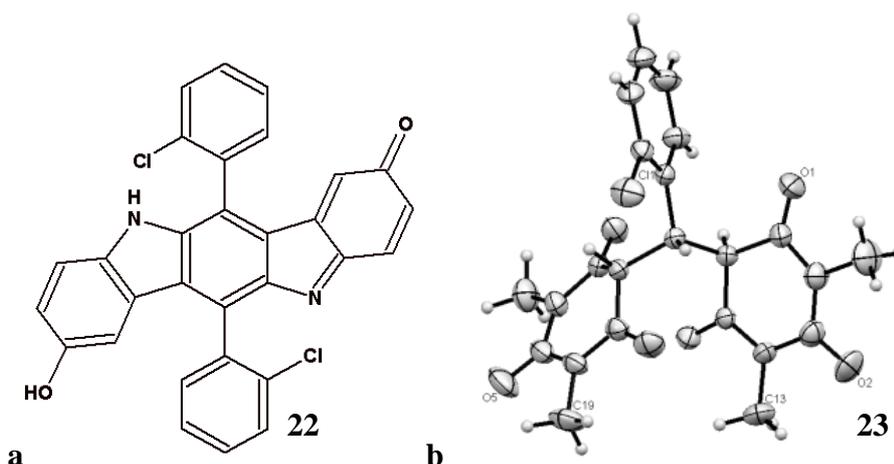


Figure V - 10 : (a) Composé oxydé quinoïde. (b) Figure ORTEP du produit secondaire isolé

Comme suggéré dans le mécanisme décrit par Deb et Bhuyan<sup>[138]</sup>, l'acide permet d'activer les sites et libérer le groupement d'acide barbiturique. L'utilisation d'un acide plus fort comme l'acide formique a augmenté considérablement les rendements et diminué le temps de réaction. Cependant, la purification des produits est plus compliquée et les indolocarbazoles n'ont pas pu être isolés des produits secondaires. Il n'a donc pas été possible de poursuivre avec ces mélanges.

Cette étape semble donc plus complexe que le mécanisme suggéré dans la littérature car nous avons observé un produit secondaire qui n'a pas été décrit. Cependant, nous n'avons pas poursuivi l'étude du mécanisme car nous avons isolé les mélanges des indolocarbazoles souhaités dans des quantités permettant la dernière étape de cyclisation. Les mélanges obtenus ont directement été engagés dans la dernière étape de cyclisation sans purification ultérieure. En effet, nous avons observé pour le mélange de précurseurs (**20**) et (**20'**) qu'en présence d'une base ( $Bu_4NOH$ ), l'oxydation des dérivés dihydroindolocarbazoles se poursuivait facilement par l'oxygène résiduel dans le mélange réactionnel.

### V.B.3.c. Synthèse des hétérocycles : Cyclisation

Le mélange des précurseurs indolocarbazoles isolés précédemment ont été directement engagés dans la dernière étape de cyclisation. Seul l'hétérocycle substitué par des groupements  $NO_2$  n'a pas été isolé.

Le nouvel hétérocycle (**1b**) isolé avec un rendement de 88 % très peu soluble dans la plupart des solvants peut former un sel soluble avec  $Bu_4NOH$  et ainsi être caractérisé par analyse RMN (Partie expérimentale).

L'hétérocycle (**1a**) a été isolé avec un rendement de 39 % et a pu être identifié et caractérisé par DRX (Figure V - 11).

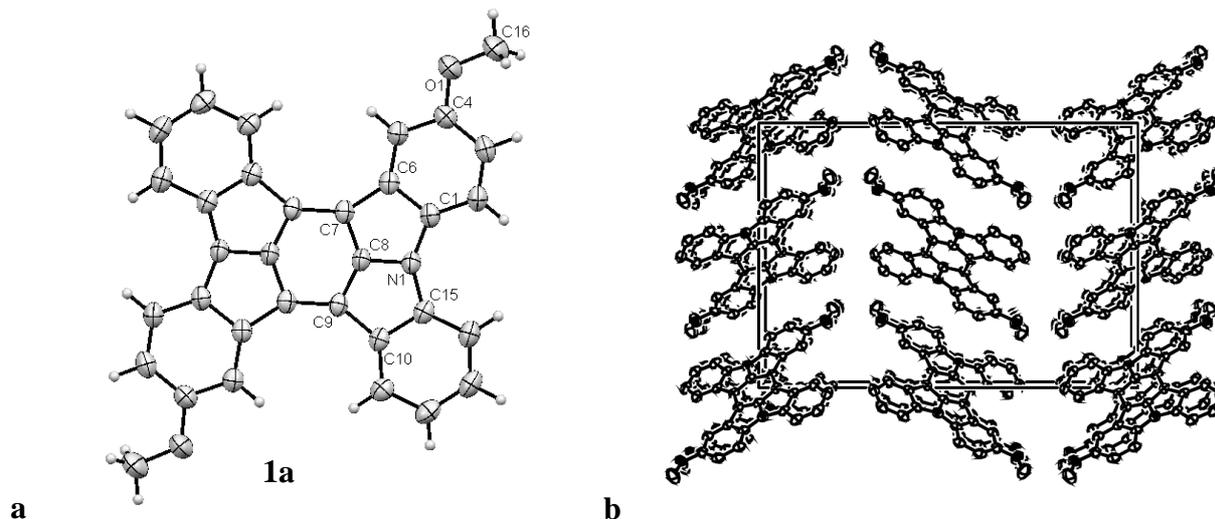


Figure V - 11 : a) Figure ORTEP, b) Structure cristallographique de l'hétérocycle (1a). C1–C6 1,431(3); C6–C7 1,460(3); C7–C8 1,399(3); C8–C9 1,393(3); C9–C10 1,462(3); C10–C15 1,431(3); C15–N1 1,400(3); C1–N1 1,406(3); C8–N1 1,372(3); C4–O1 1,370(3); C16–O1 1,414(3).

La détermination de la structure par rayons X a montré que les molécules du composé (**1a**) sont quasi planes avec une déviation de seulement  $1,5^\circ$  entre les plans moyens des cycles benzéniques terminaux comparés à celui du benzène central. Cette valeur est inférieure à celle observée pour l'indolocarbazole non substitué (**1**) ( $5^\circ$ ). Les groupes méthoxy -MeO sont décalés de  $11,3^\circ$  par rapport au plan moléculaire. La structure cristalline fait apparaître des empilements  $\pi$  qui peuvent glisser les uns par rapport aux autres avec une distance les séparant de  $3,29 \text{ \AA}$  (plus courte que celle observée pour (**1**):  $3,380 \text{ \AA}$ ).

#### V.B.4. SYNTHÈSE DES INDOLOCARBAZOLES TETRA-SUBSTITUEES

Afin d'améliorer les capacités de donneur d'électron, nous avons souhaité développer la synthèse d'hétérocycle non pas di-substitués mais tétra-substitués par des groupements méthoxy donneur d'électron. Pour les synthétiser, nous avons pensé à utiliser des réactifs de départ substitués par les groupements méthoxy *i.e.* en plus des indoles préalablement utilisés, il a fallu envisager des aldéhydes également substitués par un groupement méthoxy. Cependant, les aldéhydes substitués par un groupement méthoxy sont difficilement disponibles. Nous avons donc envisagé leur synthèse et dans un premier temps, nous avons choisi de synthétiser l'aldéhyde 2-chloro-5-méthoxybenzaldéhyde (**24a**) afin d'avoir un hétérocycle avec 4 substituants donneur méthoxy en position para des atomes d'azote.

##### V.B.4.a. Synthèse de l'aldéhyde substitué par un groupement MeO

La synthèse du 2-chloro-5-méthoxybenzaldéhyde a été décrite dans la littérature par Serra *et al.* [147]. Cependant, même si l'aldéhyde 2-chloro-5-méthoxybenzaldéhyde (**24a**) a été synthétisé, nous l'avons obtenu avec un très faible rendement de 1 %. La synthèse des composés tétra-substitués s'est donc poursuivie avec les aldéhydes commerciaux.

[147] Serra A., Pineiro M., Santos C. I., d'A Rocha Gonsalves A. M., Abrantes M., Laranjo M., Botelho M. F. *Photochem. Photobiol.*, 2010, 86, 206–212.

### V.B.4.b. Synthèse des carbazoles tétra-substitués

La synthèse des composés tétra-substitués s'est révélée très laborieuse, nous avons du envisager plusieurs voies de synthèse pour parvenir aux hétérocycles cyclisés tétra-substitués (Figure V - 12).

En conservant les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de l'indole 3-substitué (**21**), il n'a pas été possible d'obtenir les dérivés 3-substitués souhaités (voie i). Cependant, nous avons isolé un dérivé de bisindole (**19b**) avec un rendement de 76 %. Nous avons alors envisagé la voie de synthèse auparavant décrite par Niebel<sup>[63]</sup> (voie iii). Le composé (**19a**) et (**19b**) ont été engagés dans l'étape suivante (voie iii) mais aucun des indolocarbazoles précurseurs n'a pu être isolé.

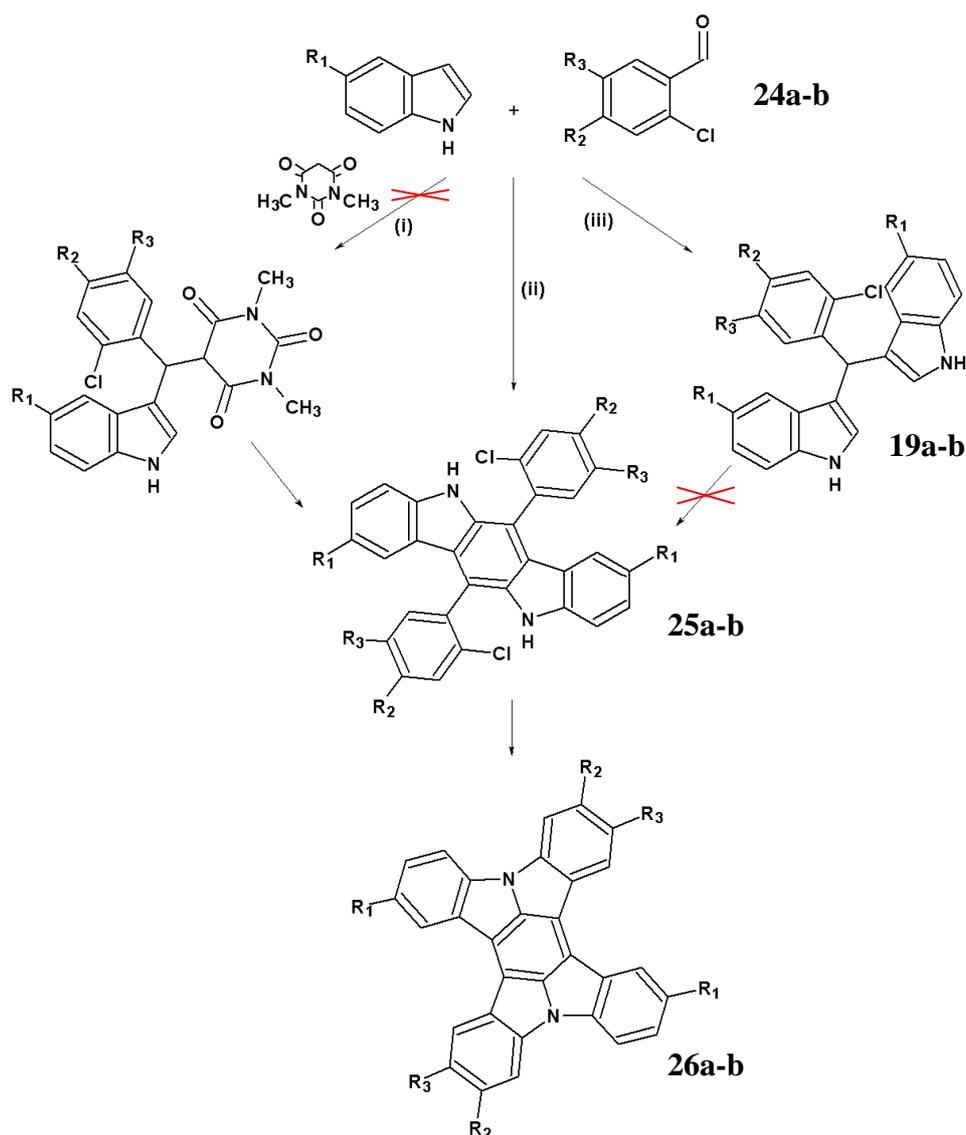


Figure V - 12 : Voies de synthèse envisagées pour les hétérocycles tétra-substitués. Voie (ii) : HI (I<sub>2</sub>). Avec  
a) R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = MeO, R<sub>2</sub> = H ; b) et R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = MeO, R<sub>3</sub> = H.

De part les résultats obtenus, une autre voie de synthèse (voie (ii)) a du être envisagée. Gu *et al.* proposent de synthétiser les indolocarbazoles précurseurs souhaités en deux étapes<sup>[148]</sup>. La condensation de l'aldéhyde avec l'indole permet d'obtenir en une étape un mélange des deux indolocarbazoles précurseurs et l'espèce dihydroindolocarbazole (**20**) peut être isolée par reflux du mélange en présence de diiode. Cette nouvelle voie de synthèse est intéressante car elle est moins coûteuse (i) en temps, (ii) en réactif et (iii) permettrait d'isoler les indolocarbazoles oxydés souhaités pour l'étape de cyclisation.

Ainsi, nous nous sommes basés sur ces travaux pour réaliser la synthèse des composés tétra-substitués (voie ii). Nous l'avons donc envisagée pour la synthèse du nouvel hétérocycle tétra-substitué (**26a**) à partir de l'aldéhyde (**24a**) et de l'isomère tétra-substitué (**26b**) à partir de l'aldéhyde (**24b**).

Les aldéhydes sont portés à reflux dans une solution d'acide hydroiodique (HI, 57%) et l'indolocarbazole tétra-substitué oxydé (**25b**) a été isolée avec un rdt de 10 %. Pour le second composé, un précipité beige des indolocarbazoles (**25a**) et (**25a'**) a été isolé avec un rendement de 4 % et a été directement engagé dans la dernière étape de cyclisation, l'ajout de diiode n'ayant pas permis d'obtenir la purification du mélange.

Dans la dernière étape de cyclisation, les précurseurs sont portés à reflux dans le DMF en présence du catalyseur CuI et la base de Bu<sub>4</sub>NOH. Pour les deux réactions, un précipité jaune s'est formé directement dans le mélange réactionnel et les composés souhaités ont été isolés avec un rendement de 38 % pour l'hétérocycle final (**26a**) et de 24 % pour l'hétérocycle (**26b**).

## V.B.5. CONCLUSION

Nous n'avons pas pu obtenir les dérivés tétra-substitués par la même voie de synthèse que les composés di-substitués. La substitution de groupement donneur modifie fortement la réactivité de l'aldéhyde. En effet, lors de la substitution de l'indole, la première étape de synthèse permet d'obtenir les mêmes dérivés indoles 3-substitués. La synthèse des indolocarbazoles (**26a**) et (**26b**) tétra-substitués s'est donc révélée beaucoup plus laborieuse du fait de la présence de groupements donneurs méthoxy sur le benzaldéhyde. Cependant nous avons réussi à l'aide de différentes voies de synthèse à établir une série de nouveaux hétérocycles donneurs di- (**1a**) et tétra-substitués (**26a**) et (**26b**), ainsi qu'un hétérocyclique possédant des groupements carboxyliques (**1c**).

La substitution de l'hétérocycle modèle (**1**) par divers groupements lui confère alors de nouvelles propriétés électroniques et optiques qui ont été étudiées.

## V.C. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES INDOLOCARBAZOLES

Au cours de ce chapitre, nous allons présenter les différentes techniques que nous avons employées afin de caractériser les nouveaux hétérocycles synthétisés. Il n'a pas été possible de mesurer les points de fusion car les hétérocycles sont particulièrement stables thermiquement : ils ne se subliment pas avant 300°C, et se décomposent à des températures encore supérieures (jusqu'à 500°C). La solubilité de ces produits n'excédant pas les 10<sup>-4</sup> M dans les solvants utilisés n'ont pas permis l'étude détaillée par voltampérométrie cyclique

---

[148] Gu R., Van Snick S., Robeyns K., Van Meervelt L., Dehaen W. *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7, 380-385.

(CV). La propension de la forme oxydée à se déposer sur l'électrode comme un film noir brillant lors des expériences de CV observé pour l'hétérocyclique non-substitué<sup>[12]</sup> est encore plus forte pour les dérivés substitués. Nous avons observé le pic d'oxydation seulement pour le composé (**1a**) dans le DMSO à chaud à environ 0,5 V (électrode de Pt, TBAPF<sub>6</sub>, vs ECS). Il s'agit d'un changement considérable par rapport à l'hétérocycle non substitué (1 V vs ECS dans les mêmes conditions).

### V.C.1. CALCULS PRELIMINAIRES

Ces molécules sont décrites possède un fort potentiel de donneur d'électrons. Afin de comprendre les effets des substituants sur ces propriétés pour les nouveaux systèmes hétérocycliques, des calculs de mécanique quantique ont été effectués à l'aide du logiciel GAUSSIAN 03<sup>[149]</sup>.

Tableau V - 4 : Calculs des énergies de la HOMO et LUMO des différentes indolocarbazoles

Hétérocycles	E <sub>HOMO/LUMO</sub> (AM1)	Energie de la 1 <sup>ère</sup> transition électronique	IP	EA
<b>(1)</b>	-8,05/-1,25	2,98	6,52	0,64
<b>(1a)</b>	-7,90/-1,33	2,78	6,26	0,65
<b>(26b)</b>	-7,78/-1,18	2,85	5,95	0,42
<b>(26a)</b>	-7,67/-1,24	2,57	5,85	0,55

Méthode AM1 semi-empirique ; DFT : B3LYP 6-31G (d,p). Toutes les énergies sont en eV.

Deux méthodes de calculs ont été utilisées, une semi-empirique (AM1//AM1) et une basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (TD B3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)). Les potentiels d'ionisation (IP) et les affinités électroniques (EA) ont été calculés comme la différence d'énergie de la molécule neutre et le cation radical (IP) et les anions radicaux et les molécules neutres (EA) correspondants (Tableau V - 4).

L'effet de la substitution des groupements méthoxy en positions 8,17 (**26a**) sur les capacités de donneur d'électrons est beaucoup plus important que la substitution en position 7, 16 (**26b**). Le composé (**26a**) est prédit comme le plus fort donneur de cette série en diminuant la valeur du potentiel d'ionisation de 0,67 eV comparativement à la carbazole non substituée (**1**). Les calculs effectués par la méthode semi-empirique AM1 montrent la même tendance.

[149] Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

Afin d'observer si ces calculs s'accordent avec les données expérimentales, les propriétés optiques de ces composés ont été caractérisées par spectroscopie d'absorption UV-visible, de fluorescence et d'absorption à deux photons.

## V.C.2. PROPRIETES OPTIQUES DES COMPOSES HETEROCYCLES FINAUX

### V.C.2.a. Spectroscopie d'absorption et de fluorescence

Les caractéristiques UV-Vis des spectres d'absorption et de fluorescence du composé hétérocyclique modèle (**1**) ont déjà été discuté dans les précédents travaux de Niebel<sup>[12]</sup>. Les nouveaux hétérocycles finaux présentent une absorption dans l'UV et le visible et sont tous fluorescents (Figure V - 13).

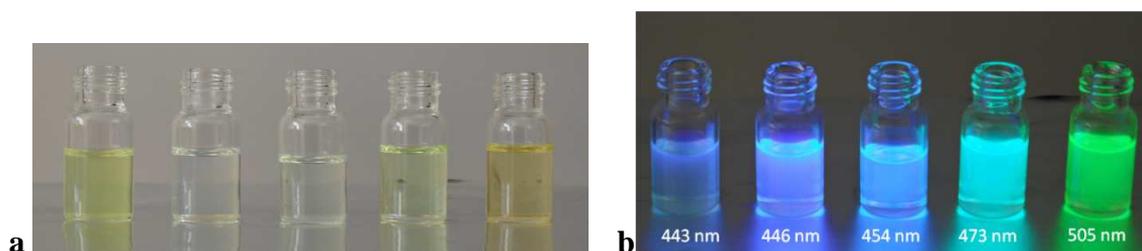


Figure V - 13 : Série des précursseurs indolocarbazoles substitués a) avant et b) après irradiation UV. Les hétérocycles sont solubilisés dans le toluène pour les 4 premiers dans cet ordre (1b), (1), (26b), (1a) et dans le benzonitrile pour le composé (26a).

Le composé substitué par des groupements accepteurs  $-COOH$  (**1b**) est quasiment insoluble dans les solvants organiques usuels. Il se solubilise plus facilement dans le DMF lors de l'addition d'un excès de KOH.

Les spectres d'absorption et de fluorescence du sel dipotassique sont similaires à ceux du fluorophore (**1**) : une bande d'absorption large à 349 nm est observée ainsi qu'un pic plus étroit à 438 nm et un maximum de fluorescence à 443 nm (Figure V - 14).

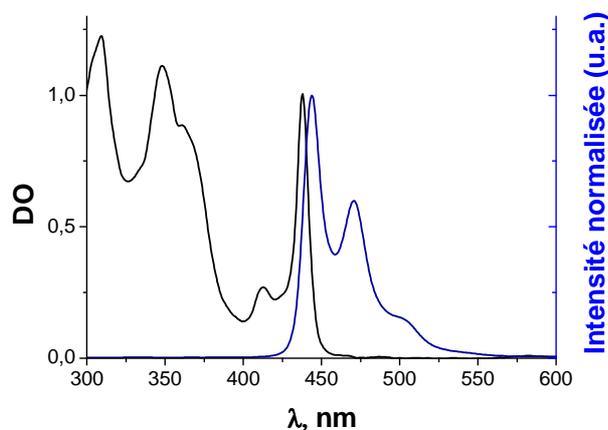


Figure V - 14 : Spectre d'absorption (noir) et de fluorescence (bleu) du composé di-substitué (1b). ( $\lambda_{\text{abs}} = 438 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{fluor}} = 443 \text{ nm}$  dans le DMF).

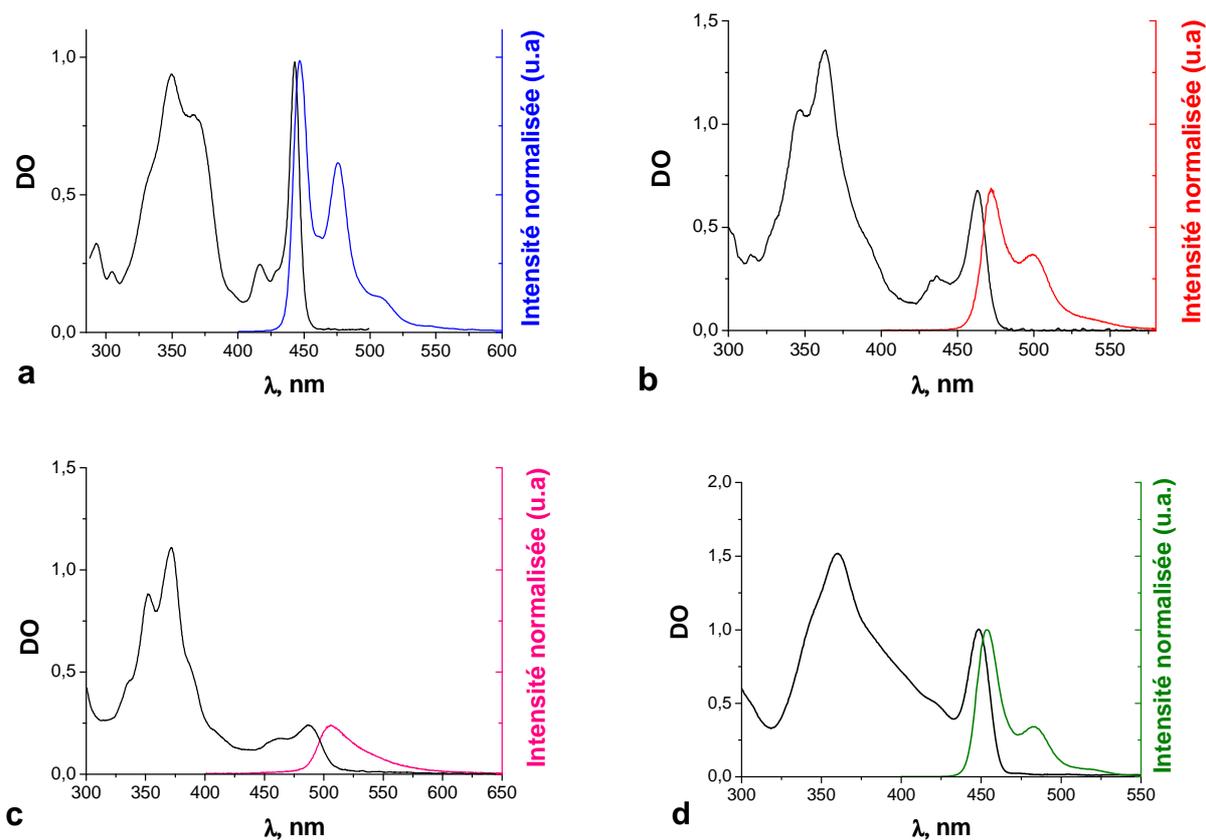


Figure V - 15 : Spectres d'absorption du (a) composé (**1**) ( $\lambda_{\text{abs}} = 443 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{fluo}} = 446 \text{ nm}$ ) dans le toluène, (b) composé (**1a**) ( $\lambda_{\text{abs}} = 463 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{fluo}} = 473 \text{ nm}$ ) dans le toluène, (c) composé (**26a**) ( $\lambda_{\text{abs}} = 487 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{fluo}} = 505 \text{ nm}$ ) dans le benzonitrile, (d) composé (**26b**) ( $\lambda_{\text{abs}} = 448 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{fluo}} = 454 \text{ nm}$ ) dans le toluène.

L'hétérocycle modèle (**1**) présente deux bandes d'absorption majeures : une large bande d'absorption dans l'UV à 350 nm et un pic très étroit à 443 nm. Le spectre de fluorescence montre un maximum de fluorescence à 446 nm, le décalage de Stokes n'est donc que de 3 nm (Figure V - 15a). Pour le composé di-substitué par des groupements méthoxy (**1a**), le même profil d'absorption est observé, une bande d'absorption plus large à 363 nm et un pic très fin à 463 nm. La fluorescence résultante présente un maximum à 473 nm avec un décalage de Stokes de 10 nm (Figure V - 15b). Enfin, pour le composé tétra-substitué en position para de l'azote (**26a**), une première bande d'absorption à 370 nm est observée ainsi qu'une seconde bande à 487 nm. Un maximum d'émission de fluorescence est obtenu à 505 nm et montre un décalage de Stokes de 18 nm (Figure V - 15c). Le décalage de Stokes augmente selon le degré de substitution par des groupements donneurs méthoxy : de 3 nm (**1**) jusqu'à 18 nm (**26a**).

Les composés substitués par les groupements donneurs comme le méthoxy montre une absorption et une fluorescence décalée vers les plus basses énergies (Figure V - 16). Le décalage des maximums d'absorption dépend fortement de la position des groupements de substitution : deux groupements méthoxy aux positions 2,11 (**1a**) montrent un déplacement bathochromique de 20 nm (Figure V - 16a). L'addition de deux autres groupements méthoxy sur les positions 8,17 (para de l'azote) (**26a**) décale la longueur d'onde vers le rouge d'environ une vingtaine de nanomètre tandis que les deux groupements méthoxy en positions 7, 16 (méta de l'azote) (**26b**) montre un déplacement hypsochromique d'environ 15 nm par rapport au composé di-substitué (**1a**).

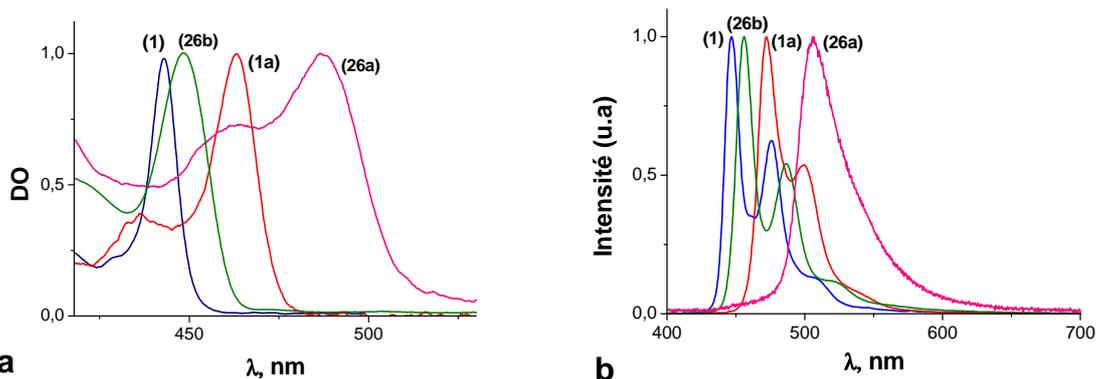


Figure V - 16 : Spectre (a) d'absorption et (b) de fluorescence des hétérocycles (1) (bleu), (26b) (vert), (1a) (rouge), (26a) (rose).

Les hétérocycles présentent une absorption et une fluorescence peu sensible à la polarité du solvant de mesure. Un faible solvatochromisme d'environ 4 à 6 nm est observé lors des mesures dans différents solvants (toluène, dichlorométhane, THF, DMF et le DMSO). Ces structures hétérocycliques sont donc stables quelque soit leur substitution.

#### V.C.2.b. Rendement quantique de fluorescence

La méthode de mesure la plus fiable pour la détermination du rendement quantique de fluorescence noté  $\Phi_X$  est la méthode comparative décrite par Williams *et al.*<sup>[150]</sup>, qui implique l'utilisation d'échantillons de référence déjà caractérisés dont leurs valeurs de rendement quantique de fluorescence  $\Phi_{ST}$  sont connus. De nombreuses références existent pour les mesures de rendement quantique de fluorescence<sup>[151]</sup>. Elles doivent être choisies de façon à absorber à la longueur d'onde d'excitation souhaitée pour l'échantillon à tester et réémettre de préférence dans le même domaine spectral. Ainsi, la référence utilisée a été le sulfate de quinine ( $H_2SO_4$ ; 0,1 M) qui réémet dans un domaine de 400-600 nm. Afin d'éviter le phénomène de filtre interne *i.e.* lorsque la solution peut empêcher la réémission du signal à  $90^\circ$  du fait d'une trop forte absorption du signal par une solution trop concentrée ou lorsque l'échantillon réabsorbe la lumière émise (self-quenching) du fait d'un chevauchement des spectres d'absorption et d'émission, les absorbances des solutions sont comprises dans un domaine de  $0,01 < DO < 0,1$ . Les rendements de fluorescence ont pu être déterminés pour trois des hétérocycles synthétisés (Tableau V - 5). Les autres composés n'ont pas été mesurés du fait de leur insolubilité dans la plupart des solvants organiques.

