

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'**Ecole Nationale Supérieure de Chimie de
Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale ED459
Et de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule
UMR 5257

Spécialité : **Chimie et Physicochimie des matériaux**

Présentée par **Violaine GOUDY**

**Synthèse, caractérisation et réactivité de
composés polymétalliques pour la
photochimie et les transferts de charge.**

Soutenue le 24/11/15 devant le jury composé de

Dr. Jérôme CHAUVIN, Université de Grenoble

Rapporteur

Dr. Jean WEISS, CNRS

Rapporteur

Dr. Winfried LEIBL, CEA Saclay

Examineur

Pr. Joël MOREAU, ENSCM

Examineur

Pr. Marc FONTECAVE, Collège de France

Co-directeur de thèse

Dr. Daniel MEYER, CEA Marcoule

Co-directeur de thèse

Dr. Jérôme MAYNADIE, Université de Montpellier

Encadrant



Je souhaite commencer par remercier les membres du jury : le Dr. Jérôme Chauvin et le Dr. Jean Weiss pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit et le Dr. Winfried Leibl et le Pr. Joël Moreau pour avoir accepté de juger ce travail

Je remercie le Dr. Daniel Meyer de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir codirigé ce travail de thèse. Je le remercie d'avoir toujours trouvé du temps pour nos discussions (scientifiques ou non), pour son implication et sa confiance. Je tiens également à remercier le Pr. Marc Fontecave, co-directeur de cette thèse, pour son accueil au collège de France. Je souhaite le remercier pour ses conseils avisés, sa disponibilité et l'intérêt qu'il a porté à ce projet.

Un immense Merci à Jérôme Maynadié qui m'a encadré sur ce projet. Merci pour la liberté que j'ai eu au cours de ces 3 ans, pour son implication, son soutien et ses encouragements.

Je veux également remercier les personnes avec lesquels j'ai collaboré pour mener à bien ce projet : Xavier Le Goff que j'ai si souvent dérangé pour des calculs de TD-DFT, Matthew Chambers et Xia Wang pour leur aide sur les essais de catalyse.

Je remercie l'ensemble du personnel de l'ICSM pour la bonne humeur générale qui facilite le travail au sein de l'Institut. Un remerciement particulier pour Mathilde, Vainina, Gilles, Renaud et enfin pour Hélène et sa maîtrise des virgules.

Un grand merci au nouveau royaume du LHYS : Damien et Michael pour leurs humours respectifs, Nathalie « Hot-saucisse », Ricardo, Laure, mes 3 « filles » : Aurélie « Bwah Bwah », Millie « Coin Coin » et Alexia « Darkinouille », la TDB (Marj et Régis), et les stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer : Marie, Alizée et Guigui à qui je souhaite bonne chance pour la suite ! Une pensée pour les anciens du LCPA, qui ont assisté à mes premiers pas de thésarde : Julien Borrini et Marie-Claire Dul.

Je remercie l'ensemble du personnel du LCPB pour leur accueil et leur gentillesse. Un remerciement particulier à Noémie et au Dr. Caroline Mellot-Draznieks.

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes qui ont appartenu au « Bureau des thésards » : le dernier doyen Julien, Rémi Poirot-Poirot et son talent de chanteur, GrAlvaro, Bertrand, Titounet 2^{ème} du nom, le Pacte, le bébé Clémence et enfin Théo, ma secrétaire.

Merci au reste du noyau : les chouettes Camille et Mauricio Grande et Benoît, le gardien des chats perdus.

Mes derniers remerciements seront pour ma famille et leur soutien inconditionnel. Merci d'avoir toujours été curieux de mes avancées et toujours confiants quant à l'issue de ce projet. Merci à Vincent, mon plus fidèle lecteur, pour sa présence et sa patience.

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Etat de l'art	3
----------------------------------	---

I - De la photosynthèse naturelle à la photosynthèse artificielle	3
---	---

II - Quelques exemples de photo-catalyse homogène du CO ₂	5
--	---

III – Composants du système de photo-catalyse homogène.....	10
---	----

1. Cas où le photo-sensibilisateur est le catalyseur	11
--	----

2. Cas où le photo-sensibilisateur et le catalyseur sont différents	12
---	----

a. Le photo-sensibilisateur	12
-----------------------------------	----

b. Le catalyseur	14
------------------------	----

c. Le donneur d'électron sacrificiel	15
--	----

IV – La photo-catalyse hétérogène	16
---	----

1. Matériaux semi-conducteurs	16
-------------------------------------	----

2. Polymères de coordination	17
------------------------------------	----

3. Etat de l'art	18
------------------------	----

V – Présentation du sujet.....	22
--------------------------------	----

1. Exemples de composés moléculaires dédiés au transfert de charge	22
--	----

2. Choix des composants du système	24
--	----

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des composés moléculaires de type PS-C de ruthénium et ruthénium-cobalt	31
--	----

I – Synthèse et caractérisation des précurseurs métalliques de ruthénium et de cobalt	32
---	----

1. Synthèse des précurseurs de ruthénium.....	32
---	----

a. Synthèse de Ru(bpy) ₂ Cl ₂ et de Ru(Me ₂ -bpy) ₂ Cl ₂	32
---	----

b. Synthèse de [Ru(bpy) ₂ (phendione)]Cl ₂ et [Ru(Me ₂ -bpy) ₂ (phendione)]Cl ₂	34
--	----

2. Synthèse des précurseurs de cobalt	34
---	----

3. Caractérisations	35
---------------------------	----

a. Etude RMN et spectroscopie de masse.....	35
---	----

b. Etude électrochimique	38
--------------------------------	----

c. Etude des propriétés d'absorption de la lumière.....	40
---	----

d. Etude des propriétés d'émission	42
--	----

II – Synthèse et caractérisations des complexes du type PS-C	43
--	----

1. Synthèse des ligands mono-fonctionnalisés (Etape 1)	44
--	----

2. Synthèse des complexes de ruthénium (Etape 2)	45
--	----

3. Synthèse des complexes ruthénium-cobalt (Etape 3)	46
--	----

4. Caractérisations	48
---------------------------	----

a. Etude RMN ¹ H	48
-----------------------------------	----

b. Etude des spectres de masse.....	50
-------------------------------------	----

c. Rapport molaire entre ruthénium et cobalt	52
d. Etude électrochimique	52
e. Etude des propriétés d'absorption de la lumière.....	57
f. Etude des propriétés d'émission	62
Conclusions	66

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des composés moléculaires de type PS-C-PS de ruthénium et ruthénium-cobalt 69

I – Synthèse des composés de ruthénium Ru-L-Ru.....	70
II – Synthèse des composés de ruthénium cobalt	72
III – Caractérisations	75
1. Etude RMN ¹ H	75
2. Etude des spectres de masse.....	78
3. Etude électrochimique.....	79
4. Etude des propriétés d'absorption de la lumière	83
5. Etude des propriétés d'émission	90
Conclusions	97

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des polymères de coordination de type PS-C et PS-C-PS..... 99

I – Synthèse des précurseurs de ruthénium.....	101
1. Synthèse de Ru(DMSO) ₄ Cl ₂	101
2. Synthèse de Ru(phendione) ₃ Cl ₂	101
II – Synthèse des polymères de coordination avec les nœuds photosensibles (type PS-C-PS)	102
1. Synthèse des polymères de ruthénium (Etape 1)	103
2. Imprégnation du cobalt (Etape 2).....	104
III – Synthèse des polymères de coordination avec les nœuds photosensibles et catalyseurs (type PS-C)	104
1. Voie par auto-assemblage	104
a. Synthèse des ligands (Etape 1)	105
b. Synthèse des polymères de coordination (Etape 2)	107
2. Voie par couplage chimique.....	107
a. Synthèse des complexes Ru-L ₃ (Etape 1).....	108
b. Synthèse des polymères de coordination (Etape 2).....	110
IV – Caractérisations.....	111
1. Diffraction des rayons X sur poudre	111
2. Microscopie électronique à balayage	111
3. Analyse élémentaire par ICP-AES.....	113

4. Fluorescence à l'état solide.....	114
Conclusions	117
Chapitre V : Essais de photo-réduction du CO₂	119
I – Détermination des conditions expérimentales	119
1. Montage expérimental	119
2. Test de photodissociation	120
3. Choix du milieu d'étude	120
4. Test au mercure	121
II – Résultats pour les complexes moléculaires.....	121
1. Test de photodissociation	121
2. Résultats du complexe 8a dans le milieu CH ₃ CN/TEAO.....	122
3. Test du catalyseur	123
4. Résultats pour les composés moléculaires de type PS-C.....	124
5. Résultats pour les composés moléculaires de type PS-C-PS	128
6. Résultats pour les polymères de coordination	128
Conclusions	130
Conclusion générale	133
Partie expérimentale.....	137
I – Techniques expérimentales.....	137
1. Spectrométrie par torche à plasma (ICP-AES)	137
2. Fluorimétrie	137
3. Diffraction des rayons X.....	137
II – Conditions expérimentales.....	138
III – Synthèse et caractérisation des molécules organiques.....	139
1. Synthèse de la phendione.....	139
2. Synthèse des ligands mono-substitués	139
3. Synthèse des ligands pontants	140
IV – Synthèse et caractérisation des précurseurs métalliques	140
1. Synthèse des précurseurs de ruthénium.....	140
2. Synthèse des précurseurs de cobalt	142
V – Synthèse et caractérisation des systèmes de type PS-C.....	143
1. Synthèse des complexes mononucléaires de ruthénium	143
2. Synthèse des complexes Ru-L-Co (PS-C).....	144
VI – Synthèse et caractérisation des systèmes de type PS-C-PS.....	145
1. Synthèse des complexes dinucléaires de ruthénium	145
2. Synthèse des complexes Ru ₂ -L-Co (PS-C-PS).....	147
VII – Synthèse et caractérisation des systèmes de type Ru(L) ₃	149

VIII – Synthèse des polymères.....	150
1. Synthèse des polymères de type PS-C-PS.....	150
a. Synthèse des polymères de ruthénium	150
b. Synthèse des polymères de ruthénium-cobalt.....	151
2. Synthèse des polymères de type PS-C par voie auto-assemblage	151
3. Synthèse des polymères de type PS-C par bloc par bloc	152

Annexes	153
----------------------	------------

Introduction générale

Au cours de ces dernières décennies, les facteurs sociétaux et environnementaux ont conduit à reconsidérer nos moyens de production d'énergie. L'épuisement des ressources en énergies fossiles (pétrole et gaz naturel en particulier) ainsi que l'augmentation du taux de dioxyde de carbone dans l'atmosphère a amené les scientifiques à envisager d'autres manières de produire de l'énergie. Dans ce contexte, le développement de molécules photo-actives a connu un regain d'intérêt dans divers domaines tels que le stockage et la conversion de l'énergie solaire.

Dans la nature, certains organismes sont capables de convertir et stocker l'énergie de la lumière solaire en énergie chimique par la photosynthèse naturelle. L'absorption de lumière entraîne une série de procédés de transfert d'énergie et d'électrons menant à l'oxydation de l'eau et à la formation d'espèces réduites (essentiellement du glucose). La structure de ces systèmes naturels a fortement inspiré le domaine de la photosynthèse artificielle dont le but est de reproduire et d'exploiter les procédés d'absorption de lumière, de catalyse et de conversion d'énergie. Ces systèmes nécessitent généralement l'association de plusieurs constituants moléculaires possédant des fonctions complémentaires : photo-sensibilisateur rédox, accepteur et donneur d'électron et catalyseur par exemple.

Ce projet s'inscrit dans une démarche visant à appréhender de façon fondamentale les phénomènes de séparation de charge photo-induit, processus essentiel dans le transfert de l'énergie photonique en énergie chimique, généralement à l'aide d'un système redox approprié. Plus particulièrement, ces travaux s'intéressent aux modifications des propriétés électrochimiques, photo-chimiques et photo-physiques entre des composés moléculaires et leurs polymères de coordination (PC) analogues. D'une façon plus globale, la question posée est quel serait l'apport éventuel d'un système tridimensionnel par rapport à un système de dimensionnalité restreinte pour les propriétés considérées. Plus précisément, deux types de système ont été étudiés, des composés de type PS-C intégrant un photo-sensibilisateur métallique (PS) et un catalyseur métallique (C) et des composés de type PS-C-PS intégrant deux photo-sensibilisateurs autour d'un catalyseur. Ces deux types de système permettent d'accéder à des structures tridimensionnelles où, dans le cas PS-C, le photo-sensibilisateur et le catalyseur constituent les nœuds du réseau et, dans le cas PS-C-PS, les nœuds du réseau sont uniquement constitués du photo-sensibilisateur, le catalyseur étant introduit dans la structure par coordination sur le ligand organique pontant.

Ces études nécessitent la mise en œuvre de ligands pontants permettant le couplage entre le photo-sensibilisateur et le catalyseur. Pour les systèmes moléculaires, il est nécessaire de disposer également de ligands ancillaires qui compléteront la sphère de coordination et dont il faudra évaluer l'importance pour les propriétés étudiées. Les ligands pontants de type diimidazophénanthroline (DIP) utilisés dans cette étude sont des composés organiques symétriques coudés possédant deux unités phénanthrolines terminales et une cavité complexante centrale présentant des groupements de nature variable (phényle, pyridine ou 4-terbutyl phénol). Un verrou important dans la mise en œuvre de ligand pontant symétrique réside dans le contrôle de l'incorporation de deux métaux différents à chaque extrémité de ce ligand. Pour lever ce verrou sur les différentes entités étudiées (moléculaire ou polymère), une voie de synthèse bloc-par-bloc a été développée. Dans le cas des espèces moléculaires, l'effet des ligands ancillaires de type bipyridine, portés par l'unité

photosensible a été étudié en fonctionnalisant les bipyridines par des groupements méthyles électro-donneurs de façon à en évaluer l'impact sur le transfert d'électron vers le ligand organique pontant. Des études préliminaires de photo-réduction du CO₂ et des protons ont été réalisées sur les entités synthétisées (moléculaires ou polymères).

Sur les systèmes moléculaires, l'étude des propriétés (électrochimiques et photophysiques) a été réalisée en couplant expérience et théorie. Les modèles utilisés sont de type DFT pour la détermination des structures électroniques à l'état fondamental et de type TD DFT pour la détermination des transitions électroniques. Cette approche permet de déterminer les orbitales moléculaires impliquées dans divers processus et de formaliser d'un point de vue de la physique les observations expérimentales.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à l'état de l'art sur la photo-réduction du CO₂ et des systèmes moléculaires et PC les plus intéressants pour notre étude. Dans un premier temps, les principes de la photosynthèse naturelle et artificielle sont exposés. Une étude bibliographique regroupant les principaux systèmes moléculaires capables d'effectuer la photo-réduction du CO₂ est ensuite présentée. Les principales caractéristiques des différentes unités constituant un système à séparation de charge sont décrites. Puis, une brève description des systèmes photo-sensibles à base de polymères de coordination est donnée. Finalement, ce chapitre se conclut par la présentation du projet de recherche réalisé.

Dans les deux chapitres suivants, la synthèse et la caractérisation des complexes moléculaires de type PS-C (Chapitre II) et de type PS-C-PS (Chapitre III) sont présentées ainsi que l'étude de leurs propriétés et la modélisation théorique associée. L'évolution des propriétés physico-chimiques des espèces moléculaires est suivie par diverses techniques telles que la voltampérométrie cyclique, la spectroscopie UV-visible et la mesure du déclin de fluorescence. Les différents effets induits par la nature variable du cœur du ligand DIP et des ligands ancillaires complexés au photo-sensibilisateur sur le comportement électrochimique et photo-physique sont décrits, comparés et rationalisés par des modèles théoriques.

Le quatrième chapitre de ce manuscrit a pour objectif de présenter la synthèse et la caractérisation des polymères de coordination analogues aux systèmes moléculaires présentés dans les chapitres II et III. Les polymères de coordination sont synthétisés de manière non usuelle en utilisant la réaction bloc-par-bloc décrite pour les composés moléculaires. Cette méthode de synthèse est comparée à la réaction d'auto-assemblage habituellement employée pour former des polymères de coordination. Leur caractérisation par DRX sur poudre, analyse ICP-AES et fluorescence à l'état solide est décrite.

Le cinquième et dernier chapitre correspond aux essais préliminaires de photo-réduction du CO₂ par les composés étudiés dans les chapitres précédents. L'optimisation des conditions expérimentales est effectuée en faisant varier la nature du donneur sacrificiel d'électron. Enfin, les résultats préliminaires obtenus pour différents systèmes moléculaires et polymères sont présentés et comparés.

Chapitre I : Etat de l'art

I. De la photosynthèse naturelle à la photosynthèse artificielle

La photosynthèse naturelle est une source d'inspiration pour les scientifiques. Les organismes comme les plantes ou les algues utilisent la lumière pour oxyder l'eau et utilisent les électrons photo-générés pour réduire le dioxyde de carbone afin de produire des carbohydrates, des protéines ou des lipides qui sont les constituants essentiels de leur biomasse. D'un point de vue énergétique, la synthèse de molécules organiques représente une voie intéressante pouvant mener au stockage de l'énergie au sein d'une liaison chimique. Cette machinerie divisée en deux photosystèmes (PS I et PS II) est présentée de façon schématique sur la figure 1.¹ Dans un premier temps, les pigments ou systèmes antennes absorbent la lumière dans une large gamme du domaine du visible puis la convertissent en énergie chimique dans le PS II. Ensuite, la recombinaison de charge est évitée par la présence d'une chaîne de transport d'électrons vers le PS I. Finalement, une seconde conversion de photons fournit l'énergie nécessaire aux électrons pour leur utilité finale, entre autre la conversion du CO₂. La photosynthèse naturelle réalise deux types de réactions : la réduction du CO₂ en composés organiques, pour former du glucose par exemple, et l'oxydation de l'eau en dioxygène. L'ensemble du système peut être séparé en 3 étapes : (1) capture de l'onde lumineuse et le processus local de séparation de charge, (2) transfert de charge entre les unités redox et séparation spatiale de charge, et (3) réaction multiélectronique générant les produits de catalyse.

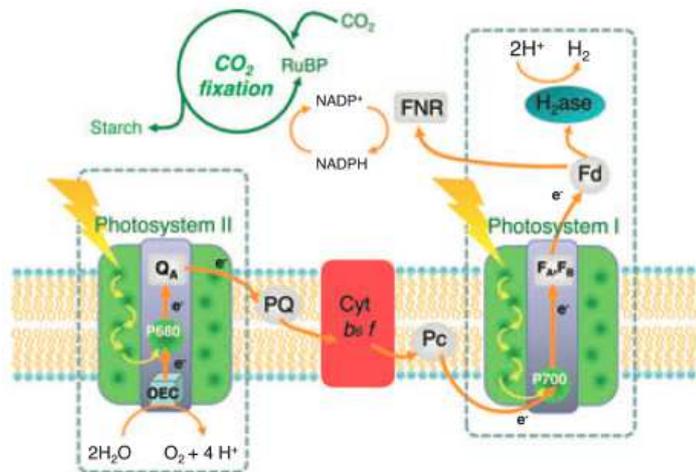


Figure 1 : Représentation schématique d'une chaîne de photosynthèse¹

La compréhension de ces phénomènes biologiques a permis la naissance d'un nouveau domaine de recherche, la photosynthèse artificielle. Dans l'optique de développer de nouvelles manières de produire de l'énergie, des nouveaux systèmes moléculaires capables de capter l'énergie des photons pour le transférer à un accepteur d'électron ont été étudiés. Tout d'abord, des systèmes chimiques ont été développés pour mimer l'effet d'antenne qui collecte l'énergie de plusieurs photons pour la transférer à un accepteur en assurant la séparation de charge. De la même manière, de nouveaux systèmes ont été envisagés par l'association d'un donneur d'électron, d'un accepteur d'électron et d'un photo-sensibilisateur réunis au sein d'un seul composé afin de réaliser un système de séparation de charge photo-induit.

Le système moléculaire basique nécessaire au processus de photo-catalyse se compose de 2 fonctions essentielles (Figure 2). Il comporte une unité photosensible (A) liée à un donneur d'électron et parfois à un ligand organique (B) qui va servir à transférer l'électron vers un catalyseur (C) capable de réduire le CO₂ ou les protons. La capacité de la partie photosensible à absorber une onde lumineuse va permettre de générer un état excité. Un électron va potentiellement être transféré vers le catalyseur soit directement, soit via un ligand pontant facilitant éventuellement ce transfert. Ce transport d'électron va changer le degré d'oxydation du second métal, induisant une séparation de charge et ainsi initier potentiellement la réduction du substrat. L'état initial de l'unité photosensible sera régénéré par un donneur d'électron.

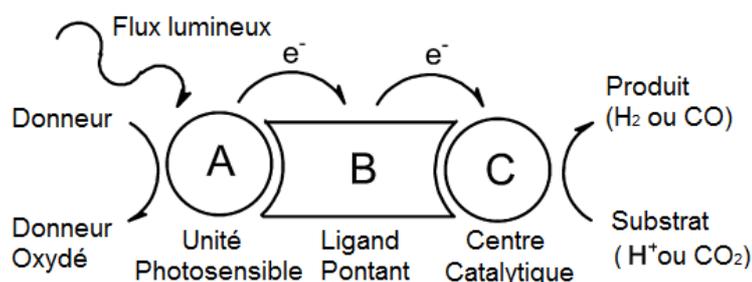
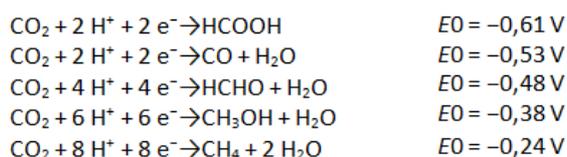


Figure 2 : Représentation schématique d'un système moléculaire bimétallique de photo-catalyse²

La formation d'un système photo-catalytique nécessite la maîtrise de certains paramètres tels que la formation d'états de charges séparées à vie longue afin de permettre une réaction avec un substrat avant la désexcitation physique du système. Ces paramètres sont dépendants des propriétés spécifiques de chacun des composants mis en jeu dans la réalisation d'un tel système.

Concernant la réduction du CO₂, les processus mis en jeu sont multiélectroniques quel que soit le produit final formé (Equation 1).³ Dès le début des études sur la photo-catalyse homogène, la réduction du CO₂ a été axée vers la formation de CO. Ces dernières années, les recherches se tournent également vers la formation de produits comme le méthanol ou l'acide formique nécessitant la formation de nouvelles liaisons.

Equation 1 : Réductions multiélectroniques du CO₂ et leurs potentiels VS ENH (électrode normale à l'hydrogène)



Les deux équations nécessitant le moins d'électrons sont celles conduisant à la formation du monoxyde de carbone et à l'acide formique. La production de CO est intéressante car il représente une matière première pour plusieurs synthèses à l'échelle industrielle comme la catalyse de Fisher Tropsch (production d'hydrocarbures), de Monsanto et Cativa (production d'acide acétique dans les

deux cas).⁴ Le monoxyde de carbone peut aussi être converti en méthanol ou en acide formique. Cependant, peu de photo-catalyseurs capables de réduire de manière sélective le CO₂ en acide formique ont été rapportés. Yanagida et al. ont publié des systèmes basés sur des oligo(p-phenylène s)⁵ pour la production d'acide formique (Figure 3). Ils ont aussi développé un autre système en utilisant une phenazine comme photo-sensibilisateur et un complexe Co(III)-cyclam comme catalyseur.⁶

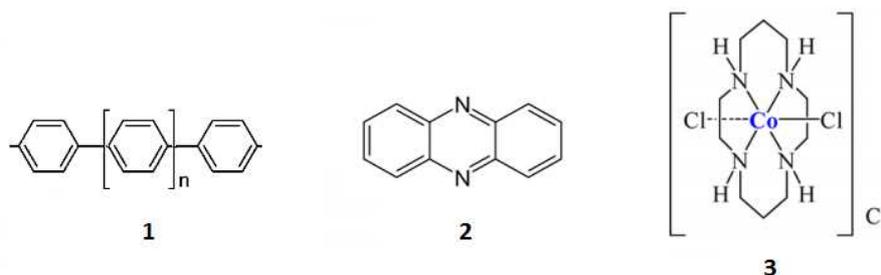


Figure 3 : Schéma de l'oligo(p-phenylène) (1), de la phenazine (2) et du Co(III)-cyclam (cyclam = 1,4,8,- 1 1-tetraazacyclotetradecane) (3)

Les rendements quantiques Φ_{HCOOH} de formation d'acide formique pour ces deux systèmes sont proches de 0,07. Ces deux systèmes nécessitent cependant une irradiation dans l'ultra-violet pour activer la catalyse. L'équipe de Tanaka a montré la possibilité de produire sélectivement des ions formiates sous flux lumineux en utilisant les complexes Ru(bpy)₃ et Ru(bpy)₂(CO)₂ dans une solution TEOA/DMF (1:4) saturée en CO₂. Le rendement quantique Φ_{HCOOH} de production d'acide formique est de 14%. La réduction de CO₂ en méthane par photo-catalyse homogène a peu été réalisée, ce qui est probablement due à la nécessité de transférer 8 électrons. Le seul exemple de réduction de CO₂ en méthane a été rapporté avec un complexe tris(bipyrazine) de ruthénium comme photo-sensibilisateur et des nanoparticules de ruthénium métallique comme catalyseur.⁷ Dans une solution aqueuse de TEOA, le système a conduit à la formation de méthane sans formation de CO avec un rendement quantique Φ_{CH_4} de 0,04%.