Tableau V - 5 : Rendement quantique de fluorescence ( $\Phi_X$ ) des hétérocycles ( $\lambda_{exc} = 340nm$ ).

	(1)	(1a)	(26b)
$\lambda_{ém\ max}$	446	473	454
$\Phi_X (\pm 10\%)$	50	41	53

Les rendements quantiques observés ne varient pas beaucoup selon la substitution de l'hétérocycle. La substitution de l'hétérocycle modèle permet alors de varier la longueur d'onde de fluorescence sans trop modifier le rendement de fluorescence.

[150] Williams A. T. R., Winfield S. A. Miller J. N. *Analyst*, 1983, 108, 9, 1067-1071.

[151] Lakowicz J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Kluwer Academic/Plenum Press, New York, 1999, Second Edition. J. C. Scaiano (Ed.), *Handbook of Organic Photochemistry*, CRC Press, 1989.

### V.C.3. PROPRIETES OPTIQUES NON LINEAIRES

Les propriétés photo-physiques de ces nouveaux composés ont été également mesurées en absorption non-linéaire puisque l'un de nos objectifs serait de pouvoir utiliser ces nouveaux fluorophores dans le domaine de la bio-imagerie de haute-résolution. Or, cette technique est fortement utilisée pour l'étude des propriétés électroniques des chromophores dans le domaine du proche infrarouge et donc de l'imagerie<sup>[152, 153]</sup>. Même si les molécules fluorescentes de type hétérocycle rendent très complexe la description du spectre d'excitation obtenu, il est possible de détecter des transitions électroniques qui sont normalement interdites en spectroscopie classique d'absorption. Nous allons décrire dans ce paragraphe le principe de cette technique ainsi que les résultats obtenus suite à une excitation à deux photons pour déterminer les valeurs des sections efficaces d'absorption en optique non-linéaire. Les propriétés optiques non linéaires des nouveaux hétérocycles seront comparées directement avec celles observées en optique classique à un photon.

#### V.C.3.a. Principe de l'absorption à deux photons

La recherche dans le domaine de l'optique non linéaire est maintenant développée depuis plus de 40 ans, si l'on considère les premières observations expérimentales sur la génération de seconde harmonique menées par Franken *et al.*<sup>[154]</sup> en 1961 juste après les premières expérimentations laser par Maiman en 1960. Dans le cas de l'optique conventionnelle (*i.e.* linéaire), la polarisation induite dépend linéairement de l'amplitude du champ électrique qui peut être décrite par la relation suivante :

$$P(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) \quad (\text{Eq. V - 1})$$

Où  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide et  $\chi^{(1)}$  la susceptibilité linéaire. En optique non linéaire, la réponse optique peut être souvent décrite en généralisant l'équation (Eq. V - 1) et en exprimant la polarisation  $P(t)$  comme une série de puissance de l'amplitude du champ électrique  $E(t)$  :

$$\begin{aligned} P &= \epsilon_0 [ \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \dots ] \\ &= [ P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} \dots ] \end{aligned} \quad (\text{Eq. V - 2})$$

Où  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$  sont les susceptibilités en optique non linéaire du second et du troisième ordre respectivement. Par conséquent, les susceptibilités de plus grand ordre donnent lieu à des polarisations optiques non linéaires de plus grand ordre nommées  $P^{(2)}$  et  $P^{(3)}$ .

Quand la matière interagit avec la lumière de forte intensité, les processus multi-photoniques peuvent avoir lieu. Cela inclut l'excitation, l'ionisation ou encore la diffusion multi-photon. En présence d'une densité spatio-temporelle très forte de photons, comme au point de focalisation d'un faisceau laser, il existe une probabilité non négligeable pour une molécule d'absorber deux photons simultanément. C'est le processus non-linéaire d'absorption à deux photons proposé en 1931 par M. Göpper-Mayer dans sa thèse (théorie des transitions

---

[152] Denk W., Strickler J. H., Webb W. W. *Science*, 1990, 248, 73-76.

[153] Helmchen F., Denk W., *Nat. Methods*, 2005, 2, 932 - 940.

[154] Franken P.A., Hill A.E., Peters C.W., Weinreich G. *Phys. Rev. Lett.*, 1961, 7, 118-120.

quantiques à deux photons dans les atomes)<sup>[155]</sup> puis vérifié expérimentalement en 1961 par W. Kaiser et Garrett<sup>[156]</sup>, peu de temps après l'apparition des premiers lasers. Ils ont démontrés également que l'excitation à deux photons pouvait exciter les molécules organiques. Par la suite, de nombreux exemples de processus à plusieurs photons en spectroscopie moléculaire ont été reportés<sup>[157]</sup>. La spectroscopie à deux photons est devenue ainsi un outil important pour l'étude des structures électroniques des états excités moléculaires.

L'excitation à deux photons des matériaux et des molécules est un processus physique non-linéaire impliquant l'absorption de photons individuels *via* un état virtuel et dont les énergies combinées sont suffisamment importantes pour exciter le composé à de plus hauts états excités électroniques. L'excitation du matériau ou de la molécule se produit lorsque l'énergie du photon absorbé est égale ou supérieure à l'écart d'énergie entre l'état fondamental  $S_0$  et les états excités  $S_1-V_n$ . La même transition peut être réalisée par un processus à deux photons, au cours duquel deux photons de plus basse énergie sont absorbés quasi-simultanément. Un seul photon excite la molécule en passant par un état virtuel intermédiaire existant pendant une durée de vie typique de l'ordre de la femtoseconde et la molécule est éventuellement amenée jusqu'à l'état excité final par l'absorption d'un second photon (Figure V - 17).

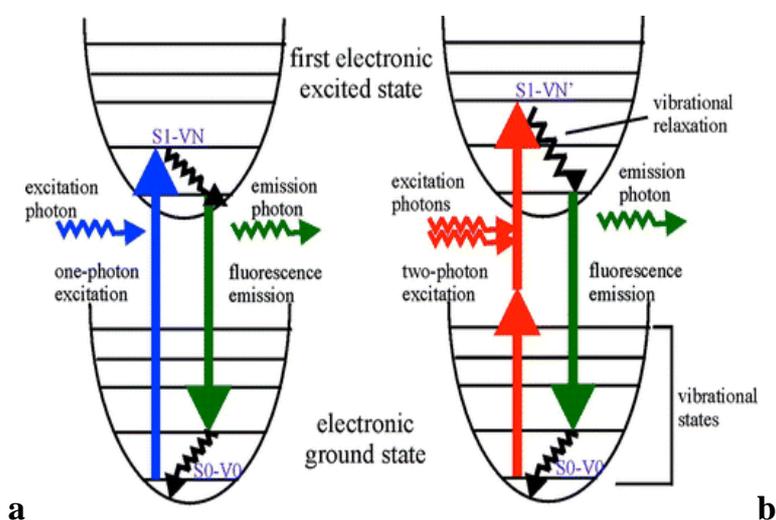


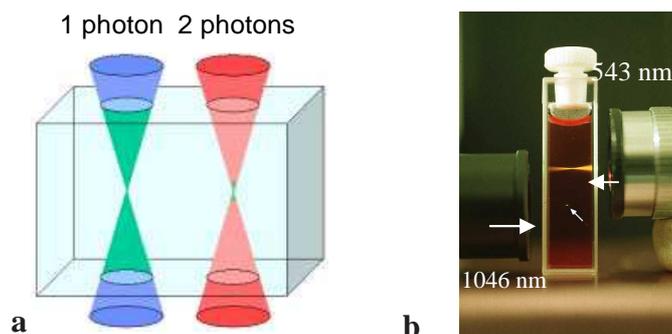
Figure V - 17 : Diagramme de Jablonski pour une excitation (a) à un et (b) à deux photons. Les excitations se produisent entre l'état fondamental et les niveaux vibrationnels du premier état excité électronique. L'excitation à un photon se traduit par l'absorption d'un seul photon et les états initiaux ( $S_0-V_0$ ) et finaux ( $S_1-V_N$ ) sont de parité opposée. L'excitation à deux photons se produit par l'absorption *via* un état intermédiaire virtuel ( $10^{-14}$ s) de deux photons de plus basse énergie. Les états initiaux ( $S_0-V_0$ ) et finaux ( $S_1-V_N$ ) ont la même parité.

L'intensité du signal générée par une excitation à deux photons dépend quadratiquement de l'intensité de l'excitation laser. Ainsi, si l'intensité d'excitation est faible, cet effet apparaît seulement dans l'aire focale où l'intensité d'excitation est suffisamment importante pour que l'échantillon puisse absorber deux photons simultanément. Il est possible d'observer ce phénomène de manière schématique (Figure V - 18a) et reproduite expérimentalement (Figure V - 18b).

[155] Göpper-Mayer M. . *Ann. Phys.*, 1931, 9, 273–294, 1931. Über elementarakte mit zwei quantensprüngen (on elementary processes with two quantum steps).

[156] Kaiser W., Garrett C. G. B. *Phys. Rev. Lett.*, 1961, 7, 229–231.

[157] Friedrich D. M., McClain W. M. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1980, 31, 539-577.



**Figure V - 18 : (a) Fluorescence induite par une excitation à un et deux photons. Le volume représenté en vert illustre le signal de fluorescence généré. (b) Expérience illustrant la différence de l'émission de fluorescence d'un échantillon suite à une excitation à un photon et à deux photons. Dans la partie supérieure, l'excitation à un photon se fait à l'aide d'un laser continu Helium-Néon émettant une lumière à 543 nm et produisant une excitation conique à l'entrée de la cuvette. Dans la partie inférieure, un laser pulsé infrarouge Nd: YLF (1046 nm) converge au centre de la solution. Deux photons infrarouges combinent leurs énergies et génèrent une fluorescence en un seul spot dans le plan focal où la densité de photon est la plus élevée.**

La caractérisation des nouveaux marqueurs fluorescents par excitation à deux photons requiert des techniques de spectroscopie spécifiques. La détermination des spectres d'absorption et des sections efficaces à deux photons se fait généralement par spectroscopie d'excitation à deux photons. La détermination des sections efficaces d'absorption à deux photons des composés hétérocycliques s'est donc faite à l'aide de cette technique.

#### V.C.3.b. Méthode de calcul de sections efficaces d'absorption à deux photons

Les échantillons sont excités par un laser dans une gamme de 700 nm à 950 nm. Lorsque l'énergie de ces photons correspond au moins à la différence d'énergie entre les niveaux électroniques HOMO et LUMO des molécules étudiées, la molécule passe de l'état fondamental à un état excité. Si la transition à deux photons est permise, la section efficace d'absorption à deux photons pourra être déterminée selon la capacité à absorber à une longueur d'onde donnée (de façon générale, la longueur d'onde maximum observée). Les mesures des sections efficaces d'absorption à deux photons sont dépendantes de la longueur d'onde d'excitation et de la puissance laser délivrée. Le flux de photons de fluorescence émis après excitation à deux photons dépend également du rendement quantique de fluorescence, du nombre de molécules de fluorophore excitées ainsi que de la puissance d'excitation. En effet, plusieurs conditions sont à respecter pour que les sections efficaces de la référence  $\delta_{\text{réf}}$  et de l'échantillon inconnu  $\delta$  puissent être comparées.

Il est nécessaire de procéder exactement dans les mêmes conditions expérimentales et notamment d'avoir le même : (i) Nombre de photons incidents par unité de surface et de temps, les valeurs brutes obtenues devront être normalisées par l'intensité d'émission de fluorescence mesurée pour une même longueur d'onde d'excitation. (ii) Nombre de photons réémis lors de l'émission de fluorescence pour chaque photon absorbés après une excitation à deux photons, ce qui induira une normalisation par les rendements quantiques de fluorescence. (iii) Nombre de molécules par unité de volume qui entrainera une normalisation par les concentrations.

La formule permettant le calcul de la section efficace  $\delta$  a été décrit par Xu *et al.*<sup>[158, 159]</sup> :

$$\langle F(t) \rangle \approx \frac{1}{2} \phi \eta_2 C \delta \frac{g_p}{f \tau} \frac{8n(P(t))^2}{\pi \lambda} \quad (\text{Eq. V - 3})$$

Avec  $\langle F(t) \rangle$ , l'émission de fluorescence collectée par unité de temps (photons/s),  $\Phi$  l'efficacité de collection de la fluorescence du système de mesure,  $\eta_2$  l'efficacité de rendement quantique du fluorophore,  $C$  la concentration du fluorophore en solution ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $\delta$  la section efficace d'absorption à deux photons (GM *i.e.*  $10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$ ),  $g_p$  est une constante adimensionnelle dépendant de la forme du pulse laser,  $\tau$  la largeur temporelle du pic d'excitation,  $f$  la fréquence de répétition de pulse,  $\lambda$  la longueur d'onde du laser incident (cm),  $n$  l'indice de réfraction du solvant solubilisant l'échantillon,  $\langle P(t) \rangle$  la puissance incidente instantanée du faisceau laser (photons/s). Le facteur  $\frac{1}{2}$  reflète simplement le fait qu'il faut deux photons pour chaque événement d'excitation. Avec  $K = \frac{4}{\pi} \phi \frac{g_p}{f \tau}$ , constante du montage expérimental, il est possible d'établir le système d'équation suivant où chacune des grandeurs exprimée est annotée sans ou avec l'indice réf pour les valeurs de l'échantillon ((Eq. IV - 4) à tester et de la référence (Eq. IV - 5) utilisée respectivement :

$$\langle F(t) \rangle \approx K \cdot \eta \cdot C \cdot \delta \cdot n \cdot P^2 \cdot \frac{1}{\lambda} \quad (\text{Eq. V - 4})$$

$$\langle F(t) \rangle_{\text{réf}} \approx K \cdot \eta_{\text{réf}} \cdot C_{\text{réf}} \cdot \delta_{\text{réf}} \cdot n_{\text{réf}} \cdot P_{\text{réf}}^2 \cdot \frac{1}{\lambda_{\text{réf}}} \quad (\text{Eq. V - 5})$$

Où  $\delta$  et  $\delta_{\text{réf}}$  sont la section efficace d'absorption à deux photons de l'échantillon et de la référence choisie,  $\eta$  et  $\eta_{\text{réf}}$  les rendements quantiques de fluorescence de l'échantillon inconnu et de la référence respectivement,  $C$  et  $C_{\text{réf}}$  les concentrations de l'échantillon et de la référence en solution,  $n$  et  $n_{\text{réf}}$  les indices de réfraction des solvants des solutions à étudier et de celle de la référence respectivement,  $\lambda$  la longueur d'onde d'excitation à deux photons (nm) pour laquelle l'émission de fluorescence est maximale (et donc pour laquelle  $\delta$  est mesurée),  $\lambda_{\text{réf}}$  la longueur d'onde d'excitation de la référence (pour laquelle  $\delta_{\text{réf}}$  est mesurée,  $I$  et  $I_{\text{réf}}$  l'intégration du signal de fluorescence sur la totalité du spectre de fluorescence. Pour une longueur d'onde d'excitation donnée, le rapport entre l'équation (Eq. V - 4) et l'équation (Eq. V - 5), devient :

$$\frac{\delta}{\delta_{\text{réf}}} = \frac{\langle F(t) \rangle \cdot \eta_{\text{réf}} \cdot C_{\text{réf}} \cdot n_{\text{réf}} (P_{\text{réf}})^2}{\langle F(t) \rangle_{\text{réf}} \cdot \eta \cdot C \cdot n \cdot P^2}, \quad (\text{Eq. V - 6})$$

En considérant que  $\langle F(t) \rangle$ , le nombre de photons collectés peut être déterminé en calculant l'intégrale du signal de fluorescence  $I$  et  $I_{\text{réf}}$  respectivement normalisée par la puissance incidente du laser  $P^2$  et  $P_{\text{réf}}^2$  et par le temps d'intégration sur la totalité du spectre de fluorescence obtenu pour une excitation par une même longueur d'onde  $\lambda = \lambda_{\text{réf}}$ .

[158] Xu C., Webb W. W. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1996, 13, 3, 481–491.

[159] Albota M. A., Xu C., Webb W. W. *Appl. Opt.*, 1998, 37, 31, 7352-7356.

Alors, la formule suivante peut être établie :

$$\bar{\delta} = \bar{\delta}_{\text{réf}} \times \frac{\eta_{\text{réf}}}{\eta} \times \frac{n_{\text{réf}}}{n} \times \frac{I}{I_{\text{réf}}} \times \frac{C_{\text{réf}}}{C}, \quad (\text{Eq. V - 7})$$

L'obtention de la formule (Eq. V- 7) sera applicable pour une même géométrie d'excitation et de détection.

### V.C.3.c. Etude des propriétés optiques des hétérocycles

Afin de déterminer si les phénomènes observés sont bien la conséquence d'un processus d'absorption à deux photons, nous avons dans un premier temps étudié la dépendance de l'intensité de photoluminescence en fonction de la puissance du laser. Le nombre de photons requis pour remplir l'état d'émission supérieur peut être déterminé par l'équation  $I_F \sim P^n$  où  $I_F$  est l'intensité de fluorescence,  $P$  la puissance du laser, et  $n$  le nombre de photons du laser<sup>[160]</sup>.

Pour cela, une étude sur les pics d'émission observés pour le composé (1a) à différentes puissances laser a été réalisée.

#### V.C.3.c.1. Dépendance de l'émission de fluorescence selon la puissance laser

Les spectres d'émission obtenus suite à une excitation à deux photons sont collectés (Figure V - 19a) et tous identiques (Figure V - 19b) mise à part l'intensité de fluorescence qui augmente avec l'augmentation de l'intensité laser.

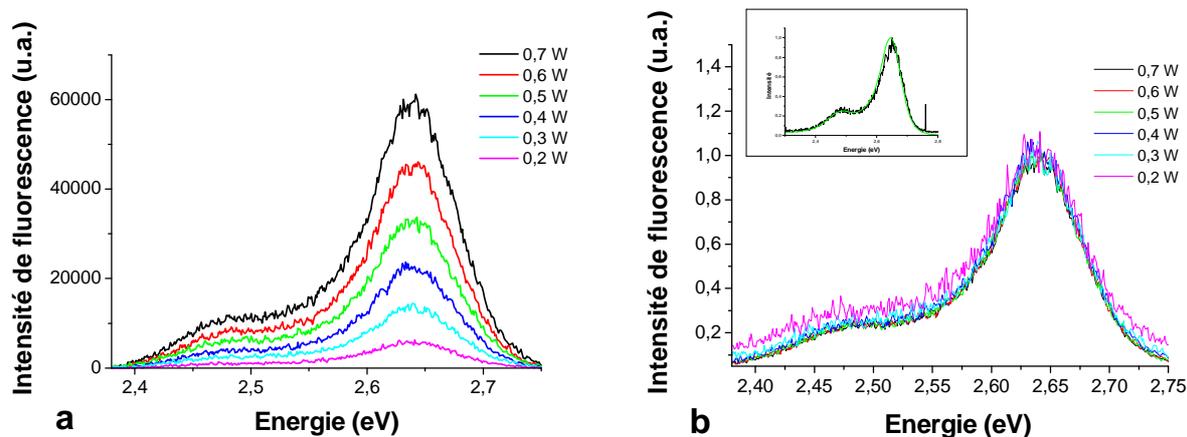
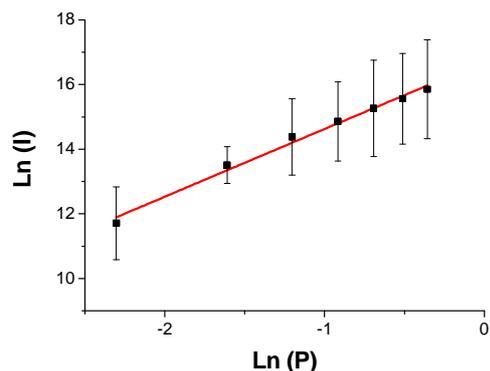


Figure V - 19 : (a) Spectres d'émission du composé (1a) suite à une excitation à deux photons de 730 nm (1,7 eV) délivrant des pulses d'excitation de 150 fs à une fréquence de 80 MHz pour différentes puissances. La puissance d'excitation est comprise entre 200 et 700 mW. (b) Spectres normalisés après excitation à deux photons et comparés dans l'insert avec celui obtenu en un photon (Spectre d'émission à un photon (vert,  $\lambda_{\text{exc}} = 365$  nm) et à deux photons (noir,  $\lambda_{\text{exc}} = 730$  nm)).

Le rapport des intensités émises aux deux énergies 2,64 eV (470 nm) et 2,49 eV (498 nm) est quasiment linéaire. L'ordre  $n$  du processus d'absorption à deux photons, soit, le nombre  $n$  de photons pompés requis pour atteindre l'état d'émission, est déterminé par la pente de la courbe de l'intensité de luminescence en fonction de la puissance du laser avec une double échelle logarithmique (Figure V - 20).

[160] Pollnau M., Gamelin D. R., Lüthi S. R., Güdel H. U. *Phys. Chem. Rev. B.*, 2000, 61, 5, 3337-3346.



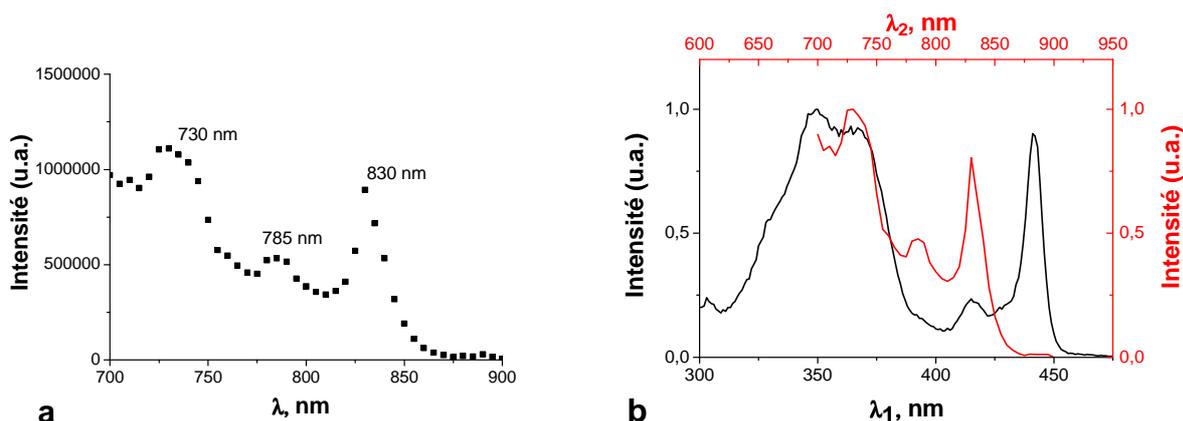
**Figure V - 20: Représentation avec double échelle logarithmique népérienne de l'intensité intégrale de l'émission de fluorescence en fonction de la puissance de laser relevée pour une excitation de 730 nm (1,7 eV). L'ordre  $n = 2,09$  ( $R^2 = 0,98$ ) est déterminé par la pente de la droite.**

Il est possible d'établir que le phénomène observé ici est un phénomène d'absorption non-linéaire décrit par une équation de type  $I_F \sim P^n$  avec  $P^{2,09}$  mesuré sur la totalité du spectre de fluorescence émis.

Nous avons alors étudié plus précisément les propriétés optiques de trois des nouveaux hétérocycles synthésés, les autres n'étant pas assez soluble pour permettre ce type d'étude.

#### V.C.3.c.2. Propriétés d'absorption à deux photons de l'hétérocycle (1)

Le spectre de fluorescence est mesuré pour chaque longueur d'onde d'excitation incidente et l'intégrale de l'intensité de fluorescence émise de ce spectre complet est relevée. Chaque intensité de fluorescence intégrée relative à chaque longueur d'onde d'excitation (abscisse) est reportée en ordonnée afin de reconstruire point par point le spectre d'absorption à deux photons dépendant de la longueur d'onde d'excitation. Le spectre d'excitation à deux photons du fluorophore (1) est ainsi obtenu (Figure V - 21a).



**Figure V - 21 : (a) Spectre d'excitation à deux photons de l'hétérocycle (1). Le spectre de fluorescence a été détecté pour chaque point d'excitation entre 700 et 900 nm par pas de 5 nm. (b) Spectres d'excitation à un photon fixé sur  $\lambda = 473$  nm (noir) et à deux photons (rouge) de l'hétérocycle (1). Les spectres sont normalisés par le pic d'émission le plus intense afin de pouvoir les comparer entre eux.**

Le spectre d'émission à deux photons présente des bandes d'absorption similaires au spectre d'émission à un photon (Figure V - 21b). Le composé montre un spectre d'absorption à deux photons bien spécifique avec deux pics d'absorption important à 730 nm et 830 nm. Un troisième pic moins important mais bien distinct est observé à 785 nm.

Le comportement de cet hétérocycle est différent suite à une excitation à un ou deux photons. En effet, certaines transitions semblent favorisées lors d'une excitation à un photon comme la transition à 443 nm qui est très importante et correspondrait à la transition HOMO-LUMO du fluorophore. Au contraire, les transitions à 415 nm et 392 nm auparavant relativement faibles sont exacerbées lors d'une excitation à deux photons. Les transitions à 350 nm et 365 nm restent importantes mais l'on observe que la transition à 365 nm est légèrement favorisée par rapport à celle observée à 350 nm lors d'une excitation à deux photons.

#### V.C.3.c.3. Propriétés d'absorption à deux photons de l'hétérocycle (**1a**)

De la même façon, le spectre du composé (**1a**) à été mesuré. De nombreuses transitions sont observées, la plus importante étant mesurée à 740 nm puis dans un ordre décroissant 780 nm, 820 nm, 860 nm, 890 nm et enfin 930 nm (Figure V - 22a).

Le spectre d'excitation à deux photons de l'hétérocycle (**1a**) montre clairement un comportement différent de celui observé lors qu'il subit une excitation à un seul photon (Figure V - 22b). La même transition à 363 nm est retrouvée quelque soit l'excitation mais de nombreuses nouvelles transitions sont observées à 370 nm, 390 nm, 410 nm et 430 nm. L'écart entre ces transitions étant régulier, il est alors possible que ce soient des niveaux vibrationnels. Les transitions observées montrent un écart régulier de 20 nm sauf pour la transition à 445 nm qui présente un écart avec la transition précédente de 15 nm.

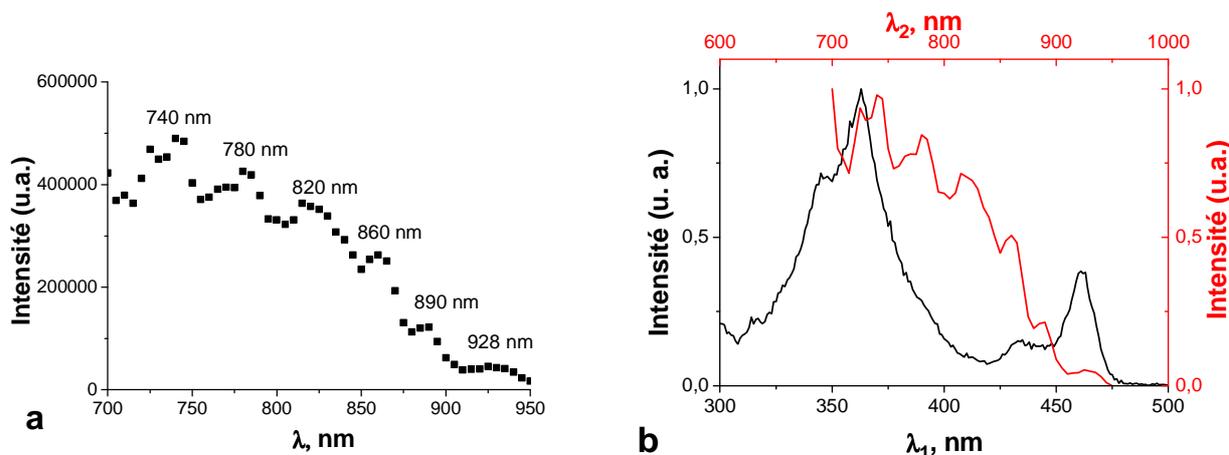


Figure V - 22 : (a) Spectre d'excitation à deux photons de l'hétérocycle (**1a**). Le spectre de fluorescence a été détecté pour chaque point d'excitation entre 700 et 950 nm par pas de 5 nm. (b) Spectres d'excitation à un photon fixé sur  $\lambda = 500$  nm (noir) et à deux photons (rouge) de l'hétérocycle (**1a**).

Les transitions observées à 430 nm et à 465 nm en spectroscopie d'absorption à deux photons peuvent éventuellement être assimilées aux transitions préalablement observées à 432 nm et 463 nm (HOMO-LUMO) suite à une excitation à un photon.

#### V.C.3.c.4. Propriétés optiques non linéaires de l'hétérocycle (**26b**)

Pour le composé (**26b**), deux transitions à 745 nm, 845 nm et 895 nm sont nettement observées ainsi qu'une seule bande large comprise entre 755 nm et 830 nm peut être observée (Figure V - 23a).

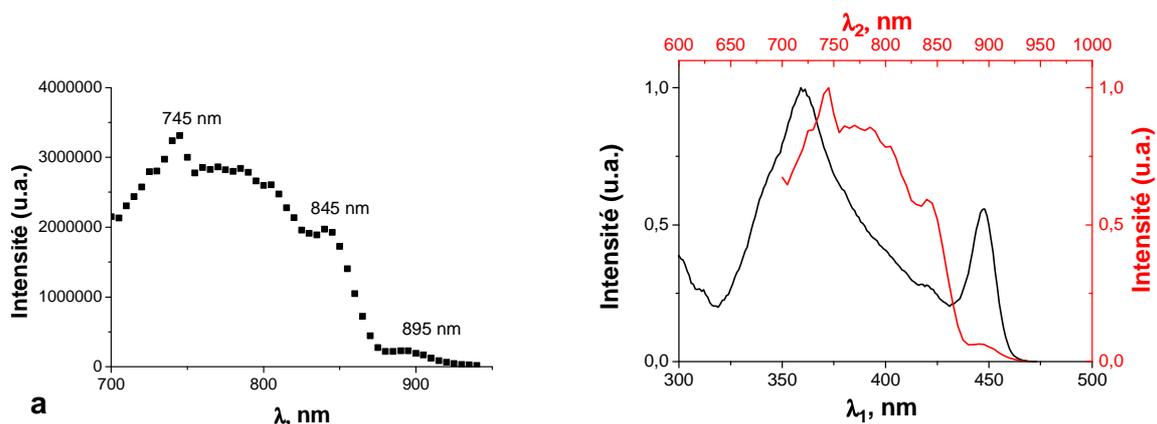


Figure V - 23 : (a) Spectre d'absorption à deux photons de l'hétérocycle tétra-substitué (26b). Le signal de fluorescence a été détecté à la longueur d'onde de chaque point d'excitation. Les spectres de luminescence correspondants ont été enregistrés par pas de 5 nm pour des longueurs d'onde d'excitation allant de 700 à 940 nm. (b) Spectres d'absorption à un photon fixé sur  $\lambda = 483$  nm (noir) et à deux photons (rouge) de l'hétérocycle (26b).

Si l'on compare avec le spectre d'excitation à un photon, les propriétés observées en optique non-linéaire sont complètement différentes de celles en optique classique puisque seule la bande à 420 nm (840 nm à deux photons) peut être retrouvée mais toutes les autres ne sont pas clairement figurées (Figure V - 23b). Des niveaux vibrationnels peuvent également être devinés. La transition HOMO- LUMO observée pour le spectre à un photon à 448 nm est également retrouvée avec une intensité très faible pour le spectre à deux photons.

#### V.C.3.c.5. Comparaison des propriétés en optique non-linéaire des trois composés

Les trois spectres obtenus pour les trois composés suite à une excitation et à deux photons sont comparés. La transition HOMO-LUMO des composés di- et tétra-substitués (1a) et (26b) peuvent être observées suite à l'excitation à deux photons contrairement au composé non substitué.

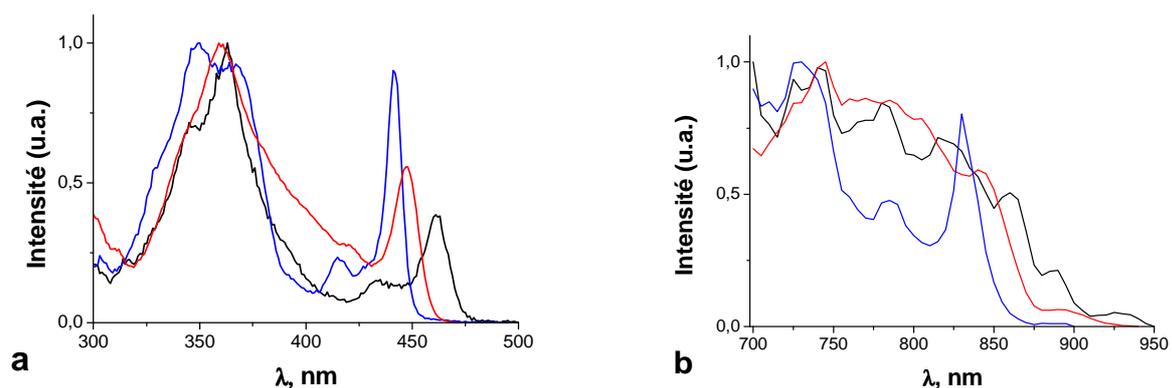


Figure V - 24 : Spectres d'excitation à (a) un ( $\lambda = 500$  nm) et (b) deux photons obtenus pour le fluorophore (1) (bleu) (1a) (noir) et tétra substitués (26b) (rouge).

La forme du spectre observé pour une excitation à deux photons pour le composé non-substitué (1) est peu différent de celui observé à un photon. Les mêmes transitions semblent être conservées et seules les intensités changent. Au contraire, pour les composés substitués, les spectres sont totalement différents et de nouveaux pics semblent se détacher entre 740 et

950 nm. La structure des spectres montre plusieurs pics successifs démontrant alors l'existence d'une structure fine des niveaux vibrationnels.

#### V.C.3.c.6. Calcul des sections efficaces d'absorption a deux photons

Selon la méthode de calcul décrite au V.C.3.b, les sections efficaces d'absorption à deux photons ont pu être calculées et sont reportées dans le tableau suivant.

Tableau V - 6 : Sections efficaces calculées des composés hétérocycles.

	(1)	(1a)	(26b)
$\lambda$ (nm)	730	740	740
$\delta$ (GM)	25	30	60

L'analyse des spectres d'excitation à deux photons montrent que ces hétérocycles présentent effectivement des propriétés d'absorption bi-photonique intéressantes. Les sections efficaces d'absorption à deux photons mesurées à 730 nm pour l'hétérocycle non-substitué (1) et 740 pour les hétérocycles di- et tétra-substitués sont respectivement de l'ordre de 25 GM, 30 GM et 60 GM. Plus le composé est substitué, plus la valeur de section efficace augmente. L'ajout de groupement methoxy accroît alors les capacités d'absorption à deux photons du système hétérocycle (1).

## V.D. CONCLUSION

De nouvelles stratégies de synthèse en 3 étapes permettant l'obtention en quantité raisonnable des hétérocycles (1), (1a), (1b), (26a), (26b) ont été développées. Cette nouvelle méthodologie est adaptée pour la synthèse de nombreux hétérocycles puisqu'il est possible de faire varier la nature et le nombre de substituant sur les molécules de départ : le benzaldéhyde et l'indole.

Les études de solvatochromisme montrent une excellente stabilité de ce composé dans la plupart des solvants et la structure plane de ces hétérocycles permet une excellente résistance thermique. Les études en voltampérométrie cyclique montrent que le composé (1a) possède des propriétés réductrices plus importantes que celles observée pour l'hétérocycle (1).

Les études en spectroscopie d'absorption, d'excitation à un et deux photons et de fluorescence ont mis en évidence des propriétés optiques remarquables. Ces fluorophores possèdent des rendements quantiques de fluorescence importants quelque soit le nombre de substituant. Une série originale de fluorophores pour une gamme de fluorescence allant de 443 nm à 505 nm a été réalisée.

Ces hétérocycles présentent une forte fluorescence mais aussi des capacités d'absorption à deux photons. Ce sont donc des motifs de premier choix pour l'élaboration future de nouveaux systèmes  $\pi$ -conjugués pour l'optique non linéaire et pour la bio-imagerie.

La substitution de ces hétérocycles par des groupements méthoxy donneurs a permis d'améliorer les propriétés de donneur d'électron, ce qui permettrait leur utilisation dans le domaine des cellules solaires.

## CONCLUSION GENERALES ET PERSPECTIVES

L'élaboration de matériaux nanostructurés hybrides possédant de nouvelles propriétés physico-chimiques est aujourd'hui une des clés nécessaires pour le développement de nouvelles technologies. La synthèse de NPs hybrides aux propriétés optiques modulables permettrait de répondre à diverses problématiques : énergétique, écologique, médecine et détection précoce des maladies...

Ce travail a ainsi consisté à développer de nouveaux éléments inorganiques et organiques afin de concevoir des systèmes hybrides originaux multi-fonctionnels qui pourraient répondre aux attentes actuelles.

Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à la synthèse de NPs de ZnO qui est un matériau de choix de part ses propriétés optiques et sa biocompatibilité.

Nous avons alors synthétisé des NPs inorganiques par (i) ablation laser femtoseconde avec une excitation à deux photons ( $\lambda = 800$  nm), et par (ii) irradiation laser à un photon ( $\lambda = 355$  nm) en milieu liquide. Les premières de petite taille ( $< 20$  nm) et de haute qualité optique ont été obtenues par ablation laser femtoseconde. Des NPs plus grandes de l'ordre d'une dizaine de nm ont été obtenues par irradiation à un photon.

De plus, l'étude des propriétés optiques de NPs au « band gap » modulable par l'ajout d'ions  $Mg^{2+}$  nous a permis d'établir une gamme de NPs inorganiques présentant une fluorescence allant de 3,27 eV (380 nm) pour le ZnO pur à 3,55 eV (350 nm) pour les NPs les plus dopées (30 %).

Afin d'établir une gamme de nanohybrides aux applications diverses, nous avons envisagé de modifier la surface des NPs de ZnO par des molécules organiques de type accepteur et de type donneur.

Ce travail a donc ensuite été consacré à la synthèse et l'étude des propriétés optiques d'une série de viologènes possédant des propriétés structurales et optiques permettant le greffage à la surface de NPs de ZnO.

Nous avons ainsi synthétisé deux séries de viologènes : *i*) des viologènes sans groupes d'ancrage pouvant servir de molécules modèles pour des recherches ultérieures. Ces viologènes également servir de base pour la synthèse éventuelle de nouveaux viologènes en modifiant les groupements phényle et benzyle de base par des groupements plus spécifiques pouvant apporter des propriétés physico-chimiques (solubilité, propriétés redox, fluorescence...) différentes. *ii*) des viologènes possédant des groupements fonctionnels acide carboxyliques ou acide phosphoniques pouvant se greffer à la surface de NPs inorganiques.

Parallèlement, nous avons étudié les propriétés optiques de ces nouveaux viologènes, ce qui nous a permis d'observer des propriétés de fluorescence pour ces composés jusqu'alors peu rapportées dans la littérature. Cette découverte ouvre la voie vers de nouvelles études afin de mieux appréhender la complexité des phénomènes à l'origine des propriétés optiques originales des viologènes.

A la suite de la synthèse des différents éléments inorganiques et organiques, nous avons pu utiliser les NPs obtenues par voie photochimique et les viologènes possédant des groupes d'ancrage adéquats pour développer un nouveau nanohybride de ZnO-viologène.

Nous avons pu nous appuyer sur les propriétés optiques des viologènes pour étudier les propriétés de greffage entre les deux éléments à l'aide de diverses techniques de spectroscopie

et notamment par spectroscopie transitoire. Ces dernières études ont démontré la complexité des interactions entre les NPs de ZnO et les viologènes. Il serait intéressant de poursuivre nos recherches dans cette voie afin de mieux comprendre les phénomènes induits au sein de ces nanohybrides.

Toujours dans l'optique d'établir divers éléments en vue de la conception de nanohybrides modulables, nous avons synthétisé une autre série de molécules organiques de type indolocarbazole, cette fois-ci donneur d'électron.

Nous avons ainsi développé de nouvelles voies de synthèse en 3 étapes pour l'élaboration de systèmes hétérocycles carbazole complexes. Ces nouvelles méthodologies sont particulièrement adaptées pour la synthèse de futurs hétérocycles car il est possible de développer toute une série de nouveaux composés en faisant varier la nature et le nombre de substituants sur les réactifs de départ : le benzaldéhyde et l'indole.

Les études par diverses méthodes de spectroscopie, de voltampérométrie cyclique ainsi que les calculs théoriques ont toutes montrées que ces composés présentent de fortes propriétés de donneurs d'électron.

Parallèlement, il a été observé que ces hétérocycles présentaient également de fortes propriétés de fluorescence, ce qui nous a permis d'élaborer une série originale de fluorophores pour une gamme de fluorescence allant de 443 nm à 505 nm.

Par ailleurs, ces nouveaux hétérocycles présentent des capacités d'absorption à deux photons et sont donc des motifs de premier choix pour l'élaboration future de nouveaux systèmes  $\pi$ -conjugués pour l'optique non linéaire et pour la bio-imagerie.

Pour finir, nous avons synthétisé un hétérocycle possédant des groupements acides carboxyliques pouvant se greffer à la surface de NPs de ZnO. Il sera donc à présent possible d'élaborer un nouveau nanohybride de type ZnO-hétérocycle.

Ce travail a donc permis la conception de différents éléments inorganiques et organiques permettent l'élaboration de différents types de nanohybrides. Nous avons obtenu des NPs de ZnO pouvant être utilisées comme cœur inorganique et surface hôte pour des molécules de type accepteur (Figure 2a) ou donneur (Figure 2b). Ces différents types de nanohybrides pourront être utilisés pour diverses applications et notamment en bio-imagerie de haute résolution. Dans le second cas, il sera possible de concevoir de nouveaux nanohybrides dans le domaine du photovoltaïque.

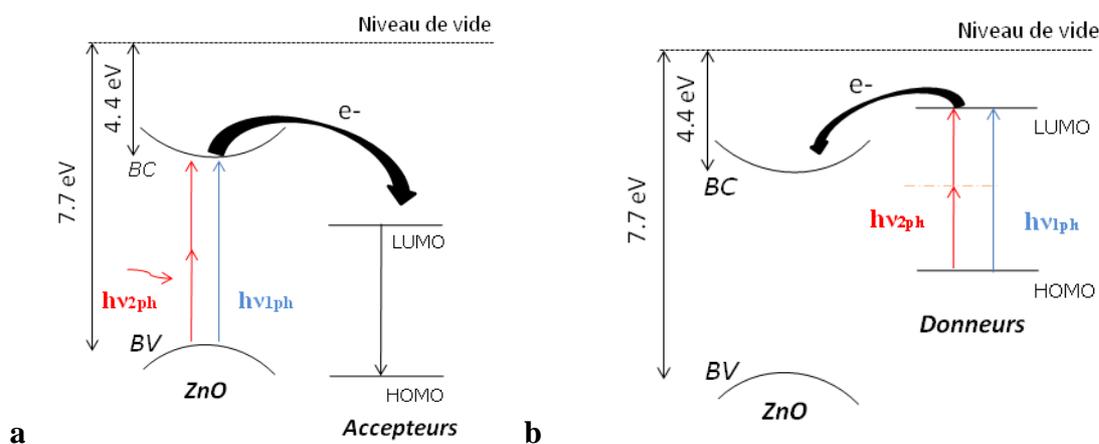


Figure 2 : Conception de nanohybrides de type (a) ZnO-accepteur et (b) ZnO-donneur.

# PARTIE EXPERIMENTALE

---

## 1. Matériel et réactifs utilisés

### a. Synthèse organique

Les réactifs et solvants ont été obtenus par différents fournisseurs et tous les produits chimiques ont été utilisés sans purification supplémentaire, distillation et/ou séchage préalable. Certains solvants réactionnels ont été purifiés et séchés au laboratoire par distillation sous argon :

- L'acétonitrile, distillée sur  $P_2O_5$ .
- Le tétrahydrofurane, distillé sur sodium et en présence de benzophénone
- Le diméthylformamide distillé sur  $P_2O_5$ .

Les autres solvants anhydres et/ou de qualité spectroscopique d'origine commerciale sont conservés sous argon. Le suivi des réactions a été effectué par chromatographie sur couche mince (CCM) sur gel de silice (0.2 mm, Merck 60F254). Les CCM ont été révélées par exposition sous lampe UV ( $\lambda = 254$  nm et/ou 365 nm). La purification des composés par chromatographie a été réalisée sur gel de silice (Merck G60). La composition des éluants mixtes est indiquée en rapport de volume. Les points de fusion (non corrigés) ont été déterminés en utilisant un appareil Buchi-510.

### b. Synthèse des NPs inorganiques

- *Cibles de ZnO*

Les cibles de ZnO utilisées lors du processus d'ablation laser sont préparées en deux étapes. De la poudre de ZnO de très grande pureté (99,999 % ; Sigma Aldrich Inc.) est mise sous presse à une pression de 12 tonnes durant 3 heures afin de former une pastille de 1 cm de diamètre et d'environ 3 mm d'épaisseur. Puis les pastilles de ZnO sont placées dans un four pendant 48 heures à 600 °C.

- *Cibles de ZnO dopées par des ions  $Mg^{2+}$*

Des sels d'acéonate d'acétyle de zinc  $Zn(C_5H_7O_2)_2$  et de magnésium  $Mg(C_5H_7O_2)_2$  dans la proportion de poids correspondant au rapport du nombre d'atomes Mg/Zn : 0, 0.02, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30 ont été utilisés. Après avoir mélangé manuellement les deux poudres et chauffé durant 1h à 130 °C afin d'évaporer l'eau, le mélange est calciné durant 3h à 350°C pour détruire la matière organique. La poudre obtenue est mise sous presse à une pression de 12,5 tonnes afin de former une pastille de 1 cm de diamètre et d'environ 3 mm d'épaisseur. Enfin, les pastilles de ZnO/MgO sont placées dans un four pendant 48 heures à 700 °C lors d'une dernière étape de frittage.

## **2. Appareils d'analyse utilisés**

### **a. Analyse spectroscopie RMN**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  des composés ont été enregistrés sur un Bruker AC-250 (Spectres  $^1\text{H}$  : 250 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 62,9 MHz). Les spectres ont été réalisés à température ambiante dans l'un des solvants deutérés indiqués (chloroforme-d :  $\text{CDCl}_3$ , DMSO- $\text{d}_6$  :  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ) et ont été référencés en interne avec le tétraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (ppm) et les constantes de couplage sont indiquées en Hertz (Hz). Les multiplicités de déplacement chimique sont décrites comme : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet et br = large.

### **b. Analyse élémentaire (AE), diffraction des rayons X (DRX)**

Les analyses élémentaires ainsi que les analyses par diffraction des rayons X ont toutes été effectuées par le spectropôle de l'université Aix-Marseille III. Les analyses élémentaires ont été réalisées sur une série Thermo Finnigan flash EA1112. Les données de cristallographie par DRX ont été mesurées avec un diffractomètre Bruker-Nonius Kappa CCD avec détecteur CCD (Mo- $\text{K}\alpha$  ;  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Lors de l'analyse de la structure moléculaire des cristaux, les ellipsoïdes thermiques sont considérés avec une probabilité de 50 %.

### **c. Spectroscopie optique : UV-Visible, Fluorescence, mono- et bi-photonique**

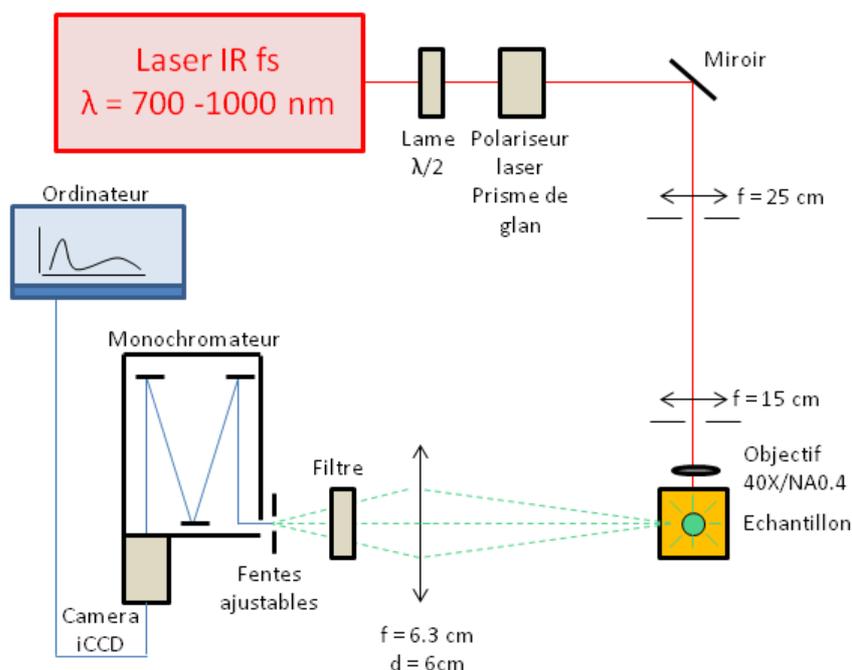
#### **i. Spectroscopie à un photon**

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés sur spectrophotomètre « Ocean Optics USB 4000 » combiné avec une source de lumière UV-Vis-IR « Micropack DH-2000 ». Les spectres de fluorescence et d'excitation ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre FluoroLog<sup>®</sup>-3 (Jobin Yvon HORIBA iHR 320 ; Modèle FL3-iHR). Une cellule standard en quartz de 10 mm est utilisée pour les mesures réalisées en spectroscopie d'absorption et de fluorescence. Les solvants utilisés sont de qualité spectroscopique et sont tous analysés afin d'en vérifier la pureté avant chaque mesure.

#### **ii. Spectroscopie à deux photons**

Les spectres d'absorption et les sections efficaces d'absorption à deux photons ont été déterminés par spectroscopie de fluorescence sous excitation à deux photons. Pour cela, un laser femtoseconde accordable Ti : saphir (HP MaiTai, Spectra-Physics), couvrant un large domaine spectral (690-1050 nm) et délivrant des pulses d'excitation de 150 fs à une fréquence de 80 MHz, a été utilisé pour exciter le composé étudié. Les composés sont solubilisés dans du toluène ou du benzonitrile et la solution résultante a été placée dans une cuvette de quartz de 10 mm d'épaisseur. Le faisceau laser a été étendu dans l'espace avec un télescope et est focalisé dans la cuvette avec une lentille (0,4 NA). La photoluminescence générée est recueillie à  $90^\circ$  et filtré avec un filtre d'interférence passe-bas. Il est ensuite envoyé dans un monochromateur (Spectra Pro 500i, Acton) avant d'être détecté par une caméra CCD (Roper Scientific). Les spectres ont été enregistrés par pas de 5 nm pour des longueurs d'onde d'excitation allant généralement de 700 à 950 nm. Le temps d'intégration varie de 10 ms à 20 s. La puissance moyenne du laser a été généralement maintenue à 500 mW. Les spectres d'absorption à deux photons ont ensuite été déterminés par intégration du spectre de

photoluminescence pour chaque longueur d'onde d'excitation. Ils sont normalisés par le temps d'intégration et le carré de la puissance laser moyenne. La détermination des sections efficaces d'absorption à deux photons des composés est réalisée par comparaison du spectre d'absorption à deux photons d'une référence, ici la rhodamine B solubilisée dans du méthanol. Le rendement quantique de la rhodamine dans le méthanol  $\eta_{\text{réf}}$  est égal à 0,7<sup>[161]</sup> et la section efficace d'absorption à deux photons  $\delta_{\text{réf}}$  a été déterminée par Xu et Webb 70 GM et 50 GM à la longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{\text{réf}}$  de 730 et 740 nm respectivement<sup>[158]</sup>.

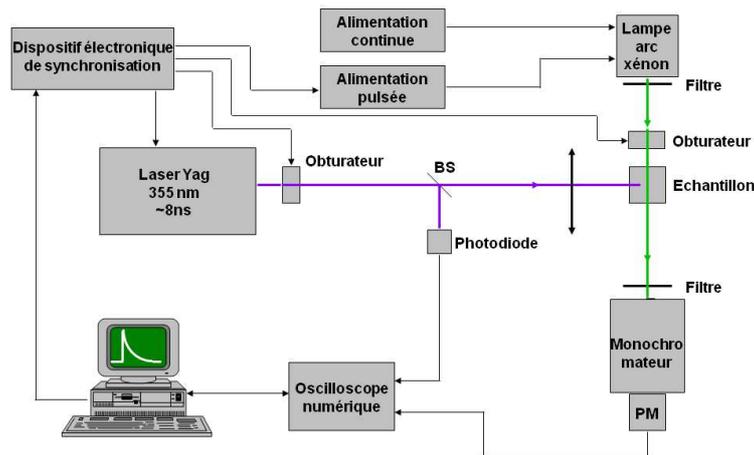


Montage expérimental d'excitation à deux photons.

### iii. Spectroscopie transitoire nanoseconde (LASIR)

Un montage à faisceaux croisés (excitation perpendiculaire à l'observation) met en œuvre un laser nanoseconde comme source d'excitation (355 nm) et une lampe xénon continue sur-intensifiée utilisée comme faisceau d'observation. L'analyse du signal est réalisée par un détecteur multi-canal suffisamment rapide pour pouvoir enregistrer en temps réel les variations de transmission (ou d'absorbance) d'un échantillon. La lumière d'analyse traversant l'échantillon est filtrée par un monochromateur, détectée par un photomultiplicateur et le signal électrique issu de ce détecteur directement échantillonné par un oscilloscope numérique. La sensibilité des cinétiques à une longueur d'onde est de  $\Delta[\text{OD}] < 0,001$ . La cinétique des espèces transitions est mesurée pour une longueur d'onde précise. Les cinétiques seront mesurées tous les 10 nm de 300 à 350 nm, tous les 3 nm de 350 à 398 nm, tous les 2 nm de 398 à 402 nm, tous les 3 nm de 402 à 420 nm, tous les 10 nm de 420 à 660 nm et enfin tous les 20 nm de 660 à 740 nm. L'intensité à un temps donné ( $\mu\text{s}$ ) est relevée pour chacune des cinétiques mesurées afin de pouvoir reconstruire le spectre d'absorption transitoire complet.

[161] Velapoldi R. A., Tønnesen H. H. *J. Fluoresc.*, 2004, 14, 465-472.

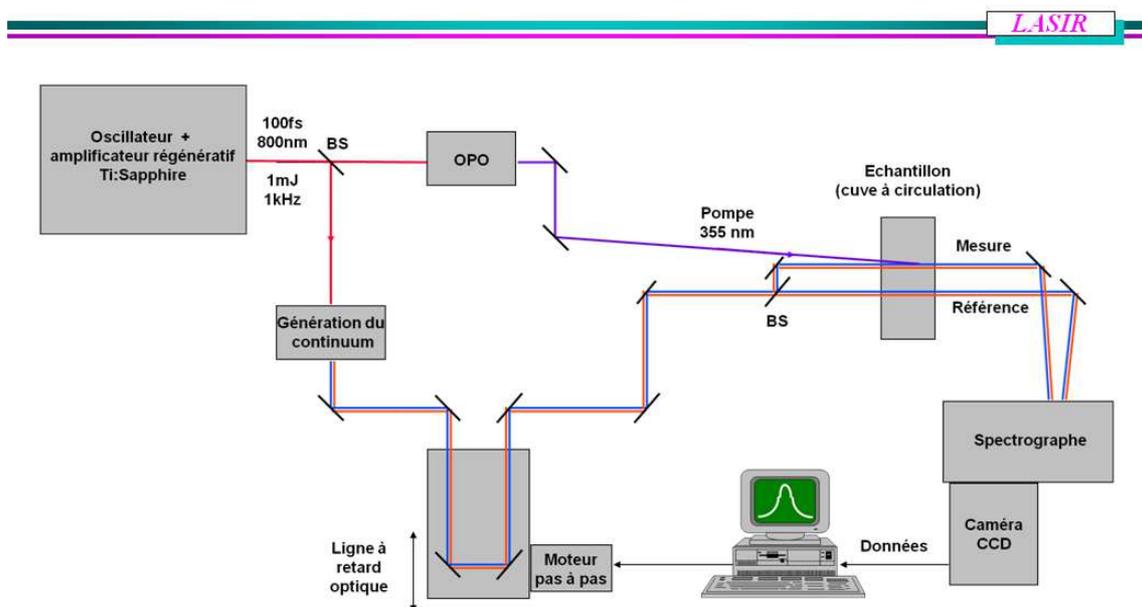


Montage expérimental nanoseconde

L'excitation de l'échantillon est réalisée grâce à un laser délivrant des impulsions à 355 nm (énergie de 2,4 mJ et de largeur temporelle de 7-8 ns, cadence 0,3 Hz). La lumière d'analyse est émise par une lampe continue xénon à court arc, d'une puissance de 150 W pour une luminance moyenne de  $180 \text{ cd}\cdot\text{mm}^{-2}$ . L'émission de cette lampe est fortement augmentée (facteur 50 à 100 suivant les longueurs d'onde) pendant un temps court par une décharge de courant (décharge LC) fournie par un module externe. Il existe une zone où l'émission lumineuse est quasiment constante. Ce palier, d'une durée d'environ 400  $\mu\text{s}$ , est utilisé comme source lumineuse d'analyse pour réaliser les mesures d'absorption. L'irradiation de pompe laser éclaire un rectangle de 10 mm de large (largeur de la cellule) sur 1 mm de haut et le faisceau de lumière blanche de la lampe d'analyse est ajusté à ces dimensions. Le faisceau de la lampe est focalisé dans la cuve et limité spatialement par une fente de 0,5 mm de diamètre, tandis que celui du laser, focalisé au moyen d'une lentille cylindrique et vient exciter l'échantillon à  $90^\circ$ . La cellule utilisée est en silice fondue, ses dimensions sont de 1 cm de longueur par 1 cm de largeur par 4 cm de hauteur pour un chemin optique de 10 mm. Elle possède, en outre, un système permettant de dégazer ou de saturer l'échantillon par différents gaz. Le faisceau est ensuite envoyé dans un monochromateur équipé d'un réseau de 1200 traits/mm ; résolution 5 nm) et possédant une fente d'entrée de 1,25 nm. Avant ce monochromateur, on place un filtre passe haut à 450 nm pour masquer le 2<sup>ème</sup> ordre du réseau lors de l'enregistrement des longueurs d'onde supérieures à 500 nm. Après la fente de sortie du monochromateur (5 nm), le faisceau sonde est recueilli sur un photomultiplicateur à très haut rendement quantique ( $\text{QE} > 50\%$  entre 250 et 700 nm) et possédant un temps de montée de l'ordre de 2 ns. La sortie du photomultiplicateur est reliée à un oscilloscope numérique dont la vitesse maximale d'échantillonnage est de  $1 \text{ Ge}\cdot\text{s}^{-1}$ , la bande passante maximale de 500 MHz. La longueur d'enregistrement peut atteindre jusqu'à 15000 points par voie. Une infime portion de l'impulsion laser recueillie sur une photodiode sert à déclencher l'oscilloscope. Les données numériques sont transférées vers un PC et l'acquisition se commande à l'aide d'un logiciel développé sous LabWindows. Pour chaque longueur d'onde sélectionnée par le monochromateur, la variation de densité optique au cours du temps est calculée par la formule classique :  $\Delta\text{DO}_\lambda(t) = \log[I_{\text{réf}}(t) / I_{\text{signal}}(t)]$  avec :  $I_{\text{signal}}(t)$  = Intensité transmise par l'échantillon après excitation laser et  $I_{\text{réf}}(t)$  = Intensité transmise par l'échantillon sans excitation laser. Ce calcul permet de s'affranchir du fait que le plateau ne soit pas rigoureusement plat, ainsi que de tous les bruits reproductibles du montage. Enfin, lorsque le signal est assez faible, on peut accumuler puis faire une moyenne sur plusieurs mesures pour augmenter le rapport signal sur bruit. Ce rapport augmente avec la racine carrée du nombre d'accumulations (statistique de Poisson).

#### iv. Spectroscopie transitoire subpicoseconde (LASIR)

Le montage expérimental d'absorption femtoseconde transitoire implique un système laser Ti-saphir (1 kHz) basé sur un oscillateur cohérent (MIRA 900D) et un amplificateur régénérateur (Industries BM ALPHA 1000). Une sonde d'un continuum de lumière blanche pulsé est générée à 800 nm dans une plaque de CaF<sub>2</sub>. La pompe d'excitation à 355 nm a été obtenue en utilisant un amplificateur paramétrique optique Quantronix (Palitra). La puissance de l'impulsion pompe a été limitée à 3-4  $\mu$ J par impulsions. L'impulsion de sonde a été retardée dans le temps par rapport à la pompe impulsion à l'aide d'une ligne à retard optique (Modèle Microcontrôle MT160-250PP entraînée par un contrôleur ITL09, précision  $\pm$  1 micron). La résolution temporelle globale (pleine largeur à mi-hauteur, fwhm, a été estimée à environ 250 fs à partir du signal d'absorption à deux photons (pompe + sonde) mesuré dans de l'hexane pur. La dispersion temporelle du continuum de lumière sur l'intervalle d'analyse 400-700 nm est d'environ 300 fs. La lumière transmise est analysée par un capteur CCD optique multicanal (détecteur Princeton Instrument LN/CCD-1340/400-EB avec un contrôleur ST-138). Les solutions à analyser sont contenus dans une cellule en quartz (Helma) de 10 mm de trajet optique. Les données ont été accumulées plus de 3 min ( $\sim$  180000 séquences pompe-sonde).