II. Quelques exemples de photo-catalyse homogène du CO₂

Les premiers essais de photo-réduction de CO₂ portaient sur des espèces moléculaires, photo-sensibilisateur et catalyseur, non liés de manière covalente. Le premier essai a été réalisé par l'équipe de Lehn⁸ en 1982 en utilisant [Ru(bpy)₃]²⁺ (Figure 4a) comme photo-sensibilisateur et CoCl₂ comme catalyseur. La triéthylamine est utilisée comme donneur sacrificiel d'électrons. Les résultats obtenus confirment la production de monoxyde de carbone et d'hydrogène du fait de la faible sélectivité du CoCl₂. Le TurnOver Number (TON) combiné de la production de CO et de H₂ est de 9 après 22h d'irradiation sous une lampe au xénon.

Suite à ces expériences sur le photo-sensibilisateur et le catalyseur non liés de manière covalente, les études se sont portées sur un complexe combinant le rôle de photo-sensibilisateur et

de catalyseur, un photocatalyseur. Le composé $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]^0$ (Figure 4b) a été le premier système étudié pour la réduction du CO_2 en 1983. Dans ce cas-là, le donneur sacrificiel d'électrons est le TEOA (triethanolamine). Ce système conduit à la formation de CO sans production d'hydrogène, ni de formiates avec un rendement de 14%.

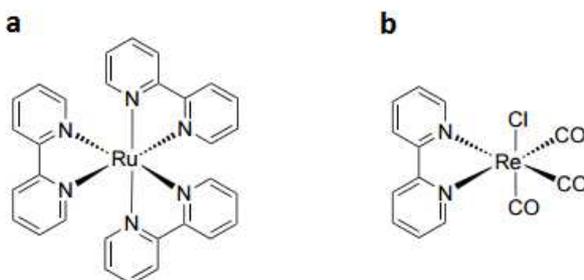


Figure 4 : Présentation de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (a) et de $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (b)

Dès lors, les recherches se sont concentrées soit sur des systèmes incorporant un catalyseur capable d'absorber l'onde lumineuse comme le cas des complexes de rhénium, soit sur les systèmes combinant deux unités distinctes, un photo-sensibilisateur et un catalyseur comme le cas de Lehn. Ces deux systèmes présentent des inconvénients. Lorsqu'un composé fait office de photo-sensibilisateur et de catalyseur, il est relativement dur d'optimiser les propriétés d'absorption de la lumière sans dégrader les propriétés de catalyse du composé. Lorsque le photo-sensibilisateur et le catalyseur ne sont pas liés de manière covalente, l'efficacité du système repose sur la diffusion des espèces au sein du milieu.

Un troisième type de système a alors été étudié. Les systèmes combinant une unité photo-sensible et une unité catalytique liées de manière covalente afin de réaliser un transfert de charge intramoléculaire ont été développés. Les complexes de rhénium ont été abondamment étudiés grâce à leurs propriétés photo-physiques et catalytiques pour la réduction du CO_2 . Le principal inconvénient de ces complexes est la nécessité d'utiliser une irradiation dans l'ultra-violet pour l'excitation à cause de leur faible absorbance dans le domaine du visible. Pour optimiser l'absorption de l'onde lumineuse dans le spectre du visible, les complexes de rhénium (utilisés en tant que catalyseurs) ont été couplés à des complexes de ruthénium polypyridile utilisés en qualité de photo-sensibilisateur. Les premiers résultats de photo-réduction du CO_2 ont été obtenus avec des systèmes Ru-Re reliés par des ligands saturés ou π -conjugués par le groupe d'Ishitani en 2005 (Figure 5).¹⁰

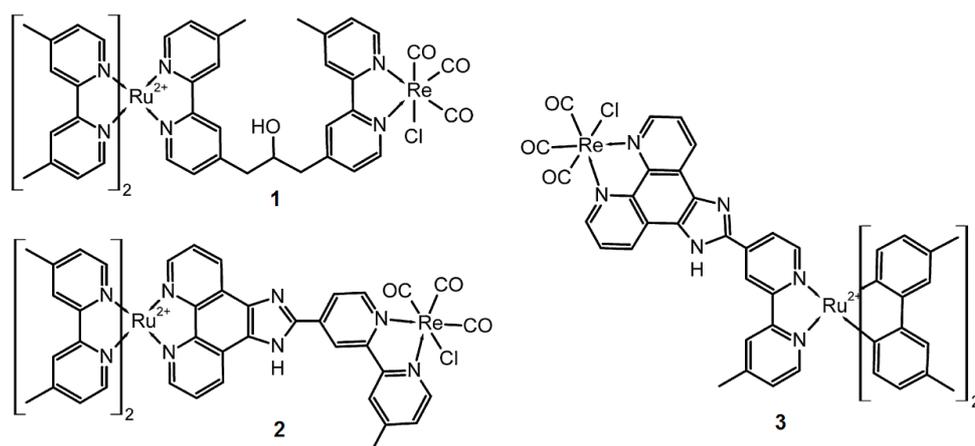


Figure 5 : Présentation des complexes de Ru-Re d'Ishitani

L'activité photo-catalytique de ces systèmes a été comparée avec le système intermoléculaire résultant d'un mélange de $[Ru(dmb)_3]^{2+}$ et $[(dmb)Re(CO)_3Cl]$ présentant un TON de 101 après 16h d'irradiation et une efficacité quantique de production de CO_2 de 0,062. Le complexe 1 est devenu un composé de référence car il possède un TON de 170 après 16 heures et une efficacité quantique pour la production de CO_2 de 0,12. Les composés 2 et 3 ont été synthétisés pour évaluer l'influence de la conjugaison des ligands pontants sur le transfert de charge. Les ligands π -conjugués pontants ont été envisagés car ils permettent une forte communication électronique entre les deux centres métalliques. Les systèmes 2 (TON de 14 après 16 heures) et 3 (TON de 28 après 16 heures) présentent une faible activité catalytique comparée au composé 1. Pour le composé 2, cette faible réactivité peut s'expliquer par l'électron photo-induit qui reste localisé sur le ligand du côté du ruthénium et n'est donc pas disponible pour la catalyse. Dans le cas du composé 3, l'électron devrait être localisé du côté du rhénium et donc améliorer son activité catalytique. Cependant, il semblerait que la forte communication entre les deux centres métalliques entraîne une diminution du pouvoir réducteur du catalyseur. De plus, le TEOA s'est avéré un donneur d'électron inefficace pour réduire le ruthénium. Les auteurs ont dû avoir recours au BNAH en gardant le TEOA comme base pour les 3 composés.

L'équipe de Fu¹¹ s'est également intéressée à l'effet de la conjugaison du ligand sur les propriétés de photo-catalyse en synthétisant deux complexes de Ru-Re possédant le même ligand saturé (Figure 6, composé 1) ou conjugué (Figure 6, composé 2).

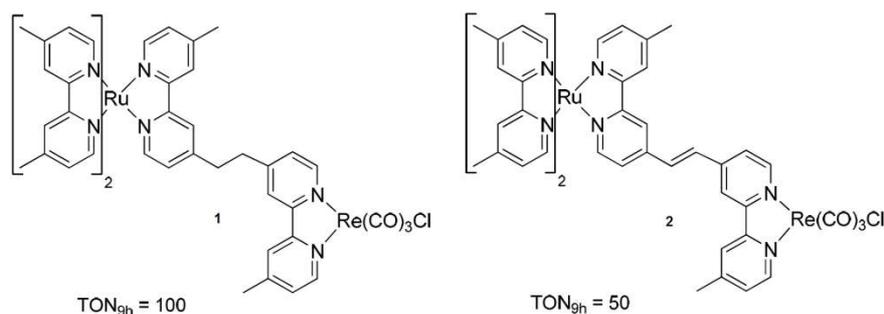


Figure 6 : Complexes Ru-Re synthétisés par l'équipe de Fu en 2010

Les résultats obtenus montrent que le composé avec le ligand saturé a une meilleure activité catalytique que le complexe avec le ligand conjugué. En effet, pour le composé 1 le TON obtenu après 9h d'irradiation est de 100 contre 50 pour le composé 2. Les auteurs concluent qu'une faible interaction entre le Ru et Re conduit à une amélioration des propriétés catalytiques.

D'autres systèmes moléculaires incorporant d'autres unités catalytiques que le rhénium ont été développés. L'équipe de Grant¹² a rapporté la synthèse d'un complexe Ni(II)-cyclam pour la réduction du CO₂ en CO intégrant le complexe Ru(bpy)₃²⁺ comme photo-sensibilisateur (Figure 6). Dans ce cas, le transfert d'électron photo-induit se fait de manière intermoléculaire. Les complexes Ni-cyclam ont été envisagés car ils présentent une grande stabilité et une bonne sélectivité entre la réduction du CO₂ et celle de l'eau. Dans le cas étudié par Grant (Figure 7), la production d'hydrogène a été observée et parfois même en plus grande quantité que celle du CO.

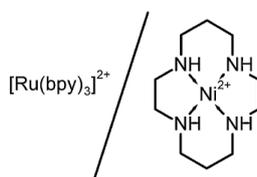


Figure 7 : Système moléculaire étudié par Grant

Afin d'optimiser les propriétés catalytiques des complexes de nickel, Kimura et al ont synthétisé un composé moléculaire Ru-Ni présentant un couplage covalent entre les deux unités (composé 1, figure 8).¹³ Ce complexe présente cependant une faible activité catalytique pour la réduction du CO₂. Ceci s'explique par plusieurs raisons : la configuration inhabituelle du Ni-cyclam, l'encombrement stérique du centre nickel et la photodissociation des ligands bipyridines du complexe [Ru(bpy)₃]²⁺.

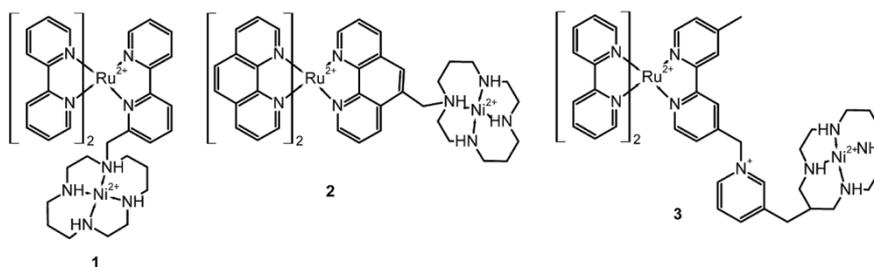


Figure 8 : Complexes Ru-Ni cyclam utilisés par l'équipe de Kimura

Ce même groupe a par la suite étendu son étude au système $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ en synthétisant le complexe 2 (Figure 8).¹⁴ Ce complexe présente de meilleurs résultats catalytiques que le système 1 ou que le système mixte intermoléculaire $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{Ni-cyclam}$. Après 44h d'irradiation, le système 2 produit 3,51 μL de CO et 1,39 μL de H_2 . Dans les mêmes conditions, le système mixte intermoléculaire produit seulement 1,29 μL de CO et 2,26 μL de H_2 . Ceci confirme l'intérêt d'utiliser des systèmes intégrant les deux unités photosensible et catalytique reliées de façon covalente.

En 1994, le groupe de Kimura a étudié un nouveau type de complexe bimétallique contenant un groupement pyridinium au sein du lien covalent (composé 3, figure 8).¹⁵ Le cation pyridinium du complexe 3 est lié à un substituant bipyridyle qui, par conséquent, est considéré comme appauvri en électron. Ce caractère électro-déficient devrait favoriser le transfert d'électron au travers du ligand pontant. Cependant, le complexe 3 présente les résultats de photo-catalyse les plus faibles. Le radical pyridinium, produit lors du transfert de charge photo-induit, cause une rupture homolytique de la liaison au niveau du fragment benzyle après un temps d'irradiation important. Ceci conduit à la dégradation du complexe bimétallique et donc à une chute du rendement de la photo-catalyse. Les auteurs observent également la photo-décomposition de l'unité $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

L'équipe de Kasuga a synthétisé des complexes $\text{Ru}(\text{II})\text{-Ni}(\text{II})$ et $\text{Ru}(\text{II})\text{-Co}(\text{III})$ en utilisant des fragments éthylène et pentaméthylène pour relier de manière covalente deux groupements phénanthrolines complexés aux centres métalliques (Figure 9).¹⁶

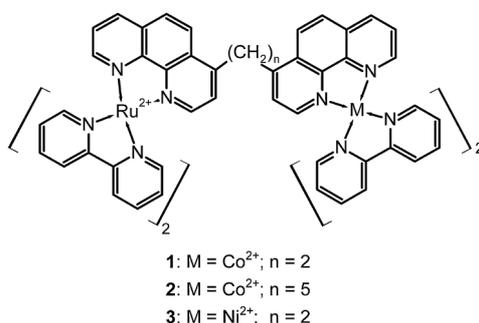


Figure 9 : Complexes Ru-Co et Ru-Ni de Kasuga

Sous irradiation, l'unité photosensible, ici le complexe de ruthénium, réduit le centre catalytique (Co^{2+} ou Ni^{2+}) qui réduit lui-même le CO_2 en CO avec la formation concomitante de H_2 et d'acide formique. Néanmoins, la production de CO reste faible. Le complexe dinucléaire ruthénium-nickel est moins actif que le composé analogue de cobalt et produit une plus grande quantité

d'hydrogène. Comme chaque centre métallique des complexes est électroniquement isolé via le ligand, les résultats obtenus pour ces composés sont similaires à ceux obtenus pour les systèmes intermoléculaires analogues, si ce n'est qu'une amélioration de la sélectivité CO/H₂ a été observée. Les auteurs mentionnent que le mécanisme implique la coordination du CO₂ sur l'espèce de cobalt (I) et que cette transformation chimique est l'étape déterminante.

Une autre étude considérant l'ajustement de la distance entre les unités photo-active et catalytique a été menée par l'équipe de Koike.¹⁷ Les auteurs rapportent la synthèse et l'étude des propriétés de catalyse de plusieurs complexes Ru-Re intégrant un ligand alkyle pontant de longueur variable reliant deux groupements bipyridines complexés aux différents centres métalliques (Figure 10a).

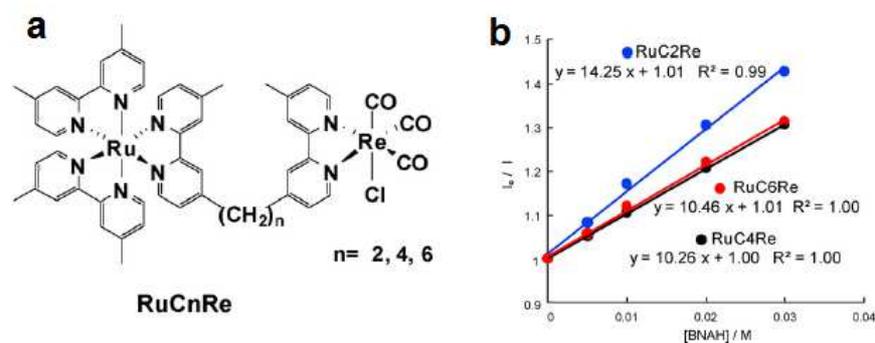


Figure 10 : (a) Représentation des complexes Ru-Re, (b) Etude de l'inhibition de l'émission par le BNAH

La figure 10b montre que la réduction de l'état excité du complexe RuC₂Re par le BNAH est plus efficace que pour les deux autres complexes. Ce complexe possède également les meilleurs résultats de photo-catalyse (TON de RuC₂Re = 180, TON de RuC₄Re et RuC₆Re = 120). Les auteurs soulignent la faible interaction entre les deux métaux dans le complexe RuC₂Re, ce qui n'est pas le cas dans les autres complexes. Cette faible interaction entraîne une augmentation de la capacité du BNAH à réduire le ruthénium, et donc à une augmentation de la réduction du CO₂. Il est donc préférable d'avoir une faible interaction entre le photo-sensibilisateur et le catalyseur afin d'optimiser les propriétés de photo-catalyse.

III. Composants du système de photo-catalyse homogène

Comme nous avons pu le voir précédemment, il existe deux classes de composés pour la photo-catalyse : une classe où le catalyseur joue aussi le rôle de photo-sensibilisateur et une classe où le catalyseur et le photo-sensibilisateur sont deux composés distincts. Les constituants de ces deux types de systèmes vont être brièvement présentés dans cette partie.

1. Cas où le photo-sensibilisateur est le catalyseur

A ce jour, les catalyseurs les plus sélectifs CO/H₂ pour la photo-réduction du CO₂ sont les complexes de rhénium (I) utilisés comme décrit précédemment à la fois comme photo-sensibilisateur et comme catalyseur.¹⁸ Sous irradiation, ces composés sont capables de produire du monoxyde de carbone avec seulement une faible production de dihydrogène concomitante. Le premier catalyseur de rhénium étudié a été le complexe Re(bpy)(CO)₃X (X=Cl, Br).¹⁹ Le mécanisme de réduction est présenté sur la figure 11.

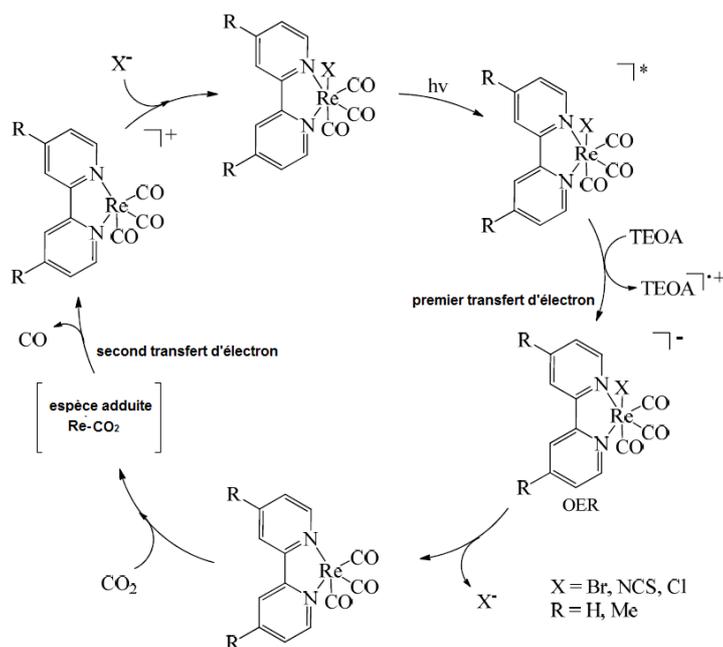


Figure 11 : Cycle catalytique de la photoréduction du CO₂ pour les complexes de type (bipyridyl)Re(CO)₃X²⁰

Le composé de rhénium photo-excité est capable de capter un électron d'une molécule de TEOA. Ce complexe devient alors une espèce réduite d'un électron (OER : one electron reduce species), conduisant donc à une espèce instable à 19 électrons qui libère un site de coordination sur le rhénium par dissociation du ligand X⁻. Un adduit Re-CO₂ peut être formé par attaque du centre métallique sur le carbone de la molécule de CO₂. Cependant, la réduction de CO₂ en CO nécessite le transfert simultané de deux électrons. Ishitani et al ont mis en évidence que le deuxième électron provient d'une seconde OER. Le cycle catalytique se termine par l'insertion d'un ligand X⁻ dans la sphère de coordination du rhénium pour reformer l'espèce initiale.

Afin d'étudier le transfert simultané de deux électrons, un complexe dinucléaire de rhénium a été synthétisé (Figure 12).²¹ Les complexes de rhénium bromé possèdent généralement des espèces réduites avec un temps de vie relativement court. Cependant, le lien covalent entre les deux complexes de rhénium a conduit à une augmentation de l'activité catalytique grâce à la présence d'un second complexe de rhénium à proximité du premier.

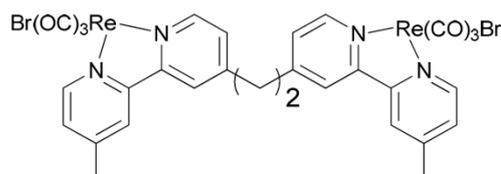


Figure 12 : Catalyseur dinucléaire de Re (I)

Une autre catégorie de catalyseur sont ceux du type $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{X}$ ($\text{X}=\text{CO}$, Cl , H) et $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}$, CH_3CN). Ils sont connus pour la production de formiates et de monoxyde de carbone par photo-catalyse et électro-catalyse. Dans ces systèmes, le cluster polymérique ouvert $\{[\text{Ru}^0(\text{bpy})(\text{CO})_2]_n\}$ a été identifié comme l'espèce catalytique active qui est formée par une réduction à deux électrons et la perte d'un ligand. Ces composés forment préférentiellement du CO .²²

2. Cas où le photo-sensibilisateur et le catalyseur sont différents

a. Le photo-sensibilisateur

La littérature présente de nombreux photo-sensibilisateurs comme les porphyrines intégrant ou non un métal et les complexes de métaux de transition comme le ruthénium ou l'iridium (Figure 13).²³ Les porphyrines synthétiques ont été étudiées pour imiter les molécules de chlorophylles naturelles afin de convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique. Cependant, la complexité de leur synthèse et leur faible résistance au photo-blanchiment a conduit à l'abandon de leur utilisation au profit des complexes de métaux de transition. L'un des complexes le plus utilisé lors des essais de photo-réduction du CO_2 est le complexe de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Les complexes polypyridyles de ruthénium sont connus pour posséder une large gamme de longueur d'onde d'absorbance dans le visible et une durée de vie de l'état excité suffisamment élevée pour envisager des réactions de transferts de charge entre deux métaux.²⁴

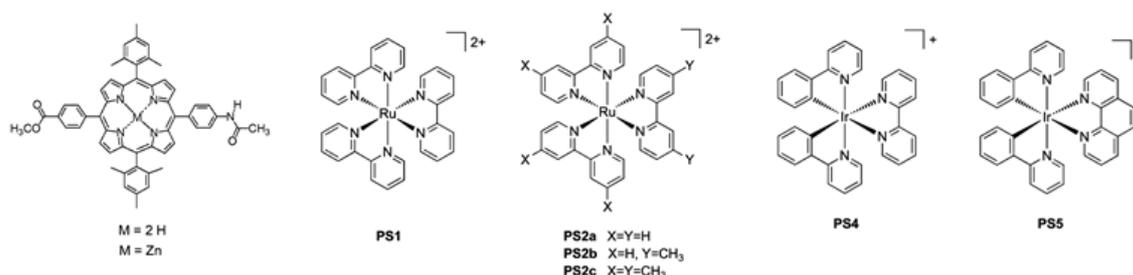


Figure 13 : Structures de photo-sensibilisateur employé dans la photo-réduction du CO_2

Le ruthénium au degré d'oxydation (II) possède une configuration d^6 . Le ligand bipyridine, quant à lui, possède des orbitales moléculaires à caractère σ -donneur sur l'atome d'azote, et des orbitales moléculaires à caractère π -donneur et π^* -accepteur plus ou moins délocalisées sur le cycle aromatique. Les propriétés spectroscopiques et rédox sont généralement discutées avec l'hypothèse que l'état fondamental, les états excités et les espèces rédox peuvent être décrits par des

configurations d'orbitales moléculaires localisées comme présenté sur la figure 14. Chacune de ces orbitales moléculaires σ et π est annotée d'une lettre en indice en fonction de sa localisation sur le métal (M) ou le ligand (L). Dans la configuration électronique fondamentale des complexes de métaux de transitions, les orbitales σ_L et π_L sont totalement remplies, les orbitales π_M sont partiellement ou complètement remplies et les orbitales de plus hautes énergies sont vides. Les processus d'absorption de lumière ou rédox changent la population des orbitales et chaque état peut être décrit par une transition électronique entre les orbitales moléculaires.