Montage expérimental des mesures femtosecondes

#### d. Analyses électrochimiques

Les études électrochimiques ont été réalisées par voltampérométrie cyclique, dans une cellule d'électrolyse à 3 électrodes : une électrode de référence Ag/AgCl, une contre-électrode constituée d'une cage en argent, et une électrode de travail en carbone vitreux ou en platine. Les composés étudiés sont dissouts ( $\sim 1.10^{-3}$  mol/L), dans une solution électrolyte-support de sel d'hexafluorophosphate d'ammonium ( $\sim 1.10^{-2}$  mol/L) dans le DMF, DMSO, DCM et le benzonitrile. La vitesse de balayage est soit de 100 ou 200 mV/s. Le logiciel utilisé est BAS 100W. Les potentiels sont ensuite calculés de façon à être comparables avec l'électrode de référence ECS (électrode à calomel saturé) par ajout de composés référents (TTF) en fin d'analyse.

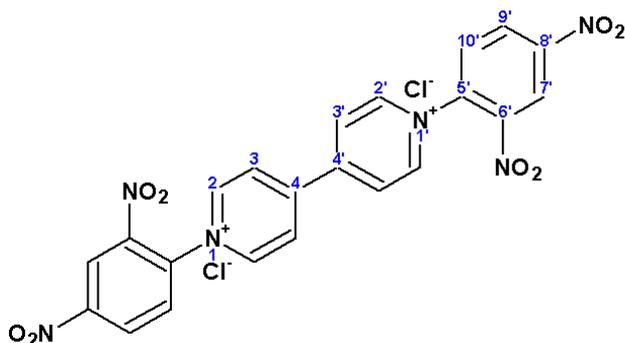
### 3. Modes opératoires

#### a. Synthèse des viologènes

##### i. Viologènes modèles : Substitution par des groupes phényles et benzyles

###### 1. Substitution symétrique par des phényles

- *Sel de dichlorure de 1,1'-bis(2,4-dinitrophényl)-4,4'-bipyridinium (2)*



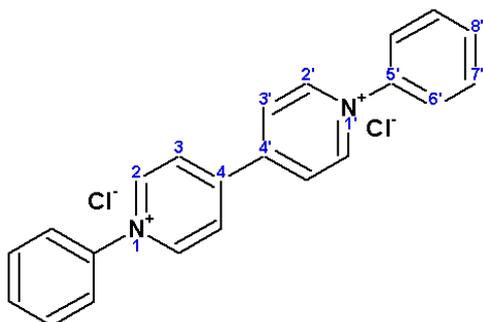
$C_{22}H_{14}Cl_2N_6O_8$

MM : 561.29 g/mol

Cristaux incolores

1,6 g (10.3 mmol) de 4,4'-bipyridine et 10 g (49.8 mmol, 4.8 équ.) de 1-chloro-2,4-dinitrobenzène sont ajoutés dans 25 ml d'acétonitrile fraîchement distillée. Le mélange est porté à reflux (80°C) durant 72h. Un précipité blanc ocre se forme, le mélange réactionnel est refroidi, filtré et le solide est lavé avec du diéthyléther. 3,1 g de produit brut sont obtenus après conservation au dessiccateur sous pression réduite. **Purification** : Le composé est lavé une première fois à l'acétone, puis filtré et enfin lavé avec une solution d'éthanol à chaud. 2.54 g de produit pur sont obtenus après filtration sous forme de solide incolore. Rdt : 44 %. Sublimation : 243-245°C. RMN  $^1H$  ( $D_2O$ ) :  $\delta$  = 8.25 (d, 1H,  $^3J$  = 8.69 Hz,  $H_{10'}$ ), 8.87 (d, 2H,  $^3J$  = 6.95,  $H_3$ ), 8.89 (d, 1H,  $^3J$  = 2.53 Hz,  $H_{9'}$ ), 9.35 (d, 1H,  $^4J$  = 2.53 Hz,  $H_{7'}$ ), 9.42 (d, 2H,  $^3J$  = 7.11 Hz,  $H_2$ ). RMN  $^{13}C$  ( $D_2O$ ) :  $\delta$  = 152.70 ( $C_{5'}$ ), 149.94 ( $C_{6'}$ ), 146.91 (CH), 142.88 ( $C_{8'}$ ), 138.31 ( $C_4$ ), 131.23 (CH), 130.84 (CH), 127.64 (CH), 122.88 (CH). Anal. Elém. Calculée pour  $C_{22}H_{14}Cl_2N_6O_8$  : C (47.08%), H (2.51%), N (14.97%). Expérimental : C (47.03 %), H (2.52 %), N (15.11 %).

- *Sel de dichlorure de 1,1'-diphényl-4,4'-bipyridinium (3)*



$C_{22}H_{18}Cl_2N_2$

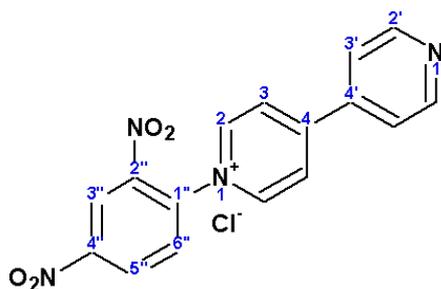
MM : 381.30 g/mol

Cristaux jaunes

3,08 g (5.5 mmol) de dichlorure de 1,1'-bis(2,4-dinitrophényl)-4,4'-bipyridinium (2) sont dissout dans 76 ml d'un mélange Ethanol : Eau (50:50). A cette solution, sont ajoutés 3 ml d'aniline (33 mmol, 6 équ.) dissout dans 100 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est agité

à température ambiante pendant 24h puis les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le précipité obtenu est lavé avec du diéthyléther afin d'éliminer les traces restantes d'aniline. Le produit obtenu est porté à reflux dans 25 ml d'H<sub>2</sub>O pendant 24h. Les sous-produits insolubles sont filtrés et le filtrat est concentré sous pression réduite. Le produit brut est obtenu sous forme de solide orange. **Purification** : Ce dernier est lavé avec de l'éthanol à froid puis recristallisé lentement dans de l'éthanol. 1,25 g de cristaux jaunes sont obtenus. Rdt : 60 %. Point de fusion > 300 °C ; décomposition sous forme de poudre noire à 330°C (Lit. 290°C<sup>[91]</sup> ; 306-308 °C<sup>[162]</sup>). RMN <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O) : δ = 7.78-7.95 (m, 10H, H<sub>6'</sub>, H<sub>7'</sub>, H<sub>8'</sub>), 8.88 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 6.95 Hz, H<sub>3</sub>), 9.46 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 6.95 Hz, H<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O) : δ = 150.59 (C<sub>5'</sub>), 145.56 (CH), 142.31 (C<sub>4</sub>), 132.12 (CH), 130.77 (CH), 127.25 (CH), 124.20 (CH).

▪ **Sel de chlorure de 1-(2,4-dinitrophényl)-4-pyridin-4-ylpyridinium (4)**



C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>

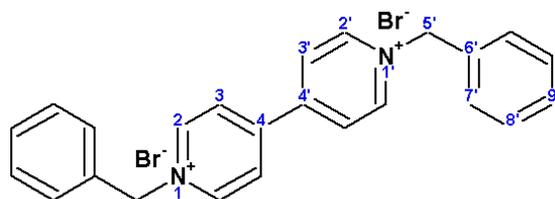
MM = 358.74 g/mol

Cristaux jaunes

Le sel de chlorure de 1-(2,4-dinitrophényl)-4-pyridin-4-ylpyridinium est obtenu comme produit secondaire lors de la synthèse en sel de dichlorure de 1,1'-bis(2,4-dinitrophényl)-4,4'-bipyridinium (**2**). Le produit brut obtenu (**2**) est lavé à l'acétone puis avec une solution d'éthanol à chaud puis le filtrat est récupéré. 0,67 g de cristaux jaunes du composé (**4**) sont recueillis dans le filtrat, filtrés et conservés au dessiccateur. Rdt : 18 %. Point de fusion : 143-145°C (Lit. 138-140°C<sup>[85]</sup>). RMN <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O) : δ = 8.01 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 6.27 Hz, H<sub>3'</sub>), 8.26 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 8.78 Hz, H<sub>6''</sub>), 8.67 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7.03 Hz, H<sub>3</sub>), 8.82 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 6.27 Hz, H<sub>2'</sub>), 8.92 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 8.78 Hz, <sup>4</sup>J = 2.51 Hz, H<sub>5''</sub>), 9.23 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7.03 Hz, H<sub>2</sub>), 9.38 (d, 1H, <sup>4</sup>J = 2.51 Hz, H<sub>3''</sub>). RMN <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O) : δ = 157.13 (C<sub>1''</sub>), 150.22 (CH), 149.69 (C<sub>2''</sub>), 145.80 (CH), 142.98 (C<sub>4''</sub>), 142.07 (C<sub>4</sub>), 138.45 (C<sub>4'</sub>), 131.20 (CH), 130.65 (CH), 126.18 (CH), 122.74 (CH). Anal. Elém. Calculée pour C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>4</sub> : C (53.57 %), H (3.09 %), N (15.62 %). Expérimental : C (53.55 %), H (3.49 %), N (15.76 %).

## 2. Substitution symétrique par des groupes benzyles

▪ **Sel de dibromure de 1,1'-dibenzyl-4,4'-bipyridinium (5)**



C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

MM : 498.25 g/mol

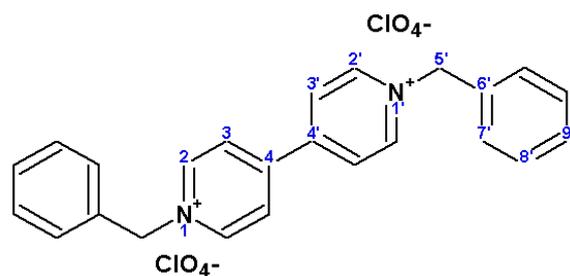
Cristaux jaunes

0,79 g (5.06 mmol) de 4,4'-bipyridine sont ajoutés à une solution de 1,9 ml (15.9 mmol, 3.14 éq.) de bromure de benzyle dans 25 ml d'acétonitrile. Le mélange est porté à

[162] Porter W. W. III, Vaid T. P. *J. Org. Chem.*, 2005, 70, 5028-5035.

reflux pendant 15h. Un précipité se forme, il est ensuite filtré, puis lavé avec du diéthyléther et enfin filtré sur Büchner. 2,52 g de précipité brut sont obtenus après conservation au dessiccateur sous pression réduite. **Purification** : Le composé obtenu est recristallisé dans l'éthanol. 2,3 g de produit pur sont obtenus sous forme de cristaux jaune vif. Rdt : 87 %. Sublimation : 245-247°C. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) :  $\delta$  = 5.95 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{H}_{5'}$ ), 7.55 (s, 5H,  $\text{H}_7$ ,  $\text{H}_8$ ,  $\text{H}_9$ ), 8.54 (d, 2H, CH,  $^3J$  = 6.79 Hz,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_{3'}$ ), 9.17 (d, 2H, CH,  $^3J$  = 6.79 Hz,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2'$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) :  $\delta$  = 145.60 ( $\text{C}_4$ ), 132.26 ( $\text{C}_6'$ ), 130.21 (CH), 129.73 (CH), 129.37 (CH), 129.33 (CH), 127.16 (CH), 64.90 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_5'$ ). Anal. Elém. Calculée pour  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2$  : C (57.85 %), H (4.45 %), N (5.62 %). Expérimental : C (57.81 %), H (4.48 %), N (5.57 %).

▪ **Sel de diperchlorate de 1,1'-dibenzyl-4,4'-bipyridinium (5')**



$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8$

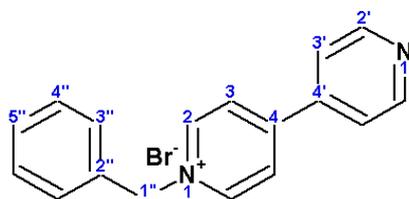
MM : 537.35 g/mol

Cristaux incolores

20 mg (0.04 mmol) de composé (5) sont solubilisés dans 2 ml d'eau distillée et 0,5 ml d'acide perchlorique sont ajoutés. La réaction est instantanée, un précipité blanc apparait, est filtré puis lavé à l'eau. Le produit brut est ensuite recristallisé dans 3 ml d'eau à chaud. 21 mg de cristaux incolores sont récupérés et séchés au dessiccateur sous pression réduite. Rdt : 97 %. Point de fusion : 273-275°C. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ) :  $\delta$  = 5.92 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{H}_{5'}$ ), 7.44-7.60 (m, 5H,  $\text{H}_7$ ,  $\text{H}_8$ ,  $\text{H}_9$ ), 8.71 (d, 2H, CH,  $^3J$  = 7.28 Hz,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_{3'}$ ), 9.47 (d, 2H, CH,  $^3J$  = 7.03 Hz,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2'$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ) :  $\delta$  = 149.29 ( $\text{C}_4$ ), 145.64 (CH), 134.03 ( $\text{C}_6'$ ), 129.55 (CH), 129.29 (CH), 128.89 (CH), 127.24 (CH), 63.54 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_5'$ ). Anal. Elém. Calculée pour  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8$  : C (53.64 %), H (4.13 %), N (5.21 %). Expérimental : C (53.63 %), H (4.09 %), N (5.17 %).

### 3. Substitution asymétrique : groupes phényles et benzyles

▪ **Sel de bromure de 1-benzyl-4-pyridin-4-ylpyridinium (6)**



$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{BrN}_2$

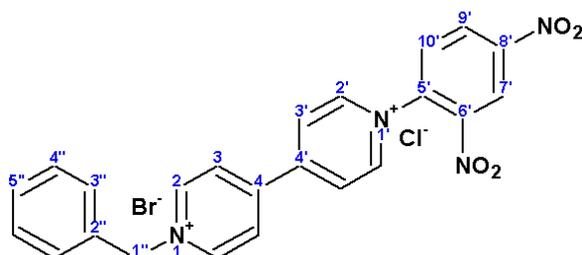
MM = 327.22 g/mol

Cristaux verts pâle

3,42 g de bromure de benzyle (0.02 mol, 2,4 ml) sont ajoutés à une solution de 3,12 g de 4,4'-bipyridine (0.02 mol, 1 éq.) dans 25 ml de toluène. Le mélange réactionnel devenu laiteux dès l'ajout du bromure de benzyle à température ambiante, est chauffé à reflux pendant 5h30. Le mélange réactionnel est refroidi, un précipité vert pâle est filtré puis lavé avec du diéthyléther. 5,22 g de précipité sont obtenus. **Purification** : Le produit brut est solubilisé dans l'acétonitrile à chaud puis filtré sur Büchner. Le filtrat contenant le composé (6) est conservé et évaporé sous pression réduite. 3,6 g de cristaux vert pâle sont obtenus

conservation au dessiccateur. Rdt : 55 %. Point de fusion : 240-242°C. RMN <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O) : δ = 5.83 (s, 2H, H<sub>1''</sub>), 7.37-7.53 (m, 5H, H<sub>3''</sub>, H<sub>4''</sub>, H<sub>5''</sub>), 7.82 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 6.32 Hz, H<sub>3'</sub>), 8.33 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 6.95 Hz, H<sub>3</sub>), 8.68 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 6.32 Hz, H<sub>2'</sub>), 9.00 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 6.95 Hz, H<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O): δ = 153.85 (C<sub>2''</sub>), 150.06 (CH), 144.80 (CH), 142.16 (C<sub>4</sub>), 132.65 (C<sub>4'</sub>), 130.07 (CH), 129.69 (CH), 129.17 (CH), 126.07 (CH), 122.43 (CH), 64.31 (CH<sub>2</sub>, C<sub>1''</sub>). Anal. Elém. Calculée pour C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>: C (62.40 %), H (4.62 %), N (8.56 %). Expérimental : C (62.53 %), H (4.67 %), N (8.52 %).

▪ *Sel de bromochlorure de 1-benzyl-1'-(2,4-dinitrophényl)-4,4'-bipyridinium (7)*



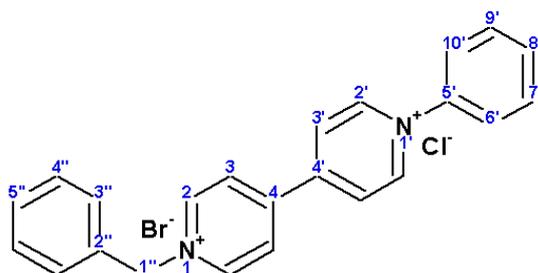
C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>BrClN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>

MM = 529.77 g/mol

Cristaux jaunes

A une solution de 4,21 g (12.9 mmol) de sel de bromure de 1-benzyl-4-pyridin-4-ylpyridinium (**6**) dans 60 ml d'acétonitrile sont ajoutés 8,08 g (40 mmol, 3,1 éq.) de 1-chloro-2,4-dinitrobenzène. Le mélange réactionnel est porté à reflux durant 72h. La solution est refroidie, un précipité jaune vif se forme puis est filtré et lavé avec du diéthyléther. 5,12 g de produit sont obtenus. **Purification** : Le produit brut est recristallisé deux fois dans l'éthanol. 3,07 g de cristaux jaunes sont obtenus après conservation au dessiccateur sous pression réduite. Rdt : 45 %. Sublimation : 243-245°C. RMN <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O) : δ = 5.85 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H<sub>1''</sub>), 7.42 (s, 5H, H<sub>3''</sub>, H<sub>4''</sub>, H<sub>5''</sub>), 8.16 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 8.85 Hz, H<sub>10'</sub>), 8.53 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 6.95 Hz, H<sub>3'</sub>), 8.68 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 6.95 Hz, H<sub>3</sub>), 8.82 (dd, 1H, <sup>4</sup>J = 2.53 Hz, <sup>3</sup>J = 8.85 Hz, H<sub>9'</sub>), 9.11 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 6.95 Hz, H<sub>2'</sub>), 9.28-9.30 (m, 3H, H<sub>2</sub>, H<sub>7'</sub>). RMN <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O) : δ = 155.31 (C<sub>5'</sub>), 153.16 (C<sub>8'</sub>), 152.07 (C<sub>4'</sub>), 149.87 (C<sub>6'</sub>), 146.67 (CH), 145.85 (C<sub>4</sub>), 132.21 (C<sub>2''</sub>), 131.19 (CH), 130.79 (CH), 130.28 (CH), 129.76 (CH), 129.43 (CH), 127.50 (CH), 127.29 (CH), 122.84 (CH), 65.06 (CH<sub>2</sub>, C<sub>1''</sub>). Anal. Elém. Calculée pour C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>BrClN<sub>4</sub>O<sub>4</sub> : C (52.14%), H (3.42%), N (10.58%). Expérimental : C (52.08 %), H (3.52 %), N (10.43 %).

▪ *Sel de bromochlorure de 1-benzyl-1'-phényl-4,4'-bipyridinium (8)*



C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>BrClN<sub>2</sub>

MM : 439.77 g/mol

Cristaux jaunes

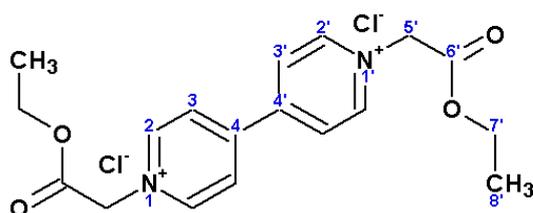
A une solution de 3,2 g (6.05 mmol) de sel de bromochlorure de 1-benzyl-1'-(2,4-dinitrophényl)-4,4'-bipyridinium (**7**) dans 100 ml d'H<sub>2</sub>O:EtOH (1:1) sont ajoutés 2 ml (21.9 mmol, 3.6 éq.) d'aniline solubilisés dans 75 ml d'EtOH. Le mélange est agité à température ambiante durant 4 jours. Le précipité jaune huileux de dinitroaniline est filtré, le filtrat brun est évaporé sous pression réduite. Une huile brune est obtenue puis lavée avec du diéthyléther. Le produit brut est ensuite porté à reflux dans 37 ml d'H<sub>2</sub>O pendant 14h. Le mélange réactionnel est filtré afin d'en conservé le filtrat qui est ensuite concentré sous pression

réduite. Une huile brune est obtenue. Le produit huileux est ensuite recristallisé deux fois dans de l'éthanol et 0,78 g de cristaux jaunes purs sont obtenus. Rdt : 30 %. Point de fusion : 203-205°C. RMN <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O) : δ = 5.94 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H<sub>1''</sub>), 7.53 (s, 5H, H<sub>3''</sub>, H<sub>4''</sub>, H<sub>5''</sub>), 7.73-7.81 (m, 5H, H<sub>6'</sub>, H<sub>7'</sub>, H<sub>8'</sub>, H<sub>9'</sub>, H<sub>10'</sub>), 8.60 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 6.53 Hz, H<sub>3'</sub>), 8.68 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 6.78 Hz, H<sub>3</sub>), 9.18 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 6.53 Hz, H<sub>2'</sub>), 9.36 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 6.78 Hz, H<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O) : δ = 150.63 (C<sub>5'</sub>), 150.27 (C<sub>2''</sub>), 145.60 (CH), 145.48 (CH), 142.23 (C<sub>4</sub>), 132.24 (C<sub>4'</sub>), 132.05 (CH), 130.66 (CH), 130.22 (CH), 129.72 (CH), 129.34 (CH), 127.23 (CH), 127.00 (CH), 124.09 (CH), 64.91 (CH<sub>2</sub>, C<sub>1''</sub>).

## ii. Substitution par des groupes à terminaisons acides carboxyliques (-COOH)

### 1. Substitution symétrique

#### ▪ Sel de dichlorure de 1,1'-bis(2-éthoxy-2-oxoéthyl)-4,4'-bipyridinium (9)



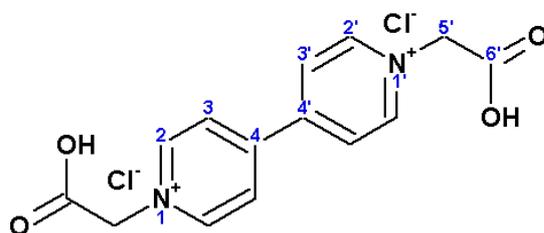
C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

MM : 401.28 g/mol

Cristaux beiges

1,94 g (12.4 mmol) de 4,4'-bipyridine sont ajoutés à une solution de 4,3 ml (40 mmol, 3.22 éq.) de chloroacétate d'éthyle dans 10 ml de diméthylformamide fraîchement distillés. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 15h. Après refroidissement, un précipité se forme. Celui-ci est filtré sur Büchner, lavé avec du diéthyléther puis séché au dessiccateur sous pression réduite. 5 g de produit brut sont obtenus et sont directement engagés dans les réactions suivantes sans purification ultérieure. Rdt : 99 %. Décomposition sous forme de poudre noire : 240-245°C. RMN <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O) : δ = 1.22 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.11 Hz, H<sub>8'</sub>), 4.26 (q, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 7.11 Hz, H<sub>7'</sub>), 5.61 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H<sub>5'</sub>), 8.55 (d, CH, <sup>3</sup>J = 6.95 Hz, H<sub>3</sub>), 9.05 (d, 2H, CH, <sup>3</sup>J = 6.95 Hz, H<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O) : δ = 168.76 (C<sub>6'</sub>), 150.87 (C<sub>4,4'</sub>), 146.91 (CH, C<sub>2</sub>), 126.95 (CH, C<sub>3</sub>), 63.35 (CH<sub>2</sub>, C<sub>7'</sub>), 61.60 (CH<sub>2</sub>, C<sub>5'</sub>), 13.26 (CH<sub>3</sub>, C<sub>8'</sub>).

#### ▪ Sel de dichlorure de 1,1'-bis(carboxyméthyl)-4,4'-bipyridinium (10)



C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

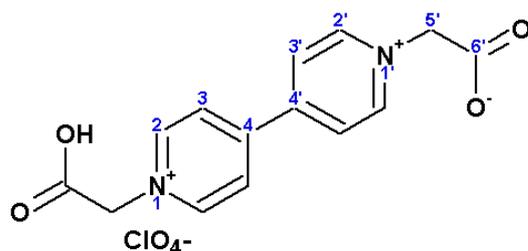
MM : 345.18 g/mol

Cristaux beiges

4 g (9.93 mmol) de dichlorure de 1,1'-bis(2-éthoxy-2-oxoéthyl)-4,4'-bipyridinium (9) sont solubilisés dans 10 ml d'acide chlorhydrique (37 %) et portés à reflux pendant 2h30. Lorsque la réaction est terminée, un précipité clair est observé dans une solution verdâtre. La solution est distillée sous pression réduite puis le précipité est séché et conservé au dessiccateur sous pression réduite. Le composé brut est recristallisé dans de l'éthanol. 2,71 g de précipité beige sont obtenus. Rdt : 80 %. Ce composé est conservé à l'abri de la lumière car il est photosensible, la poudre beige laissée à la lumière devient bleue. Décomposition

sous forme de poudre noire : 230-235°C. RMN <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O) : δ = 5.59 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H<sub>5'</sub>), 8.62 (d, 2H, CH, <sup>3</sup>J = 7.11 Hz, H<sub>3</sub>), 9.10 (d, 2H, CH, <sup>3</sup>J = 7.11 Hz, H<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O) : δ = 168.91 (C<sub>6'</sub>), 150.83 (C<sub>4</sub>), 146.88 (CH, C<sub>2</sub>), 126.93 (CH, C<sub>3</sub>), 61.80 (CH<sub>2</sub>, C<sub>5'</sub>). Anal. Elém. Calculée pour C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : C (48.71 %), H (4.09 %), N (8.12 %). Expérimental: C (48.75 %), H (4.09 %), N (8.07 %).

▪ *Sel de perchlorate de [1'-(carboxyméthyl)-4,4'-bipyridinium-1-yl]acétate (10')*

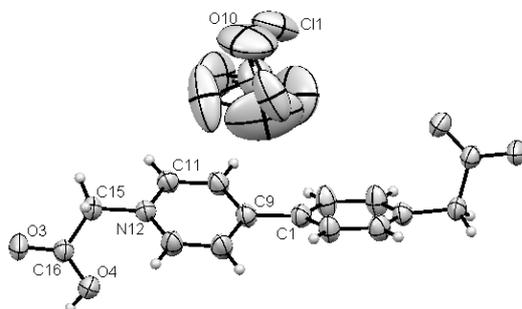


C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

MM : 372.72 g/mol

Cristaux bruns

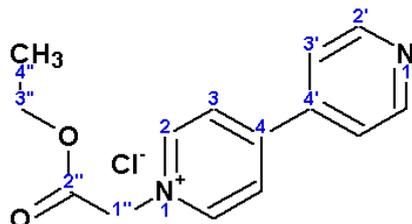
100 mg de composé **(10)** (0.29 mmol) sont solubilisés dans 5 ml d'eau distillée et 0,5 ml d'acide perchlorique (70 %) sont ajoutés. La réaction est instantanée, un précipité beige apparaît puis est filtré et lavé à l'eau. 76 mg de solide sont récupérés et séché au dessiccateur sous pression réduite. Celui-ci est recristallisé dans 5 ml d'eau chaude. 75 mg de cristaux bruns sont obtenus. Rdt : 71 %. Décomposition sous forme de poudre noire : 180-185°C. RMN <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O) : δ = 5.45 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H<sub>5'</sub>), 8.57 (d, 2H, CH, <sup>3</sup>J = 6.78 Hz, H<sub>3</sub>), 9.04 (d, 2H, CH, <sup>3</sup>J = 6.78 Hz, H<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O) : δ = 169.48 (C<sub>6'</sub>), 150.59 (C<sub>4</sub>), 146.67 (CH, C<sub>2</sub>), 126.79 (CH, C<sub>3</sub>), 62.53 (CH<sub>2</sub>, C<sub>5'</sub>). Anal. Elém. Calculée Pour C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>8</sub> : C (45.11 %), H (3.52 %), N (7.52 %). Expérimental : C (44.75 %), H (3.48 %), N (7.52 %).



Composé	<b>(10')</b>	
Formule	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	
MM (g/mol)	372.72	
Description	Cristaux bruns	
Température (K)	293 (2)	
λ Mo-Kα (Å)	0.71073	
Système cristallique	Monoclinique	
Groupe d'espace	P21/n	
Dimensions	a = 7.7241(2) Å b = 20.8760(5) Å c = 10.2650(3) Å	α = 90° β = 96.3640(10)° γ = 90°
Volume (Å <sup>3</sup> )	1645.01(8)	
Structure cristalline et moléculaire : longueurs des liaisons	C1 C9 1.482(3) ; C11 N12 1.343(3) ; N12 C15 1.466(3) ; C15 C16 1.521(4) ; C16 O3 1.223(3) ; C16 O4 1.278(3) ; C11 O10 1.29(1).	

## 2. Substitution asymétrique

### ▪ Sel de chlorure de 1-(2-éthoxy-2-oxoéthyl)-4-pyridin-4-ylpyridinium (11)



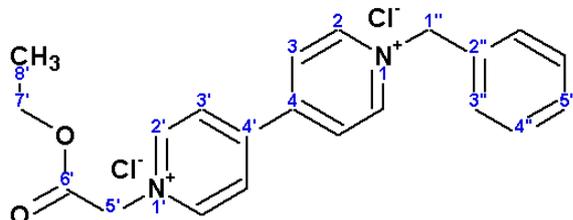
$C_{14}H_{15}ClN_2O_2$

MM : 278.73 g/mol

Cristaux incolores

1,93 g (12.4 mmol) de 4,4'-bipyridine sont ajoutés à une solution de 4 ml (37.38 mmol, 3 éq.) de chloroacétate d'éthyle dans 10 ml d'acétonitrile fraîchement distillé. Le mélange réactionnel est porté à reflux durant 3h. Le précipité formé est filtré et 10 ml de diéthyléther sont ajoutés au filtrat afin de précipiter le produit légèrement solubilisé. 3,19 g de composé brut sont obtenus sous forme de solide blanc et ont été directement engagés pour l'étape suivante sans purification ultérieure. Rdt : 93 %. Ce composé est conservé à l'abri de la lumière puisqu'il est photosensible, la poudre blanche laissée à la lumière devenant bleue. Décomposition sous forme de poudre noire : 200°C. RMN  $^1H$  ( $D_2O$ ) :  $\delta$  = 1.20 (t, 3H,  $CH_3$ ,  $^3J$  = 7.19 Hz,  $H_{4''}$ ), 4.25 (q, 2H,  $CH_2$ ,  $^3J$  = 7.19 Hz,  $H_{3''}$ ), 5.52 (s, 2H,  $CH_2$ ,  $H_{1''}$ ), 7.84 (d, 2H,  $CH$ ,  $^3J$  = 4.74 Hz,  $H_{3'}$ ), 8.38 (d, 2H,  $CH$ ,  $^3J$  = 5.84 Hz,  $H_3$ ), 8.69 (d, 2H,  $CH$ ,  $^3J$  = 4.74 Hz,  $H_{2'}$ ), 8.86 (d, 2H,  $CH$ ,  $^3J$  = 5.84 Hz,  $H_2$ ).