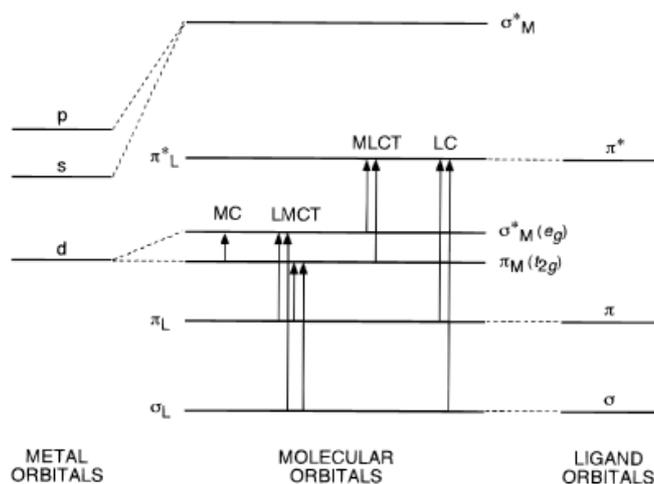


Figure 14 : Diagramme schématisé des niveaux d'énergie pour un complexe octaédrique de métal de transition²⁵

Dans le cas d'une absorption lumineuse, il existe 4 types de transitions électroniques ayant lieu à basse énergie pouvant amener à un état excité du complexe. La première correspond au passage d'un électron de l'orbitale σ_L ou π_L à l'orbitale π_L^* . Cette transition a lieu entre des orbitales localisées sur le ligand et se note donc LC. Il peut aussi y avoir passage d'un électron de l'orbitale π_M à l'orbitale σ^* du métal. Dans ce cas, l'état excité est dû à une transition entre des orbitales localisées sur le métal et la transition se note MC. Enfin, il peut se produire le passage d'un électron entre des orbitales moléculaires provenant respectivement du métal et du ligand. Dans ce cas, on trouve deux types de transition, une entre une orbitale du ligand et une orbitale du métal notée LMCT et une entre une orbitale du métal et une orbitale du ligand notée MLCT.

La différence entre les niveaux d'énergie dépend des propriétés intrinsèques du ligand et des propriétés oxydo-réductrices du métal. Il est donc évident que, pour une série de complexes avec le même ligand, l'ordre des états excités pour les différents complexes est entièrement contrôlé par le choix du métal. Par exemple, l'état excité de plus basse énergie de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ et $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{3+}$ est atteint par une transition LMCT alors qu'il est atteint par une transition MLCT pour $[\text{Ir}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ peut être excité à plusieurs longueurs d'onde correspondant chacune à un des types de transitions électroniques précédemment décrites. Si l'état excité de plus basse

énergie est atteint par une transition du type MC, on assiste à une rapide désexcitation du complexe ainsi qu'une possible dissociation du ligand. Donc, le temps de vie de l'état excité est extrêmement court et il est difficile d'observer un phénomène d'émission. Pour ce type de transition, il est extrêmement rare d'avoir des réactions bimoléculaires. Pour les transitions du type LC, LMCT et MLCT, on peut réussir à observer de la luminescence car le temps de vie de l'état excité est plus long.

Le spectre d'absorption de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est représenté sur la figure 15 avec les affectations des principales bandes. La bande à 285 nm a été attribuée à la transition LC ($\pi \rightarrow \pi^*$). Les deux autres bandes intenses à 240 et 450 nm ont été attribuées aux transitions MLCT ($d \rightarrow \pi^*$). Les épaulements à 322 et 344 nm sont des transitions MC. La bande du transfert de charge métal – ligand (MLCT) située dans le visible est la plus intéressante. Le temps de vie associé à l'état excité est suffisamment long pour envisager un transfert d'électron avant le retour à l'état fondamental. Après excitation à 450 nm, le temps de vie de luminescence du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est autour de 970 ns dans l'acétonitrile dégazé à température ambiante.

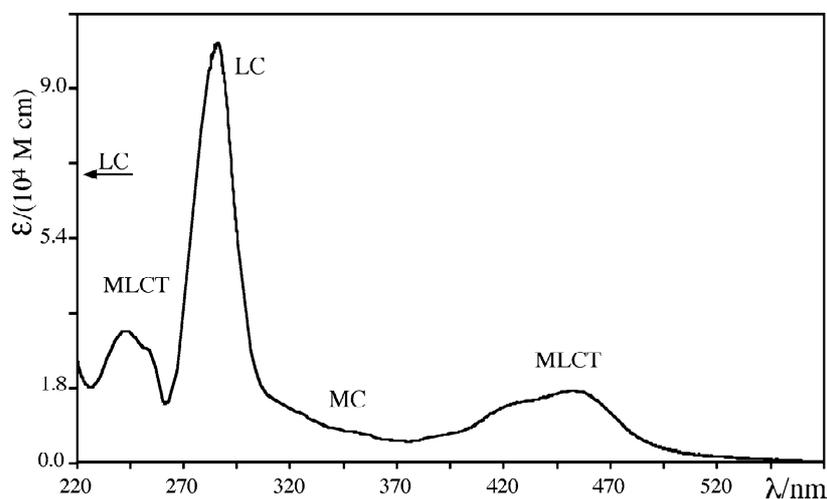


Figure 15 : Spectre d'absorption de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans un mélange éthanol/méthanol à 77K²⁶

b. Le catalyseur

Le premier catalyseur utilisé comme relais d'un photo-sensibilisateur pour la réduction du CO_2 a été le composé CoCl_2 mis en œuvre par l'équipe de Lehn.⁸ Cependant, le chlorure de cobalt a une sélectivité faible pour la réduction du CO_2 et de l'hydrogène. D'autres systèmes comme le RhCl_3 , NiCl_2 , CuCl_2 ou K_2PtCl_4 présentent également une sélectivité CO/H_2 réduite. Les macrocycles de cobalt comme CoHMD^{2+} (Figure 16) associés avec un photo-sensibilisateur de type p-terphenyl ont conduit à la formation de CO et de formiate concomitante avec une production d'hydrogène réduite.^{6,27,28} Comme présenté précédemment, certaines équipes comme celle de Grant se sont également intéressées aux composés cyclam de $\text{Ni}(\text{II})$ (Figure 16) associés au complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ comme photo-sensibilisateur. Mais ces deux types de systèmes possèdent des rendements de réduction du CO_2 relativement faibles.

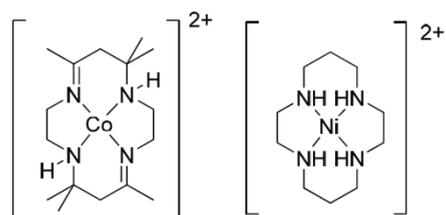


Figure 16 : Catalyseur CoHMD²⁺ à gauche et Ni-cyclam²⁺ à droite

Par la suite, afin d'augmenter le rendement du transfert d'électron, le catalyseur a été lié de manière covalente au photosensibilisateur. Deux grandes classes de composés liés de manière covalente à un photo-sensibilisateur polypyridine de ruthénium ont été étudiées pour la photo-réduction du CO₂ : un catalyseur de nickel cyclam (Kimura)¹⁵ et un catalyseur de type Re(bpy)(CO)₃X (Ishitani)²⁹. Dans les deux cas, le TON des composés moléculaires a été plus important que celui du photo-sensibilisateur et du catalyseur non lié de manière covalente.

c. Le donneur d'électron sacrificiel

Dans la plupart des études, l'espèce qui permet de désactiver l'état excité du photosensibilisateur est un donneur sacrificiel d'électrons présent dans le milieu. Il permet de régénérer le degré d'oxydation initial du photo-sensibilisateur.

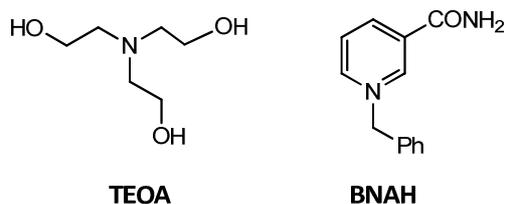


Figure 17 : Représentation des donneurs sacrificiels d'électrons TEOA et BNAH

Le donneur sacrificiel d'électron le plus utilisé pour les photosensibilisateurs de rhénium (I) est la triéthanolamine (TEOA) (Figure 17)³⁰. Dans le cas des complexes de ruthénium et en particulier pour ceux du type Ru(dmb)₃²⁺, le donneur sacrificiel utilisé est alors le 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide (BNAH) (Figure 17) car la TEOA n'est pas capable de réduire efficacement l'état triplet MLCT³¹. La déprotonation du radical formé par le BNAH est accélérée par la présence de TEOA et évite une rétro-donation de l'électron.

Cependant, le BNAH présente deux inconvénients. Tout d'abord, la réduction de l'état excité par la BNAH est estimée à 60% même quand la concentration en BNAH est de 0,1M dans la solution³². Ce qui signifie qu'environ 40% des photons absorbés par le photo-sensibilisateur ne sont pas employés dans la photo-catalyse. Le second inconvénient est la capacité de former un dimère par combinaison de deux formes oxydées déprotonées du BNAH. Ce dimère est un donneur d'électron plus fort que le BNAH. L'espèce oxydée d'un électron de ce dimère est suffisamment stable dans le milieu réactionnel pour réaliser un transfert d'électron à partir du photo-sensibilisateur réduit (figure 18). Ce phénomène contribue à diminuer l'efficacité du BNAH³³.



Figure 18 : Réaction de transfert d'électron³⁴

Récemment, un nouveau donneur d'électron a été étudié par l'équipe d'Ishitani, le BIH (Figure 19)³⁴. Le groupe présente une étude comparative du BNAH et du BIH en utilisant comme système photo-catalytique un complexe Ru-Re. Ce composé de Ru-Re présentait les meilleures capacités de réduction sélective du CO₂ lorsque le BNAH était employé comme donneur d'électron sacrificiel. L'utilisation du BIH à la place du BNAH a permis d'améliorer les propriétés de photo-catalyse : le rendement quantique ϕ_{CO} passe de 0,15 à 0,45, le TON_{CO} de 207 à 3029 et le TOF_{CO} (TurnOver Frequency) de 4,7 min⁻¹ à 35,7 min⁻¹.

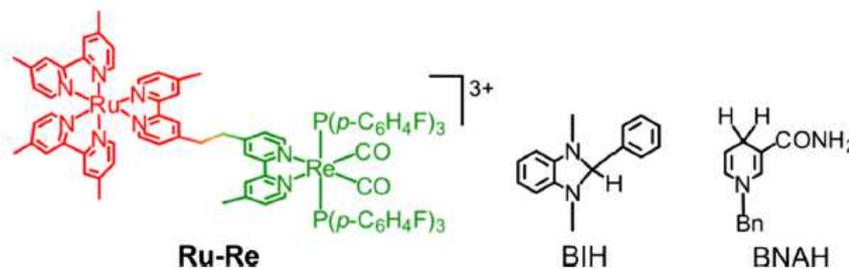


Figure 19 : Structures du complexe Ru-Re (contre ions PF₆⁻), du BIH et du BNAH³⁴

IV. La photo-catalyse hétérogène

L'avantage de la catalyse hétérogène est de pouvoir séparer plus facilement le catalyseur du milieu et donc des éventuels produits formés en solution. Pour réaliser la photo-catalyse hétérogène, deux types de matériaux ont été étudiés ces dernières années : les matériaux semi-conducteurs et les polymères de coordination fonctionnalisés. L'intérêt des polymères de coordination réside dans leur modularité structurale qui permet d'agencer de manière optimale les unités photosensibles et catalytiques au sein d'un même solide. Comme le projet de thèse concerne l'étude de polymères de coordination et la comparaison de leurs propriétés photo-catalytiques avec celles de leurs analogues moléculaires, les matériaux semi-conducteurs seront présentés brièvement.

1. Matériaux semi-conducteurs

Les matériaux semi-conducteurs peuvent être activés par la lumière si l'énergie de celle-ci est égale ou supérieure à l'énergie du gap entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette excitation amène à la formation d'électrons dans la bande de conduction et de trous dans la bande de valence qui servent respectivement de sites pour la photo-réduction et la photo-oxydation. La première étape de la photo-réduction du CO₂ est la génération d'une paire électron-trou. Après excitation, cette paire va se séparer à travers l'espace et être transférée aux espèces photo-activables³⁵. Le temps de vie de cet état transitoire est de quelques nanosecondes, ce qui est

suffisant pour réaliser des réactions redox. Cependant, la recombinaison électron-trou est deux ou trois fois plus rapide que le processus de transfert d'électron. C'est un des obstacles majeurs dans les essais de photo-catalyse par des matériaux semi-conducteurs.

Le semi-conducteur le plus utilisé pour la réduction du CO₂ est constitué de TiO₂ car il se synthétise à faible coût et en grande quantité, il résiste à la corrosion photo-induite et il est faiblement toxique.³⁶ Les matériaux à base de TiO₂ sont souvent modifiés par dopage avec des métaux de transition de façon à réduire le taux de recombinaison électron-trou. La formation de jonctions entre deux composants du type métal/semi-conducteur ou semi-conducteur/semi-conducteur est une approche envisagée pour la photo-catalyse hétérogène du CO₂. Les systèmes étudiés en photo-catalyse hétérogène par des semi-conducteurs ne sont pas limités à l'utilisation du TiO₂. On trouve de nombreuses études dans la littérature portant sur CdS, ZnO, GaP, SiC ou WO₃. L'un des avantages à substituer TiO₂ qui absorbe dans l'UV consiste à atteindre une bande gap plus étroite et donc une plus large gamme de longueur d'onde dans le spectre du visible utilisable pour la photo-excitation du composé.³⁷

2. Polymères de coordination

Les polymères de coordination sont des composés hybrides organique-inorganique qui se prolongent "infiniment" dans une, deux ou trois dimensions (Figure 20) par des liaisons métal-ligand plus ou moins covalentes. Lorsque les polymères de coordination sont cristallins, ils sont alors appelés MOF pour Metal-Organic Framework.

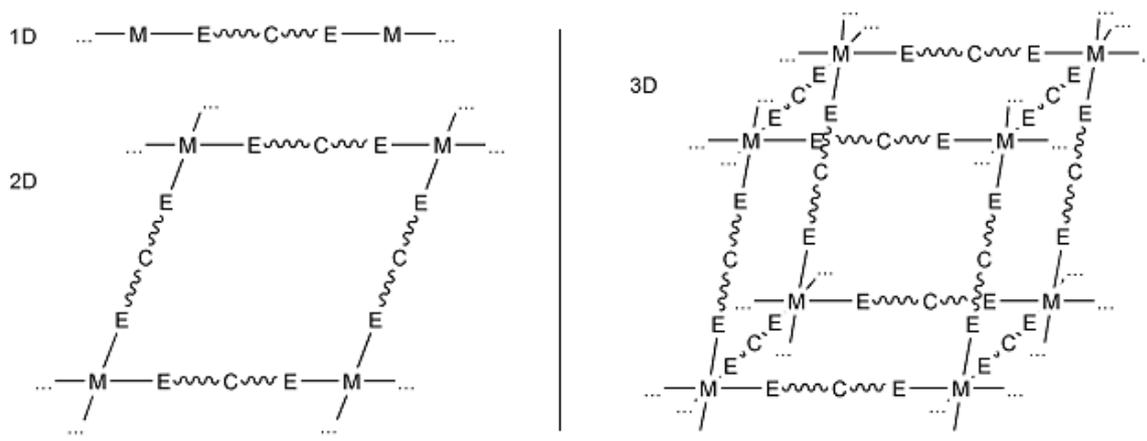


Figure 20: Représentation schématique de polymères de coordination 1D, 2D ou 3D³⁸

Le réseau est constitué par des nœuds métalliques liés entre eux par des ligands pontants. Cela nécessite généralement des ligands polydentes ayant au moins deux fonctions complexantes comportant généralement des atomes d'azote et/ou d'oxygène. Un élément important réside dans la rigidité du ligand qui permet d'assurer un certain contrôle dans le processus de synthèse et sur l'organisation de ce type de matériaux. La synthèse des polymères de coordination se fait très souvent par auto-assemblage en combinant un précurseur métallique avec le ligand choisi, le plus souvent dans des conditions hydro ou solvothermales. Les conditions opératoires, le choix du

solvant, la température, le temps de réaction, la concentration des réactifs et le contrôle du pH jouent un rôle primordial pour la synthèse, la structure et la morphologie de ces matériaux. Les MOFs sont souvent considérés comme des zéolithes possédant un anion organique et présentant la propriété d'être fonctionnalisés afin de diversifier leur utilisation. De plus, ces matériaux présentent également une porosité importante. Toutes ces caractéristiques font de ces matériaux des candidats de choix dans de nombreux domaines tels que le stockage de gaz, l'optique non-linéaire, la séparation ou encore la catalyse hétérogène.

Les polymères de coordination peuvent présenter des propriétés catalytiques au travers des nœuds du réseau (centre métallique ou cluster), des ligands fonctionnalisés avec des groupements organiques ou par des complexes métalliques en interaction avec les ligands pontants ou au cœur des cavités. L'utilisation des polymères de coordination pour la catalyse implique de vérifier l'intégrité du polymère après plusieurs cycles catalytiques afin d'éviter que la dégradation du matériau agisse comme un poison catalytique ou comme catalyseur homogène.

3. Etat de l'art

Les polymères de coordination ont généré un développement rapide de leur étude grâce à la grande diversité de leur structure. En se basant sur la diversité de nœuds métalliques envisageables et des ligands pontants organiques disponibles, il est facile d'imaginer la synthèse de polymères de coordination possédant des propriétés d'absorption de l'onde lumineuse et de catalyse complémentaires.

Le premier exemple est le polymère de coordination MIL-125(Ti) ($\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{benzene-1,4-dicarboxylate})_6$), qui peut être modifié afin de permettre la photo-réduction du CO_2 sous irradiation visible en remplaçant les ligands benzène-1,4-dicarboxylate par les ligands 2-aminoterephthalate (Figure 21). Ce nouveau polymère NH_2 -125(Ti) a été synthétisé pour réaliser la réduction du CO_2 en acide formique.³⁹

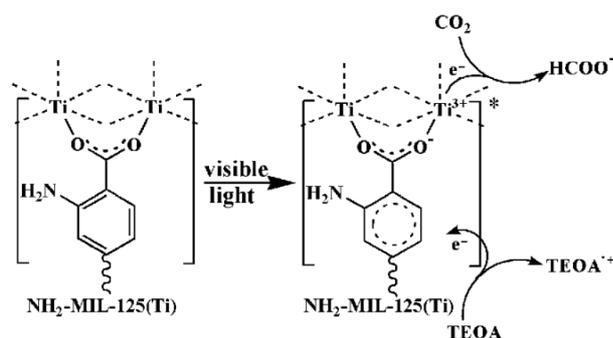


Figure 21 : Mécanisme proposé pour la réduction photocatalytique du CO_2 pour le polymère NH_2 -MIL-125(Ti)

Les tests de photo-catalyse ont été réalisés dans l'acétonitrile avec du TEOA comme donneur sacrificiel d'électron sous irradiation dans le spectre du visible. Après 10h d'irradiation, 8 μmol d'ions formiates ont été produites. Sans flux lumineux, il n'y a pas eu de formation d'acide formique dans le

milieu. De plus, la stabilité du polymère $\text{NH}_2\text{-125(Ti)}$ lors de la photo-catalyse a pu être vérifiée. Le polymère initial MIL-125(Ti) est inactif en catalyse dans les mêmes conditions, ce qui indique que les résultats obtenus pour $\text{NH}_2\text{-125(Ti)}$ résultent de la fonctionnalisation avec le groupement NH_2 .

L'équipe de Li a réalisé un dopage du polymère $\text{NH}_2\text{-125(Ti)}$ avec du platine et de l'or afin d'étudier les effets des métaux nobles sur la réactivité catalytique du polymère.⁴⁰ Les résultats de l'étude ont montré que seul l'acide formique peut être formé avec le polymère $\text{NH}_2\text{-125(Ti)}$ alors que les polymères dopés produisent aussi du dihydrogène. Le polymère dopé au platine a montré une meilleure activité catalytique que le polymère initial alors que le dopage à l'or a un effet négatif sur la formation de formiates (Figure 22).

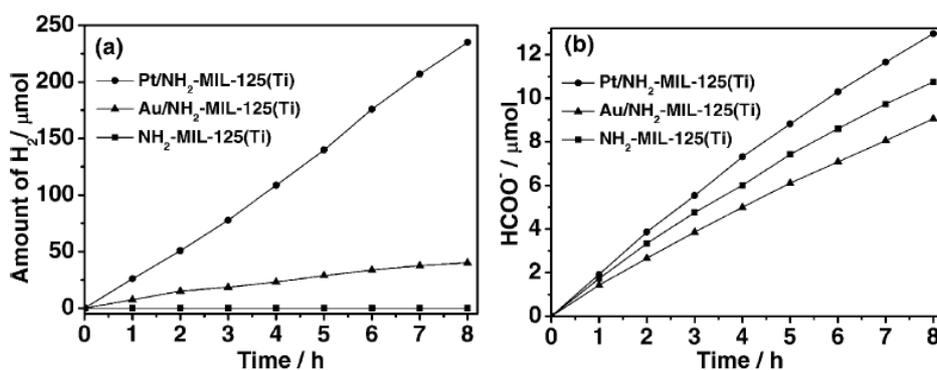


Figure 22 : Quantité des produits formés (a) ions formiates (b) hydrogène en fonction du temps d'irradiation

Une autre manière d'envisager la synthèse de polymère de coordination photo-catalytique consiste à incorporer un complexe métallique greffé sur le ligand pontant. Le polymère de coordination $\text{Y}[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]_2[\text{OH}]$ (ppy = 2-phenylpyridine et dcbpy = 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate) a été synthétisé par l'équipe de Luo.⁴¹ Dans cette structure, l'yttrium joue le rôle de nœud de réseau structurant et le complexe d'iridium agit à la fois comme photo-sensibilisateur et catalyseur. L'activité catalytique du polymère $\text{Y}[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]_2[\text{OH}]$ est plus importante que celle du polymère $\text{NH}_2\text{-125(Ti)}$ ($118,8 \mu\text{mol (g de catalyseur)}^{-1}\text{h}^{-1}$ contre $16,3 \mu\text{mol (g de catalyseur)}^{-1}\text{h}^{-1}$). Cette performance est attribuée à la présence du complexe $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})$ comme illustré sur la figure 23. Les tests catalytiques montrent que la formation d'ions formiates reste stable même après 5 cycles de photo-catalyse.

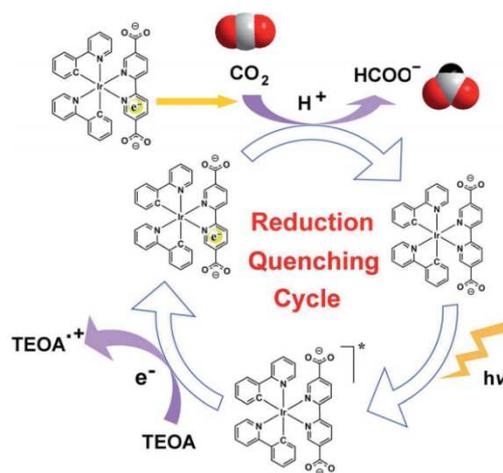


Figure 23 : Mécanisme de photoréduction du CO₂ en HCOO⁻ par le polymère Y[Ir(ppy)₂(dcbpy)]₂[OH]

La synthèse d'un polymère photo-catalytique Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃OH)₄(bpdc)_{5,83}(Re(CO)₃(dcbpy)Cl)_{0,17} (Figure 24) en incorporant le complexe Re(CO)₃(dcbpy)Cl (dcbpy = 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid) dans les cavités d'un polymère UiO-67 (Zr₆O₄(OH)₄(bpdc), bpdc = biphenyldicarboxylate) a été publiée par l'équipe de Lin.⁴² Ce polymère est capable de réduire le CO₂ en CO en utilisant la triéthylamine comme donneur sacrificiel d'électron sous irradiation dans le visible. La production de CO (TON de 10,9 après 20h) est presque trois fois plus importante avec ce polymère qu'avec le catalyseur moléculaire Re(CO)₃(dcbpy)Cl utilisé seul dans les mêmes conditions.

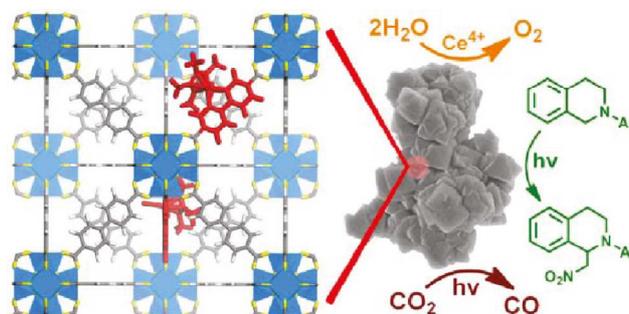


Figure 24 : Représentation schématique du polymère Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄(bpdc)_{5,83}(Re(CO)₃(dcbpy)Cl)_{0,17}

Récemment, l'équipe de Fontecave a publié l'incorporation d'un catalyseur à base de rhodium au sein d'un polymère de coordination par post-modification⁴³. Les catalyseurs testés sont les complexes Cp^{*}Rh(bpy)Cl₂ (1) et Cp^{*}Rh(bpydc)Cl₂ (2) (bpydc = 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate). L'étape de post-modification consiste à échanger les complexes catalyseurs avec le ligand organique bpydc utilisé lors de la synthèse du MOF UiO-67 (Figure 25).