### ▪ Sel de dichlorure de 1-benzyl-1'-(2-éthoxy-2-oxoéthyl)-4,4'-bipyridinium (12)



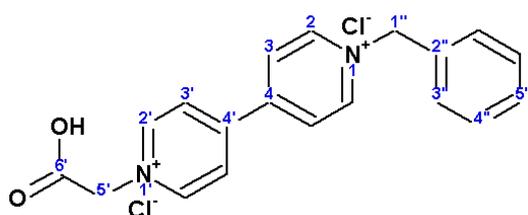
$C_{21}H_{22}Cl_2N_2O_2$

MM : 405.32 g/mol

Cristaux rose pâle

2,5 g (8.97 mmol) de sel de chlorure de 1-(2-éthoxy-2-oxoéthyl)-4-pyridin-4-ylpyridinium (11) sont solubilisés dans 17 ml d'un mélange de MeCN et d' $H_2O$  (6:1). A cette solution sont ajoutés 2 ml (17.94 mmol, 2 éq.) de chlorure de benzyle. Le mélange réactionnel est porté à reflux 19h puis refroidi. La solution est évaporée sous pression réduite et un solide blanc, lavé 3 fois avec 10 ml de diéthyléther, est obtenu. Le produit brut est recristallisé dans 10 ml d'éthanol. 1,65 g de solide pur sont filtrés sur Büchner et lavés avec de l'acétone. Rdt : 45 %. Sublimation : 270°C. RMN  $^1H$  ( $D_2O$ ) :  $\delta$  = 1.22 (t, 3H,  $CH_3$ ,  $^3J$  = 7.11 Hz,  $H_{8'}$ ), 4.24 (q, 2H,  $CH_2$ ,  $^3J$  = 7.11 Hz,  $H_{7'}$ ), 5.29 (s, 2H,  $CH_2$ ,  $H_{5'}$ ), 5.83 (s, 2H,  $CH_2$ ,  $H_{1''}$ ), 7.43 (s, 5H,  $H_{3''}$ ,  $H_{4''}$ ,  $H_{5''}$ ), 8.39-8.47 (m, 4H,  $CH$ ,  $H_3$ ,  $H_{3'}$ ), 8.94 (d, 2H,  $CH$ ,  $^3J$  = 7.11 Hz,  $H_2$ ), 9.05 (d, 2H,  $CH$ ,  $^3J$  = 7.11 Hz,  $H_{2'}$ ). RMN  $^{13}C$  ( $D_2O$ ) :  $\delta$  = 169.28 ( $C_{6'}$ ), 150.59 ( $C_{4'}$ ), 150.48 ( $C_4$ ), 146.73 ( $CH$ ,  $C_2$ ), 146.34 ( $CH$ ,  $C_2$ ), 145.53 ( $CH$ ), 145.51 ( $CH$ ), 132.27 ( $C_{2''}$ ), 130.19 ( $CH$ ), 129.71 ( $CH$ ), 129.33 ( $CH$ ), 127.20 ( $CH$ ), 127.10 ( $CH$ ), 126.77 ( $CH$ ), 126.72 ( $CH$ ), 64.84 ( $CH_2$ ,  $C_{1''}$ ), 63.35 ( $CH_2$ ,  $C_{7'}$ ), 62.28 ( $CH_2$ ,  $C_{5'}$ ), 13.26 ( $CH_3$ ,  $C_{8'}$ ).

▪ **Sel de dichlorure de 1-benzyl-1'-(carboxyméthyl)-4,4'-bipyridinium (13)**



$C_{19}H_{18}Cl_2N_2O_2$

MM : 377.26 g/mol

Cristaux roses pâles

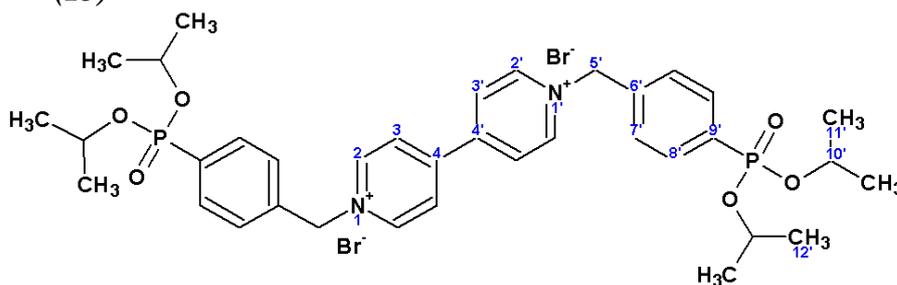
1,50 g (3.7 mmol) de dichlorure de 1-benzyl-1'-(carboxyméthyl)-4,4'-bipyridinium (**12**) sont solubilisés dans 10 ml d'acide chlorhydrique (37%) et portés à reflux pendant 2h. La solution est ensuite distillée sous pression réduite et un précipité clair dans une huile brune est obtenu. Le mélange précipité-huile est recristallisé dans 20 ml d'éthanol. 1,17 g de cristaux roses pâle sont obtenus. Rdt : 84 %. Décomposition sous forme de poudre noire : 240°C. RMN  $^1H$  ( $D_2O$ ) :  $\delta$  = 5.27 (s, 2H,  $CH_2$ ,  $H_5$ ), 5.83 (s, 2H,  $CH_2$ ,  $H_{1'}$ ), 7.43 (s, 5H,  $H_{3'}$ ,  $H_{4'}$ ,  $H_{5'}$ ), 8.45 (m, 4H, CH,  $H_3$ ,  $H_3'$ ), 8.93 (d, 2H, CH,  $^3J = 6.79$  Hz,  $H_2$ ), 9.06 (d, 2H, CH,  $^3J = 6.79$  Hz,  $H_2$ ). RMN  $^{13}C$  ( $D_2O$ ) :  $\delta$  = 169.35 ( $C_6'$ ), 150.56 ( $C_4'$ ), 150.39 ( $C_4$ ), 146.72 (CH), 145.54 (CH,  $C_2$ ), 132.26 ( $C_2'$ ), 130.19 (CH), 129.71 (CH), 129.32 (CH), 127.18 (CH), 126.75 (CH), 64.88 ( $CH_2$ ,  $C_{1'}$ ), 62.37 ( $CH_2$ ,  $C_5$ ). Anal. Elém. Calculée pour  $C_{19}H_{18}Cl_2N_2O_2$  : C (60.49 %), H (4.81 %), N (7.43 %). Expérimental : C (60.43 %), H (4.81 %), N (7.41 %).

**iii. Substitution par des groupes à terminaisons acides phosphoniques (-PO(OH)<sub>2</sub>)**

Le diisopropyl [4-(bromométhyl)phényl]phosphonate (**14**) et le sel de dibromure de 1-benzyl-1'-[4-(diisopropoxyphosphoryl)benzyl]-4,4'-bipyridinium (**17**) ont été préalablement synthétisés au laboratoire et sont directement engagés dans les synthèses des composés (**15**) et (**18**) sans purification ultérieure.

**1. Substitution symétrique**

▪ **Sel de dibromure de 1,1'-bis[4-(diisopropoxyphosphoryl)benzyl]-4,4'-bipyridinium (15)**



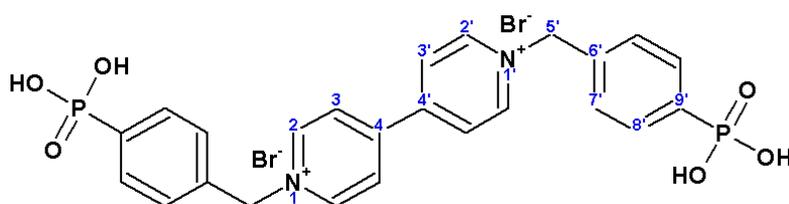
$C_{36}H_{48}Br_2N_2O_6P_2$

MM : 826.53 g/mol

Cristaux beige

A une solution de 47,92 mg (0.31 mmol) de 4,4'-bipyridine dans 5 ml d'acétonitrile anhydre sont ajoutés 0,45 g (0.94 mmol) de diisopropyl [4-(bromométhyl)phényl]phosphonate (**14**) préalablement synthétisé au laboratoire. Le mélange est porté à reflux pendant 5h. 190 mg de précipité beige sont obtenus après filtration Büchner et lavage avec du diéthyléther. Rdt : 74 %. RMN  $^1H$  ( $D_2O$ ) :  $\delta$  = 1.23 (d, 6H,  $CH_3$ ,  $^3J = 6.02$  Hz,  $H_{12'}$ ), 1.33 (d, 6H,  $CH_3$ ,  $^3J = 6.02$  Hz,  $H_{11'}$ ), 4.66-4.74 (m, 2H, CH,  $H_{10'}$ ), 6.01 (s, 2H,  $CH_2$ ,  $H_5$ ), 7.64-7.66 (m, 2H, CH,  $H_7$ ), 7.87-7.92 (m, 2H, CH,  $H_8$ ), 8.55 (d, 2H, CH,  $^3J = 6.02$  Hz,  $H_3$ ), 9.16 (d, 2H, CH,  $^3J = 6.02$  Hz,  $H_2$ ). RMN  $^{13}C$  ( $D_2O$ ) :  $\delta$  = 150.57 ( $C_{4,4'}$ ), 145.85 (CH), 137.49 ( $C_9$ ), 137.46 ( $C_6'$ ), 132.71 (CH), 132.61 (CH), 129.42 (CH), 129.26 (CH), 127.38 (CH), 73.98 ( $CH_2$ ), 73.91 (CH,  $C_{10'}$ ), 23.10 ( $CH_3$ ), 23.06 ( $CH_3$ ), 22.95 ( $CH_3$ ), 22.90 ( $CH_3$ ).

▪ *Sel de dibromure de 1,1'-bis(4-phosphonobenzyl)-4,4'-bipyridinium (16)*



$C_{24}H_{24}Br_2N_2O_6P_2$

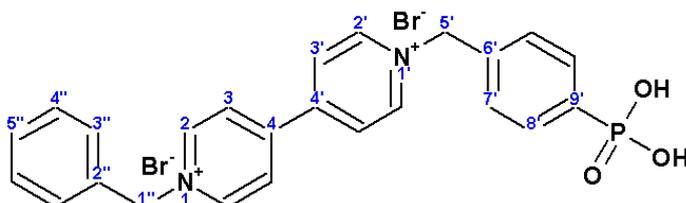
MM : 658.21 g/mol

Huile brune

150 mg (0.181 mmol) de sel de dibromure de 1,1'-bis[4-(diisopropoxyphosphoryl)benzyl]-4,4'-bipyridinium (**15**) sont solubilisés dans 6 ml d'acide bromhydrique (48 %). La solution est portée à reflux pendant 2h puis distillée sous pression réduite. 180 mg d'huile brune sont obtenus. Rdt : 100 %. RMN  $^1H$  ( $D_2O$ ) :  $\delta$  = 5.94 (s, 2H,  $CH_2$ ,  $H_{5'}$ ), 7.53-7.56 (m, 2H, CH,  $H_{7'}$ ), 7.77-7.82 (m, 2H, CH,  $H_{8'}$ ), 8.50 (d, 2H, CH,  $^3J$  = 6.53 Hz,  $H_3$ ), 9.12 (d, 2H, CH,  $^3J$  = 6.53 Hz,  $H_2$ ). RMN  $^{13}C$  ( $D_2O$ ):  $\delta$  = 150.40 ( $C_{4,4'}$ ), 145.72 (CH), 135.39 ( $C_{9'}$ ), 133.59 ( $C_{6'}$ ), 131.55 (CH), 131.42 (CH), 129.21 (CH), 129.06 (CH), 127.26 (CH), 64.33 ( $CH_2$ ,  $C_{5'}$ ). Anal. Elém. Calculée pour  $C_{24}H_{24}Br_2N_2O_6P_2$  : C (43.79 %), H (3.68 %), N (4.26 %). Expérimental : C (43.72 %), H (3.69 %), N (4.29 %).

## 2. Substitution asymétrique

▪ *Sel de dibromure de 1-benzyl-1'-(4-phosphonobenzyl)-4,4'-bipyridinium (18)*



$C_{24}H_{23}Br_2N_2O_3P$

MM : 578.23 g/mol

Huile brune

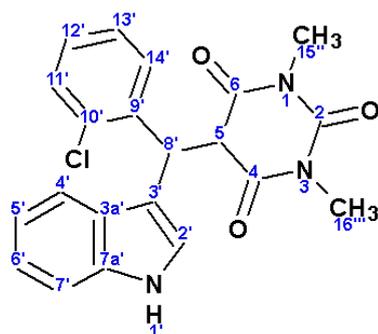
200 mg (0.35 mmol) de sel de dibromure de 1-benzyl-1'-[4-(diisopropoxyphosphoryl)benzyl]-4,4'-bipyridinium (**17**) ont été totalement solubilisés dans 2 ml d'acide bromhydrique (48 %). La solution a été portée à reflux pendant 1h puis distillée sous pression réduite. Une huile brune a été isolée. 173 mg d'huile brune ont été obtenus après conservation au dessiccateur sous pression réduite. Rdt : 100 %. RMN  $^1H$  ( $D_2O$ ) :  $\delta$  = 5.80 (s, 2H,  $CH_2$ ,  $H_{5'}$ ), 5.88 (s, 2H,  $CH_2$ ,  $H_{1''}$ ), 7.36-7.40 (m, 5H, CH,  $H_{3''}$ ,  $H_{4''}$ ,  $H_{5''}$ ), 7.50-7.53 (m, 2H, CH,  $H_{7'}$ ), 7.70-7.75 (m, 2H, CH,  $H_{8'}$ ), 8.41-8.45 (m, 4H, CH,  $H_3$ ,  $H_{3'}$ ), 9.02-9.06 (m, 4H, CH,  $H_2$ ,  $H_{2'}$ ). RMN  $^{13}C$  ( $D_2O$ ) : 150.39 ( $C_{4'}$ ), 150.07 ( $C_4$ ), 145.70 (CH,  $C_{8'}$ ), 145.48 (CH,  $C_2$ ), 136.14 ( $C_{9'}$ ), 133.36 ( $C_{6'}$ ), 132.15 ( $C_{2''}$ ), 131.65 (CH), 131.54 (CH), 130.14 (CH), 129.66 (CH), 129.40 (CH), 129.36 (CH), 129.25 (CH), 127.33 (CH), 127.20 (CH), 64.79 (CH,  $C_{5'}$ ), 64.19 (CH,  $C_{1''}$ ).

## b. Hétérocycles

### i. Série des indolocarbazoles di-substitués

#### 1. Série des indoles 3-substitués

- 5-[(2-chlorophényl)(1H-indol-3-yl)méthyl]-1,3diméthylpyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione (21)

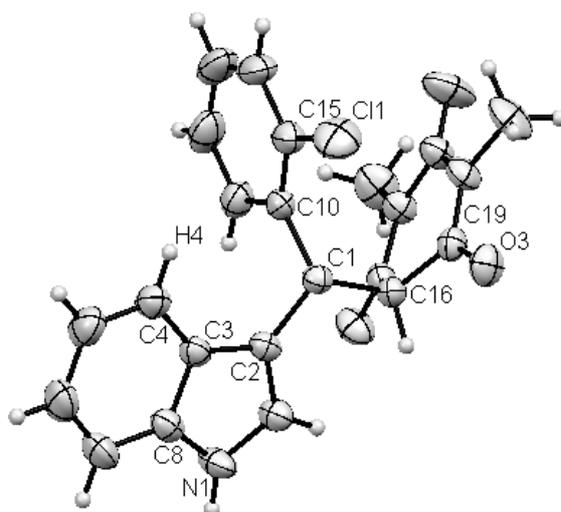


$C_{21}H_{18}ClN_3O_3$

MM : 395.84 g/mol

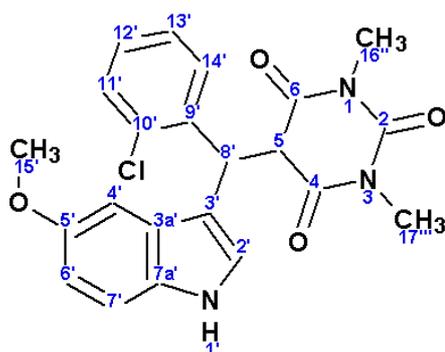
Cristaux incolores

Une masse de 2,34 g d'indole (20 mmol), 2,8 g de 2-chlorobenzaldéhyde (20 mmol, 1 éq.) et 3,12 g d'acide *N,N*-diméthylbarbiturique (20 mmol, 1 éq.) sont chauffés à 85°C pendant 15 min. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et 50 ml d'une solution d'éther de pétrole : éthanol (4 :1) sont ajoutés. Le solide formé est gratté avec une spatule pendant quelques minutes et le précipité clair formé est ensuite filtré sur Büchner et lavé à l'éthanol. Le produit brut est solubilisé dans 50 ml de toluène chaud puis est filtré et lavé avec de l'éthanol. 6,36 g de cristaux incolores sont obtenus après recristallisation dans l'éthanol. Rdt : 80 %. Point de fusion : 197-199°C. RMN  $^1H$  (DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  = 2.88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H<sub>15'</sub>), 3.04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H<sub>16'</sub>), 4.40 (d,  $^3J$  = 3.63 Hz, 1H, CH, H<sub>8'</sub>), 5.53 (d,  $^3J$  = 3.48 Hz, 1H, CH, H<sub>5</sub>), 6.86-7.46 (m, 9H, CH, H<sub>2'</sub>, H<sub>4'</sub>, H<sub>5'</sub>, H<sub>6'</sub>, H<sub>7'</sub>, H<sub>11'</sub>, H<sub>12'</sub>, H<sub>13'</sub>, H<sub>14'</sub>), 11.04 (s, 1H, NH, H<sub>1'</sub>). RMN  $^{13}C$  (DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  = 167.84 (C<sub>6</sub>), 167.63 (C<sub>4</sub>), 151.18 (C<sub>2</sub>), 137.59 (C<sub>9'</sub>), 135.86 (C<sub>7a'</sub>), 132.35 (C<sub>10'</sub>), 131.39 (CH), 129.00 (CH), 128.62 (CH), 126.61 (CH), 126.26 (C<sub>3a'</sub>), 123.94 (CH), 121.35 (CH), 118.73 (CH), 117.63 (CH), 112.19 (C<sub>3'</sub>), 111.57 (CH), 53.13 (CH), 41.28 (CH), 28.09 (CH<sub>3</sub>, C<sub>15'</sub>), 27.87 (CH<sub>3</sub>, C<sub>16'</sub>). Analyse RX :



Composé	<b>(21)</b>	
Formule	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	
MM (g/mol)	395.83	
Description	Prismes incolores	
Température (K)	293 (2)	
λ Mo-Kα (Å)	0.71073	
Système cristallique	Monoclinique	
Groupe d'espace	P21/c	
Dimensions	a = 8.3515(2) Å b = 29.0327(8) Å c = 7.7279(2) Å	α = 90° β = 94.731(2)° γ = 90°
Volume (Å <sup>3</sup> )	1867.37(8)	
Structure cristalline et moléculaire : liaisons	C1-C2 1.510(3) ; C2 C3 1.441(3) ; C3 C4 1.399(3) ; C4 H4 0.93 ; C1 C16 1.582(3) ; C16 C19 1.503(3) ; C19 O3 1.213(3) ; C1 C10 1.517(3) ; C10 C15 1.391(3) ; C15 C11 1.745(3).	

- **5-[(2-chlorophényl)(5-méthoxy-1H-indol-3-yl)méthyl]-1,3-diméthylpyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione (21a)**

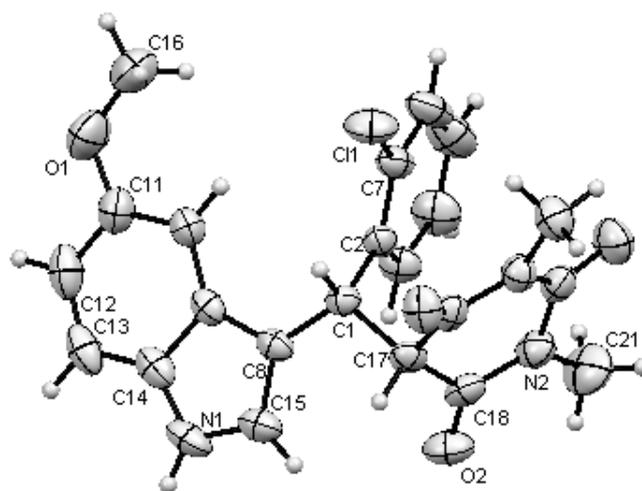


C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

MM : 425.86 g/mol

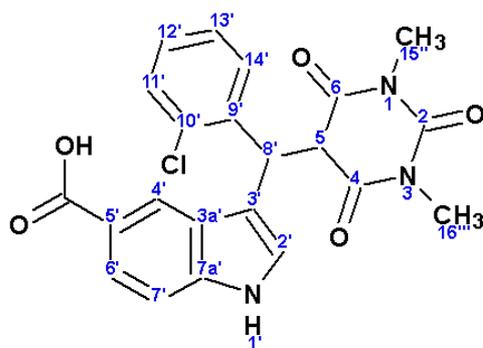
Cristaux incolores

Une masse de 1,47 g de 5-méthoxyindole (10 mmol), 1,40 g de 2-chlorobenzaldéhyde (10 mmol, 1 éq.) et 1,56 g d'acide *N,N*-diméthylbarbiturique (10 mmol, 1 éq.) sont chauffés à 85°C pendant 15 min. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et 40 ml d'une solution d'éther de pétrole : éthanol (4:1) sont ajoutés. Le solide formé est gratté avec une spatule pendant quelques minutes et le précipité clair formé est ensuite filtré sur Büchner et lavé à l'éthanol. 3,2 g de cristaux incolores sont obtenus après recristallisation dans l'éthanol. Rdt : 75 %. Point de fusion : 147-149°C. RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : δ = 2.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H<sub>16</sub>), 3.03 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H<sub>17</sub>), 3.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H<sub>15</sub>), 4.39 (d, <sup>3</sup>J = 3.63 Hz, 1H, CH, H<sub>8</sub>), 5.46 (d, <sup>3</sup>J = 3.63, 1H, CH, H<sub>5</sub>), 6.51 (d, <sup>4</sup>J = 2.37 Hz, 1H, CH, H<sub>4</sub>), 6.70 (dd, <sup>3</sup>J = 8.77 Hz, <sup>4</sup>J = 2.37 Hz, 1H, CH, H<sub>6</sub>), 7.16 -7.45 (m, 6H, CH, H<sub>2</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>11</sub>, H<sub>12</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>14</sub>), 10.88 (s, 1H, NH). RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : δ = 167.88 (C<sub>6</sub>), 167.69 (C<sub>4</sub>), 153.07 (C<sub>5</sub>), 151.19 (C<sub>2</sub>), 137.50 (C<sub>9</sub>), 132.40 (C<sub>7a</sub>), 131.30 (CH), 131.01 (C<sub>10</sub>), 128.99 (CH), 128.64 (CH), 126.66 (CH), 126.63 (C<sub>3a</sub>), 124.60 (CH), 112.25 (CH), 111.92 (C<sub>3</sub>), 111.06 (CH), 99.83 (CH), 55.15 (OCH<sub>3</sub>, C<sub>15</sub>), 53.20 (CH, C<sub>5</sub>), 41.41 (CH, C<sub>8</sub>), 28.09 (CH<sub>3</sub>, C<sub>16</sub>), 27.90 (CH<sub>3</sub>, C<sub>17</sub>). Analyse RX :



Composé	<b>(21a)</b>	
Formule	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
MM (g/mol)	425.86	
Description	Prismes incolores	
Température (K)	293 (2)	
λ (Å) Mo-Kα	0.71073	
Système cristallique	Triclinique	
Groupe d'espace	P-1	
Dimensions	a = 9.4793 (2) Å b = 9.6922 (2) Å c = 11.7006 (3) Å	α = 74.031 (1)° β = 86.420 (1)° γ = 77.097 (2)°
Volume (Å <sup>3</sup> )	1007.42	
Structure cristalline et moléculaire : liaisons	et C1-C2 1.527(3) ; C2 C7 1.385(3) ; C7 Cl1 1.743(3) ; C1-C17 1.581(2) ; C17 C18 1.511(3) ; C18-O2 1.212(3) ; C18 N2 1.375(3) ; N2 C21 1.472(5) ; C1-C8 1.506(3) ; C8 C15 1.375(3) ; C15 N1 1.360(3) ; C14-N1 1.371(4) ; C11 C12 1.400(4) ; C11 O1 1.375(3) ; C16 O1 1.408(4).	

- **Acide 3-[(2-chlorophényl)(1,3-diméthyl-2,4,6-trioxohexahydropyrimidin-5-yl)méthyl]-1H-indole-5-carboxylique (21b)**



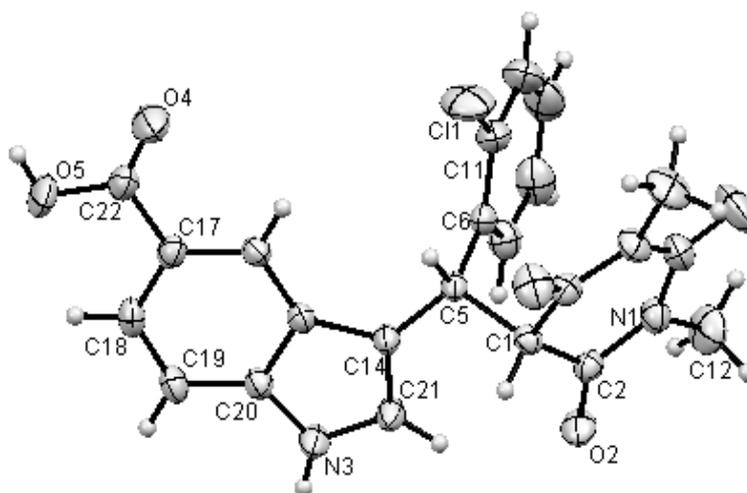
C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>5</sub>

MM : 439,85 g/mol

Cristaux incolores

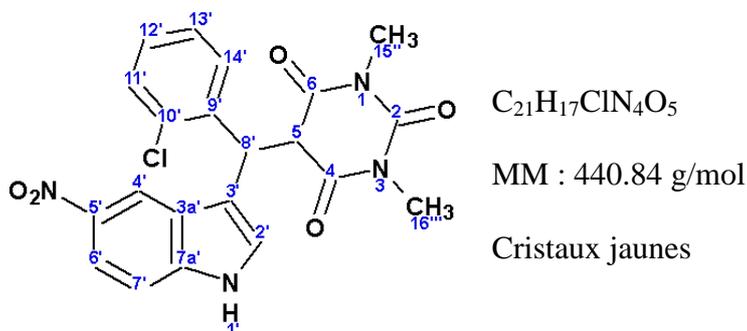
Une masse de 3 g d'acide indole-5-carboxylique (18.6 mmol), 2,9 g de 2-chlorobenzaldéhyde (18.6 mmol, 1éq.) et 2,6 g d'acide *N,N*-diméthylbarbiturique (18.6 mmol,

l'éq.) sont chauffés à 95°C pendant 15 min. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et 50 ml d'une solution d'éther de pétrole : éthanol (4:1) sont ajoutés. Le solide formé est gratté avec une spatule pendant quelques minutes et le précipité clair formé est ensuite filtré et lavé à l'éthanol à chaud. 6,42 g de cristaux blanc sont obtenus après recristallisation dans l'éthanol. Rdt : 80 %. Point de fusion : 226-228°C. RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : δ = 2.91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H<sub>16'</sub>), 3.03 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H<sub>17'</sub>), 4.45 (d, <sup>3</sup>J = 3.63 Hz, 1H, CH, H<sub>8'</sub>), 5.58 (d, <sup>3</sup>J = 3.63 Hz, 1H, CH, H<sub>5</sub>), 7.18-7.85 (m, 8H, CH, H<sub>2'</sub>, H<sub>4'</sub>, H<sub>6'</sub>, H<sub>7'</sub>, H<sub>11'</sub>, H<sub>12'</sub>, H<sub>13'</sub>, H<sub>14'</sub>), 11.41 (s, 1H, NH, H<sub>1'</sub>). RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : δ = 168.07 (C<sub>6</sub>), 167.77 (C<sub>4</sub>), 167.69 (C<sub>15'</sub>), 151.18 (C<sub>2</sub>), 138.39 (C<sub>7a'</sub>), 137.49 (C<sub>9'</sub>), 132.36 (C<sub>10'</sub>), 131.36 (CH), 129.16 (C<sub>3a'</sub>), 128.81 (CH), 126.80 (CH), 125.93 (CH), 125.85 (CH), 122.74 (CH), 121.42 (C<sub>5'</sub>), 120.38 (CH), 113.56 (C<sub>3'</sub>), 111.43 (CH), 53.08 (CH, C<sub>5</sub>), 40.96 (CH, C<sub>8'</sub>), 28.13 (CH<sub>3</sub>, C<sub>16'</sub>), 27.97 (CH<sub>3</sub>, C<sub>17'</sub>). Analyse RX :

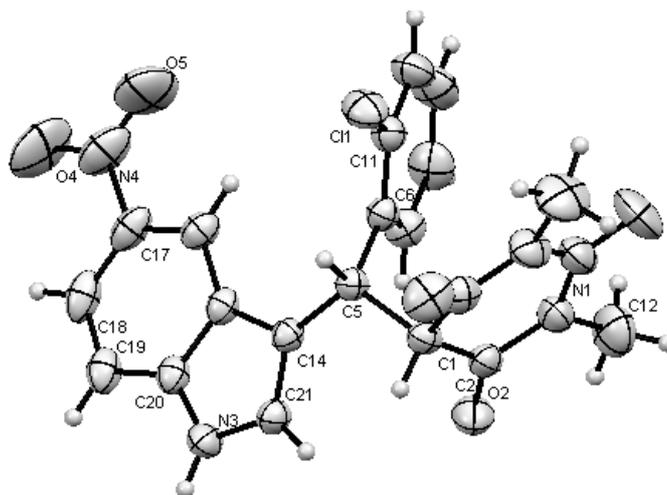


Composé	<b>(21b)</b>	
Formule	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	
MM (g/mol)	439.84	
Description	Prismes incolores	
Température	293 (2) K	
λ (nm) Mo-Kα	0.71073 Å	
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	P 21/n	
Dimensions	a = 15.2196 (3) Å b = 9.2427 (2) Å c = 15.2568 (4) Å	α = 90 ° β = 112.403 (1) ° γ = 90 °
Volume (Å <sup>3</sup> )	1984.20 (8)	
Intervalle de mesure θ	1.61 à 28.66 °	
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	1.472	
Structure cristalline et moléculaire : liaisons	C1-C2 1.508(2) ; C2-O2 1.214(2) ; C1-C5 1.584(2) ; C5-C6 1.521(3) ; C6-C11 1.393(3) ; C2-N1 1.366(3) ; C12-N1 1.475(3) ; C11-C11 1.745(2) ; C14-C21 1.360(3) ; C21-N3 1.375(3) ; C18-C19 1.369(3) ; C19-C20 1.395(2) ; C17-C22 1.486(3) ; C22-O4 1.195(3) ; C22-O5 1.342(3).	