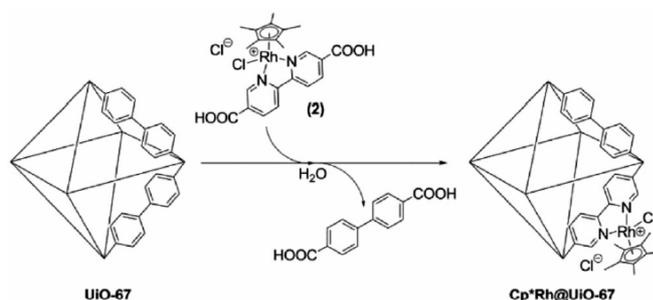


Figure 25 : Echange de ligand post-synthèse pour l'incorporation du complexe $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpydc})\text{Cl}_2$ au sein du MOF UiO-67

Les essais de photo-catalyse ont été réalisés dans une solution d'acétonitrile avec du TEOA comme donneur d'électrons et de protons, en présence de $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ comme photo-sensibilisateur. La diffusion du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ au sein des pores du polymère UiO-67 a été démontrée lors d'une étude récente. Les deux complexes de rhodium ont montré une bonne activité catalytique pour la photo-réduction du CO_2 en formiates (TON de 125 et 42 pour 1 et 2 après 10h de réaction). L'hydrogène est le seul autre produit formé avec des TON de 55 et 38 pour 1 et 2 respectivement. Ces performances sont comparables avec les meilleurs résultats de photo-catalyse homogène pour les systèmes à base de ruthénium-rhénium et $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$.

Récemment, l'équipe de Xiong a reporté la synthèse d'un système hybride cœur-coquille $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2@\text{TiO}_2$ présentant de bonnes performances catalytiques pour la conversion du CO_2 en méthane (Figure 26)⁴⁴. $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2@\text{TiO}_2$ est une structure hybride entre TiO_2 et $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ avec un ratio de 1/1. La réduction du CO_2 a lieu sur le polymère de coordination à base de cuivre pendant que l'oxydation prend place sur le TiO_2 . La stabilité du polymère face à la photo-catalyse a été vérifiée et la production de méthane reste constante au cours des cycles effectués.

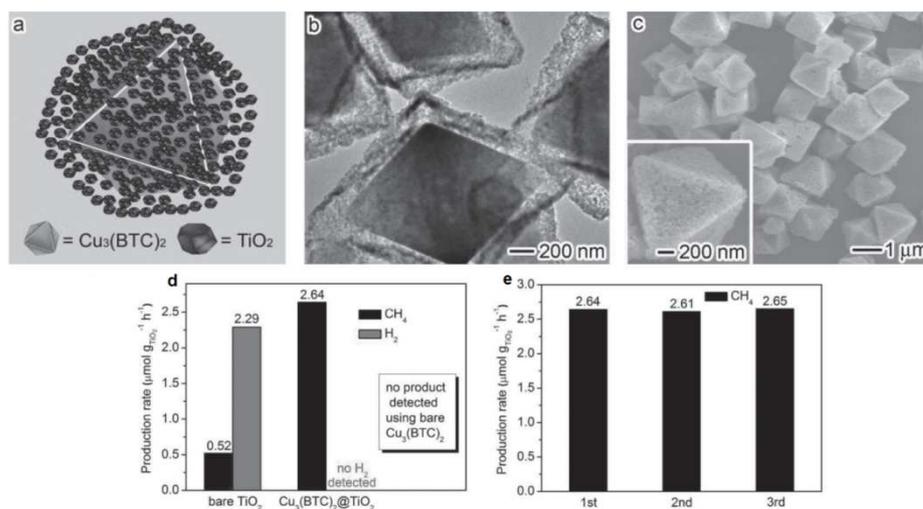


Figure 26 : (a) Représentation structurale, (b) Image MET et (c) Image MEB du système $\text{Cu}(\text{BTC})_2@\text{TiO}_2$, (d) Quantité de CH_4 et H_2 produits par photo-réduction et (e) Production de CH_4 lors des tests de recyclage du polymère

V. Présentation du sujet

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une étude générale consistant à étudier la transposition de l'état moléculaire vers les polymères de coordination dans le domaine de la photochimie mettant en œuvre deux centres métalliques. Pour cela, il faut définir un système incorporant un photosensibilisateur et un catalyseur activable liés par un ligand organique pontant qui puisse être étudié sous forme moléculaire et sous forme de polymère de coordination, le but étant de comparer l'évolution des propriétés photo-catalytiques lorsqu'on passe d'un composé moléculaire à un polymère.

En dehors de la photo-catalyse appliquée, le phénomène de transfert de charge mis en jeu lors de l'activation photo-assistée du catalyseur a été étudié de manière plus fondamentale^{45,46}. Un moyen d'étudier ce phénomène a consisté en la synthèse de composés moléculaires comportant un photosensibilisateur lié de manière covalente à un accepteur ou un donneur d'électron. La majorité de ces composés comportent un motif analogue au composé $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ comme photosensibilisateur lié à un complexe métallique comme accepteur et donneur d'électron. Dans le cas des systèmes conjugués, le transfert d'électron est très rapide.

1. Exemples de composés moléculaires dédiés au transfert de charge

Les premiers résultats obtenus sur des composés moléculaires contenant un photosensibilisateur relié de façon covalente à un complexe métallique (manganèse) ont été publiés en 1997 par l'équipe de Sun⁴⁷. La possibilité que, sous un flux lumineux, le complexe de ruthénium(II) transfère un électron à un accepteur externe, puis récupère un électron par un transfert intramoléculaire en provenance de l'ion manganèse a ainsi pu être étudiée.

Des expériences de photolyse flash, sur un composé bimétallique Ru-Mn en présence de méthylviologène (MV^{2+}) qui joue le rôle d'accepteur d'électron ont permis de montrer que l'absorption de photon peut initier une chaîne de réaction de transfert d'électron suivant le mécanisme présenté Figure 27. Suite à une excitation laser, un électron est transféré de l'état excité du ruthénium(II) vers le MV^{2+} pour former les espèces Ru(III) et MV^{*+} (Figure 27, étape i). Le suivi par spectroscopie RPE de la régénération du Ru(II) et de la disparition de l'espèce MV^{*+} a permis de mettre en évidence la réalisation d'un transfert d'électron en provenance du Mn(II) lié (Figure 27, étape ii).

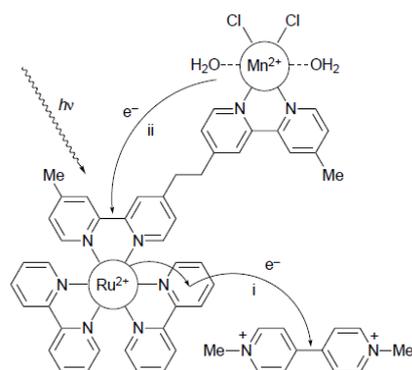


Figure 27 : Mécanisme proposé pour le transfert d'électrons à la suite de la photo-excitation d'un complexe Ru(II) – Mn(II)

Un exemple particulièrement intéressant de la littérature est l'activation intramoléculaire d'un complexe Salen-Mn^{III} par un photo-sensibilisateur au ruthénium via un ligand pontant π -conjugué. Ce système présente un ligand de type imidazophénanthroline couplé à une unité salen (Figure 28)⁴³. Ce type de ligand présente une structure proche de ceux utilisés par Ishitani dans la photo-réduction du CO₂¹⁰. L'absorption de lumière par le photo-sensibilisateur entraîne un transfert d'électron intramoléculaire du fragment Salen – Mn vers le Ru(III) et conduit à la formation d'une espèce Mn(IV) et Ru(II). Cette étude a donc mis en évidence que le transfert d'électron via ce type de ligand est possible, le groupement imidazole du ligand servant de relais.

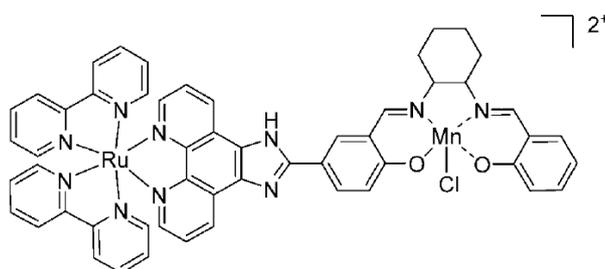


Figure 28 : Représentation du complexe Ru-Salen-Mn

Récemment, la synthèse d'un complexe trimétallique Ru-Fe lié de manière covalente par un ligand de type imidazo-phénanthroline a été publiée (Figure 29). L'étude de ce composé a mis en évidence la possibilité de transférer un électron photo-induit du ruthénium (II) vers le fer (III) en présence de triéthylamine comme donneur d'électron sacrificiel⁴⁸. En effet, le ruthénium (II) subit deux réductions photo-induites successives et transfère donc deux électrons à travers le ligand au fer (III). Le fer peut alors capter une molécule de dioxygène et la scinder en oxydant les atomes de fer (III) en fer (IV), qui portent chacun un atome d'oxygène disponible pour une réaction d'oxydation. Ce composé a donc permis de mettre en évidence la capacité de ce type de ligand pour le transfert de charge photo-induit.

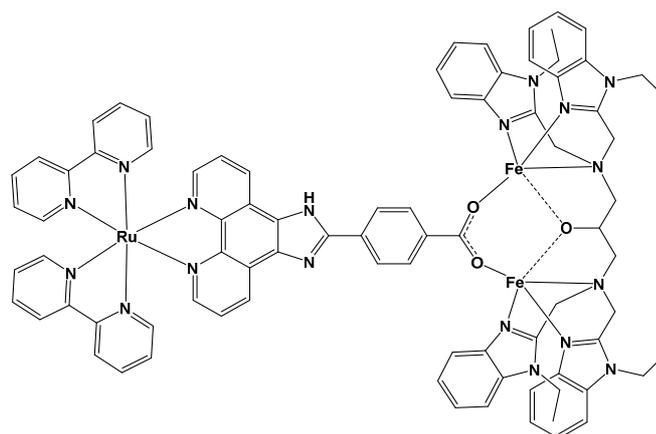


Figure 29 : Structure du complexe trimétallique Ru-Fe

2. Choix des composants du système

Le projet ayant pour but l'étude des propriétés photo-catalytiques lorsqu'on passe d'un composé moléculaire à un polymère de coordination, il a fallu définir un système de base composé du photo-sensibilisateur (PS) lié par un ligand organique pontant au catalyseur (C). Ce système nécessite de pouvoir être synthétisé sous forme moléculaire et sous forme de polymère de coordination. Dans le cadre de ces travaux, nous nous sommes limités à deux types de polymères présentant des propriétés photo-catalytiques : soit les nœuds du polymère sont constitués des fragments photo-sensibilisateurs et des unités catalytiques, soit les nœuds sont uniquement des sites photo-sensibilisateurs et les centres catalytiques se retrouvent en interaction avec les ligands pontants (figure 30). Leurs propriétés seront alors comparées aux analogues moléculaires. De façon à pouvoir établir cette comparaison, les systèmes moléculaires étudiés seront de deux types : un premier type (PS-C-PS) présentant deux unités photo-sensibles situées aux extrémités du ligand pontant et un catalyseur complexé au cœur du ligand et un deuxième type (PS-C) où le photo-sensibilisateur et le catalyseur occupent chacun une des extrémités du ligand organique pontant.

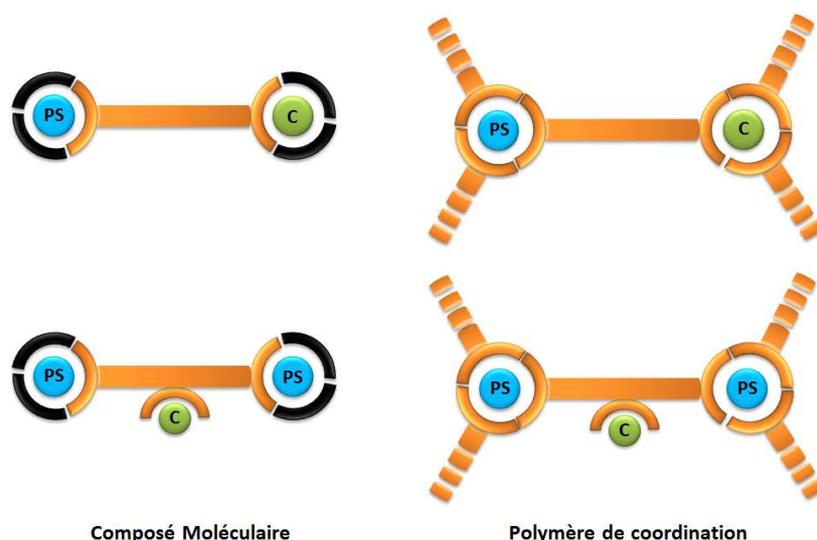


Figure 30 : Représentation schématique des composés envisagés où PS = photo-sensibilisateur et C = Catalyseur

Dans cette étude, une des étapes cruciales réside dans le choix du ligand pontant qui doit permettre de former les différentes espèces envisagées (moléculaires et polymères). Il doit également posséder trois sites de coordination (deux aux extrémités et un au cœur) et doit être capable d'effectuer un transfert de charge efficace. En tenant compte des résultats précédemment cités, il nous est apparu intéressant d'étudier des systèmes intégrant un ligand organique symétrique incorporant deux unités imidazo-phénanthrolines reliées par un fragment aryle (X) de nature variable (Figure 31). L'étude de ces différents ligands permettra de mettre en évidence un effet de la structure des ligands organiques pontants sur les propriétés physico-chimiques de nos systèmes.

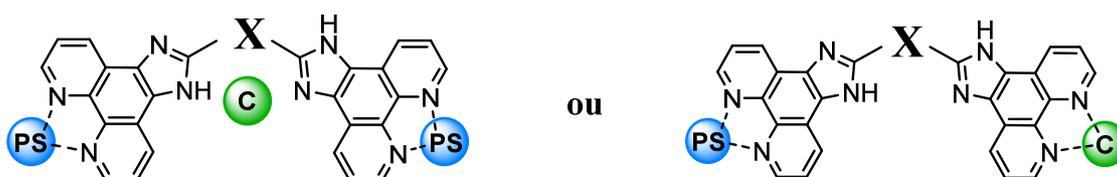


Figure 31 : Représentation des complexes moléculaires incorporant le type de ligand choisi

Pour construire nos systèmes bimétalliques moléculaires et PC, le choix de l'unité photo-sensible s'est porté sur des complexes de type $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, plus stables chimiquement et moins sensibles au photo-blanchiment, où l'une des bipyridines sera remplacée par un des ligands organiques précédemment décrits. L'interaction avec le nouveau ligand organique va conduire à une variation des propriétés photo-physiques du complexe initial observable par l'analyse des spectres d'absorption et d'émission des différents composés. Deux types de photo-sensibilisateurs seront étudiés : le complexe $Ru(bpy)_2L$ et le complexe $Ru(Me_2-bpy)_2L$ (Figure 32). Cette approche permet d'étudier l'importance des ligands ancillaires complétant la sphère de coordination du ruthénium sur le transfert de charge au sein des composés moléculaires. Dans le cas des PC, le ruthénium sera complexé à trois ligands organiques pontants. Les catalyseurs envisagés dans cette étude seront des composés de cobalt (Figure 32) : soit le chlorure de cobalt dans le cas des composés moléculaires de

type PS-C-PS et les polymères de coordination des deux types, soit les composés $\text{Co}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ et $\text{Co}(\text{terpy})\text{Cl}_2$ dans le cas des composés moléculaires de type PS-C.

De plus, la synthèse par couplage chimique des groupements imidazo-phénanthrolines est aisée à mettre en œuvre par la réaction de condensation de Steck-Day. Ce couplage chimique aboutissant à la formation du cycle imidazole permet d'envisager une approche synthétique bloc-par-bloc plus favorable à la formation des composés bimétalliques moléculaires de type PS-C ainsi que pour l'obtention des différents PC. En effet, la voie par auto-assemblage habituellement décrite dans la littérature ne favorise pas la formation de complexes dissymétriques à partir d'un ligand pontant symétrique. De la même manière, il est difficile d'obtenir des polymères de coordination présentant une répartition contrôlée des différents métaux par auto-assemblage. Une voie de synthèse bloc-par-bloc a donc été utilisée pour la synthèse de l'ensemble des composés étudiés. Pour les polymères de coordination n'intégrant que du ruthénium comme nœud de réseau, le catalyseur sera intégré de façon post-synthétique par imprégnation.

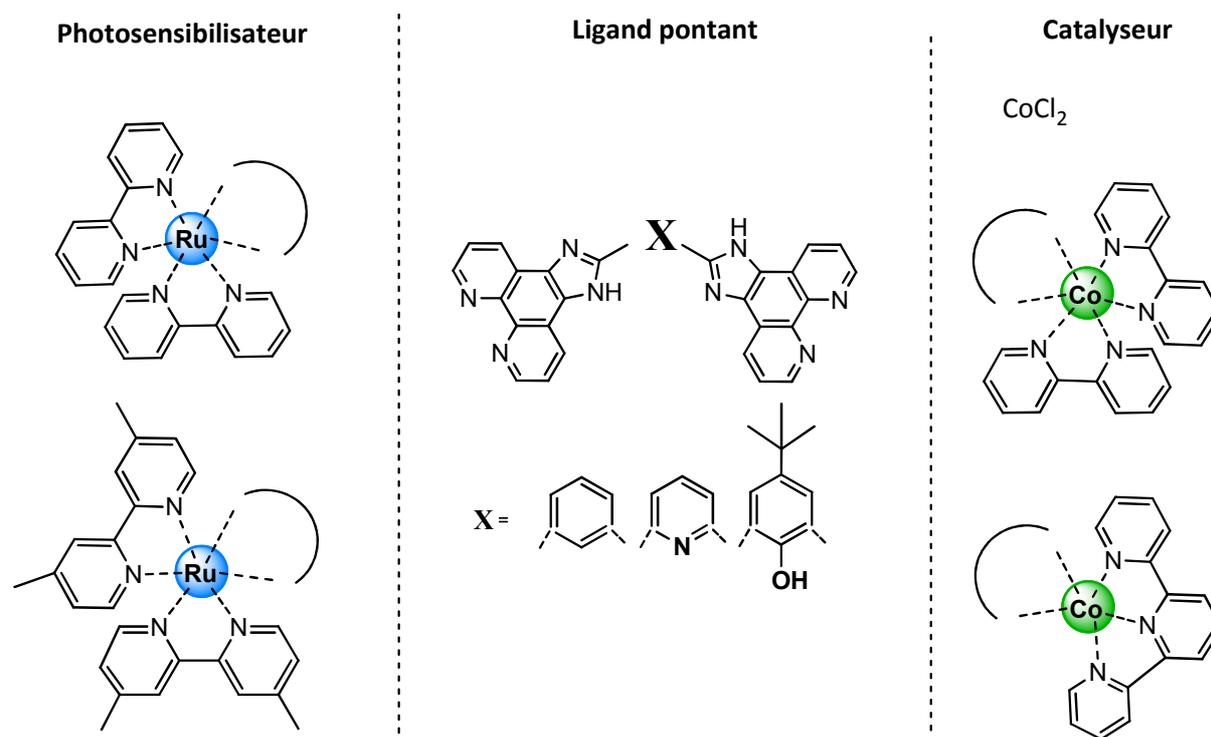


Figure 32 : Récapitulatif des systèmes étudiés

Bibliographie :

1. Andreiadis, E. S., Chavarot-Kerlidou, M., Fontecave, M. & Artero, V. Artificial Photosynthesis: From Molecular Catalysts for Light-driven Water Splitting to Photoelectrochemical Cells. *Photochem. Photobiol.* **87**, 946–964 (2011).
2. Schulz, M., Karnahl, M., Schwalbe, M. & Vos, J. G. The role of the bridging ligand in photocatalytic supramolecular assemblies for the reduction of protons and carbon dioxide. *Coord. Chem. Rev.* **256**, 1682–1705 (2012).
3. Reithmeier, R., Bruckmeier, C. & Rieger, B. Conversion of CO₂ via Visible Light Promoted Homogeneous Redox Catalysis. *Catalysts* **2**, 544–571 (2012).
4. Woolerton, T. W. *et al.* Efficient and Clean Photoreduction of CO₂ to CO by Enzyme-Modified TiO₂ Nanoparticles Using Visible Light. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 2132–2133 (2010).
5. Matsuoka, S. *et al.* Photocatalysis of oligo(p-phenylenes): photochemical reduction of carbon dioxide with triethylamine. *J. Phys. Chem.* **96**, 4437–4442 (1992).
6. Ogata, T. *et al.* Phenazine-Photosensitized Reduction of CO₂ Mediated by a Cobalt-Cyclam Complex through Electron and Hydrogen Transfer. *J. Phys. Chem.* **99**, 11916–11922 (1995).
7. Ishida, H. *et al.* Ligand effects of ruthenium 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline complexes on the electrochemical reduction of CO₂. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2155 (1990).
8. Lehn, J.-M. & Ziessel, R. Photochemical generation of carbon monoxide and hydrogen by reduction of carbon dioxide and water under visible light irradiation. *Proc Natl Acad Sci U S A* **79**, 701–704 (1982).
9. Hawecker, J., Lehn, J.-M. & Ziessel, R. Efficient photochemical reduction of CO₂ to CO by visible light irradiation of systems containing Re(bipy)(CO)₃X or Ru(bipy)₃²⁺-Co²⁺ combinations as homogeneous catalysts. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 536 (1983).
10. Gholamkhash, B. *et al.* Architecture of Supramolecular Metal Complexes for Photocatalytic CO₂ Reduction: Ruthenium–Rhenium Bi- and Tetranuclear Complexes. *Inorg. Chem.* **44**, 2326–2336 (2005).
11. Bian, Z.-Y., Chi, S.-M., Li, L. & Fu, W. Conjugation effect of the bridging ligand on the CO₂ reduction properties in difunctional photocatalysts. *Dalton Trans.* **39**, 7884 (2010).
12. Grant, J. L., Goswami, K., Spreer, L. O., Otvos, J. W. & Calvin, M. Photochemical reduction of carbon dioxide to carbon monoxide in water using a nickel(II) tetra-azamacrocyclic complex as catalyst. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2105 (1987).
13. Kimura, E., Wada, S., Shionoya, M., Takahashi, T. & Litaka, Y. A novel cyclam nickel(II) complex appended with a tris-(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) complex (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 397 (1990).
14. Kimura, E., Bu, X., Shionoya, M., Wada, S. & Maruyama, S. A new nickel(II) cyclam (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) complex covalently attached to tris(1,10-phenanthroline)ruthenium(2+). A new candidate for the catalytic photoreduction of carbon dioxide. *Inorg. Chem.* **31**, 4542–4546 (1992).

15. Kimura, E., Wada, S., Shionoya, M. & Okazaki, Y. New Series of Multifunctionalized Nickel(II)-Cyclam (Cyclam = 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane) Complexes. Application to the Photoreduction of Carbon Dioxide. *Inorg. Chem.* **33**, 770–778 (1994).
16. Komatsuzaki, N., Himeda, Y., Hirose, T., Sugihara, H. & Kasuga, K. Synthesis and Photochemical Properties of Ruthenium-Cobalt and Ruthenium-Nickel Dinuclear Complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 725–731 (1999).
17. Koike, K., Naito, S., Sato, S., Tamaki, Y. & Ishitani, O. Architecture of supramolecular metal complexes for photocatalytic CO₂ reduction. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **207**, 109–114 (2009).
18. Kurz, P., Probst, B., Spingler, B. & Alberto, R. Ligand Variations in [ReX(diimine)(CO)₃] Complexes: Effects on Photocatalytic CO₂ Reduction. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2966–2974 (2006).
19. Hawecker, J., Lehn, J.-M. & Ziessel, R. Photochemical and Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide Mediated by (2,2'-Bipyridine)tricarbonylchlororhenium(I) and Related Complexes as Homogeneous Catalysts. *Helv. Chim. Acta* **69**, 1990–2012 (1986).
20. Takeda, H., Koike, K., Inoue, H. & Ishitani, O. Development of an Efficient Photocatalytic System for CO₂ Reduction Using Rhenium(I) Complexes Based on Mechanistic Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2023–2031 (2008).
21. Bruckmeier, C. *et al.* Binuclear rhenium(i) complexes for the photocatalytic reduction of CO₂. *Dalton Trans.* **41**, 5026 (2012).
22. Collomb-Dunand-Sauthier, M.-N., Deronzier, A. & Ziessel, R. Electrocatalytic reduction of CO₂ in water on a polymeric [{Ru⁰(bpy)(CO)₂}_n] (bpy = 2,2'-bipyridine) complex immobilized on carbon electrodes. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 189 (1994). doi:10.1039/c39940000189
23. Herrero, C., Lassallekaiser, B., Leibl, W., Rutherford, A. & Aukauloo, A. Artificial systems related to light driven electron transfer processes in PSII. *Coord. Chem. Rev.* **252**, 456–468 (2008).
24. Campagna, S., Puntoriero, F., Nastasi, F., Bergamini, G. & Balzani, V. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Ruthenium. *Top. Curr. Chem.* **280**, 117–214 (2007).
25. Balzani, V., Juris, A., Venturi, M., Campagna, S. & Serroni, S. Luminescent and Redox-Active Polynuclear Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **96**, 759–834 (1996).
26. Juris, A. *et al.* Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. *Coord. Chem. Rev.* **84**, 85–277 (1988).
27. Matsuoka, S. *et al.* Efficient and selective electron mediation of cobalt complexes with cyclam and related macrocycles in the p-terphenyl-catalyzed photoreduction of carbon dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 601–609 (1993).
28. Fisher, B. J. & Eisenberg, R. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by using macrocycles of nickel and cobalt. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7361–7363 (1980).
29. Sato, S., Koike, K., Inoue, H. & Ishitani, O. Highly efficient supramolecular photocatalysts for CO₂ reduction using visible light. *Photochem Photobiol Sci* **6**, 454–461 (2007).
30. Kalyanasundaram, K., Kiwi, J. & Grätzel, M. Hydrogen Evolution from Water by Visible Light, a Homogeneous Three Component Test System for Redox Catalysis. *Helv. Chim. Acta* **61**, 2720–2730 (1978).

31. Bian, Z.-Y. *et al.* A Novel Tripodal Ligand, Tris[(4'-methyl-2,2'-bipyridyl-4-yl)methyl]carbinol and Its Trinuclear Ru^{II}/Re^I Mixed-Metal Complexes: Synthesis, Emission Properties, and Photocatalytic CO₂ Reduction. *Inorg. Chem.* **47**, 10801–10803 (2008).
32. Tamaki, Y. *et al.* Development of highly efficient supramolecular CO₂ reduction photocatalysts with high turnover frequency and durability. *Faraday Discuss* **155**, 115–127 (2012).
33. Tamaki, Y., Morimoto, T., Koike, K. & Ishitani, O. Photocatalytic CO₂ reduction with high turnover frequency and selectivity of formic acid formation using Ru(II) multinuclear complexes. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, 15673–15678 (2012).
34. Tamaki, Y., Koike, K., Morimoto, T. & Ishitani, O. Substantial improvement in the efficiency and durability of a photocatalyst for carbon dioxide reduction using a benzoimidazole derivative as an electron donor. *J. Catal.* **304**, 22–28 (2013).
35. Wang, W.-N. Comparison of CO₂ Photoreduction Systems: A Review. *Aerosol Air Qual. Res.* (2014).
36. Indrakanti, V. P., Kubicki, J. D. & Schobert, H. H. Photoinduced activation of CO₂ on Ti-based heterogeneous catalysts: Current state, chemical physics-based insights and outlook. *Energy Environ. Sci.* **2**, 745 (2009).
37. Navalón, S., Dhakshinamoorthy, A., Álvaro, M. & Garcia, H. Photocatalytic CO₂ Reduction using Non-Titanium Metal Oxides and Sulfides. *ChemSusChem* **6**, 562–577 (2013).
38. Janiak, C. & Vieth, J. K. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). *New J. Chem.* **34**, 2366 (2010).
39. Fu, Y. *et al.* An Amine-Functionalized Titanium Metal-Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO₂ Reduction. *Angew. Chem.* **124**, 3420–3423 (2012).
40. Sun, D. *et al.* Noble Metals Can Have Different Effects on Photocatalysis Over Metal-Organic Frameworks (MOFs): A Case Study on M/NH₂-MIL-125(Ti) (M=Pt and Au). *Chem. - Eur. J.* **20**, 4780–4788 (2014).
41. Li, L. *et al.* Effective visible-light driven CO₂ photoreduction via a promising bifunctional iridium coordination polymer. *Chem. Sci.* **5**, 3808 (2014).
42. Wang, C., Xie, Z., deKrafft, K. E. & Lin, W. Doping Metal–Organic Frameworks for Water Oxidation, Carbon Dioxide Reduction, and Organic Photocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 13445–13454 (2011).
43. Chambers, M. B. *et al.* Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction with Rhodium-based Catalysts in Solution and Heterogenized within Metal-Organic Frameworks. *ChemSusChem* **8**, 603–608 (2015).
44. Li, R. *et al.* Integration of an Inorganic Semiconductor with a Metal-Organic Framework: A Platform for Enhanced Gaseous Photocatalytic Reactions. *Adv. Mater.* **26**, 4783–4788 (2014).
45. Willner, I. & Willner, B. Artificial Photosynthetic Model Systems Using Light-Induced Electron Transfer Reactions in Catalytic and Biocatalytic Assemblies. *Top. Curr. Chem.* **159**, 153–218 (1991).
46. Kavarnos, G. Fundamental Concepts of Photoinduced Electron Transfer. *Top. Curr. Chem.* **156**, 21–58 (1990).

47. Sun, L. *et al.* Intramolecular electron transfer from coordinated manganese(II) to photogenerated ruthenium(III). *Chem. Commun.* 607–608 (1997).
48. Avenier, F. *et al.* Photoassisted Generation of a Dinuclear Iron(III) Peroxo Species and Oxygen-Atom Transfer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 3634–3637 (2013).

Chapitre II :

**Synthèse et caractérisation des
composés moléculaires de type PS-C
de ruthénium et ruthénium-cobalt**

Le but des travaux de cette thèse étant la comparaison entre espèces moléculaires et polymères de coordination, nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux espèces moléculaires. Comme décrit précédemment, les ligands envisagés doivent permettre la synthèse aussi bien d'espèces moléculaires que des polymères de coordination analogues. De plus, ils doivent présenter au moins 3 sites de coordination disponibles pour les différents métaux. En se basant sur les résultats obtenus par Aukauloo présentés précédemment, les ligands étudiés intègrent deux groupements phénanthrolines reliés au travers de fragments imidazoles à une unité centrale de nature variable afin de pouvoir étudier l'effet de la structure du ligand sur les propriétés des composés. Deux types de systèmes ont été envisagés en fonction des sites de coordination disponibles sur les ligands. Le premier système moléculaire envisagé est de type Ru-L-Co (type PS-C) possédant un photo-sensibilisateur et un centre catalytique coordonnés aux extrémités des ligands sur les groupements phénanthrolines. Le second système moléculaire de type Ru₂-L-Co (type PS-C-PS) comporte deux fragments photo-sensibilisateurs localisés sur les groupements phénanthrolines et un centre catalytique coordonné sur le site de coordination central du ligand. Ces espèces moléculaires pourront être comparées par la suite à des polymères de coordination analogues constitués de nœuds photosensibles (Ru) et d'unités catalytiques en interaction avec les ligands pontants pour le type PS-C-PS et à des polymères de coordination avec des nœuds de réseau aux propriétés photosensibles (Ru) ou catalytiques (Co) pour le type PS-C. Ce chapitre concerne les composés moléculaires du type PS-C, en détaillant la synthèse et la caractérisation des propriétés électrochimiques et photochimiques des complexes de ruthénium puis ceux de ruthénium-cobalt. Pour ce type de composé moléculaire, le choix d'un ligand symétrique a abouti à la mise en place d'une voie de synthèse différente de celle habituellement rencontrée dans la littérature. D'ordinaire, les complexes de type (bpy)₂RuL sont obtenus par coordination du ligand L pré-synthétisé sur le précurseur métallique Ru(bpy)₂Cl₂^{1,2}. Dans notre cas, afin de contrôler la coordination des différents métaux, la synthèse est effectuée par une construction bloc par bloc des ligands et non pas par auto-assemblage. Des blocs contenant des bipyridines classiques et des bipyridines méthylés ont été synthétisés afin d'étudier l'effet des ligands ancillaires portés par le ruthénium sur le comportement photo-catalytique des composés.

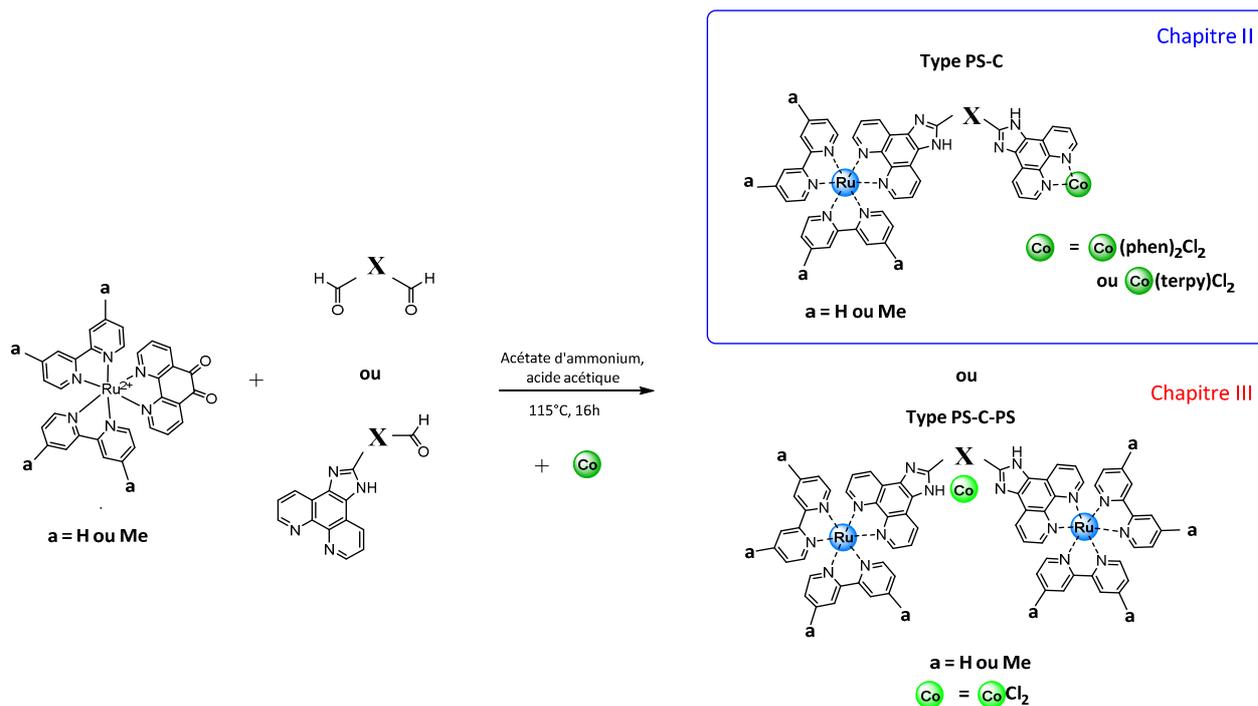


Figure 1 : Schéma réactionnel menant aux complexes de type PS-C et PS-C-PS

La méthode de synthèse des différents complexes est décrite sur la Figure 1. Dans un premier temps, les précurseurs métalliques $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})\text{Cl}_2$ et $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})\text{Cl}_2$ sont obtenus par coordination de la phendione sur les complexes de ruthénium $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2^3$ ou $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2^4$ respectivement, en suivant un protocole décrit par Goss et Abruña⁵.

Pour les systèmes de type PS-C, la première étape consiste en la synthèse d'un ligand monofonctionnelisé possédant une fonction aldéhyde résiduelle. Ce composé est utilisé lors d'une réaction de Steck-Day⁶ avec les précurseurs métalliques $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})\text{Cl}_2$ et $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})\text{Cl}_2$ pour donner un complexe mono-métallique de ruthénium possédant un groupement phénanthroline libre disponible pour une interaction avec du cobalt. La dernière étape correspond à la complexation du cobalt sur les espèces moléculaires à base de ruthénium.

I. Synthèse et caractérisation des précurseurs métalliques de ruthénium et de cobalt

1. Synthèse des précurseurs de ruthénium

a. Synthèse de $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ et de $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2$

La synthèse des espèces précédemment décrites repose sur la préparation des précurseurs de ruthénium $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ et $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2$. L'insertion dans la sphère de coordination du ruthénium de deux ligands bidentes bipyridines ou Me_2 -bipyridines permet de bloquer quatre sites de coordination sur la géométrie octaédrique habituellement rencontrée avec ce centre métallique.

Ainsi, dans les étapes de synthèse suivantes, un seul ligand symétrique pourra être introduit dans la sphère de coordination du métal.

La préparation du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ a été effectuée selon un protocole établi par Viala et Coudret³ en 2006 sous atmosphère d'argon pour ne pas risquer la réoxydation du ruthénium (II) en (III) (Figure 2).

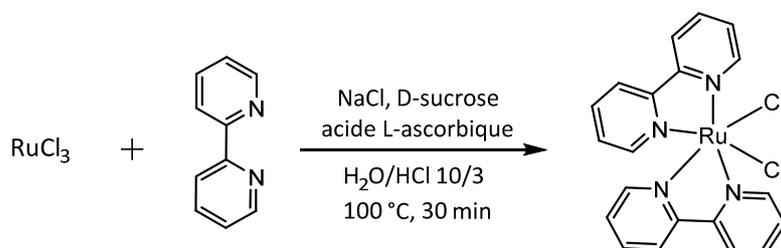


Figure 2 : Schéma de synthèse de $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$

Le chlorure de ruthénium (III) est mis en présence d'une solution de bipyridine en léger défaut (1,9 éq) et de deux réducteurs, le D-sucrose et l'acide L-ascorbique. La solution est saturée en ions chlorures par la présence de chlorure de sodium afin d'éviter la formation du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$. Après purification par lavage à la saumure et extraction au chloroforme, le complexe attendu est isolé sous forme d'une poudre noire avec un rendement de 60%.

La synthèse de $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2$ a dans un premier temps été effectuée en suivant un autre protocole établi par Viala et Coudret³. Dans ce cas-là, la réaction s'effectue dans un mélange eau/éthylène glycol dégazé et toujours sous argon (Figure 3).

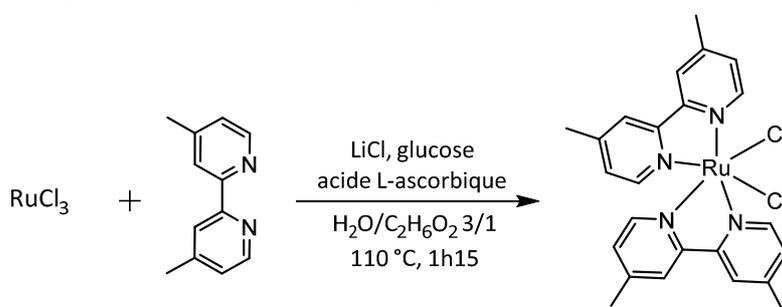


Figure 3 : Schéma de synthèse de $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2$

Le D-sucrose est remplacé par le glucose et le chlorure de sodium par le chlorure de lithium. Il est important de noter que, pour une réaction optimale, la concentration totale en ions chlorures doit être équivalente à 4,9M. Cette synthèse comporte une étape supplémentaire avec un ajout de saumure à 0°C . De plus, la purification est effectuée par une chromatographie sur colonne d'alumine neutre avec comme éluant un mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle puis dichlorométhane/acétone. Le rendement pour cette réaction est beaucoup plus faible que dans le cas précédent, environ 23%. Ceci étant, ce protocole souffre d'un défaut de répétabilité au niveau de la purification. En changeant de lot d'alumine neutre, la purification n'est plus efficace dans les conditions précédemment décrites.

De ce fait, un second protocole, décrit par McCusker⁴, a été utilisé pour la synthèse de ce précurseur. Une solution de $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$, de diméthyl-bipyridine et de LiCl dans du DMF sec et dégazé est chauffée à reflux pendant 4h sous argon. Le mélange réactionnel est protégé de la lumière tout le temps de la réaction. Le suivi de la réaction est réalisé par des chromatographies sur couche mince de silice avec comme éluant un mélange 10/90 acétone/dichlorométhane. A la fin de la réaction, un volume d'acétone (environ 10 fois plus que de DMF) est ajouté à la solution puis le mélange est laissé au froid pendant une nuit. Le précipité violet est filtré puis lavé avec de l'eau afin d'éliminer l'excès de LiCl et le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ potentiellement formé jusqu'à décoloration du filtrat. Le rendement de la réaction est de 60%.

b. Synthèse de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})]\text{Cl}_2$ et $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})]\text{Cl}_2$

L'étape suivante dans la construction bloc-par-bloc des systèmes envisagés consiste à complexer le fragment phendione sur le centre métallique. Le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$ a été synthétisé sous atmosphère inerte selon le protocole établi par Goss et Abruña⁵ en 1985. Le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ est mis en présence de la phendione dans un mélange éthanol/eau (50/50) dégazé, à reflux pendant trois heures (Figure 4). La purification du produit s'effectue d'ordinaire par précipitation par ajout de NH_4PF_6 dans le milieu réactionnel. Cependant, afin d'augmenter la solubilité du complexe lors des prochaines étapes de synthèse, le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$ est gardé sous sa forme chlorure. Celui-ci étant soluble dans le milieu réactionnel sous forme chlorure après refroidissement, le solvant de synthèse est évaporé puis le solide obtenu est lavé au chloroforme afin d'éliminer la phendione qui n'aurait pas réagi. Le rendement de la réaction est d'environ 80%.

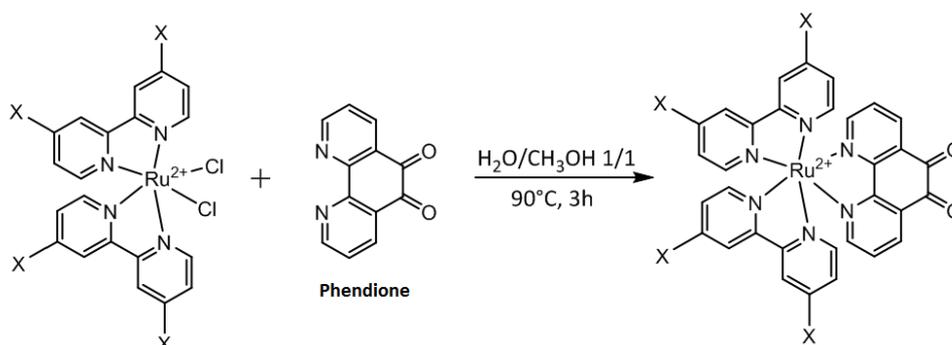


Figure 4 : Synthèse de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})]$ avec $\text{X}=\text{H}$ et $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})]$ avec $\text{X}=\text{CH}_3$

Le complexe $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$ est synthétisé selon le même mode opératoire que celui de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})]\text{Cl}_2$. Le rendement de la réaction est alors de 87%.

2. Synthèse des précurseurs de cobalt

La synthèse des espèces de type PS-C nécessite l'utilisation de complexes à base de cobalt dont la sphère de coordination est partiellement saturée afin de ne pouvoir introduire qu'un seul ligand pontant dans la sphère de coordination du cobalt comme décrit précédemment pour les complexes précurseurs à base de ruthénium.

La synthèse du complexe $\text{Co(phen)}_2\text{Cl}_2$ est réalisée selon un mode opératoire similaire à celui de $\text{Co(bpy)}_2\text{Cl}_2$ décrit par Libby⁷. Le sel de chlorure de cobalt hydraté et la phénanthroline, dans un rapport molaire 1/2, sont mis à reflux dans le méthanol. Le produit est obtenu sous forme d'une poudre rose avec un rendement de 93% (Figure 5).

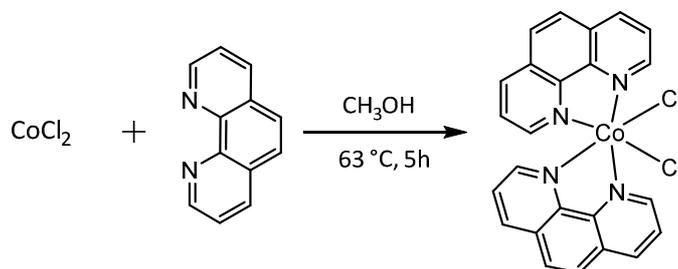


Figure 5 : Schéma de synthèse de $\text{Co(phen)}_2\text{Cl}_2$

Le complexe Co(terpy)Cl_2 a été obtenu en suivant le protocole publié par Murugesu⁸ en 2013 (Figure 6). Le chlorure de cobalt hydraté est mis en solution avec la terpyridine dans le THF. Après 16h d'agitation à température ambiante, le complexe vert est obtenu par filtration puis lavage au THF avec un rendement de 54%.

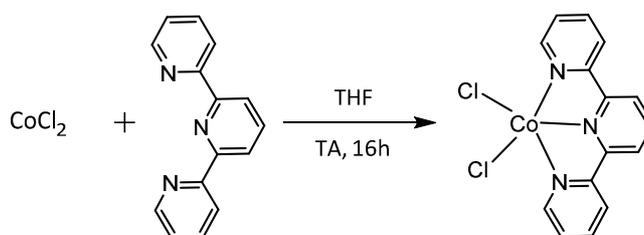


Figure 6 : Synthèse de Co(terpy)Cl_2

3. Caractérisations

a. Etude RMN et spectroscopie de masse

Les spectres RMN obtenus pour les précurseurs de ruthénium sont similaires à ceux décrits dans la littérature³⁻⁵. Le spectre RMN ^1H de $[\text{Ru(bpy)}_2\text{Cl}_2]$ montre que les protons se trouvant sur chacun des cycles aromatiques d'une même bipyridine ne sont pas équivalents entre eux (Figure 7). En effet, on observe huit signaux intégrant chacun pour un proton au lieu de quatre si les protons étaient équivalents deux à deux. Ce comportement provient du fait que certains protons ont comme environnement proche l'anion chlorure alors que les autres pointent du côté de l'autre bipyridine. L'électronégativité de l'atome de chlore induit un déblindage des signaux en fonction de la position des protons sur la bipyridine.

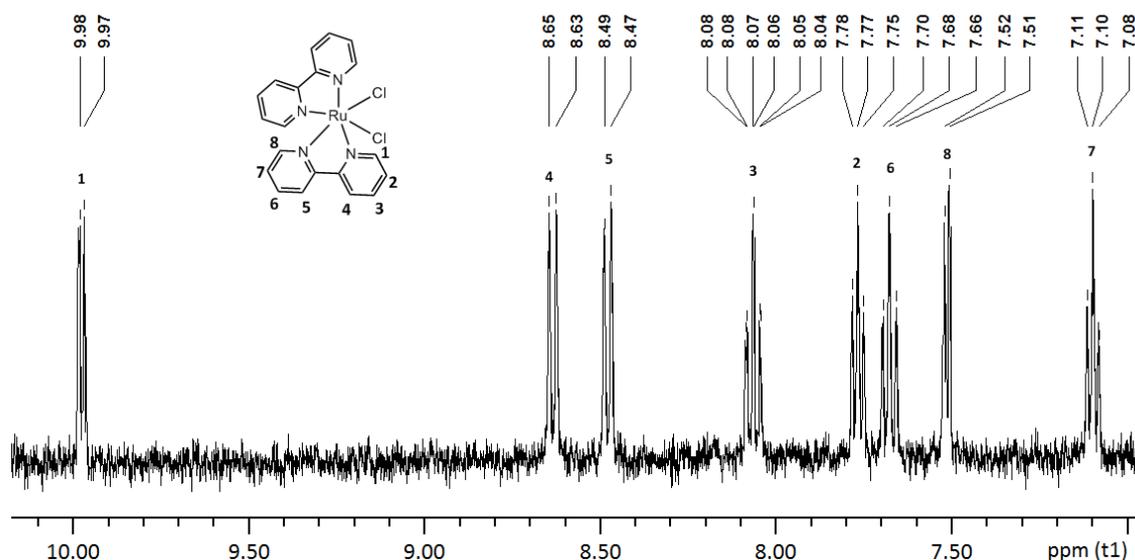


Figure 7 : Spectre RMN ^1H de $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ dans le $\text{DMSO-}d_6$

Le même phénomène apparaît pour le complexe $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2$ (Figure 8). En effet, le spectre contient 6 signaux dont deux singulets à 8,32 et 8,47 ppm correspondant aux protons H_3 et H_4 . Cet effet se répercute également sur les groupements méthyles des bipyridines qui apparaissent sous forme de deux singulets à 2,62 ppm et 2,34 ppm.