- 5-[(2-chlorophényl)(5-nitro-1H-indol-3-yl)méthyl]1,3-diméthylpyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione (21c)

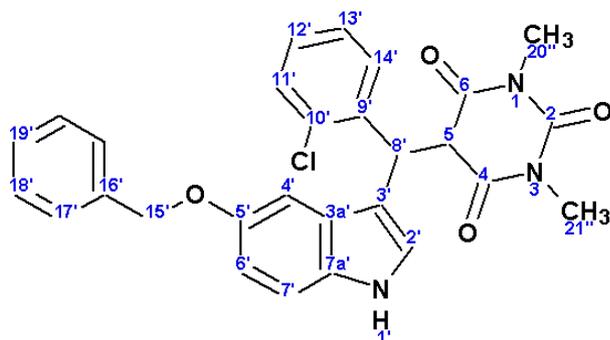


Une masse de 1,85 g de 5-nitroindole (11.4 mmol), de 1,6 g de 2-chlorobenzaldéhyde (11.4 mmol, 1éq.) et 1,78 g d'acide *N,N*-diméthylbarbiturique (11.4 mmol, 1éq.) sont chauffés à 80 °C pendant 30 min. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et 50 ml d'une solution d'éther de pétrole : éthanol (4:1) sont ajoutés. Le solide formé est gratté avec une spatule pendant quelques minutes et le précipité clair formé est ensuite filtré et lavé à l'éthanol. Le produit brut est lavé à l'éthanol puis filtré sur Büchner à chaud. 2,32 g de cristaux jaunes sont obtenus par recristallisation dans l'acétone. Rdt : 46 %. Point de fusion : 141-143 °C. RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : δ = 2.93 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H<sub>15''</sub>), 3.03 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H<sub>16''</sub>), 4.53 (d, <sup>3</sup>J = 3.95 Hz, 1H, CH, H<sub>8'</sub>), 5.60 (d, <sup>3</sup>J = 3.95 Hz, 1H, CH, H<sub>5</sub>), 7.20-8.04 (m, 8H, CH, H<sub>2'</sub>, H<sub>4'</sub>, H<sub>6'</sub>, H<sub>7'</sub>, H<sub>11'</sub>, H<sub>12'</sub>, H<sub>13'</sub>, H<sub>14'</sub>), 11.81 (s, 1H, NH, H<sub>1'</sub>). RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 167.64 (C<sub>6</sub>), 167.53 (C<sub>4</sub>), 151.18 (C<sub>2</sub>), 140.44 (C<sub>7a'</sub>), 139.12 (C<sub>9'</sub>), 137.04 (C<sub>5'</sub>), 132.42 (C<sub>10'</sub>), 131.27 (CH), 129.27 (CH), 129.00 (CH), 128.39 (CH), 126.92 (CH), 125.65 (C<sub>3a'</sub>), 116.88 (CH), 114.98 (C<sub>3'</sub>), 114.67 (CH), 112.28 (CH), 52.92 (CH, C<sub>5</sub>), 40.57 (CH, C<sub>8'</sub>), 28.17 (CH<sub>3</sub>, C<sub>15''</sub>), 28.02 (CH<sub>3</sub>, C<sub>16''</sub>). Analyse RX :



Composé	<b>(21c)</b>	
Formule	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	
MM (g/mol)	440.84	
Description	Prismes jaunes	
Température	293 (2) K	
λ (nm) Mo-Kα	0.71073 Å	
Système cristallique	Monoclinique	
Groupe d'espace	P 21/c	
Dimensions	a = 9.3874 (2) Å	α = 90 °
	b = 25.5888 (6) Å	β = 101.582 (1) °
	c = 8.8179 (2) Å	γ = 90 °
Volume (Å <sup>3</sup> )	2075.04 (8)	
Intervalle de mesure théta	1.59 à 28.69 °	
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	1.411	
Structure cristalline et moléculaire : liaisons	C1 C2 1.491(3) ; O2 C2 1.219(3) ; C1 C5 1.578(3) ; C6 C5 1.524(3) ; C6 C11 1.392(3) ; N1 C2 1.370(3) ; N1 C12 1.467(3) ; C11 C11 1.745(2) ; C21 C14 1.362(3) ; N3 C21 1.375(3) ; C20 C19 1.397(3) ; N4 O5 1.210(4) ; N4 O4 1.224(3) ; C17 N4 1.455(3).	

- 5-[[5-(benzyloxy)-1H-indol-3-yl](2-chlorophényl)méthyl]-1,3-diméthylpyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione (21d)

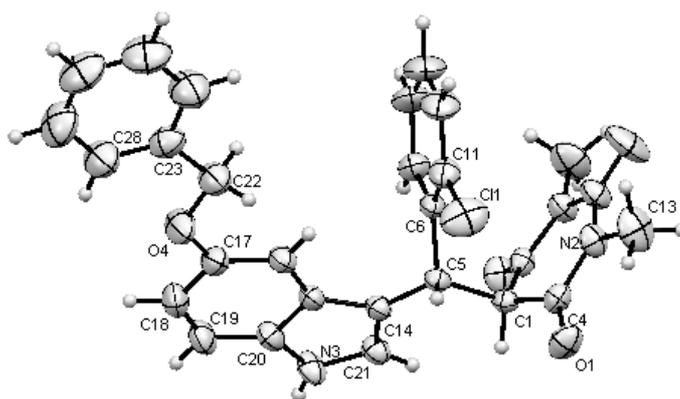


C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

MM : 501.96 g/mol

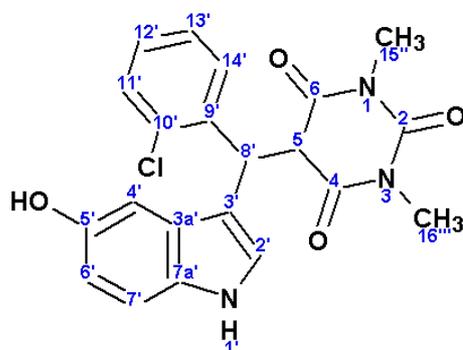
Cristaux incolores

Une masse de 1g de 5-(benzyloxy)-indole (4.48 mmol), 0,63 g de 2-chlorobenzaldéhyde (4.48 mmol, 1éq.) et 0,7 g d'acide *N,N*-diméthylbarbiturique (4.48 mmol, 1éq.) sont chauffés à 85°C pendant 15 min. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante. 50 ml d'une solution d'éther de pétrole : éthanol (4:1) sont ajoutés. Le solide formé est gratté avec une spatule pendant quelques minutes et le précipité clair formé est ensuite filtré sur Büchner et lavé à l'éthanol à chaud. 1,48 g de cristaux incolores sont obtenus par recristallisation dans l'éthanol. Rdt : 66 %. Point de fusion : 150-152 °C. RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : δ = 2.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H<sub>20''</sub>), 3.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H<sub>21''</sub>), 4.39 (d, <sup>3</sup>J = 3.63 Hz, 1H, CH, H<sub>8'</sub>), 4.95 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H<sub>15'</sub>), 5.43 (d, <sup>3</sup>J = 3.63 Hz, 1H, CH, H<sub>5</sub>), 6.60-7.46 (m, 13H, CH, H<sub>2'</sub>, H<sub>4'</sub>, H<sub>6'</sub>, H<sub>7'</sub>, H<sub>11'</sub>, H<sub>12'</sub>, H<sub>13'</sub>, H<sub>14'</sub>, H<sub>17'</sub>, H<sub>18'</sub>, H<sub>19'</sub>), 10.91 (s, 1H, NH, H<sub>1'</sub>). RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : δ = 167.87 (C<sub>6</sub>), 167.65 (C<sub>4</sub>), 152.03 (C<sub>5'</sub>), 151.21 (C<sub>2</sub>), 137.43 (C<sub>9'</sub>), 132.39 (C<sub>10'</sub>), 131.30 (C<sub>16'</sub>), 131.18 (C<sub>7a'</sub>), 129.02 (C<sub>3a'</sub>), 128.62 (CH), 128.26 (CH), 127.52 (CH), 126.62 (CH), 124.71 (CH), 112.25 (CH), 111.98 (C<sub>3'</sub>), 111.79 (CH), 101.57 (CH), 69.77 (CH<sub>2</sub>, C<sub>15'</sub>), 53.19 (CH, C<sub>5</sub>), 41.35 (CH, C<sub>8'</sub>), 28.11 (CH, C<sub>20''</sub>), 27.90 (CH, C<sub>21''</sub>). Analyse RX :



Composé	<b>(21d)</b>	
Formule	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
MM (g/mol)	501.96	
Description	Prismes incolores	
Température (K)	293 (2)	
λ Mo-Kα	0.71073 Å	
Système cristallique	Triclinique	
Groupe d'espace	P -1	
Dimensions	a = 7.8046 (2) Å b = 8.2404 (2) Å c = 20.6471 (6) Å	α = 87.541 (1) ° β = 86.842 (1) ° γ = 85.098 (1) °
Volume (Å <sup>3</sup> )	1320.04 (6)	
Intervalle de mesure théta	0.99 à 28.79 °	
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	1.308	
Structure cristalline et moléculaire : liaisons	C1 C4 1.500(2) ; C4 O1 1.212(2) ; C4 N2 1.375(3) ; C13 N2 1.471(2) ; C1 C5 1.576(2) ; C14 C21 1.367(2) ; C21 N3 1.370(2) ; C20 N3 1.374(3) ; C19 C20 1.390(3) ; C17 O4 1.374(3) ; C22 O4 1.408(3) ; C22 C23 1.510(3) ; C23 C28 1.367(4) ; C11 C11 1.744(2).	

- **5-[(2-chlorophényl)(5-hydroxy-1H-indol-3-yl)méthyl]1,3-diméthylpyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione (21e)**



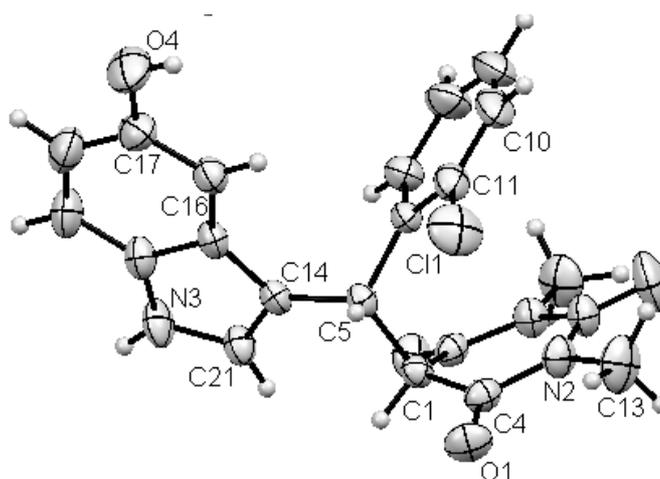
C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

MM : 411.84 g/mol

Cristaux incolores

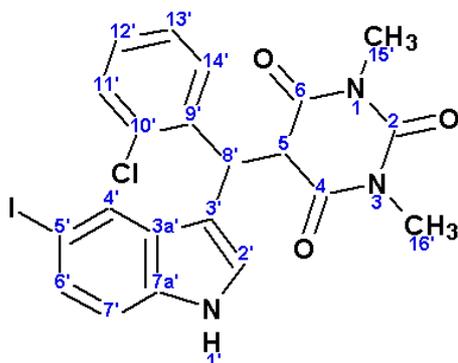
Une masse de 1 g de 5-hydroxyindole (7.5 mmol), 1,05 g de 2-chlorobenzaldéhyde (7.5 mmol, 1éq.) et 1,17 g d'acide *N,N*-diméthylbarbiturique (7.5 mmol, 1éq.) sont chauffés à 85°C pendant 15 min. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et 50 ml d'une solution d'éther de pétrole : éthanol (4:1) sont ajoutés. Le solide formé est gratté avec

une spatule pendant quelques minutes et le précipité clair formé est ensuite filtré sur Büchner et lavé à l'éthanol à chaud. 670 mg de cristaux incolores sont obtenus par recristallisation dans l'éthanol. Rdt : 46 %. Point de fusion : 154-156°C. RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : δ = 2.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H<sub>15''</sub>), 3.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H<sub>16''</sub>), 4.36 (d, <sup>3</sup>J = 3.48 Hz, 1H, CH, H<sub>8'</sub>), 5.42 (d, <sup>3</sup>J = 3.48 Hz, 1H, CH, H<sub>5</sub>), 6.44 (d, <sup>4</sup>J = 2.05 Hz, 1H, H<sub>4'</sub>), 6.57 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 8.61 Hz, <sup>4</sup>J = 2.05 Hz, H<sub>6'</sub>) 7.13-7.46 (m, 6H, CH, H<sub>2'</sub>, H<sub>7'</sub>, H<sub>11'</sub>, H<sub>12'</sub>, H<sub>13'</sub>, H<sub>14'</sub>), 10.74 (s, 1H, NH, H<sub>1'</sub>). RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : δ = 167.91 (C<sub>6</sub>), 167.69 (C<sub>4</sub>), 151.23 (C<sub>2</sub>), 150.48 (C<sub>5'</sub>), 137.73 (C<sub>9'</sub>), 132.37 (C<sub>7a'</sub>), 131.48 (CH), 130.34 (C<sub>10'</sub>), 128.99 (CH), 128.58 (CH), 127.06 (C<sub>3a'</sub>), 126.61 (CH), 124.15 (CH), 111.93 (CH), 111.80 (CH), 111.28 (C<sub>3'</sub>), 101.74 (CH), 53.08 (CH, C<sub>5</sub>), 41.41 (CH, C<sub>8'</sub>), 28.12 (CH<sub>3</sub>, C<sub>15''</sub>), 27.92 (CH<sub>3</sub>, C<sub>16''</sub>). Analyse RX :



Composé	<b>(21e)</b>	
Formule	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
MM (g/mol)	411.8381	
Description	Prismes incolores	
Température (K)	293 (2)	
λ Mo-Kα	0.71073 Å	
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	P -1	
Dimensions	a = 7.7795 (2) Å b = 8.2998 (3) Å c = 17.6713 (6) Å	α = 102.884 (1) ° β = 91.024 (1) ° γ = 95.201 (3) °
Volume (Å <sup>3</sup> )	1106.85	
Intervalle de mesure théta	1.18 à 28.71 °	
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	1.374	
Structure cristalline et moléculaire : longueurs des liaisons	C1 C4 1.505(3) ; C4 O1 1.217(3) ; C4 N2 1.378(3) ; C13 N2 1.471(3) ; C1 C5 1.577(3) ; C14 C21 1.365(3) ; C21 N3 1.369(3) ; C17 O4 1.382(3) ; C16 C17 1.378(3) ; C11 C11 1.742(3).	

- **5-[(2-chlorophényl)(5-iodo-1H-indol-3-yl)méthyl]-1,3-diméthylpyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione (21f)**



$C_{21}H_{17}ClIN_3O_3$

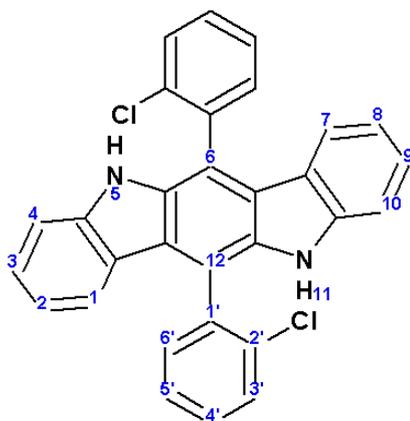
MM : 521.73 g/mol

Cristaux incolores

Une quantité de 1 g de 5-iodoindole (4.11 mmol), de 0,64 g de 2-chlorobenzaldéhyde (4.11 mmol, 1éq.) et 0,578 g d'acide *N,N*-diméthylbarbiturique (4.11 mmol, 1éq.) sont chauffés à 85°C pendant 15 min. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et 50 ml d'acétone sont ajoutés. Le solide formé est gratté avec une spatule pendant quelques minutes et le précipité formé est ensuite filtré et lavé à l'éthanol à chaud. 670 mg de cristaux incolores sont obtenus par recristallisation dans l'éthanol. Rdt : 31 %. Point de fusion > 300 °C. RMN  $^1H$  (DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  = 2.92 (s, 3H, CH $_3$ , H $_{15'}$ ), 3.03 (s, 3H, CH $_3$ , H $_{16'}$ ), 4.44 (d,  $^3J$  = 3.63 Hz, 1H, CH, H $_8$ ), 5.47 (d,  $^3J$  = 3.48 Hz, 1H, CH, H $_5$ ), 7.19-7.53 (m, 8H, CH, H $_2$ , H $_4$ , H $_6$ , H $_7$ , H $_{11'}$ , H $_{12'}$ , H $_{13'}$ , H $_{14'}$ ), 11.26 (s, 1H, NH, H $_{1'}$ ). RMN  $^{13}C$  (DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  = 167.76 (C $_6$ ), 167.68 (C $_4$ ), 165.86 (C $_2$ ), 151.17 (C $_5$ ), 137.38 (C $_9$ ), 134.97 (C $_{7a'}$ ), 132.38 (C $_{10'}$ ), 131.27 (CH), 129.37 (CH), 129.17 (CH), 128.99 (CH, C $_{3a'}$ ), 128.81 (CH), 126.81 (CH), 126.13 (CH), 125.39 (CH), 114.22 (CH), 111.54 (C $_3$ ), 53.06 (CH, C $_5$ ), 41.03 (CH, C $_8$ ), 28.14 (CH $_3$ , C $_{15'}$ ), 28.00 (CH $_3$ , C $_{16'}$ ). Anal. Elém. Calculée pour  $C_{21}H_{17}ClIN_3O_3$  : C (48.34 %), H (3.28 %), N (8.05 %). Expérimental : C (48.37 %), H (3.58 %), N (8.06 %). Masse monoisotopique calculée : 521.000312 Da. Expérimental : 521.0003 Da.

## 2. Série des indolocarbazoles précurseurs di-substitués

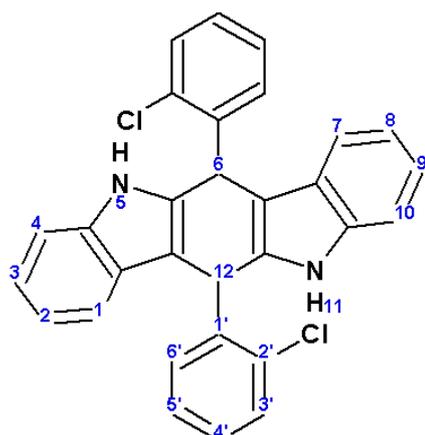
- **6,12-bis(2-chlorophényl)-5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazole (20) et 6,12-bis(2-chlorophényl)-5,6,11,12-tétrahydroindolo[3,2-*b*]carbazole (20')**



$C_{30}H_{18}Cl_2N_2$

MM : 477.38 g/mol

Cristaux jaunes



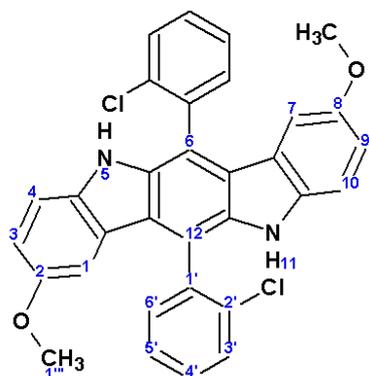
$C_{30}H_{20}Cl_2N_2$

MM : 479.39 g/mol

Cristaux jaunes

Une solution de 6,36 g (16.1 mmol) de composé (**21**) dans 40 ml d'acide acétique glacial est portée à reflux durant 20h. Le mélange réactionnel est refroidi et 1,55 g de solide jaune de (**20**) et (**20'**) sont filtrés et lavés avec de l'éthanol. Le rendement approximatif est de 40 %. Point de fusion > 300°C (Lit : 341-343°C<sup>[138]</sup>).

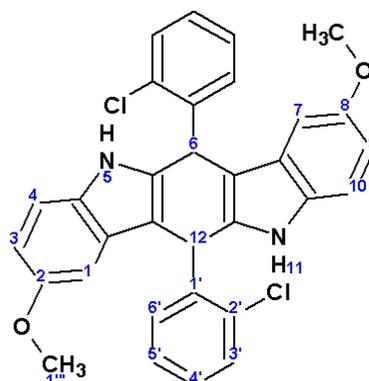
- *6,12-bis(2-chlorophényl)-2,8-diméthoxy-5,11-dihydroindolo[3,2-b]carbazole (20a) et 6,12-bis(2-chlorophényl)-2,8-diméthoxy-5,6,11,12-tétrahydroindolo[3,2-b]carbazole (20a')*



$C_{32}H_{22}Cl_2N_2O_2$

MM : 537.44 g/mol

Cristaux jaunes



$C_{32}H_{24}Cl_2N_2O_2$

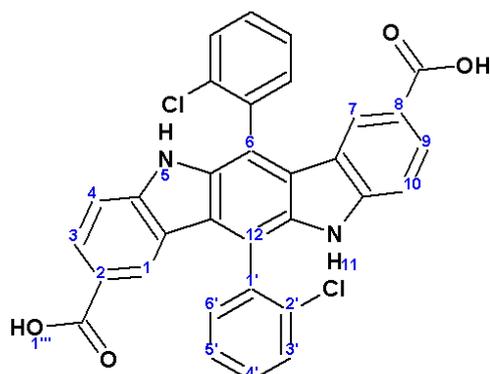
MM : 539.45 g/mol

Cristaux jaunes

Une solution de 1,80 g (4.23 mmol) de composé (**21a**) dans 15 ml d'acide acétique glacial est portée à reflux pendant 40h. Le mélange réactionnel est refroidi et évaporé sous pression réduite. De l'éthanol est ajouté et un précipité se forme. Après filtration et lavage

à l'éthanol, et 0,9 g de précipité jaune d'un mélange de **(20a)** et **(20a')** sont obtenus. Le rendement approximatif est de 80 %. Point de fusion > 300°C.

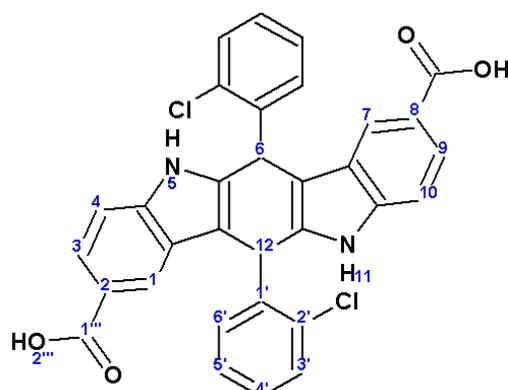
- **Acide 6, 12-bis(2-chlorophényl)-5,11-dihydroindolo[3,2-b]carbazole-2,8-dicarboxylique (20b) et Acide 6, 12-bis(2-chlorophényl)-5,6,11,12-tétrahydroindolo[3,2-b]carbazole-2,8-dicarboxylique (20b')**



$C_{32}H_{18}Cl_2N_2O_4$

MM : 565.41 g/mol

Cristaux incolores

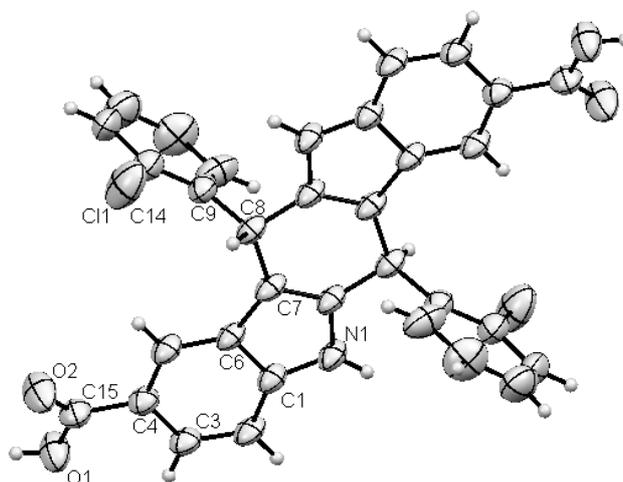


$C_{32}H_{20}Cl_2N_2O_4$

MM : 567.42 g/mol

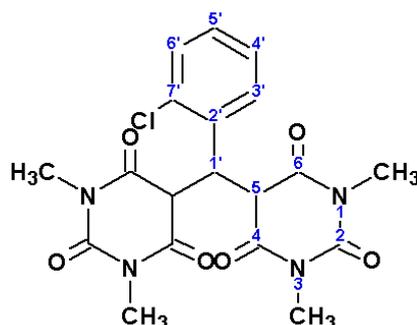
Cristaux incolores

Une solution de 2,5 g (5.69 mmol) de composé **(21b)** dans 15 ml d'acide acétique glacial est portée à reflux pendant 48h. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et 80 mg d'un mélange de **(20b)** et de **(20b')** sont filtrés puis lavés avec de l'éthanol. Le rendement approximatif est de 5 %. Point de fusion > 300 °C. Des cristaux de **(20b')** ont été obtenus par recristallisation du mélange dans le DMSO. Analyse RX :



Composé	<b>(20b')</b>	
Formule	C <sub>32</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
MM (g/mol)	567.42	
Description	Cristaux incolores	
Température (K)	293 (2)	
λ Mo-Kα (Å)	0.71073	
Système cristallique	Monoclinique	
Groupe d'espace	P <sub>21</sub> /c	
Dimensions	a = 13.4133(4) Å b = 8.6773 (2) Å c = 15.3735 (6) Å	α = 90.00 ° β = 101.709(1) ° γ = 90.00 °
Volume (Å <sup>3</sup> )	1752.11	
Intervalle de mesure théta	0.954 à 29.12 °	
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	2.142	
Structure cristalline et moléculaire : liaisons	et longeurs des C1 N1 1.367 (6) ; C1 C6 1.431(6); C3 C4 1.416(6) ; C4 C15 1.462(7); C15 O2 1.208(6); C15 O1 1.320(6); C6 C7 1.436(6); C7 C8 1.513(5); C8 C9 1.523(6); C9 C14 1.363(6); C14 C11 1.734(6)	

- *5,5'-[(chlorophényl)méthylène]bis(1,3-diméthylpyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione (23)*

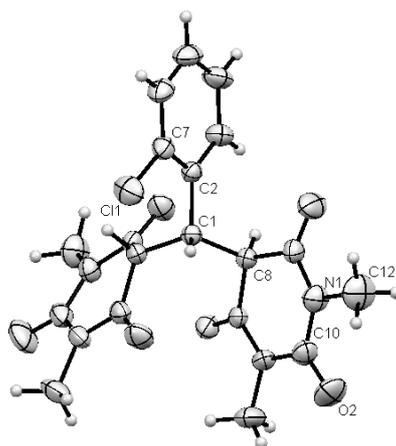


C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>

MM : 434.83 g/mol

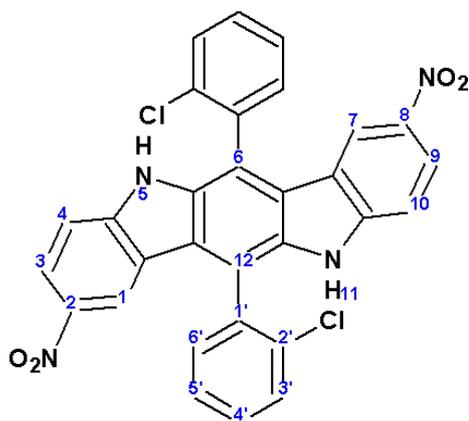
Cristaux incolores

Une solution de 500 mg (1.13 mmol) de composé **(21b)** dans 5 ml d'acide acétique est portée à reflux pendant 48h. Le mélange réactionnel est refroidi et évaporé sous pression réduite et de l'éthanol est ajouté. 80 mg de solide incolore sont filtrés et lavés à l'éthanol. Rdt : 32 %. RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : δ = 3.12 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.70 (s, 2H, CH, H<sub>5</sub>), 7.57 (m, 4H, CH, H<sub>3'</sub>, H<sub>4'</sub>, H<sub>5'</sub>, H<sub>6'</sub>), 8.37 (s, 1H, CH, H<sub>1'</sub>). RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : δ = 165.82 (C), 161.40 (C), 159.62 (C), 152.27 (C), 151.02 (C), 150.77 (CH), 132.90 (C), 132.48 (C), 131.79 (CH), 131.53 (CH), 128.83 (CH), 126.32 (CH), 121.45 (C), 39.86 (CH), 28.46 (OCH<sub>3</sub>), 27.87 (OCH<sub>3</sub>), 27.71 (OCH<sub>3</sub>).



Composé	<b>(23)</b>	
Formule	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	
MM (g/mol)	434.83	
Description	Cristaux incolores	
Température (K)	293 (2)	
λ Mo-Kα (Å)	0.71073	
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	P -1	
Dimensions	a = 9.1935(2)Å b = 10.5348(2)Å c = 11.9485(3)Å	α = 105.413 (1)° β = 103.513(1)° γ = 108.951(2)°
Volume (Å <sup>3</sup> )	988.03(4)	
Intervalle de mesure θ	1.89 à 28.69 °	
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	1.462	
Structure cristalline et moléculaire : liaisons	et des C10 N1 1.381 (3) ; C12 N1 1.481(3) ; C10 O2 1.215(3) ; C1 C8 1.570(3) ; C1 C2 1.521(3) ; C2 C7 1.394(3) ; C7 C11 1.741(3).	

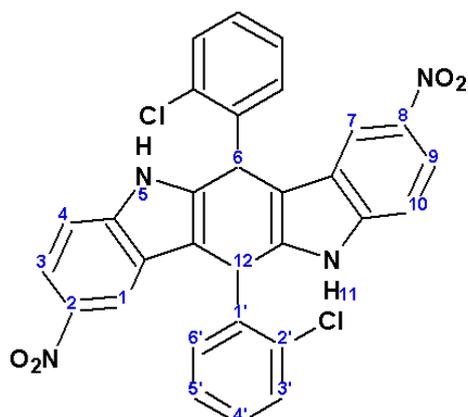
- **6,12-bis(2-chlorophényl)-2,8-dinitro-5,11-dihydroindolo[3,2-b]carbazole (20c) et 6,12-bis(2-chlorophényl)-2,8-dinitro-5, 6, 11,12-tétrahydroindolo[3,2-b]carbazole (20c')**



C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>

MM : 567.38 g/mol

Cristaux jaunes



$C_{30}H_{18}Cl_2N_4O_4$

MM : 569.39 g/mol

Cristaux jaunes

### Voie i

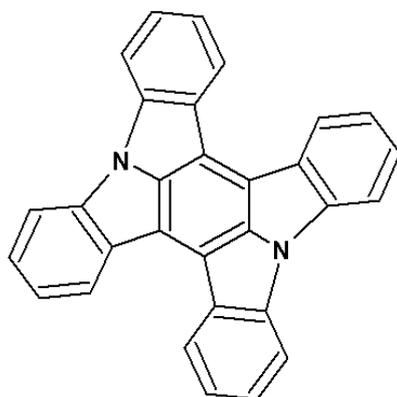
Une solution de 250 mg (0.57 mmol) de composé (**21c**) dans 3 ml d'acide acétique est portée à reflux pendant 60h. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante. 120 mg de précipité jaune (**20c**) et (**20c'**) sont filtrés après lavage du produit brut à l'éthanol. Le rendement approximatif est de 74 %. Point de fusion > 300 °C.