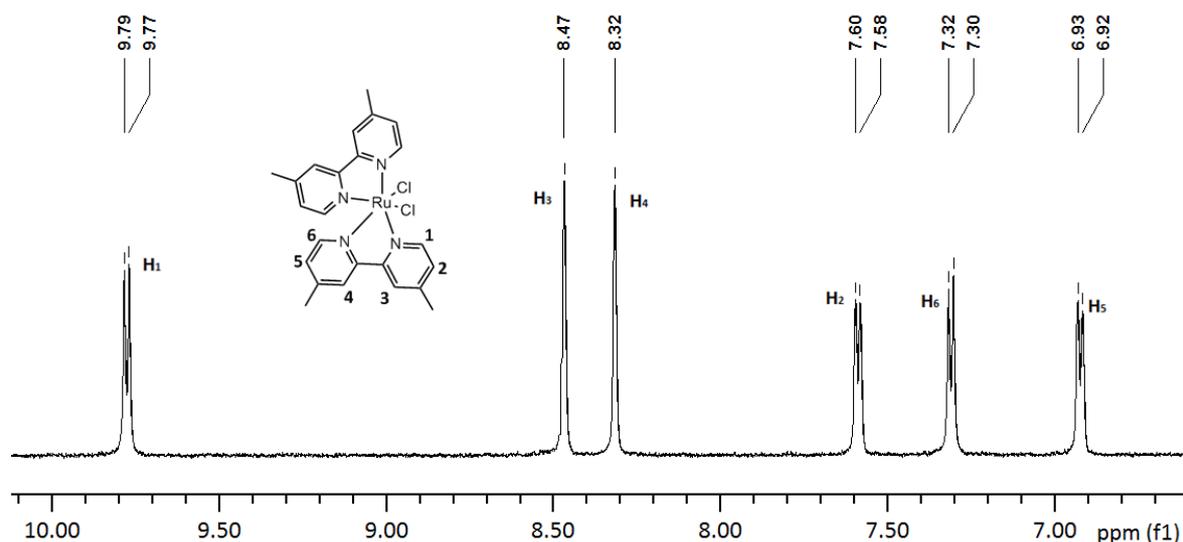


Figure 8 : Spectre RMN ^1H de $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2$ dans le $\text{DMSO-}d_6$

La comparaison du spectre RMN ^1H du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})\text{Cl}_2$ (Figure 9) avec ceux de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ et de la phendione permet de vérifier la bonne complexation de cette dernière sur le précurseur $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$. Tout d'abord, le déblindage induit par la présence des atomes de chlore a disparu puisque le déplacement chimique le plus élevé, correspondant aux protons des bipyridines, se situe à 8,6 ppm. De plus, on n'observe plus que quatre signaux attribuables aux protons des ligands bipyridines, ce qui confirme que ces derniers sont redevenus équivalents deux à deux. En comparant les signaux obtenus pour la phendione libre à ceux du complexe, on remarque que les

déplacements chimiques des protons de la phendione ont subi une variation de déplacement chimique confirmant la coordination sur le centre ruthénium.

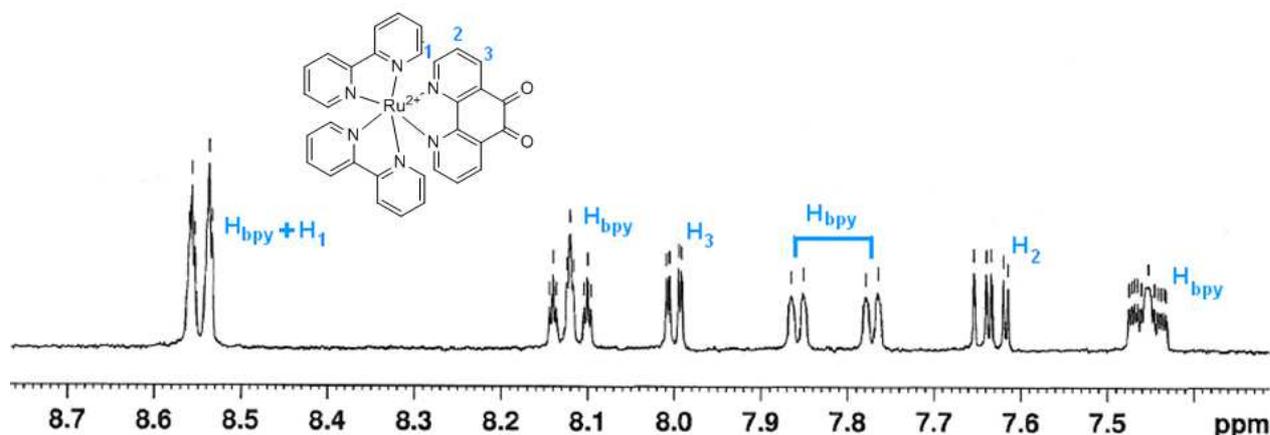


Figure 9 : Spectre RMN ^1H de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})]\text{Cl}_2$ dans CD_3CN

Le spectre obtenu pour $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})\text{Cl}_2$ (Figure 10) se compose quant à lui de 3 signaux attribuables aux protons des bipyridines (8,76 ppm, 7,57 ppm et 7,39 ppm) intégrant pour 4 protons et de 3 signaux intégrant pour 2 protons correspondant aux protons de la phendione. On peut noter la présence d'un singulet à 8,76 ppm intégrant pour 4 protons correspond au proton H_4 de la bipyridine. Les protons des fragments méthyles portés par les bipyridines résonnent sous forme d'un unique singulet vers 2,47 ppm.

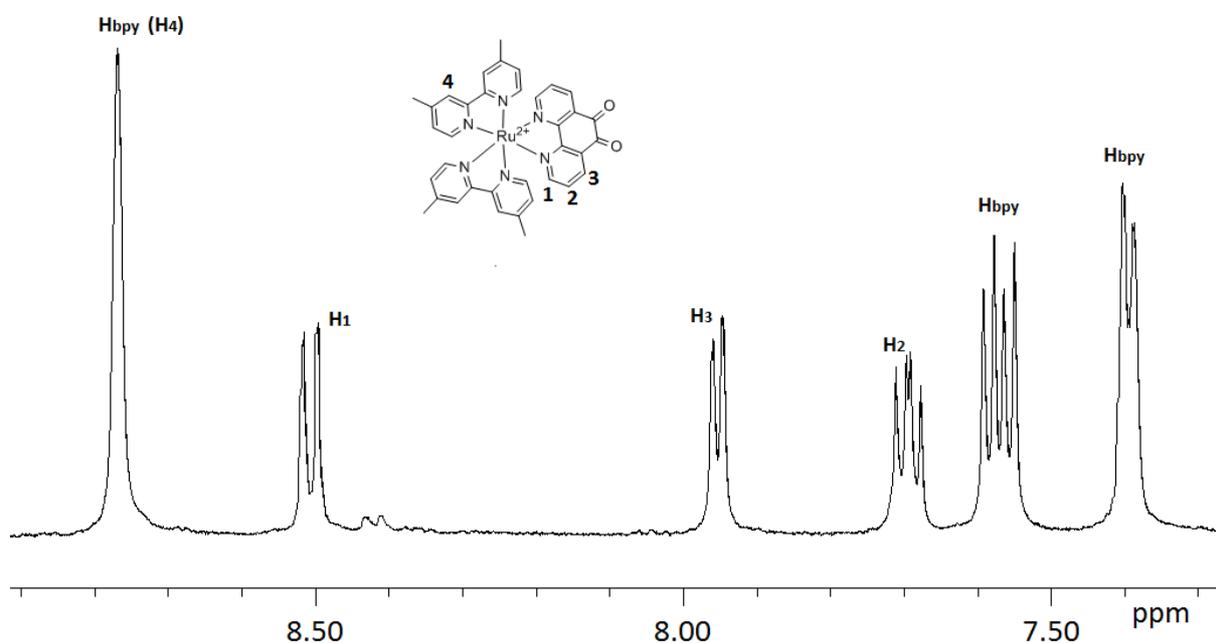


Figure 10 : Spectre RMN ^1H de $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})]\text{Cl}_2$ dans le $\text{DMSO-}d_6$

Le caractère paramagnétique du $\text{Co}(\text{II})$ n'a pas permis la caractérisation des complexes $\text{Co}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ et $\text{Co}(\text{terpy})\text{Cl}_2$ par RMN ^1H . Ces composés ont pu être caractérisés par spectroscopie IR, UV-visible et spectroscopie de masse ESI-MS. Pour le complexe $\text{Co}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$, le spectre de masse

donne le fragment $[\text{Co}(\text{phen})_2]^{2+}/2$ à 209,54 (théorique : 209,71). Pour le complexe de cobalt avec la terpyridine, le massif correspondant à $\text{Co}(\text{terpy})\text{Cl}_2$ est observé à 363,9. La répartition isotopique simulée est en accord avec la composition élémentaire attendue (Figure 11).

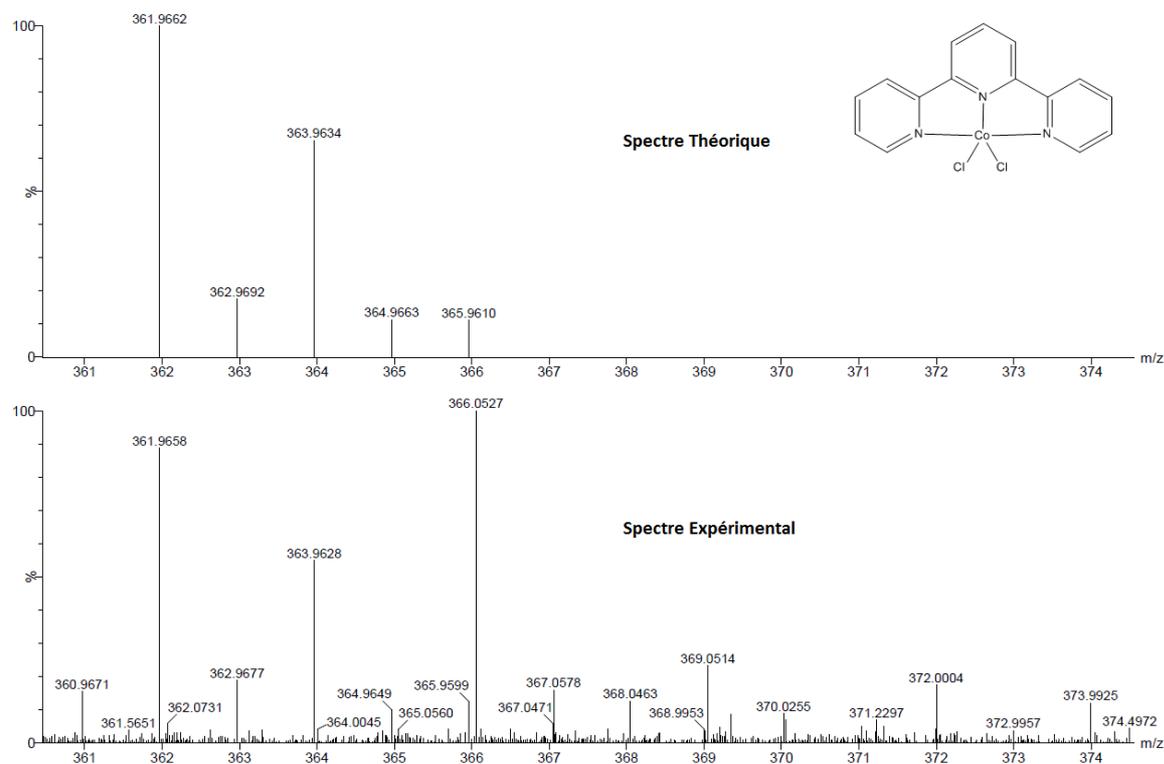


Figure 11 : Spectre de masse du composé $\text{Co}(\text{terpy})\text{Cl}_2$

b. Etude électrochimique

L'objectif étant l'étude d'un transfert de charge, il est nécessaire de caractériser le comportement électrochimique des espèces. Pour ce faire, une étude des caractéristiques redox des composés de base est nécessaire. Cette étude électrochimique nous permettra par la suite une attribution plus aisée des différents processus rédox observés sur les voltampérogrammes des systèmes plus complexes envisagés. Le comportement électrochimique des composés précédemment décrits a été étudié par voltampérométrie cyclique. La voltampérométrie cyclique consiste à effectuer un balayage aller-retour sur une plage de potentiel en mesurant l'intensité du courant. Dans notre cas, nous travaillons en diffusion pure, c'est-à-dire que le système n'est pas agité ; ainsi la solution se trouvant autour des électrodes n'est pas renouvelée. Le solvant utilisé est de l'acétonitrile séché au préalable sur tamis moléculaire.

L'utilisation d'un sel d'électrolyte support (NBu_4PF_6) totalement dissocié dans le milieu permet d'assurer la conduction. Afin d'éliminer l'oxygène dissous, le mode opératoire généralement utilisé est de faire barboter un gaz inerte pendant une vingtaine de minutes sous agitation et de mener les expériences sous flux d'argon.

La figure 12 présente le montage expérimental utilisé dans toutes les expériences électrochimiques. Il est composé d'une cellule thermostatée et d'un système à trois électrodes :

- une électrode de travail, dans notre cas, une électrode de carbone vitreux,
- une électrode de référence dont le potentiel est constant et connu, pour nous une électrode non aqueuse Ag/AgCl,
- une contre-électrode en platine.

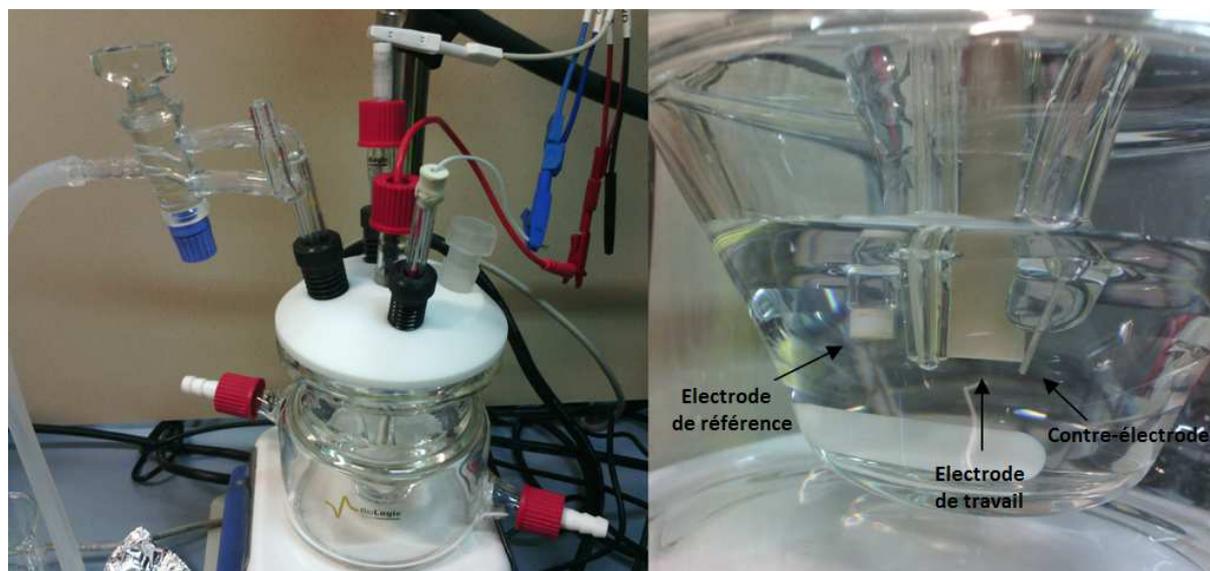


Figure 12 : Images du montage expérimental de voltampérométrie cyclique : la cellule électrochimique (à gauche) et les électrodes (à droite).

L'étude électrochimique des complexes métalliques a été réalisée à une concentration d'environ 10^{-4} M en solution dans l'acétonitrile contenant 0,02M d'électrolyte support NBu_4PF_6 . Les mesures ont été effectuées à différentes vitesses de balayage allant de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ à $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Plusieurs cycles ont été effectués pour chaque vitesse afin de vérifier qu'aucun dépôt sur l'électrode ne se forme durant l'analyse.

L'étude des précurseurs de ruthénium et de cobalt est essentielle afin de pouvoir attribuer avec certitude les processus redox soit aux ligands bipyridines ou phendiones, soit au centre métallique. Le système d'électrodes choisis pour nos études ne permet pas d'observer les vagues redox attribuables au couple redox Co(III)/Co(II) ou Co(II)/Co(I) . Les voltampérogrammes obtenus pour les précurseurs de cobalt ne présentent aucune vague réversible attribuable au cobalt qui devrait avoir un potentiel proche de 0V (entre 0,06 et 0,4V)⁹. Les résultats obtenus sont compilés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Potentiels redox des précurseurs de ruthénium (électrolyte : NBu_4PF_6)

Composé	Ru(II)/Ru(III) (V vs non-aqueuse Ag/AgCl)	Bpy ou phen (V vs non-aqueuse Ag/AgCl)
$\text{Ru(bpy)}_2\text{Cl}_2$	+0,03	-1,62 ; -1,83
$\text{Ru(Me}_2\text{-bpy)}_2\text{Cl}_2$	+0,25	-1,62 ; -1,80
$[\text{Ru(bpy)}_2(\text{phendione})]^{2+}$	+1,13	-0,43 ; -1,23 ; -1,84 ; -2,06
$[\text{Ru(Me}_2\text{-bpy)}_2(\text{phendione})]^{2+}$	+1,04	-1,25 ; -1,89 ; -2 ; 05

L'étude du voltampérogramme du complexe $\text{Ru(bpy)}_2\text{Cl}_2$ permet d'identifier les vagues redox attribuables aux bipyridines à -1,62V et -1,83V. Le couple redox $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ se trouve à un potentiel de

+0,03V. L'ajout de groupement méthyles sur les ligands bipyridines n'a pas d'impact sur les processus de réduction des bipyridines mais entraîne un décalage significatif du potentiel d'oxydation du ruthénium (de 0,03V à 0,25V), dû à la présence des groupements méthyles électro-donneurs. Le voltampérogramme du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$ (Figure 13) présente cinq vagues quasi-réversibles pouvant être attribuées aux différents constituants du complexe. Comme précédemment, les deux vagues présentant les potentiels les plus négatifs sont associées à la réduction des bipyridines. Le fragment phendione et plus particulièrement les groupements carbonyles de celui-ci se réduisent selon 2 processus quasi-réversibles à -0,43V et -1,23V. L'oxydation du centre ruthénium intervient à +1,13V, valeur supérieure à celle obtenue pour $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ à cause du caractère π -accepteur plus élevé du fragment phendione. Pour le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})\text{Cl}_2$, l'ajout de groupements méthyles induit un décalage du potentiel du couple redox $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ vers des potentiels moins élevés en passant de +1,13 V pour le composé $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})\text{Cl}_2$ à +1,04V pour le composé méthylé $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})\text{Cl}_2$. Ce décalage, en opposition avec les résultats obtenus avec $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ et $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2$, traduit un effet des groupements méthyles dépendant des groupements complexés au ruthénium. Par contre, les deux vagues de réduction des bipyridines se trouvent à des potentiels similaires pour les deux composés, soit autour de -1,89V et -2,06V.

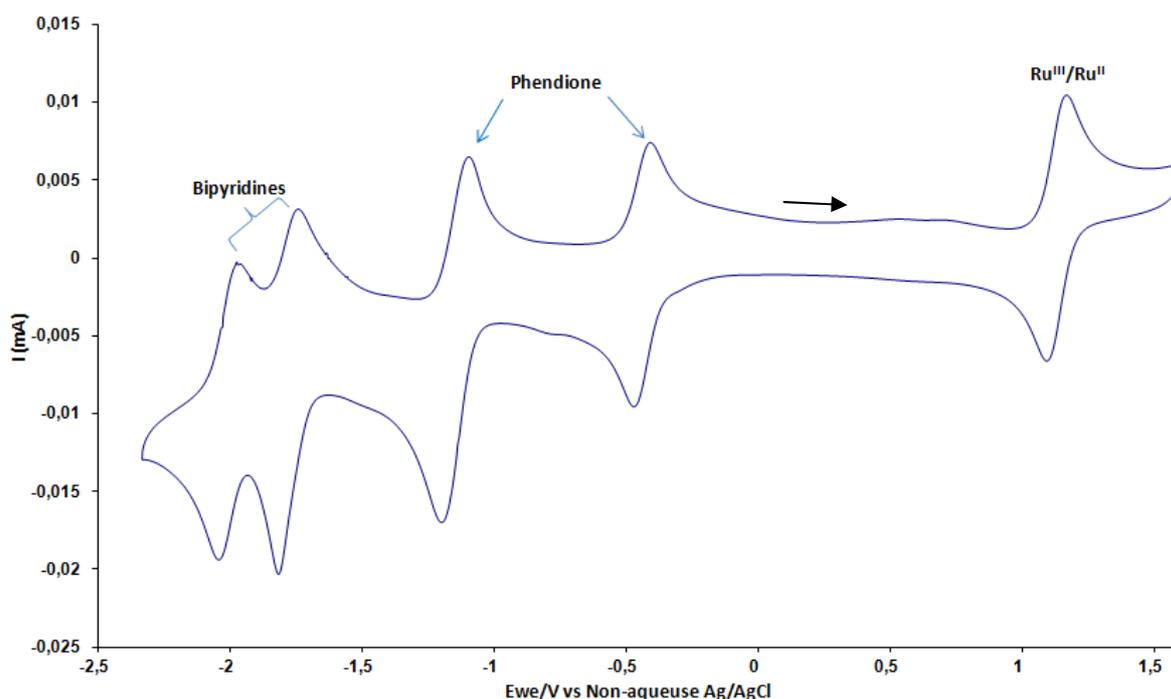


Figure 13 : Voltampérogramme de $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})\text{Cl}_2$ à 50 mV/s dans CH_3CN dégazé

c. Etude des propriétés d'absorption de la lumière.

Les précurseurs étudiés $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})\text{Cl}_2$ et $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})\text{Cl}_2$ sont comparés au composé de référence $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$. Le spectre UV obtenu pour ce dernier composé est similaire à la littérature¹⁰. Les propriétés d'absorption dans le domaine UV-visible des complexes ont été étudiées en phase liquide, dans l'acétonitrile. Les résultats obtenus pour ces composés permettent de décomposer le spectre UV-visible en 3 zones principales et pourront par la suite être comparés

aux complexes de ruthénium et ruthénium/cobalt. Les données obtenues pour le composé de référence $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ et les précurseurs $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})\text{Cl}_2$ et $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})\text{Cl}_2$ sont compilées dans le tableau 2. Des études théoriques par TD-DFT ont permis d'attribuer le caractère des différentes bandes d'absorption observées sur les spectres expérimentaux.

Tableau 2 : Données UV-visible des précurseurs de ruthénium

Complexes	MLCT/LLCT/MLLCT	MLCT
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	245 ; 255 ; 287	424 ; 453
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$	248 ; 285 ; 305 ; 350	413 ; 440
$[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$	247 ; 285 ; 350	413 ; 445

Les 3 zones observées sur le spectre UV-visible des composés de ruthénium sont :

- La bande ultra-violet autour de 285 nm (zone bleue de la figure 14) correspond aux transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ localisées sur les ligands bipyridines.
- La région entre 300 et 380 nm (zone jaune de la figure 14) qui correspond aux transitions électroniques localisées sur le ligand phendione. En effet, cette zone n'apparaît pas sur le spectre UV-visible du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$
- Les bandes autour de 450 nm (zone rouge de la figure 14) qui sont généralement assignées au transfert de charge métal-ligand caractéristique des complexes de ruthénium.

La bande autour de 250 nm n'a pas pu être simulée mais correspond à un transfert de charge métal-ligand d'après la littérature¹⁰.

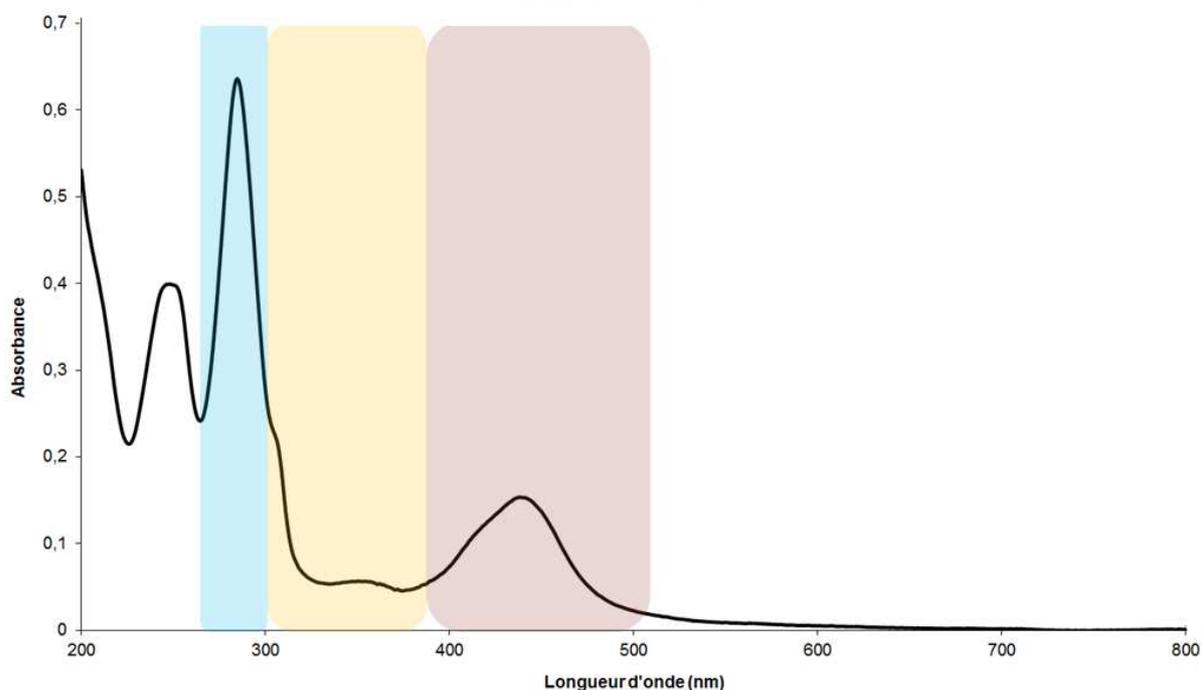


Figure 14 : Spectre d'absorption UV-visible de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})]\text{Cl}_2$

d. Etude des propriétés d'émission

Après les propriétés d'absorption des composés, ce sont les propriétés d'émission des précurseurs moléculaires qui ont été étudiées par spectrofluorimétrie. Les expériences ont été conduites à température ambiante, dans l'acétonitrile dégazé. Ces expériences ne concernent que les composés contenant du ruthénium. Tous les complexes étudiés ont été soumis à une irradiation à 452 nm pendant 1,2 ns, puis leurs spectres d'émission et le temps de vie de leur état excité ont été enregistrés. Il est nécessaire de dégazer la solution pour éliminer l'oxygène dissout et éviter la désexcitation des complexes de ruthénium. Le maximum d'émission et le temps de vie des précurseurs de ruthénium ainsi que du composé de référence $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ sont compilés dans le tableau 3. Une seule exponentielle a servi à simuler le profil de décroissance avec un χ^2 satisfaisant (Figure 15).

Une bande d'émission large et intense (Figure 15) est observée entre 615 et 637 nm dans l'acétonitrile dégazé. Cette bande est attribuée à l'émission de l'état excité triplet MLCT atteint après irradiation.

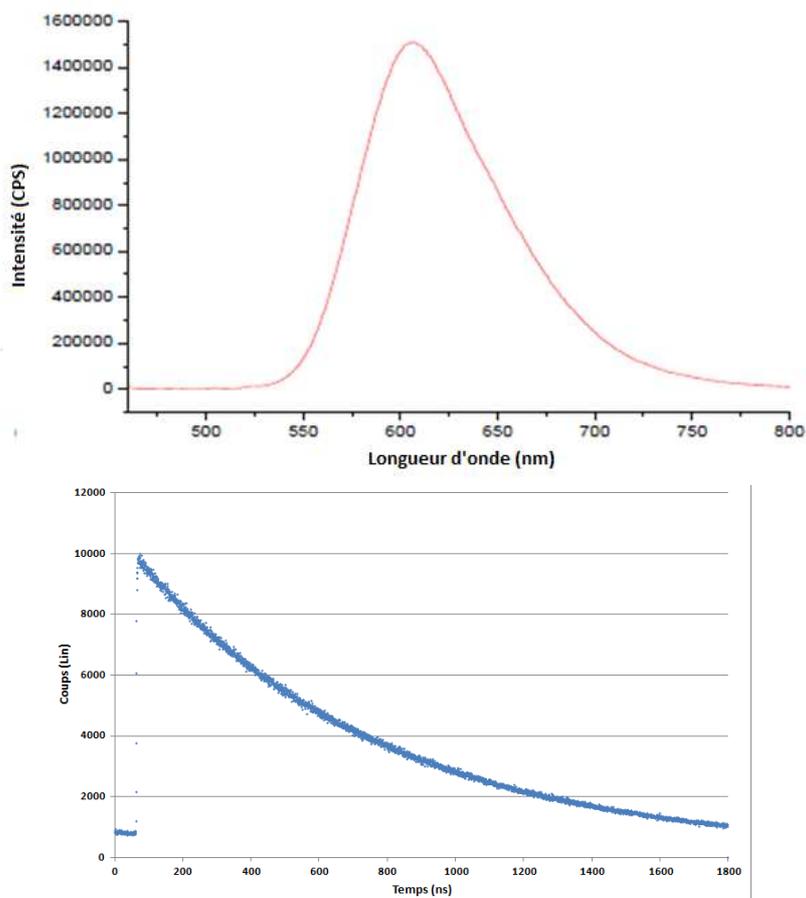


Figure 15 : Spectre d'émission du composé $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ dans de l'acétonitrile dégazé (en haut) et courbe de déclin de fluorescence (en bas) à 20°C

Tableau 3 : Temps de vie de l'état excité et maximum de la longueur d'onde d'émission des précurseurs de ruthénium

Complexes	τ (ns)	λ_{em} (nm)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	898	611
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$	450	675
$[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$	780	653

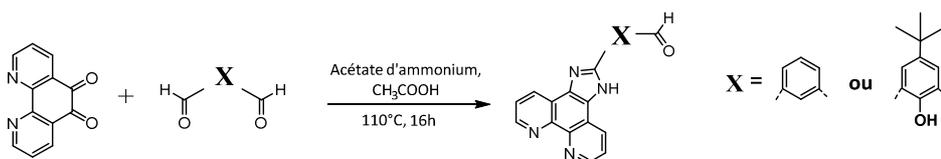
Le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a servi de référence afin de valider la méthode en comparant la valeur obtenue à celle de la littérature. Le temps de vie obtenu est similaire à celui de la littérature (environ 950 ns dans l'acétonitrile dégazé)¹⁰. Le décalage de 50 ns observé entre les deux mesures peut venir des différences d'appareillage et de traitement numérique imposé à la courbe de déclin de fluorescence. Le temps de vie obtenu pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$ montre qu'en remplaçant une des bipyridines par un groupement phendione, on diminue le temps de vie. Cet effet est aussi important à cause de la présence de deux groupements carbonyles sur le ligand qui dissipent l'énergie sous forme de vibrations dans le milieu. Cependant, le complexe $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$ possède un temps de vie relativement important comparé à son analogue avec les bipyridines classiques. Ce comportement traduit un effet significatif des groupements fonctionnels portés par les bipyridines sur les propriétés d'émission.

II. Synthèse et caractérisations des complexes du type PS-C.

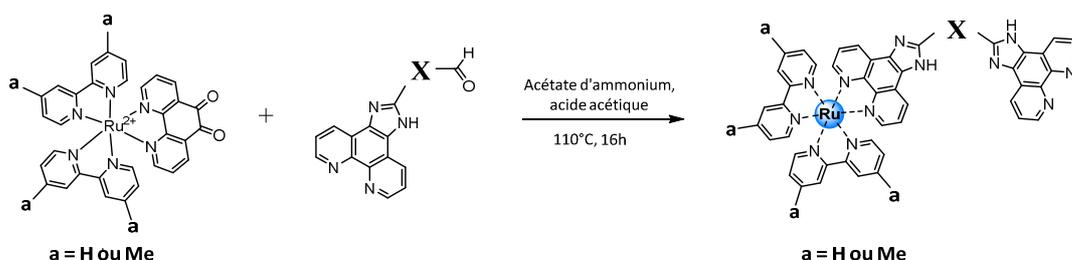
Le schéma réactionnel envisagé pour la synthèse des composés du type Ru-L-Co est présenté sur la figure 16.

Pour étudier l'effet du ligand sur les propriétés des complexes bimétalliques, plusieurs cœurs ont été sélectionnés pour l'étude. La première étape consiste en la synthèse de ligands mono-fonctionnalisés qui permettront lors d'une seconde étape de former les complexes moléculaires mononucléaires de ruthénium. Enfin, lors de la troisième étape, le précurseur de cobalt $\text{Co}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ ou $\text{Co}(\text{terpy})\text{Cl}_2$ est coordonné au complexe de ruthénium.

Etape 1 :



Etape 2 :



Etape 3 :

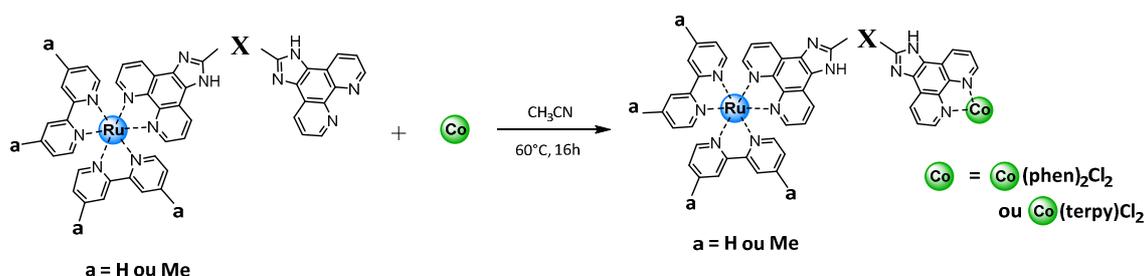


Figure 16 : Schéma de synthèse multiétape des complexes de types PS-C.

1. Synthèse des ligands mono-fonctionnalisés (Etape 1)

Les ligands organiques mono-fonctionnalisés ont été synthétisés en suivant le protocole établi par Steck et al⁶ sur la condensation de la 1,10-phenanthroline-5,6-dione avec un aldéhyde en présence d'un excès d'acétate d'ammonium dans l'acide acétique (Figure 17). Les ligands mono-fonctionnalisés **1** et **2** ont été obtenus avec des rendements corrects (85% pour **1** et 67% pour **2**). Le rendement obtenu lors de la synthèse du ligand mono-fonctionnalisé **1** est légèrement plus élevé que dans la littérature (76%)¹.

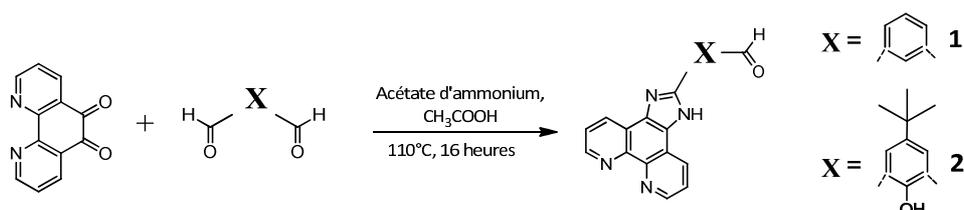


Figure 17 : Synthèse des ligands mono-fonctionnalisés **1** et **2**.

Un fragment central pyridine a également été envisagé lors de la synthèse des ligands mono-fonctionnalisés. Malgré plusieurs essais en modifiant les concentrations des réactifs, la température de réaction et l'excès d'acétate d'ammonium, nous n'avons pas réussi à l'isoler. Seul le ligand symétrique difonctionnalisé a été obtenu. Ceci peut s'expliquer par le caractère plus basique de la pyridine. En effet, au regard de la littérature, les réactions de condensations de type Steck-Day sont vraisemblablement catalysées par l'activité des protons présents dans la solution (Figure 18).

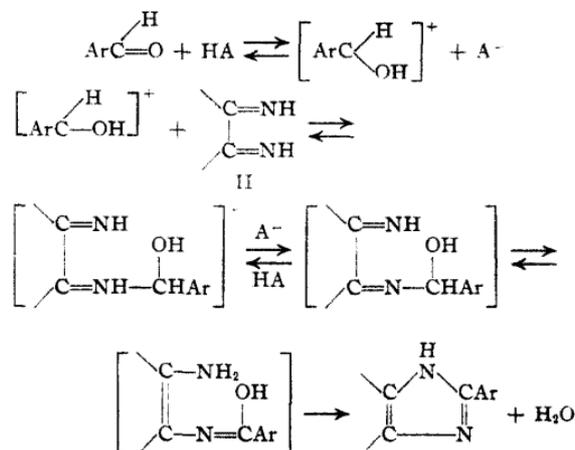


Figure 18 : Mécanisme de la réaction de Steck-Day⁶

Cela conduirait à une différence de cinétique entre la première condensation et la seconde qui permet d'isoler le composé mono-fonctionnalisé dans le cas du cœur benzène et du cœur 4-tert-butyl phénol. Dans le cas du fragment pyridine, le cœur aromatique possède des propriétés basiques impactant l'équilibre des réactions conduisant à des cinétiques identiques pour la première et la seconde condensation. Ce comportement ne permet plus d'isoler le composé mono-fonctionnalisé. Un essai réalisé sur le composé avec le cœur 4-tert-butyl phénol a mis en évidence que, si la réaction pour former le ligand mono-fonctionnalisé est laissée à reflux pendant 48 heures, on remarque la formation du ligand disubstitué en plus du ligand mono-fonctionnalisé, observation qui confirme le rôle primordial des aspects cinétiques lors de la synthèse du système dissymétrique.

2. Synthèse des complexes de ruthénium (Etape 2)

Dans la littérature, la synthèse des complexes de ruthénium est généralement réalisée par l'addition du ligand pré-synthétisé sur le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ ^{1,2}. Cette méthode présente deux inconvénients pour la synthèse de nos composés : tout d'abord, la faible solubilité des ligands étudiés dans les solvants organiques et ensuite la faible réactivité de $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ due à la liaison ruthénium-chlore. Il est couramment observé dans la littérature une substitution des ions chlorures par des ions moins complexants par précipitation de chlorure d'argent. De plus, la synthèse d'un complexe mono-métallique dissymétrique à partir d'un ligand symétrique n'est pas aisée et un mélange des complexes Ru-L et Ru-L-Ru avec la voie par auto-assemblage est attendu en fin de réaction. Afin d'éviter ces inconvénients et de contrôler la coordination du ruthénium, les complexes

ont été synthétisés par une voie de synthèse bloc par bloc. La même réaction que celle utilisée pour la synthèse des ligands organiques a été mise en œuvre en utilisant le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})\text{Cl}_2$ ou $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})\text{Cl}_2$ comme précurseurs et en les couplant avec les ligands mono-fonctionnalisés précédemment décrits (Figure 19).

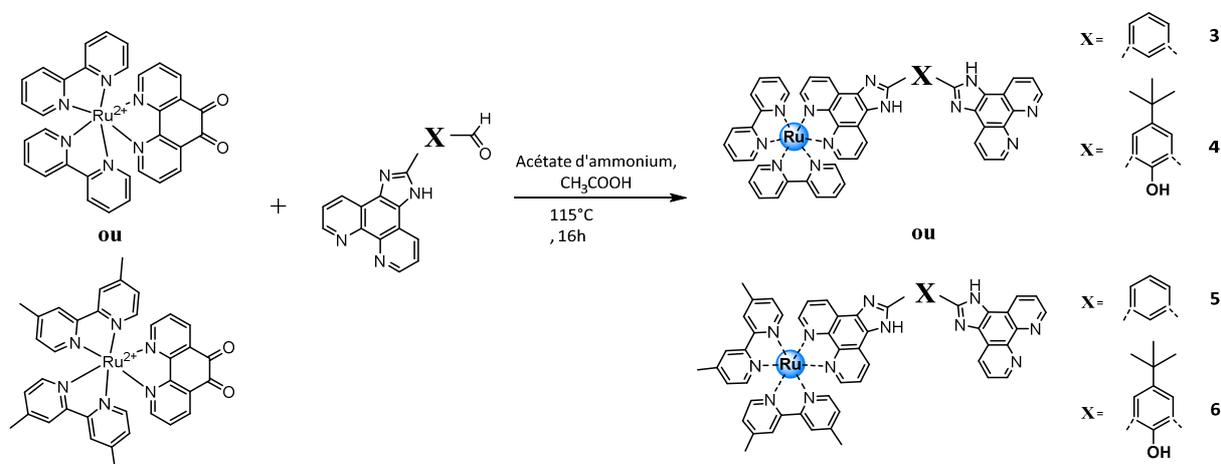


Figure 19 : Synthèse de complexes monométalliques de ruthénium 3 à 6.

Pour synthétiser les complexes du type Ru-L , le précurseur $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})\text{Cl}_2$ (pour **3** et **4**) ou $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})\text{Cl}_2$ (pour **5** et **6**) a été mélangé au ligand monosubstitué correspondant (**1** pour **3** et **5**, **2** pour **4** et **6**) dans un rapport molaire de 1/1,2. Comme pour les ligands mono-fonctionnalisés décrits précédemment, la réaction se déroule dans l'acide acétique en présence d'un excès d'acétate d'ammonium (40 éq). Cette synthèse est déjà décrite dans la littérature¹ (Figure 20) mais contient 3 étapes contre 2 dans notre cas.

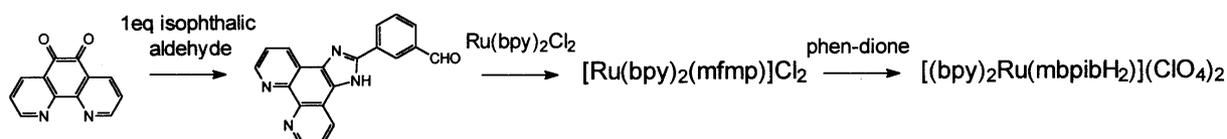


Figure 20 : Schéma réactionnel mis en œuvre dans la littérature

Dans la littérature, le complexe $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{mbpibH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine afin de le séparer du produit $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mfmp})](\text{ClO}_4)_2$. Dans notre cas, la purification consiste en une simple précipitation par ajout de NH_4PF_6 puis un lavage à l'eau et à un mélange éthanol/éther afin d'éliminer le ligand monosubstitué présent en excès. Cette approche permet de simplifier grandement la synthèse de complexes purs.

3. Synthèse des complexes ruthénium-cobalt (Etape 3)

Une fois les complexes de ruthénium synthétisés, l'étape suivante consiste en la complexation du cobalt en utilisant les précurseurs $\text{Co}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ et $\text{Co}(\text{terpy})\text{Cl}_2$. La réaction entre les complexes de ruthénium et les complexes de cobalt (en léger excès) s'effectue dans le méthanol à 60°C pendant une nuit. Le produit obtenu est lavé à l'eau pour éliminer le reste de précurseur de cobalt présent en

excès. Les rendements obtenus pour cette étape varient entre 23% et 78%. La liste des composés de ruthénium-cobalt obtenus est la suivante (Tableau 4) :

Tableau 4 : Récapitulatif des complexes Ru-L et Ru-L-Co obtenus

Complexes de ruthénium		Complexes de ruthénium-cobalt	
	3		7a
			7b
	4		8a
	5		9
	6		10

4. Caractérisations

a. Etude RMN ^1H

Tous les ligands mono-fonctionnalisés et les complexes de ruthénium ont été caractérisés par RMN ^1H .

Ligands mono-fonctionnalisés

Le spectre obtenu pour le ligand mono-fonctionnalisé incorporant le cœur phényle est similaire à celui de la littérature¹. Le spectre RMN ^1H du ligand mono-fonctionnalisé avec le cœur 4-tert-butyl phénol dans le DMSO et son affectation sont présentés sur la figure 21. Le singulet à 10,58 ppm correspond au proton de la fonction aldéhyde (10,17 ppm pour le ligand mono-fonctionnalisé avec le cœur phényle). Les 3 multiplets autour de 9,09 ppm, 8,96 ppm et 7,89 ppm correspondent aux protons du fragment phénanthroline. Ces mêmes multiplets sont également présents pour l'autre ligand mono-fonctionnalisé. Les deux singulets à 8,57 ppm et 7,78 ppm correspondent aux protons H_4 et H_5 du cœur phénol. Enfin, le spectre présente un singulet à 1,42 ppm intégrant pour 9 protons correspondant au groupement tert-butyl.

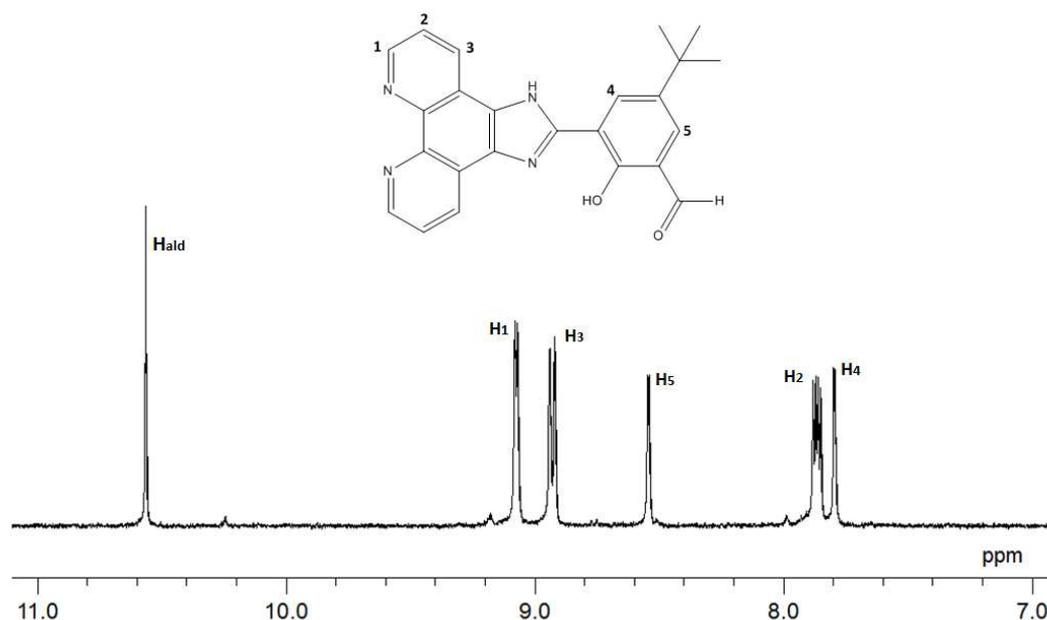


Figure 21 : Spectre RMN ^1H du ligand mono-fonctionnalisé incorporant le cœur 4-tert-butyl phénol dans le DMSO- d_6

Complexes de ruthénium 3 et 4

A cause de la dissymétrie, les spectres RMN ^1H des complexes **3** et **4** sont relativement compliqués. Pour tous les complexes, les bipyridines sortent sous la forme de 5 signaux autour de 8,88 ppm, 8,24 ppm, 8,14 ppm, 7,63 ppm et 7,40 ppm. On retrouve deux signaux attribués aux

fragments imidazoles ; un pour l'imidazole proche du ruthénium et un pour l'imidazole juxtaposé au groupement phénanthroline non-coordonné. Pour le composé **3** (Figure 22), ces signaux sont à 14,66 ppm (s, 1H) et 14,20 ppm (s, 1H) et pour le composé **4**, les signaux sortent à 14,26 ppm (s, 1H) et 14,08 ppm (s, 1H). Ces signaux sont plus ou moins larges à cause de l'interaction avec l'eau résiduelle présente dans le solvant deutéré. De la même manière, on peut observer deux jeux de signaux pour les protons des deux fragments phénanthrolines. Par comparaison avec le spectre du ligand libre, l'étude du spectre du complexe **3** permet de déterminer que les signaux à 9,09 ppm, 9,14 ppm et le massif entre 7,88 ppm et 8,01 ppm correspondent aux signaux des protons de la phénanthroline libre. Au contraire, les signaux des protons de la phénanthroline complexée au ruthénium se trouvent à 8,85 ppm et dans le massif à 7,46 ppm. Un signal à 1,54 ppm intégrant pour 9 protons apparaît sur les spectres des complexes **4** correspondant au groupement tert-butyl du ligand DIP.