### Voie ii

Une solution de 620 mg (3.8 mmol) de 5-nitroindole, 540 mg de 2-chlorobenzaldéhyde (3.8 mmol, 1 éq.) et 0,1 ml d'acide iodhydrique (HI à 57 %, 0.2 éq.) dans 10 ml d'acétonitrile est chauffée à 80°C pendant 20h. Le mélange réactionnel est refroidi et 250 mg de précipité jaune de (**20c**) sont filtrés et lavés avec de l'acétonitrile. Rdt : 24 %. RMN  $^1H$  (DMSO- $d_6$ ) de  $C_{30}H_{16}Cl_2N_4O_4$  (**20c**) :  $\delta$  = 6.42-7.51 (m, 8H,  $H_{ar}$ ), 7.57 (d, 2H,  $^3J$  = 9.32 Hz,  $H_4$ ), 7.97 (dd, 2H,  $^3J$  = 9.32 Hz,  $^4J$  = 2.21 Hz,  $H_3$ ), 8.21 (d, 2H,  $^4J$  = 2.21 Hz,  $H_1$ ), 11.70 (s, 2H, NH,  $H_5$ ). RMN  $^{13}C$  (DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  = 140.54 (C), 140.30 (C), 139.87 (C), 132.73 (C), 129.88 (CH), 129.65 (C), 128.43 (CH), 128.14 (CH), 127.36 (CH), 125.63 (C), 118.77 (C), 116.71 (CH), 115.73 (CH), 112.26 (CH), 35.67 (CH). Anal. Elém. Calculée pour  $C_{30}H_{16}Cl_2N_4O_4$ : C (63.51%), H (2.84 %), N (9.87 %). Expérimental : C (63.48 %), H (2.91 %), N (9.85 %).

## 3. Série des hétérocycles di-substitués – Condensation d'Ullmann

### ▪ Dibenzo[2,3:5,6]pyrrolizino[1,7-bc]indolo[1,2,3-lm]carbazole (**1**)



$C_{30}H_{16}N_2$

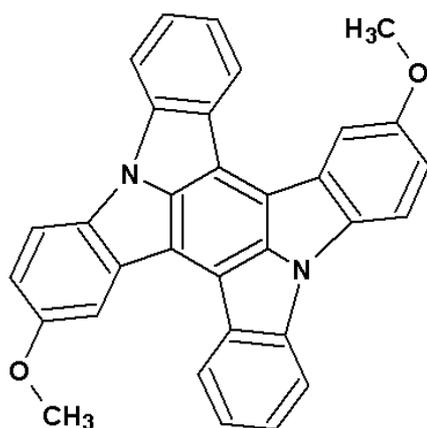
MM : 404.46 g/mol

Cristaux jaunes

La réaction est réalisée sous atmosphère inerte d'argon. 1,10 g (2.3 mmol) d'un mélange d'indolocarbazole (**20**) et (**20'**) et 0,44 g de CuI (2.3 mmol, 1 éq.), sont ajoutés

dans 30 ml de DMF fraîchement distillé. 3,27 g (5.13 mmol, 2.2 éq.) d'une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium à 40 % dans le méthanol (préalablement dégazée à l'argon) est ensuite ajoutée au mélange réactionnel à température ambiante. Le mélange prend alors une couleur brune. La solution est chauffée à reflux (120 °C) pendant 24h. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et le précipité jaune formé est isolé par filtration, lavé à l'acétonitrile puis séché. Le produit brut est purifié dans le toluène à l'aide d'un système Soxhlet. La solution recueillie est évaporée et 0,68 g de solide jaune sont recueillis. Rdt : 73 %. Point de fusion > 300 °C<sup>[12]</sup>.

▪ **2,11-diméthoxydibenzo[2,3:5,6]pyrrolizino[1,7-bc]indolo[1,2,3-lm]carbazole (1a)**

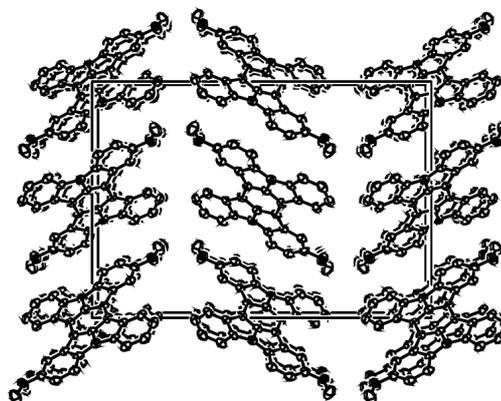
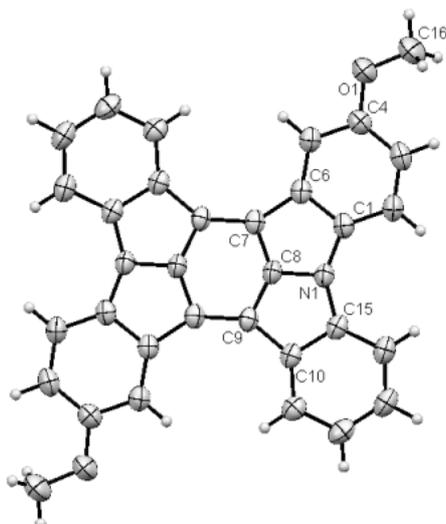


$C_{32}H_{20}N_2O_2$

MM : 464.51 g/mol

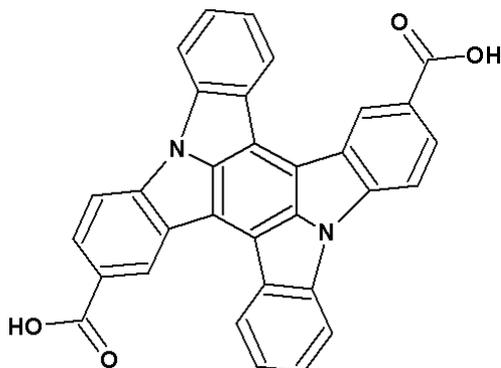
Cristaux jaunes

La réaction est réalisée sous atmosphère inerte d'argon. 400 mg (0.75 mmol) du mélange d'indolocarbazole (**20a**) et (**20a'**) et 0,14 g de CuI (0.75 mmol, 1 éq.), sont ajoutés dans 15 ml de DMF fraîchement distillé. 1,076 g (1.66 mmol, 2.2 éq.) d'une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium à 40 % dans le méthanol (préalablement dégazée à l'argon) est ensuite ajoutée au mélange réactionnel à température ambiante. Le mélange prend alors une couleur brune. La solution est chauffée à reflux (120°C) pendant 60h. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et le précipité jaune (**1a**) formé est isolé par filtration, lavé à l'acétonitrile puis séché. 135 mg de produit brut sont recueillis. Rdt : 39 %. **Purification** : Une recristallisation très lente dans une solution de benzonitrile chauffée jusqu'à reflux puis refroidie dans un Dewar scellé à conduit à la formation de cristaux sous forme d'aiguilles jaunes. Le produit obtenu est peu soluble et n'a pu donc être caractérisé que par diffraction des rayons X. Point de fusion > 300°C.



Composé	<b>(1a)</b>	
Formule	C <sub>32</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
MM (g/mol)	464.5	
Description	Prismes jaunes	
Température	293 (2) K	
λ (nm) Mo-Kα	0.71073 Å	
Système cristallique	Orthorhombique	
Groupe d'espace	P b c a	
Dimensions	a = 5.7821 (2) Å	α = 90°
	b = 16.3748 (5) Å	β = 90°
	c = 23.1997 (8) Å	γ = 90°
Volume (Å <sup>3</sup> )	2196.56 (13)	
Intervalle de mesure θ	1.76 à 27.42 °	
Densité (calculée)	1.405	
Structure cristalline et moléculaire : liaisons	et des longueurs des C1–C6 1.431(3); C6–C7 1.460(3); C7–C8 1.399(3); C8–C9 1.393(3); C9–C10 1.462(3); C10–C15 1.431(3); C15–N1 1.400(3); C1–N1 1.406(3); C8–N1 1.372(3); C4–O1 1.370(3); C16–O1 1.414(3).	

- **Acide de dibenzo[2,3:5,6]pyrrolizino[1,7-bc]indolo[1,2,3-lm]carbazole-2,11-dicarboxylique (1b)**



$C_{32}H_{16}N_2O_4$

MM : 492.48 g/mol

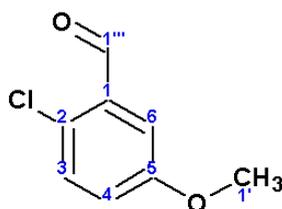
Cristaux bruns

La réaction est réalisée sous atmosphère inerte d'argon. 30 mg (0.053 mmol) d'un mélange des indolocarbazoles (**20b**) et (**20b'**) et 10 mg de CuI (0.053 mmol, 1 éq.), sont ajoutés dans 2,5 ml de DMF fraîchement distillé. 0,23 mL (0.23 mmol, 4,3 éq.) d'une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium à 1M dans le méthanol (préalablement dégazée à l'argon) est ensuite ajoutée au mélange réactionnel à température ambiante. Le mélange prend alors une couleur brune. La solution est chauffée à reflux (120°C) pendant 45h. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés afin d'obtenir un précipité jaune du composé (**1b**). Celui-ci est isolé par filtration, puis lavé à l'acétonitrile. 23 mg de produit brut sont recueillis. Rdt : 88 %. Point de fusion > 300°C. RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub> + Bu<sub>4</sub>NOH) : δ = 0.94 (t, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.31 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.57 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.16 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 6.93 (d, <sup>3</sup>J = 8.29 Hz, 1H, CH), 7.02 (td, <sup>3</sup>J = 8.28 Hz, <sup>4</sup>J = 1.25 Hz, 2H, CH), 7.08 (d, <sup>3</sup>J = 8.28 Hz, 1H, CH), 7.35 (dd, <sup>3</sup>J = 8.37 Hz, <sup>4</sup>J = 1.25 Hz, 2H, CH), 7.41 (d, <sup>3</sup>J = 8.28 Hz, 1H, CH), 7.62 (dd, <sup>3</sup>J = 8.35 Hz, <sup>4</sup>J = 1.22 Hz, 2H, CH), 7.69 (dd, <sup>3</sup>J = 8.39 Hz, <sup>4</sup>J = 1.21 Hz, 2H, CH), 7.78 (td, <sup>3</sup>J = 8.28 Hz, <sup>4</sup>J = 1.25 Hz, 2H, CH), 8.38 (d, <sup>4</sup>J = 1.25 Hz, 1H, CH), 8.55 (d, <sup>3</sup>J = 7.90 Hz, 1H, CH), 8.75 (d, <sup>3</sup>J = 7.90 Hz, 2H, CH), 9.18 (d, <sup>4</sup>J = 1.25 Hz, 1H, CH). Anal. Elém. Calculée pour C<sub>32</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : C (78.04 %), H (3.27 %), N (5.69 %). Expérimental : C (78.15 %), H (3.22 %), N (5.61 %).

## ii. Série des hétérocycles tétra-substitués

### 1. Aldéhyde substitué :

- **2-chloro-5-méthoxybenzaldéhyde (24a)**



$C_8H_7ClO_2$

MM : 170.59 g/mol

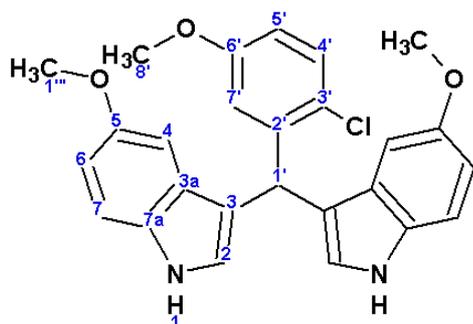
Cristaux incolores

5 ml de *N*-chlorosuccinimide (41 mmol) et 6 g de 3-méthoxybenzaldéhyde (45 mmol, 1.1 éq.) sont chauffés à 55 °C dans 50 ml de méthanol pendant 15h. Le mélange réactionnel est évaporé sous pression réduite. Le résidu est repris avec 50 ml d'éther de pétrole et filtré à chaud puis lavé 5 fois du *N*-succinimide résiduel solide. Les fractions

collectées sont ensuite évaporées sous pression réduite. 7,77 g d'huile jaune sont ainsi recueillis et les produits sont purifiés par chromatographie sur gel de silice (Hexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 70 : 30). Les 1<sup>ères</sup> fractions contenant un seul produit fluorescent sont collectées et évaporées sous pression réduite. 680 mg d'huile jaune d'aldéhyde chloré sont ainsi isolés. Après sublimation sous pression réduite (60 mmHg, 40°C), 60 mg d'aldéhyde pur sont récoltés sous forme d'aiguilles très fines incolores. Rdt : 0,8 %. Point de fusion : 60-62 °C (Lit. 55°C<sup>[147]</sup>). Sublimation : 173-175 °C. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : δ = 3.85 Hz (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H<sub>1'</sub>), 7.10 (dd, 1H, CH, <sup>4</sup>J = 3.16 Hz, <sup>3</sup>J = 8.85 Hz, H<sub>4</sub>), 7.35 (d, 1H, CH, <sup>3</sup>J = 8.85 Hz, H<sub>3</sub>), 7.40 (d, 1H, CH, <sup>4</sup>J = 3.16 Hz, H<sub>6</sub>), 10.43 (s, 1H, CHO, H<sub>1</sub>). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : δ = 189.75 (C), 158.69 (C), 132.97 (C), 131.48 (CH), 129.77 (CH), 122.89 (CH), 111.93 (CH), 55.82 (CH<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>). Anal. Elém. Calculée pour C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ClO<sub>2</sub> : C (56.32 %), H (4.14 %). Expérimental : C (56.30 %), H (4.14 %).

## 2. Synthèse des bisindoles substitués

### ▪ 3,3'-[(2-chloro-5-méthoxyphényl)méthylène]bis(5-méthoxy-1H-indole) (19a)



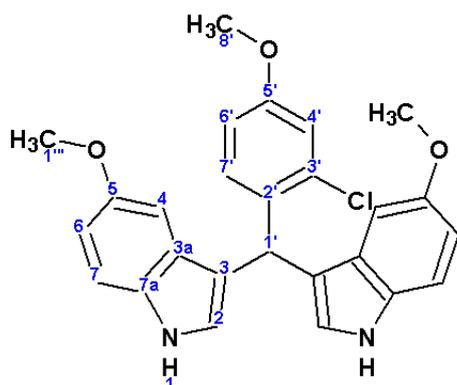
C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

MM : 446.92 g/mol

Cristaux blancs

A une solution de 250 mg (1.46 mmol, 1 éq.) de 2-chloro-5-méthoxybenzaldéhyde dans 4 ml d'acide acétique sont ajoutés 431 mg de 5-méthoxyindole (2.93 mmol, 2 éq.). Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 30 min. Il est ensuite refroidi à température ambiante puis versé dans 50 ml d'eau froide. Le précipité obtenu est isolé par filtration et lavé à l'eau. Il est ensuite dissout dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Cette solution est ensuite lavée avec une solution de saumure, séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis filtrée. Après concentration sous pression réduite, 560 mg sont recueillis sous forme de solide incolore. Rdt : 85 %. Point de fusion : 140-142 °C. RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : δ = 3.60 (s, 9H, CH<sub>3</sub>, H<sub>1</sub>'', H<sub>8</sub>''), 6.03 (s, 1H, CH, H<sub>1</sub>'), 6.68-7.40 (m, 11H, CH, H<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>4</sub>', H<sub>5</sub>', H<sub>7</sub>'), 10.69 (s, 2H, NH, H<sub>1</sub>). RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : δ = 157.94 (C<sub>6'</sub>), 152.78 (C<sub>5</sub>), 143.05 (C<sub>2'</sub>), 131.79 (C<sub>7a</sub>), 129.84 (CH), 126.86 (C<sub>3a</sub>), 124.68 (CH), 124.04 (C<sub>3'</sub>), 116.56 (CH), 115.94 (C<sub>3</sub>), 112.28 (CH), 112.17 (CH), 110.64 (CH), 100.93 (CH), 55.22 (OCH<sub>3</sub>), 55.18 (OCH<sub>3</sub>), 36.33 (CH, C<sub>1</sub>). Anal. Elém. Calculée pour C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : C (69.87 %), H (5.19 %), N (6.27 %). Expérimental : C (69.57 %), H (5.15 %), N (6.11 %).

▪ **3,3'-[(2-chloro-4-méthoxyphényl)méthylène]bis(5-méthoxy-1H-indole)(19b)**



$C_{26}H_{23}ClN_2O_3$

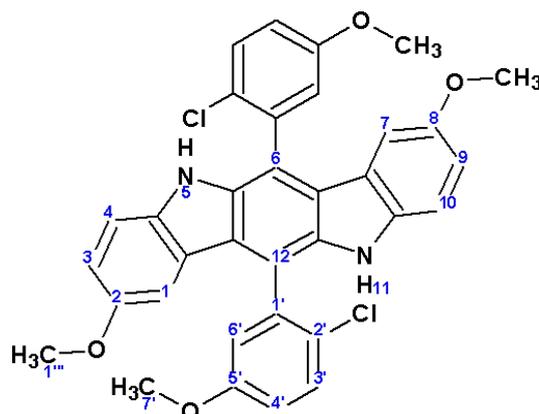
MM : 446.92 g/mol

Cristaux incolores

Une masse de 86 mg de 5-méthoxyindole (0.58 mmol), 100 mg de 2-chloro-4-méthoxybenzaldéhyde (0.58 mmol, 1 éq.) et 91 mg d'acide *N,N*-diméthylbarbiturique (0.58 mmol, 1 éq.) sont chauffés à 85°C pendant 15 min. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et 40 ml d'une solution d'éther de pétrole : éthanol (4:1) sont ajoutés. Le solide formé est gratté quelques minutes puis le précipité formé est filtré et lavé avec de l'éthanol. 100 mg d'un solide incolore sont obtenus. Rdt : 76 %. RMN  $^1H$  (DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  = 3.59 (s, 9H, CH<sub>3</sub>, H<sub>1''</sub>, H<sub>8''</sub>), 6.00 (s, CH, 1H, H<sub>1'</sub>), 6.65-7.26 (m, CH, 11H, H<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>4'</sub>, H<sub>6'</sub>, H<sub>7'</sub>), 10.65 (NH, 2H, H<sub>1</sub>). RMN  $^{13}C$  (DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  = 157.96 (C<sub>5'</sub>), 152.73 (C<sub>5</sub>), 151.30 (C<sub>2'</sub>), 132.92 (CH), 131.82 (C<sub>7a</sub>), 129.16 (C<sub>3'</sub>), 126.85 (C<sub>3a</sub>), 124.55 (CH), 116.46 (CH), 114.08 (C<sub>3</sub>), 113.21 (CH), 112.12 (CH), 110.57 (CH), 101.08 (CH), 55.23 (OCH<sub>3</sub>, C<sub>1''</sub>), 35.45 (CH, C<sub>1'</sub>). Anal. Elém. Calculée pour  $C_{26}H_{23}ClN_2O_3$  : C (69.87 %), H (5.19 %), N (6.27 %). Expérimental : C (69.81 %), H (5.19 %), N (6.23 %). Masse isotopique calculée de  $C_{26}H_{23}ClN_2O_3$  : 446.139721 Da. Expérimental : 446.1397 Da.

**3. Synthèse des indolocarbazoles précurseurs tétra-substitués**

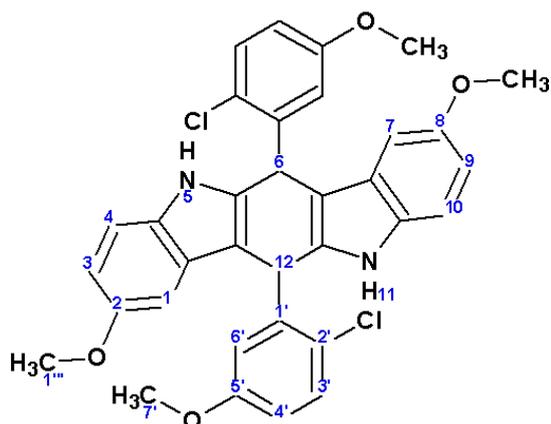
- **6,12-bis(2-chloro-5-méthoxyphényl)-2,8-diméthoxy-5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazole (25a) et 6,12-bis(2-chloro-5-méthoxyphényl)-2,8-diméthoxy-5,6,11,12-tétrahydroindolo[3,2-*b*]carbazole (25a')**



$C_{34}H_{26}Cl_2N_2O_4$

MM : 597.48 g/mol

Solide beige



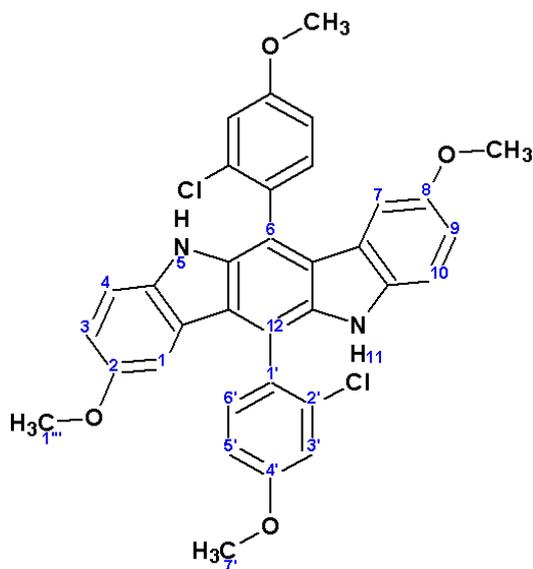
$C_{34}H_{28}Cl_2N_2O_4$

MM : 599.50 g/mol

Solide beige

1,18 g (6.8 mmol) de 2-chloro-5-méthoxybenzaldéhyde, 1 g (6.8 mmol, 1 éq.) de 5-méthoxyindole et 0,18 ml (1.36 mmol, 0.2 éq.) d'acide hydriodique (HI) à 57 % sont portés à reflux dans 30 ml de MeCN. Dès l'ajout de HI, la solution prend une coloration brun-rouge et un précipité jaune se forme. Après 15h de reflux, la solution est évaporée sous pression réduite. 10 ml de méthanol sont ajoutés au résidu et un précipité jaune-vert dans une solution brune. 970 mg de précipité d'un mélange de plusieurs produits sont isolés après filtration et lavage avec du méthanol. Ce mélange de composé est solubilisé dans 10 ml de MeCN et un précipité beige se forme. 80 mg d'un mélange de (25a) et (25a') sont recueillis après filtration et lavés avec de l'acétonitrile. Ce mélange est directement engagé dans l'étape suivante. Rdt : 4 %. Point de fusion > 300 °C.

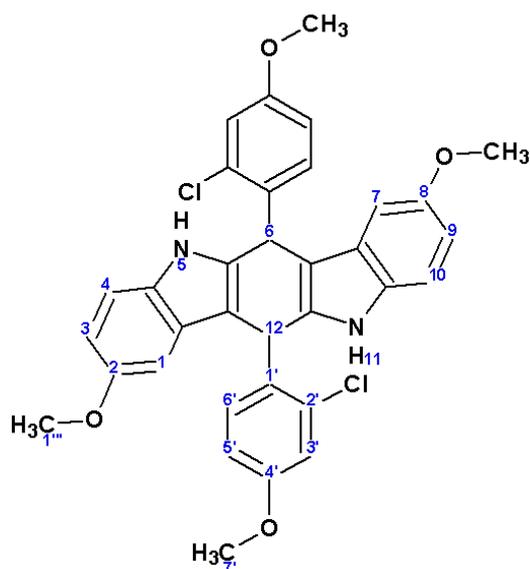
- **6,12-bis(2-chloro-4-méthoxyphényl)-2,8-diméthoxy-5,11-dihydroindolo[3,2-b]carbazole (25b) et 6,12-bis(2-chloro-4-méthoxyphényl)-2,8-diméthoxy-5,6,11,12-tétrahydroindolo[3,2-b]carbazole (25b')**



$C_{34}H_{26}Cl_2N_2O_4$

MM : 597.49 g/mol

Solide jaune



$C_{34}H_{28}Cl_2N_2O_4$

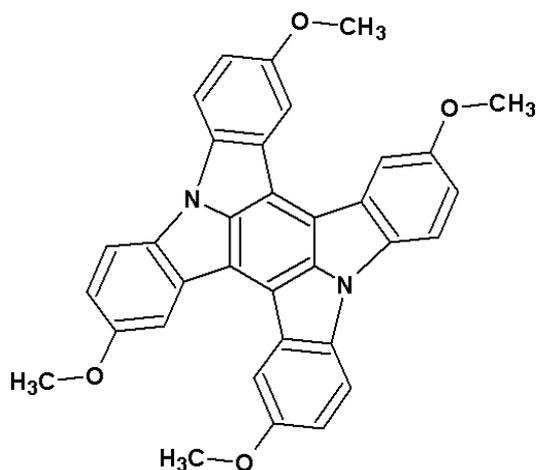
MM : 599.50 g/mol

Solide jaune

500 mg (2.93 mmol) de 2-chloro-4-méthoxybenzaldéhyde et 431 mg (2.93 mmol, 1 éq.) de 5-méthoxyindole sont chauffés à reflux 14h dans 20 ml de MeCN avec 0,08 ml d'une solution d'acide hydriodique à 57 % (0.59 mmol, 0.2 éq.). La solution est refroidie et un précipité jaune s'est formé par ajout de MeCN froid dans le mélange réactionnel. Le solide est filtré et lavé avec du MeCN froid. 170 mg d'un mélange d'indolocarbazoles (**25b**) et (**25b'**) sont obtenus. **Purification** : 60 mg (0.1 mmol) de ce mélange d'indolocarbazoles et 38 mg (0.15 mmol, 1.5 éq.) de diiode sont chauffés à reflux dans 8 ml de MeCN durant 15h. Le précipité jaune est filtré et lavé avec MeCN. 30 mg d'indolocarbazole oxydée (**25b**) sont ainsi isolés. Rdt : 10 %. Point de fusion > 300 °C. RMN  $^1H$  (DMSO) :  $\delta$  = 3.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H<sub>1''</sub>), 3.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H<sub>7</sub>), 6.37 (d, 1H, CH,  $^4J$  = 2.53 Hz, H<sub>3</sub>), 6.94 (dd, 1H, CH,  $^3J$  = 8.85 Hz,  $^4J$  = 2.53 Hz, H<sub>5</sub>), 7.24 (dd, 1H, CH,  $^3J$  = 8.53 Hz,  $^4J$  = 2.69 Hz, H<sub>3</sub>), 7.30 (d, 1H, CH,  $^3J$  = 8.85 Hz, H<sub>6</sub>), 7.41 (d, 1H, CH,  $^4J$  = 2.69 Hz, H<sub>1</sub>), 7.56 (d, 1H, CH,  $^3J$  = 8.53 Hz, H<sub>4</sub>), 10.36 (s, 1H, NH, H<sub>5</sub>). Anal. Elém. Calculée pour C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : C (68.35 %), H (4.39 %), N (4.69 %). Expérimental : C (68.38 %), H (4.36 %), N (4.67 %). Masse isotopique calculée de C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : 596.1270 Da. Expérimental : 596.1270 Da.

#### 4. Série des hétérocycles tétra-substitués – Condensation d’Ullmann

- **2,8,11,17-tétraméthoxydibenzo[2,3;5,6]pyrrolizino[1,7-bc]indolo[1,2,3-lm]carbazole (26a)**



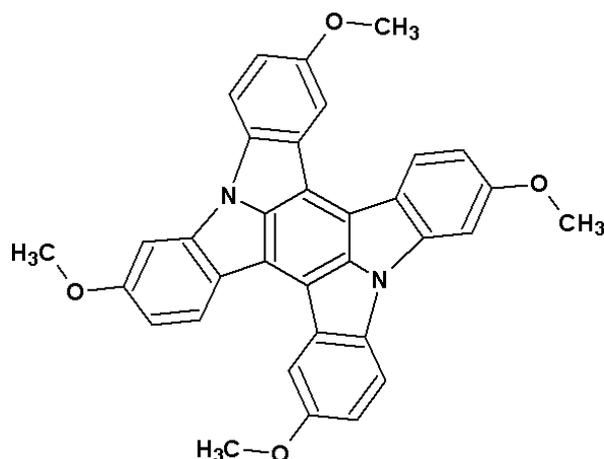
$C_{34}H_{24}N_2O_4$

MM : 524.56 g/mol

Cristaux jaunes

60 mg (0.1 mmol) du mélange d’indolocarbazole (**25a**) et (**25a'**) et 19 mg (0.1 mmol, 1 éq.) de CuI sont chauffés à reflux dans 5 ml de DMF fraîchement distillé. Après ajout de 0,22 ml (0.22 mmol, 2.23 éq.) d’hydroxyde de tétrabutylammonium dans une solution méthanolique à 1 M, un précipité jaune se forme. La réaction est réalisée sous atmosphère inerte d’argon. Après 24h, un précipité est filtré et lavé avec de l’acétonitrile à chaud. 20 mg de solide jaune sont isolés. Rdt : 38 %. Point de fusion > 300°C. Anal. Elém. Calculée pour  $C_{34}H_{24}N_2O_4$  : C (77.85 %), H (4.61 %), N (5.34 %). Expérimental : C (77.99 %), H (4.61 %), N (5.37%).

- **2,7,11,16-tétraméthoxydibenzo[2,3;5,6]pyrrolizino[1,7-bc]indolo[1,2,3-lm]carbazole (26b)**



$C_{34}H_{24}N_2O_4$

MM : 524.56 g/mol

Cristaux jaunes

50 mg (0.08 mmol) de l’indolocarbazole (**25b**) et 16 mg (0.08 mmol, 1 éq.) de catalyseur CuI sont chauffés à reflux dans 5 ml de DMF fraîchement distillé avec 0,18 ml (0.18 mmol, 2.23 éq.) d’hydroxyde de tétrabutylammonium dans une solution méthanolique à 1M. Après 48h, un précipité jaune est filtré et lavé avec de l’acétonitrile. 10 mg de solide pur sont isolés. Rdt : 24 %. Point de fusion > 300°C. Anal. Elém. Calculée pour  $C_{34}H_{24}N_2O_4$  : C (77.85%), H (4.61%), N (5.34%). Expérimental : C (77.83 %), H (4.64 %), N (5.34 %).

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Sajti C. L., Giorgio S., Khodorkovsky V., Marine W. *Appl. Phys. A*, 2007, 89, 315–319.
- [2] Sajti C. L., Giorgio S., Khodorkovsky V., Marine W. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253, 8111-8114.
- [3] Said A., Sajti L., Giorgio S., Marine W. *JPCS.*, 2007, 59, 259-265.
- [4] Ozerov I., Arab M., Safarov V. I., Marine W., Giorgio S., Sentis M., Nanai L., *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 226, 242-248.
- [5] Chen Y., Bagnall D. M., Koh H.-J., Parh K.-T., Hiraga K., Zhu Z., Yao T. *J. App. Phys.*, 1998, 84, 3912-3918.
- [6] Beek W., Wienk M., Janssen R. *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 2985–2988.
- [7] Xiong H.-M., Liu Y.-Y., Xia D.-P., Chen J.-S. *Chem. Mater.*, 2005, 17, 3062–3064.
- [8] Shim H. S., Han N. S., Seo J. H., Park S. M., Song J. K. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2010, 31, 9 2675-2678.
- [9] Chelnokov E. V., Bityurin N., Ozerov I., Marine W., *Appl. phys. lett.*, 2006, 89, 171119.
- [10] Zhou, J., Xu N., Wang Z. L. *Adv. Mater.* 2006, 18, 2432–2435.
- [11] Bird C. L., Kuhn A. T. *Chem. Soc. Rev.* 1981, 10, 49-82.
- [12] Niebel C., Lokshin V., Ben-Asuly A., Marine W., Karapetyan A., Khodorkovsky V. *New J. Chem.*, 2010, 34, 1243–1246.
- [13] Michalet X., Pinaud F., Lacoste T. D., Dahan M., Marcel P., Alivisatos A. P., Weiss S. *Single Mol.*, 2001, 4, 261-276.
- [14] Dahan M., Lévi S., Luccardini C., Rostaing P., Riveau B. *Science*, 2003, 302, 442-445.
- [15] Chu S.Y., Yan T.M., Chen S. L., *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, 19, 349–352.
- [16] Tokumoto M.S., Briois V., Santilli C.V., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2003, 26, 547-551.
- [17] Damonte L. C., Mendoza Zélis L. A., Marí Soucase B., Hernández Fenollosa M. A. *Powder Technol.*, 2004, 148, 15-19.
- [18] Zhao X. Y., Zheng B. C., Li C. Z., Gu H.C. *Powder Technol*, 1998, 100,20–23.
- [19] Tani T., Mädler L., Pratsinis S.E. *J. Nanopart. Res.*, 2002, 4, 337–343.
- [20] Komarneni S., Bruno M., Mariani E. *Mater. Res. Bull.*, 2000, 35, 1843–1847.
- [21] Dai Z.R., Pan Z.W., Wang Z. L. *Adv. Funct. Mater.*, 2003, 13, 9–24.
- [22] Wen J., Wilkes G. L. *Chem. Mater.*, 1996, 8, 1667-1681.
- [23] Katagiri K. *J Sol-Gel Sci Technol.*, 2008, 46, 251–257.
- [24] Sanchez C., Julian B., Belleville P., Popall M. *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 3559-3592.
- [25] Förster S., Antonietti M. *Adv. Mater.*, 1998, 10, 3, 195-217.
- [26] Avnir D., Levy D., Reisfeld R. *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 5956-5959.
- [27] Usui H., Shimizu Y., Sasaki T., Koshizaki N. *J. Phys. Chem.*, 2005, 109, 1, 120-124.
- [28] Zeng H., Cai W., Li Y., Hu J., Liu P. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 18260-18266.
- [29] He C., Sasaki T., Shimizu T., Koshizaki N. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 254, 2196-2202.
- [30] Kabashin A. V., Trudeau A., Marine W., Meunier M., *Appl. Phys. A*, 2008, 91, 621-625.
- [31] Singh S. C., Gopal R. *Physica*, 2008, E40, 724-730.
- [32] Lin B. C., Shen P., Chen S. Y. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 5003-5010.
- [33] Yang G. W. *Prog. Mater. Sci.*, 2007, 52, 648–698.
- [34] Tsuji T., Iryo K., Watanabe N., Tsuji M. *Appl. Surf. Sci.*, 2002, 203, 80-85.
- [35] Amendola V., Meneghetti M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11, 20, 3805-3821.
- [36] Barcikowski S., Devesa F., Moldenhauer K. *J. Nanopart. Res.*, 2009, 11, 1883-1893.
- [37] Mafuné F., Kohno J.-Y., Takeda Y., Kondow T., *J. Phys. Chem B*, 2003, 107, 4218-4223.
- [38] Thèse de doctorat, Sajti C. L. Synthèse de nano-agrégats et de matériaux nanohybrides à base d'oxyde de zinc par ablation laser femtoseconde en phase liquide : Étude de l'élaboration et des propriétés optiques.

- [39] Kabashin A. V., Meunier M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2006, 182, 330–334.
- [40] Thyagarajan S., Galoppini E., Persson P., Giaimuccio J. M., Meyer G. J. *Langmuir*, 2009, 25, 9219–9226.
- [41] Hong R. Y., Li J. H., Chen L. L., Liu D. Q., Li H. Z., Zheng Y., Ding J. *Powder Technol.*, 2009, 189, 426–432.
- [42] Bar G., Strum G., Gvishi R., Larina N., Lokshin V., Khodorkovsky. V., Grinis L., Zaban A., Kiryushev I. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 2009, 93, 2118–2124.
- [43] Galoppini E., *Coord. Chem. Rev.*, 2004, 248, 1283–1297.
- [44] Kalyanasundaram K., Grätzel M., *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 177, 347–414.
- [45] Diebold U., *Surf. Sci. Rep.*, 2003, 48, 53–229.
- [46] Bae E., Choi W. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 14792–14799.
- [47] Zhang B., Kong T., Xu W., Su R. Gao Y. Cheng G., *Langmuir*, 2010, 26, 6, 4514–4522.
- [48] Persson P., Lunell S., Ojamäe L., *Int. J. Quant. Chem.*, 2002, 89, 172–180.
- [49] Li J., Nilsing M., Kondov I., Wang H., Persson P., Lunell S., Thoss M. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 12326–12333.
- [50] Zakeeruddin S. M., Nazeeruddin M. K., Péchy P., Rotzinger F. P., Humphry-Baker R., Kalyanasundaram K., Grätzel M., Schklover V., Haibach T. *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 5937–5946.
- [51] Zabri H., Gillaizeau I., Bignozzi C. A., Caramori S., Charlot M.-F., Cano-Boquera J., Odobel F. *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 6655–6666.
- [52] Perkins C. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 18276–18286.
- [53] Briseno A. L., Holcombe T. W., Boukai A. I., Garnett E. C., Shelton S. W., Fréchet J. J. M., Yang P. *Nano Lett.* 2010, 10, 334–340.
- [54] Liu D., Wu W., Qiu Y., Yang S., Xiao S., Wang Q.-Q., Ding L., Wang J. *Langmuir*, 2008, 24, 5052–5059.
- [55] Bockman, T. M., Kochi J. K., *J. Org. Chem.*, 1990, 55, 4127–4135.
- [56] Marguerettaz X., O'Neill R., Fitzmaurice D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 2629–2630.
- [57] Campus F., Bonhote P., Grätzel M., Heinen S., Walder L., *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* 1999, 56, 281–297.
- [58] Cummins D., Boschloo G., Ryan M., Corr D., Rao N., Fitzmaurice D. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 11449–11459.
- [59] Sun X. W., Wang J. X. *Nano Lett.*, 2008, 8, 7, 1884–1889.
- [60] Watanabe T., Honda K. *J. Phys. Chem.* 1982, 86, 2617–2619.
- [61] Rangan S., Theisen J.-P., Bzrtynski R. A. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, 256, 4829–4833.
- [62] Rangan S., Katalinic S., Thorpe R., Cartynski R. A., Rochford J., Galoppini E. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 1139–1147.
- [63] Niebel C. *Nouveaux systèmes  $\pi$ -conjugués polycycliques donneurs et accepteurs d'électrons pour les matériaux avancés*. Thèse de doctorat. Université de la méditerranée, Marseille, France, 2008.
- [64] Shan F. K., Liu G. X., Lee W. J., Lee G. H., Kim I. S., Shin B. C. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86, 221910.
- [65] Djurisic A. B., Leung Y. H., Tam K. H., Hsu Y. F., Ding L., Ge W. K., Zhong Y. C., Chan W. K. S., Tam H. L., Cheah K. W., Kwok W. M., Phillips D. L. *Nanotechnology*, 2007, 18, 9, 095702.
- [66] Monticone S., Tufeu R., Kanaev A.V. *J. Phys. Chem. B.*, 1998, 102, 2854–2862.
- [67] Wu J. J., Liu S. C. *Adv. Mater.*, 2002, 14, 3, 215–218.
- [68] Sarver J. F., Katnack F. L., Hummel F. A. *J. Electrochem. Soc.*, 1959, 106, 960–963.
- [69] Bhattacharya P., Das R.R., Katiyar R.S. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83, 2010–2012.
- [70] Choopun S., Vispute R.D., Yang W., Sharma R.P., Venkatesan T., Shen H. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80, 1529–1531.
- [71] Wassner T. A., Laumer B., Maier S., Laufer A., Meyer B., Stutzmann M., Eickhoff M. *J. Appl. Phys.*, 2009, 105, 023505.

- [72] Morrison J. L., Huso J., Hoeck H., Casey E., Mitchell J., Bergman L., Grant Norton M., *J. Appl. Phys.*, 2008, 104, 123519.
- [73] Ohtomo A., Kawasaki M., Koida T., Masubuchi K., Koinuma H., Sakurai Y., Yoshida Y., Yasuda T., Segawa Y. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72, 2466-2468.
- [74] Vashaei Z., Minegishi T., Suzuki H., Hanada T., Cho M. W., Yao T. *J. Appl. Phys.*, 2005, 98, 054911.
- [75] Luk'yanchuk B., Marine W. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, 154-155, 314-319.
- [76] Gouvêa D., Pereira G.J., Gengembre L., Steil M.C., Roussel P., A. Rubbens, Hidalgo P., Castro R.H.R., *Appl. Surf. Sci.*, 2011, 257, 4219-4226.
- [77] Furue M., Nozakura S.-I. *Chem. Lett.*, 1980, 9, 821-824.
- [78] Monk, P. M. S., Turner C., Akhtar S. P. *Electroch. acta*, 1999, 4817-4826
- [79] Mortimer R. J. *Electroch. Acta*, 1999, 44, 2971–2981.
- [80] Marin V., Holder E., Wienk M. M., Tekin E., Kozodaev D., Schube U. S. *Macromol. Rapid. Commun.*, 2005, 26, 319–324.
- [81] Gittins D. I., Bethell D, Nichols R. J., Schiffrin D. J. *Adv Mater*, 1999, 11, 737-740.
- [82] Kondepati V. R., Heise H. M. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, 388, 545–563.
- [83] Wang J., Walcarius A. *J Electroanal. Chem.* 1996, 407, 183-187.
- [84] Monk P. M. S. The viologens: physicochemical properties, synthesis and applications of the salts of 4,4'-bipyridine. Wiley, Ed. 1998.
- [85] Hunig S., Schenk W., *Lieb. Ann. Chem.*, 1979, 727-742.
- [86] Albrecht M., Yulikov M., Kohn T., Jeschke G., Adams J., Schmidt A. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 3025–3034
- [87] (a) ASAHI DENKA KOGYO KABUSHIKI KAISHA (JP). Viologen derivatives. Endo T., Nambu Y., Yamamoto K. US Patent n° 4841058. 1989.06.20. (b) GENTEX CORPORATION (MI). Byker H. J. Patent n°5294376. 1994.03.15. (c) GENTEX CORPORATION (MI). Byker H. J. Patent n°4902108. 1990.02.20.
- [88] Bongard D., Möller M., Rao S. N., Corr D., Walder L. *Helv. Chim.acta*, 2005, 88, 3200-3209.
- [89] Bar G., Larina N., Grinis L., Lokshin V., Gvishi R., Kiryushev I., Zaban A., Khodorkovsky V. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 2012, 99, 123–128.
- [90] Stanger K. J., Lee J.-J., Smith B. D. *J. Org. Chem.*, 2007, 72, 9663-9668.
- [91] Nanasawa M., Matsukawa Y., Jin J. J., Haramoto Y. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1997, 109, 35-38.
- [92] Ebbesen T. W., Ferraudi G., *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 3717-3721.
- [93] Jarzeba W., Pommeret S., Mialocq J.-C. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 333, 419-426.
- [94] Nagamura T. *Pure Appl. Chem.*, 1996, 68, 7, 1449-1 454.
- [95] Bahnemann D. W., Fischer C.-H., Janata E., Henglein A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, 1987, 83, 2559-2571.
- [96] Peon J., Tan X., Hoerner D., Xia C., Luk Y. F., Kohler B. *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105, 5768-5777.
- [97] Yasuda A., Mori H., Takehana Y., Ohkoshi A. Kamiya N. *J. Appl. Elec.*, 1984, 14, 323-327
- [98] Sweetser P. B., *Anal. Chem.*, 1967, 39, 979-982.
- [99] Sullivan P. D., Williams M. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 7, 1711-1716.
- [100] Saeva F. D., Olin G. R. *J.C.S. Chem. Comm.*, 1980, 401-403.
- [101] Farrington J. A., Ebert M., Land E. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1978, 74, 665-678. (b) Bird C. L., Kuhn A. T. *Chem. Soc. Rev.* 1981, 10, 49-82.
- [102] Kampar V. E., *Russ. Chem. Rev.*, 1982, 51, 185-206.
- [103] Evans A. G., Dodson N. K., Rees N. H. *J.C.S. Perkin II*, 1976, 859-863.
- [104] Evans A. G., Alford R. E., Rees N. H. *J.C.S. Perkin II*, 1975, 1831-1834.

- [105] Tsukahara K., Kaneko J., Miyaji T., Abe K., Matsuoka M., Hara T., Tanse T., Yano S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1999, 72, 139-149.
- [106] Ito M., Sasaki H. & Takahashi M. *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 3932–3934.
- [107] Gaudiello J. G., Ghosh P. K., Jones C. C. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3027–3032.
- [108] Bonchio M., Carraro M., Casella G., Causin V., Rastrelli F., Saielli G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 2710–2717.
- [109] Hayoun R., Whitaker K. M., Gamelin D. R., Mayer J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 4228-4231.
- [110] Zhao Y. S., Fu H., Peng A., Ma Y., Liao Q., Yao J. *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43, 409-418.
- [111] Muccini M. *Nat. Mater.* 2006, 5, 605-613.
- [112] Wang C., Dong H., Hu W., Liu Y., Zhu D. *Chem. Rev.*, 2012, 112, 2208-2267.
- [113] Gigante B., Esteves M. A., Pires N., Davies M.L., Douglas P., Fonseca S. M., Burrows H. D., Castro R. A. E., Pina J., de Melo J. S. *New J. Chem.*, 2009, 33, 877-885.
- [114] Lee H. J., Sohn J., Hwang J., Park S. Y., Choi H., Cha M. *Chem Mater.*, 2004, 16, 456-465.
- [115] Yoon K. R., Byun N. M., Lee H. *Synt. Met.*, 2007, 157, 603-610.
- [116] Sigalov M., Ben-Asuly A., Shapiro L., Khodorkovsky V. *Nonlinear Optics*, 2000, 25, 443-448.
- [117] Sánchez C., Méndez C., Salas J. A. *Nat. Prod. Rep.*, 2006, 23, 1007-1045.
- [118] Tholander J., Bergman J. *Tetrahedron*, 1999, 55, 12577-12594.
- [119] Hu N. X., Xie S., Popovic Z., Ong B., Hor A.-M. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 5097-5098.
- [120] Zhao H.-P., Tao X.-T., Wang P., Ren Y., Yang J.-X., Yan Y.-X., Yuan C.-X., Liu H.-J., Zou D.-C., Jiang M. H. *Org. Electron.* 2007, 8, 673–682.
- [121] Wu Y., Li Y., Gardener S., Ong B. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 614-618.
- [122] Blouin N., Michaud A., Wakim S. Boudreault P.-L. T., Leclerc M., Vercelli B., Zecchin S., Zotti G. *Macromol. Chem. Phys.*, 2006, 207, 166-174.
- [123] Stolka M., Yanus J. F., Pai D. M. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 4707-4714.
- [124] Seo E. T., Nelson R. F., Fritsch J. M., Marcoux L. S., Leedy D. W., Adams R. N. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 3498-3503.
- [125] Thelakkat, M., Schmidt, H. W. *Adv. Mater.* 1998, 10, 219-223.
- [126] Katsuma K., Shiota Y. *Adv. Mater.* 1998, 10, 223-226.
- [127] Palayangoda S. S., Cai X., Adhikari R. M., Neckers D. C. *Org. Lett.* 2008, 10, 281-284.
- [128] Adhikari R. M., Mondal R., Shah B. K., Neckers D. C. *J. Org. Chem.*, 2007, 72, 4727-4732.
- [129] Meshulam G., Berkovic G., Kotler Z., Ben-Asuly A., Mazor R., Shapiro L., Khodorkovsky V. *Synt. Met.*, 2000, 115, 219-223.
- [130] Kotler Z., Segal J., Sigalov M., Ben-Asuly A., Khodorkovsky V. *Synt. Met.*, 2000, 115, 269-273.
- [131] Vaganova E., Yitzchaik S., Sigalov M., Borst J. W., Visser A., Ovadia H., Khodorkovsky V. *New. J. Chem.* 2005, 29, 1044-1048.
- [132] Cattarin S., Mengoli G., Musiani M. M., Schreck B. *J. Electroanal. Chem.* 1988, 246, 87-98.
- [133] Boudreault P.-L. T., Wakim S., Blouin N., Simard M., Tessier C., Tao Y., Leclerc M. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 9125-9136.
- [134] Ahmed E., Briseno A. L., Xia Y., Jenekhe S. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 1118-1119.
- [135] Ben-Asuly A. *A novel carbazole derivatives for advanced materials*. PhD thesis, Ben Gurion University of the Negev, Beer Sheva, Israel, 2004.
- [136] Deb M. L., Bhuyan P. J. *Synlett.*, 2008, 3, 325-328.
- [137] Deb M. L., Bhuyan P. J. *Tetr. Lett.*, 2007, 48, 2159-2163.
- [138] Deb M. L., Mazumber S., Baruah B., Bhuyan P. J., *Synthesis*, 2010, 6, 929-932.
- [139] Weingarten H. *J. Org. Chem.* 1964, 29, 12, 3624–3626.
- [140] Tran D. T., Mitsuhiro H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1974, 676-682.
- [141] Paine A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 1496-1502.
- [142] Ullmann F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1903, 36, 2, 2382-2384.

- [143] Ma D., Zhang Y., Yao J., Wu S., Tao F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 12459-12467.
- [144] Ley S. V., Thomas A. W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 5400-5449.
- [145] Monnier F., Taillefer M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 17, 3096-3099.
- [146] FUJIFILM FINECHEMICALS Co., Ltd. (JP). Kubo S., Shintou T., Aoki H. US Patent n° 7273953. 2004.03.25.
- [147] Serra A., Pineiro M, Santos C. I., d'A Rocha Gonsalves A. M., Abrantes M., Laranjo M., Botelho M. F. *Photochem. Photobiol.*, 2010, 86, 206–212.
- [148] Gu R., Van Snick S., Robeyns K., Van Meervelt L., Dehaen W. *Org. Biomol. Chem*, 2009, 7, 380-385.
- [149] Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [150] Williams A. T. R., Winfield S. A. Miller J. N. *Analyst*, 1983, 108, 9, 1067-1071.
- [151] Lakowicz J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Kluwer Academic/Plenum Press, New York, 1999, Second Edition. J. C. Scaiano (Ed.), *Handbook of Organic Photochemistry*, CRC Press, 1989.
- [152] Denk W., Strickler J. H., Webb W. W. *Science*, 1990, 248, 73-76.
- [153] Helmchen F., Denk W., *Nat. Methods*, 2005, 2, 932 - 940. (b) So P. T. C., Kim H., Kochevar I. E., *Opt. express*, 1998, 3, 339-350.
- [154] Franken P.A., Hill A.E., Peters C.W., Weinreich G. *Phys. Rev. Lett.*, 1961, 7, 118-120.
- [155] Göpper-Mayer M. *Ann. Phys.*, 1931, 9, 273–294, 1931. Über elementarakte mit zwei quantensprüngen (on elementary processes with two quantum steps).
- [156] Kaiser W., Garrett C. G. B. *Phys. Rev. Lett.*, 1961, 7, 229–231.
- [157] Friedrich D. M., McClain W. M. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1980, 31, 539-577.
- [158] Xu C., Webb W. W. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1996, 13, 3, 481–491.
- [159] Albota M. A., Xu C., Webb W. W. *Appl. Opt.*, 1998, 37, 31, 7352-7356.
- [160] Pollnau M., Gamelin D. R., Lüthi S. R., Güdel H. U. *Phys. Chem. Rev. B.*, 2000, 61, 5, 3337-3346.
- [161] Velapoldi R. A., Tønnesen H. H. *J. Fluoresc.*, 2004, 14, 465-472.
- [162] Porter W. W. III, Vaid T. P. *J. Org. Chem.*, 2005, 70, 5028-5035

## LISTES DES PUBLICATIONS

### ▪ Publications dans des revues internationales :

#### Parues :

- Band gap tuning of ZnO nanoparticles via Mg doping by femtosecond laser ablation in liquid environment. Chelnokov E., Rivoal M., Colignon Y., Gachet D., Bekere L., Thibaudau F., Giorgio S., Khodorkovsky V. Marine W. Applied Surface Science, 2012, 258, 23, 9408-9411.

#### Soumises :

- Substituted dibenzo[2,3:5,6]-pyrrolizino[1,7-bc]indolo[1,2,3-lm]carbazole: a series of new electron donors. Rivoal M., Bekere L., Gachet D., Lokshin V., Marine W., Khodorkovsky V.

#### En cours de rédaction:

- New nanohybrids involving viologens and zinc oxide: preparation and characterization.

### ▪ Communications orales, conférences internationales et séminaires :

- **Laser induced formation of polyacetylene derivatives from liquid alkyl benzenes.** 2<sup>nd</sup> Conference on Laser Ablation and Nanoparticle Generation in Liquids (ANGEL 2012), May 22-24, 2012. Taormina (Sicily), Italy. W. Marine, E. Chelnokov, M. Rivoal, L. Bekere, N. Larina, A. Baronnet, D. Ferry, F. Thibaudau, V. Khodorkovsky. Oral.
- **Nanohybrid materials for multicolored bioimaging.** 2<sup>èmes</sup> Rencontres Scientifiques de l'ED250, April 4-5, 2012. Marseille, France. M. Rivoal, N. Larina, E. Chelnokov, S. Giorgio, V. Lokshin, W. Marine, V. Khodorkovsky. Oral.
- **Constructive Laser Ablation and Polymerization of Liquid Alkyl Benzenes.** 11<sup>th</sup> Conference on Laser Ablation (COLA 2011), November 13-19, 2011. Playa del Carmen, México. W. Marine, E. Chelnokov, A. Baronnet, D. Ferry, M. Rivoal, L. Bekere, N. Larina, and V. Khodorkovsky. Oral.
- **Laser ablation and polymerization of liquids.** 19<sup>th</sup> International conference on advanced laser technologies (ALT 11), September 3-8, 2011. Golden sand resort, Bulgaria. W. Marine, E. Chelnokov, A. Baronnet, D. Ferry, M. Rivoal, L. Bekere, N. Larina, and V. Khodorkovsky. Plenary Lecture.
- **Nanohybrid materials for multicolored bioimaging.** Journée des doctorants du CINaM. July 4, 2011. Marseille, France. M. Rivoal, W. Marine, V. Khodorkovsky. Oral.
- **Laser generation of nanoparticles and ablation of liquids.** 9<sup>th</sup> International Interdisciplinary Seminar on Mathematical Models and Modeling in Laser-Plasma Processes and Advanced Science Technologies (LPPM3 2011). May 28 - June 4, 2011. Petrovac, Montenegro. W. Marine, E. Chelnokov, A. Baronnet, D. Ferry, M. Rivoal, L. Bekere, N. Larina, and V. Khodorkovsky. Plenary lecture.

- **Band gap tuning of ZnO nanoparticles via Mg<sup>+</sup> doping by femtosecond laser ablation in liquid environment.** European Materials research society (EMRS 2011), May 9-13, 2011. Nice, France. E.Chelnokov, M. Rivoal, L. Bekere, F. Thibaudau, D. Gachet, S. Giorgio, V.Khodorkovsky, and W.Marine. Oral.
  - **Laser Ablation and Polymerization of Liquid Alkyl Benzenes.** Material research society (MRS 2011). April 25-29, 2011. Moscone West Convention Center - San Francisco, California. W.Marine, E. Chelnokov, L. Bekere, M. Rivoal and V. Khodorkovsky. Oral.
  - **Préparation de nanohybrides de viologènes modifiés greffés sur des nanoparticules d'oxyde de métal générées par ablation laser.** Journée des doctorants du CINaM. July 2, 2010. Marseille, France. M. Rivoal, W. Marine, V. Khodorkovsky. Oral.
- **Posters :**
- **Dibenzo[2,3:5,6]-disubstituted-pyrrolizino[1,7-bc]indolo[1,2,-lm]carbazole:a series of new electron donors.** V<sup>th</sup> International conference on molecular materials (MOLMAT 2012). July 3-6, 2012. Barcelona, Spain. M. Rivoal, L. Bekere, V. Lokshin, W. Marine, V. Khodorkovsky.
  - **Electron transfer within new nanohybrids involving viologens and zinc oxide.** 4<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques de Porquerolles. C'Nano PACA (JSP 2011). May 18-20, 2011. Porquerolles, France. M. Rivoal, L. Bekere, N. Larina, E. Chelnokov, S. Giorgio, V. Lokshin, W. Marine, V. Khodorkovsky. (1<sup>er</sup> prix du poster le plus attractif & 2<sup>nd</sup> meilleur poster). Flash presentation + poster.
  - **Band gap tuning of ZnO nanoparticles via Mg<sup>2+</sup> doping by femtosecond laser ablation in liquid environment.** 4<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques de Porquerolles. C'Nano PACA (JSP 2011). May 18-20, 2011. Porquerolles, France. M. Rivoal, E. Chelnokov, Y. Colignon, D. Gachet, L. Bekere, F. Thibaudau, S. Giorgio, V. Khodorkovsky and W. Marine. Flash presentation + poster.
  - **Preparation of photochromic nanohybrids by grafting viologens to nanoparticles of metal oxides.** 1<sup>ère</sup> rencontres scientifiques des Doctorants en Chimie de Marseille. March 24-25, 2011. Marseille, France. M. Rivoal, N. Larina, E. Chelnokov, S.Giorgio, V. Lokshin, W.Marine, V. Khodorkovsky.
  - **Preparation of Photochromic Nanohybrids by Grafting Viologens to Nanoparticles of Metal Oxides.** 6<sup>th</sup> International Symposium on Organic Photochromism (ISOP 2010). October 17-21, 2010. Yokohama, Japan. M. Rivoal, N. Larina, E. Chelnokov, S. Giorgio, V. Lokshin, W. Marine, V. Khodorkovsky. Pp119.
  - **Préparation de nanohybrides de viologènes modifiés greffés sur des nanoparticules d'oxyde de métal générées par ablation laser.** 3<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques de Porquerolles. C'Nano PACA (JSP 2010). May 10-12, 2010. Porquerolles, France. M. Rivoal, E. Chelnokov, N. Larina, Y. Colignon, S. Giorgio, V. Lokshin, W. Marine, V. Khodorkovsky.

---

## RESUME

---

Actuellement, l'élaboration de matériaux nanohybrides organiques/inorganiques suscite l'engouement de nombreux chercheurs du fait de leurs diverses applications potentielles. Le but de ce projet de thèse a été de préparer et caractériser de nouveaux éléments inorganiques et organiques permettant la conception de nanohybrides multi-fonctionnels possédant des propriétés répondant aux problématiques actuelles. Dans cet objectif, nous avons préparé des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) en tant que composant inorganique par ablation laser. La surface de ces NPs peut être modifiée par des composés organiques possédant un groupe d'ancrage acide carboxylique. Nous avons synthétisé et caractérisé des dérivés viologènes, bien connu comme de forts accepteurs d'électron, possédant le groupe d'ancrage. Les nanohybrides de ZnO/viologènes ont été préparés et caractérisés par diverses techniques de spectroscopie. Nous avons développé des voies de synthèse efficaces permettant d'obtenir une série de nouveaux hétérocycles possédant des propriétés de donneur d'électron : dérivés de dibenzo[2,3:5,6]pyrrolizino[1,7-*bc*]indolo[1,2,3-*lm*]carbazole. Ces nouvelles molécules présentent une forte stabilité thermique et une forte fluorescence dans le domaine du visible. Leurs propriétés d'absorption à un et deux photons (Proche-infrarouge) ainsi que leur habilité de donneur d'électron ont été étudiés expérimentalement et à l'aide de calculs de mécanique quantique. Les éléments organiques et inorganiques étudiés sont des motifs de choix pour l'élaboration future de nanohybrides utilisables pour diverses applications comme dans le domaine de l'énergie photovoltaïque ou encore l'imagerie médicale.

---

## MOTS CLES

---

Nanohybrides organiques/inorganiques, Nanoparticules de ZnO, Donneurs et accepteurs d'électrons, Viologènes, Indolocarbazoles, Fluorescence, Propriétés optiques d'absorption à un et deux photons.

---

## ABSTRACT

---

Currently, the development of organic/inorganic nanohybrid materials arouses the enthusiasm of many researchers owing to their potential applications. The aim of this thesis was to prepare and characterize new inorganic and organic components for the future design of new multi-functional nanohybrids with properties responding to the current challenges. For this purpose, we have prepared nanoparticles of zinc oxide (ZnO) as the inorganic component by laser ablation. The surface of these nanoparticles can be modified by an organic component bearing the carboxylic group as an anchor. We synthesized and characterized a number of viologen derivatives, well known as strong electron acceptors, involving the anchoring groups. The nanohybrids of ZnO/viologens were prepared and characterized by various spectroscopic techniques. We have developed efficient synthetic routes toward a series of new heterocycles possessing the electron donating properties: derivatives of dibenzo[2,3:5,6]pyrrolizino[1,7-*bc*]indolo[1,2,3-*lm*]carbazole. These new molecules exhibit high thermal stability and strong fluorescence in the visible range. Their one- and two-photon (Near-infrared) absorption properties and electron donor ability were investigated experimentally and by means of quantum mechanical calculations. The studied organic and inorganic components can serve as promising building blocks of choice for the future development of nanohybrids used in various application domains such as in the fields of photovoltaics and medical imaging.

---

## KEYWORDS

---

Organic/inorganic nanohybrids, ZnO nanoparticles, Organic donors and acceptors, Viologens, Indolocarbazoles, Fluorescence, One- and Two-photon optical properties.