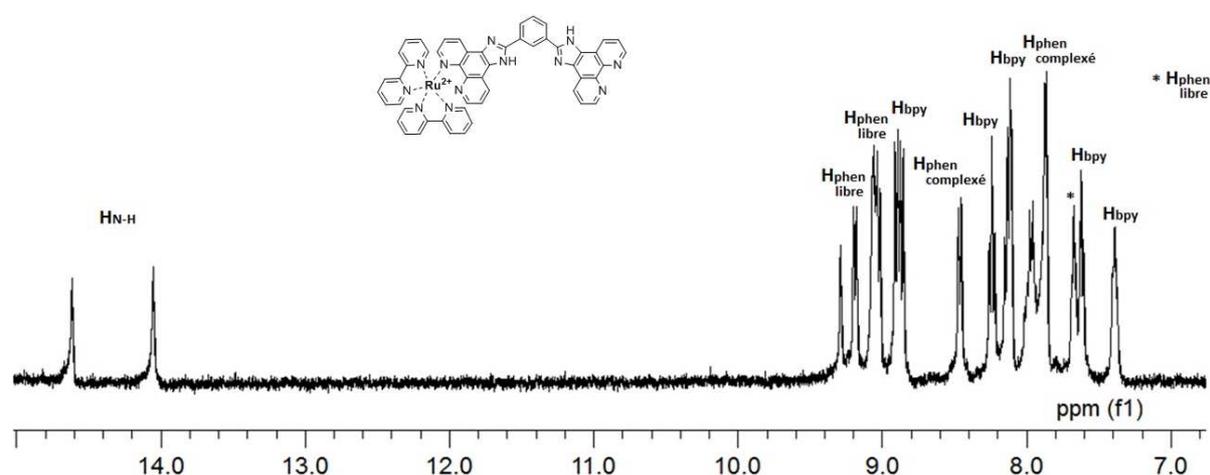


Figure 22 : Spectre RMN ¹H du complexe **3** dans le DMSO-d₆

Complexes de ruthénium **5** et **6**

Les mêmes observations peuvent être faites pour les complexes **5** et **6**. Comme pour les complexes **3** et **4**, le spectre RMN ¹H du complexe **5** (Figure 23) présente deux signaux attribués aux fragments imidazoles du ligand DIP à 14,16 ppm et 14,60 ppm. Pour le complexe **6**, ces signaux ne sont pas observables. Sur les spectres des complexes **5** et **6**, les méthyles des bipyridines présentent deux signaux intégrant chacun pour 6 protons à 2,47 ppm et 2,58 ppm. Comme pour les complexes **3** et **4**, les bipyridines présentent 3 signaux autour des mêmes déplacements chimiques que précédemment.

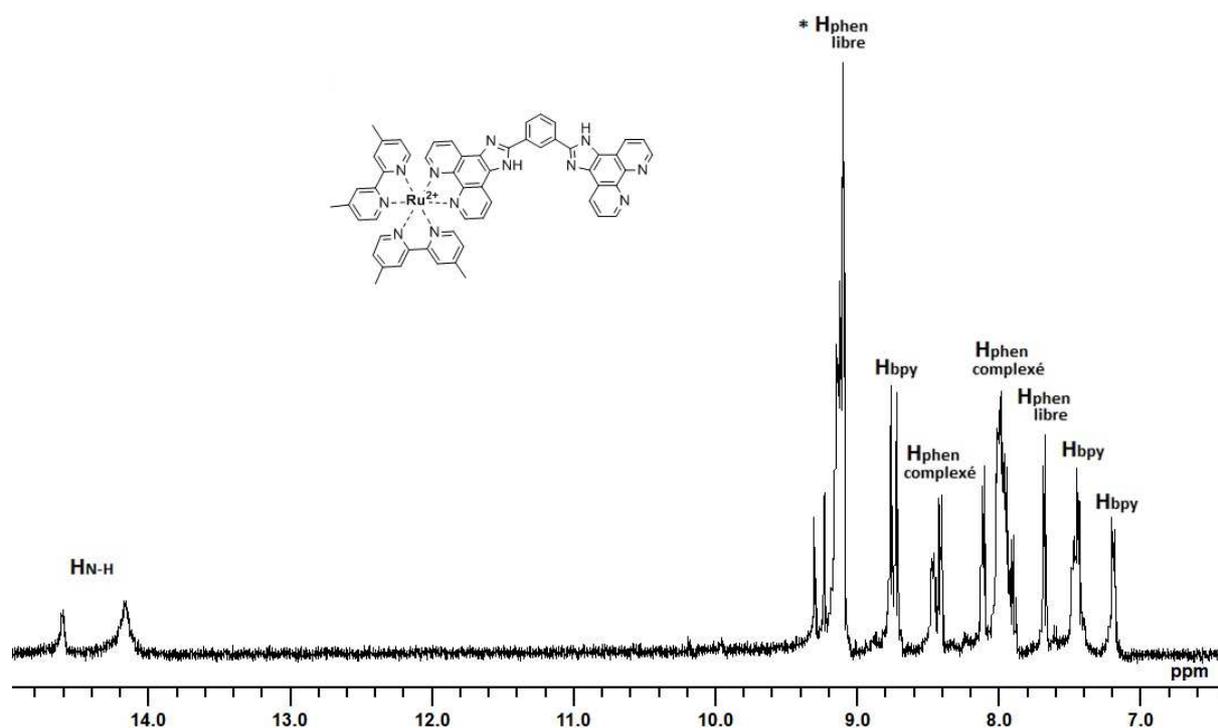


Figure 23 : Spectre RMN ¹H du complexe 5 dans le DMSO-d₆

b. Etude des spectres de masse

Les spectres de masse des complexes de ruthénium **3** à **6** présentent 2 pics caractéristiques de ces composés : une masse correspondant à ($M^{2+}/2$) et une masse attribuable au complexe ($M^{3+}/3$). Les pics observés correspondent bien à la distribution isotopique attendue pour les complexes (Figure 24).

Le caractère paramagnétique du Co(II) n'a pas permis la caractérisation des complexes **7** à **10** par RMN ¹H. Cependant, ces composés ont pu être caractérisés par ESI-MS. Ils présentent tous les massifs attendus pour ($M^{3+}/3$). La technique ESI-MS employée entraîne la réduction d'un des métaux, probablement le Co(II) en Co(I). Les pics observés correspondent à la distribution isotopique simulée pour tous les complexes. Le complexe **10** présente également un pic attribuable à ($M^{4+}/4$). L'ensemble des complexes ruthénium-cobalt présente aussi les pics des composés monométalliques moléculaires de ruthénium (333,76 et 500,13 pour **8a**) résultant probablement d'une fragmentation du composé lors de l'analyse en un composé de cobalt et le complexe de ruthénium de départ (Figure 25).

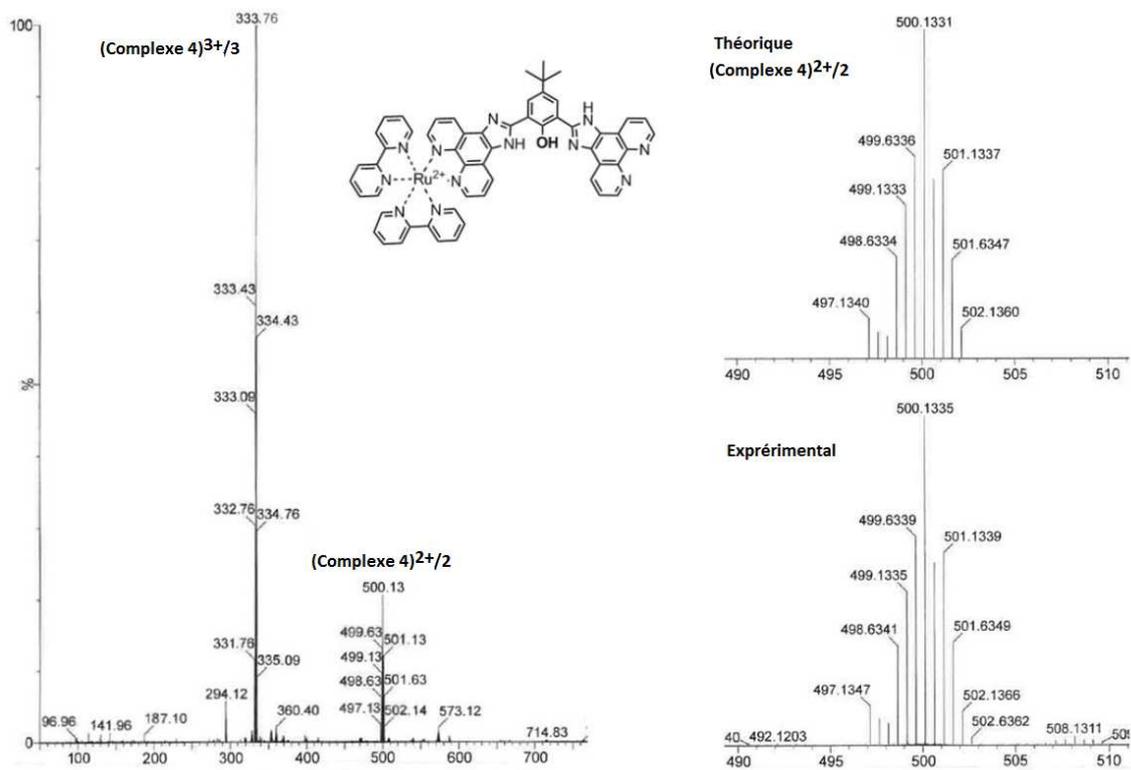


Figure 24 : Spectre de masse du complexe de ruthénium 4

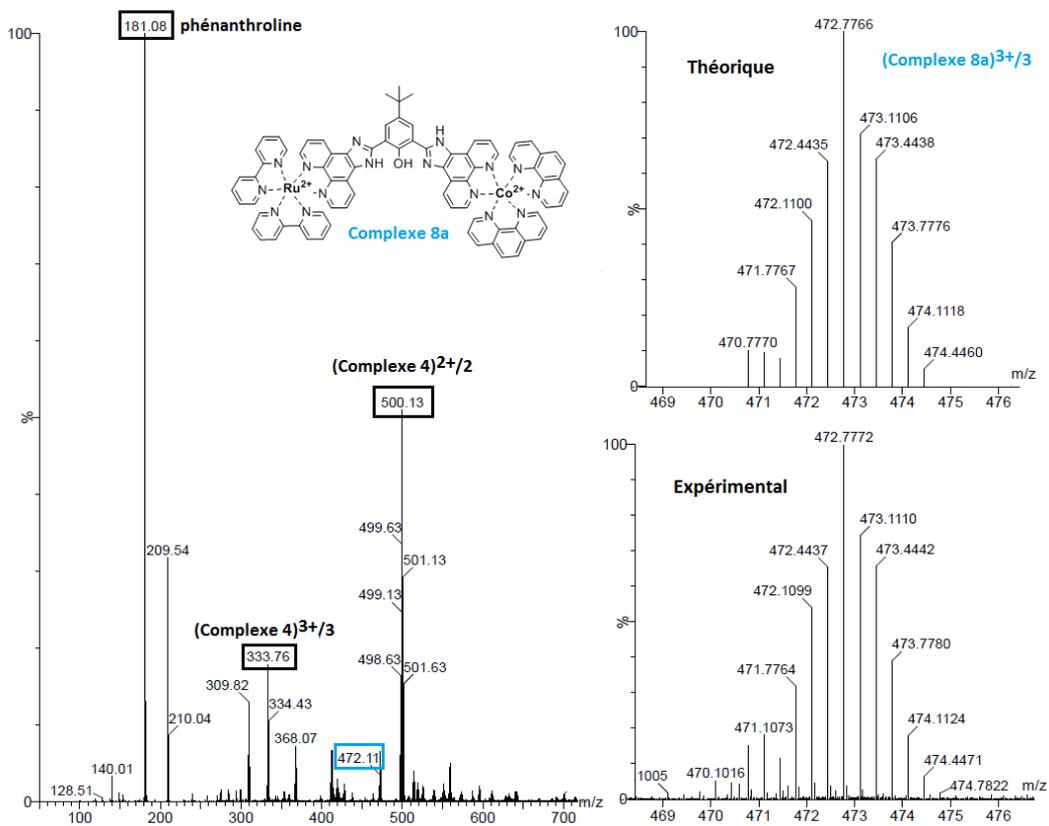


Figure 25 : Spectre de masse du composé de ruthénium-cobalt 8a.

c. Rapport molaire entre ruthénium et cobalt

Afin de remonter au rapport molaire entre le ruthénium et le cobalt, des analyses par ICP-AES ont été réalisées.

Tableau 5 : Rapport molaire Ru/Co obtenu pour les complexes 7a à 10

Composé	HNO ₃ 0,01M			HNO ₃ 4M		
	[Ru] (mmol/L)	[Co] (mmol/L)	Ru : Co	[Ru] (mmol/L)	[Co] (mmol/L)	Ru : Co
7a	3,95	3,95	1 / 1	5,25	4,97	1 / 1
7b	2,91	3,48	1 / 1	4,14	4,65	1 / 1
8a	2,89	1,44	2 / 1	5,95	2,85	2 / 1
9	1,55	1,56	1 / 1	6,84	2,74	2,5 / 1
10	1,04	3,48	1 / 3	4,18	3,60	1 / 1

Le tableau 5 présente les concentrations en ruthénium et cobalt ainsi que le rapport entre les deux métaux. Les complexes **7a** et **7b** présentent le rapport 1/1 attendu. Les rapports molaires obtenus pour le complexe **8a**, **9** et **10** ne sont pas ceux attendus. Ceci est probablement dû au fait que des dépôts sont observés dans les échantillons après analyse. En effet, les composés **9** et **10** sont peu solubles dans le milieu acide dilué nécessaire à l'analyse par ICP-AES, ce qui entraîne une précipitation partielle des composés dans les échantillons. Un constat similaire peut être fait pour les échantillons préparés dans de l'acide nitrique 4M (concentration maximum en acide toléré). La formation d'un précipité fausse par conséquent les analyses par ICP-AES.

d. Etude électrochimique

Le comportement redox de ces différents composés a été étudié par voltampérométrie cyclique dans de l'acétonitrile sec et dégazé avec comme électrolyte support le tetrabutylammonium hexafluorophosphate. Chaque complexe a été testé en partant tout d'abord en oxydation (potentiels positifs) puis en réduction (potentiels négatifs). Les résultats obtenus sont compilés dans le tableau 6.

Tous les voltampérogrammes présentent une vague redox dans les potentiels positifs et trois ou quatre vagues dans les potentiels négatifs. Le voltampérogramme du complexe **4** est présenté sur la figure 26 ainsi que l'attribution des principales vagues redox. Par comparaison avec les voltampérogrammes obtenus pour les précurseurs de ruthénium, les processus quasi-réversibles observés autour de 1,05V sont assignés au couple redox Ru^{III}/Ru^{II}. Tous les complexes mono-ruthénium étudiés s'oxydent à des potentiels légèrement plus positifs que [Ru(bpy)₃]²⁺ à cause du caractère π-accepteur plus fort du ligand DIP comparé au ligand bipyridine. De la même manière, tous les complexes de ruthénium présentent un potentiel redox Ru^{III}/Ru^{II} plus positif que ceux des complexes Ru(bpy)₂Cl₂ et Ru(Me₂-bpy)₂Cl₂ comme observé précédemment pour [Ru(bpy)₂(phendione)]²⁺ (page 39-40).

Tableau 6 : Potentiels redox obtenus pour les complexes du type Ru-L et Ru-L-Co (électrolyte : NBu_4PF_6)

	Complexes	Ru(III)/Ru(II) (V vs non-aqueuse Ag/AgCl)	DIP ligand (V vs non-aqueuse Ag/AgCl)	Bpy or phen (V vs non-aqueuse Ag/AgCl)
	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	+1,01		-1,62 ; -1,83 ; -2,08
	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$	+1,13		-0,43 ; -1,23 ; -1,84 ; -2,06
	$[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$	+1,04		-1,25 ; 1,-89 ; -2,06
Ru-L	3	+1,13	-0,90	-1,68 ; -1,80 ; -2,20 ; -2,51
	4	+1,16	-1,40	-1,69 ; -1,82 ; -2,07 ; -2,31
Me-Ru-L	5	+0,94	-1,14	-1,8 ; -2,03 ; -2,41
	6	+1,03	-1,13 ; -1,26	-1,82 ; -2,02 ; -2,42
Ru-L-Co	7a	+1,04	-1,25	-1,67 ; -1,96 ; -2,15 ; -2,37
	8a	+1,04	-1,27	-1,65 ; -1,94 ; -2,14 ; -2,34
	7b	+1,04	-1,68	-1,67 ; -1,96 ; -2,33
Me-Ru-L-Co	9	+0,99	-1,24	-1,67 ; -1,84
	10	+0,94	-1,36	-1,67 ; -1,84 ; -2,04

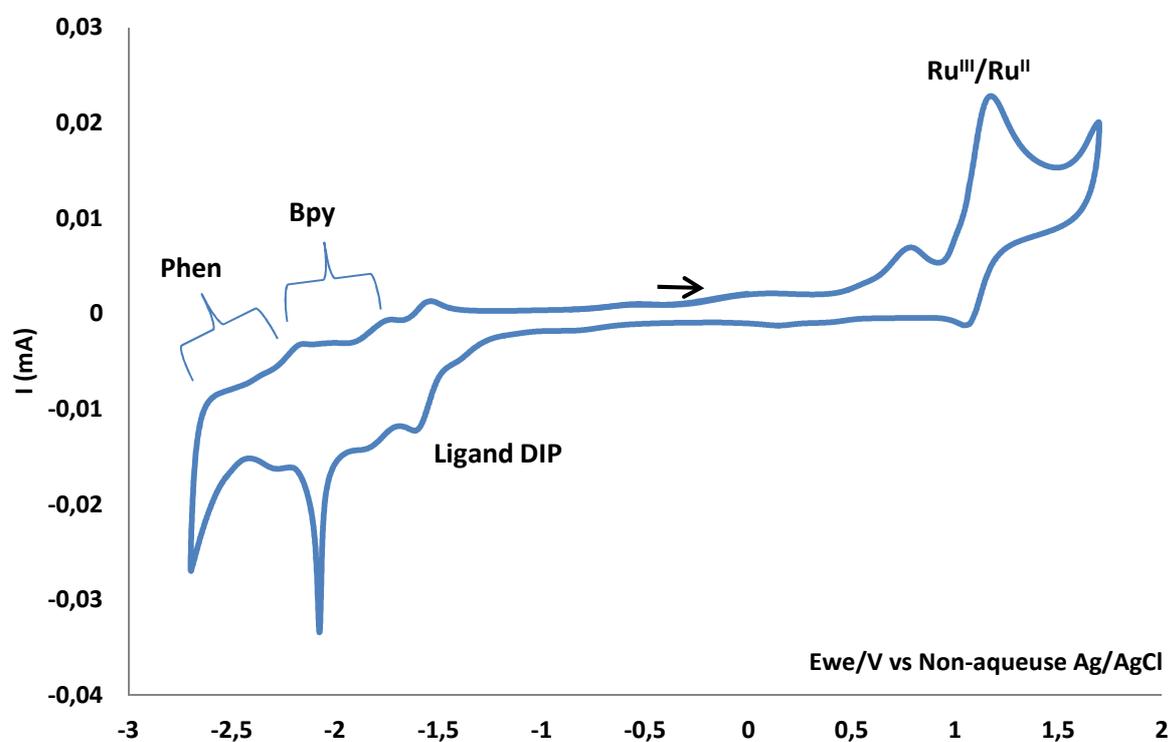


Figure 26 : Voltampérométrie du complexe 4 à 50 mV/s dans l'acétonitrile

Pour les potentiels négatifs, tous les complexes présentent des voltampérogrammes similaires. Tous les processus électrochimiques ayant lieu dans les potentiels négatifs peuvent être attribués par comparaison avec les valeurs obtenus pour $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et $[Ru(bipy)_2(phendione)]^{2+}$. Les réductions ayant lieu aux potentiels négatifs observés entre -1,67 et -1,96V correspondent au processus de réduction des bipyridines. Les vagues observées entre -2,07 et -2,51V sont attribuables à la réduction des phénanthrolines du ligand DIP. Pour tous les complexes de ruthénium, la première réduction peut être attribuée au ligand DIP. Le pic fin observé autour de -2V peut être expliqué par une adsorption d'une espèce lors de la réduction du système puis par sa désorption pendant l'oxydation du système. Un phénomène similaire a été observé par l'équipe de Paul¹¹ lors de l'étude en voltampérométrie cyclique de complexes de ruthénium incorporant un ligand dppz(11-11')dppz.

Effet du cœur du ligand

Le changement du fragment aryle central du ligand n'a aucun impact sur le potentiel redox du couple Ru^{III}/Ru^{II} . Par contre, le potentiel de réduction du ligand DIP varie entre -0,90 et -1,40V en fonction de la nature du fragment central (Figure 27). Le ligand incorporant le fragment 4-tert-butyl phénol se réduit plus difficilement à cause de sa densité électronique plus importante. Pour certains complexes, une vague redox supplémentaire autour de 0,8 V apparaît et peut être attribuée à l'oxydation du fragment aryle du ligand central.

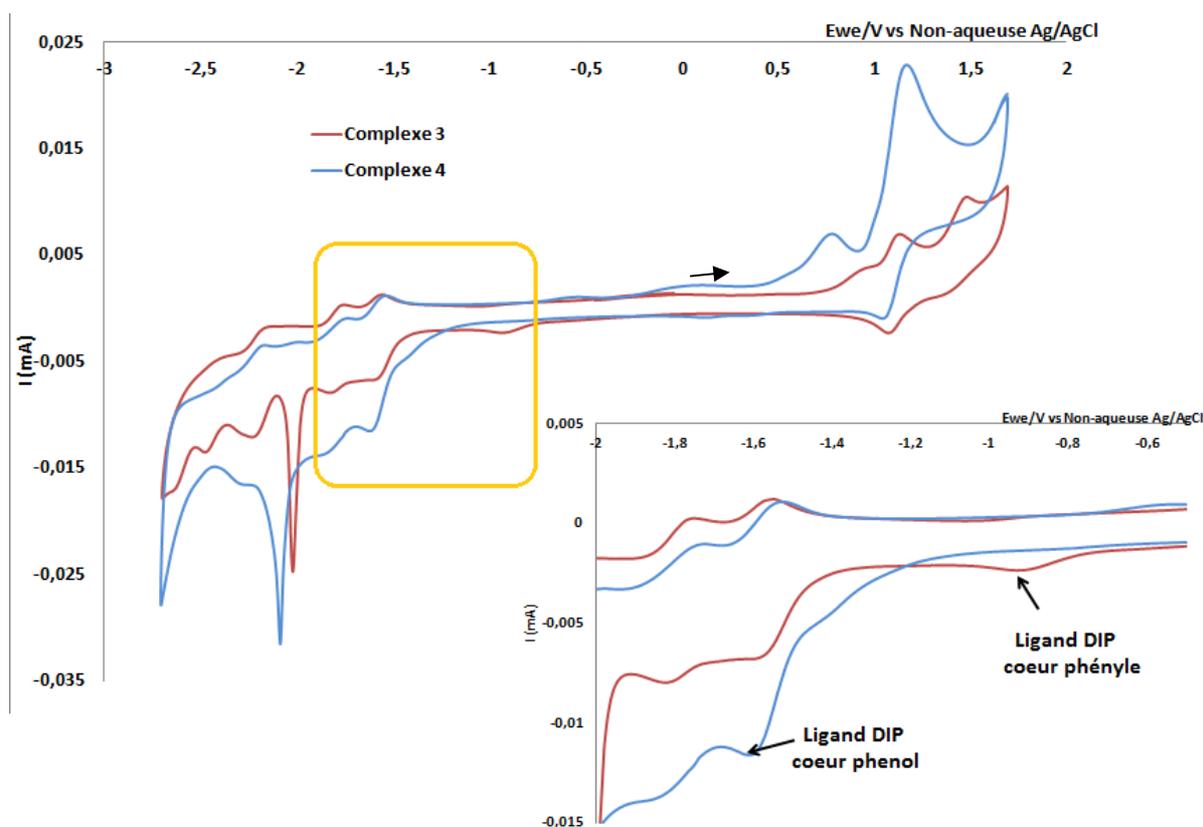


Figure 27 : Voltampérogrammes des complexes 3 et 4 à 50 mV/s dans l'acétonitrile

Effet des groupements méthyles des bipyridines

La comparaison des données obtenues pour les complexes **3** et **4** avec celles des complexes **5** et **6** permet d'étudier l'effet des groupements méthyles des bipyridines sur le comportement redox (Figure 28). De la même manière que pour $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ et $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2$, le potentiel redox du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ est décalé vers des potentiels plus faibles lors de l'introduction des groupements méthyles. Le ruthénium est donc plus facilement oxydable à cause de la présence des groupements électro-donneurs présents sur les bipyridines. Pour ce qui est de la vague de réduction des ligands DIP, on observe un comportement similaire à celui observé pour les complexes **3** et **4** dû à la présence du groupement phénol. La présence des groupements méthyles semble diminuer les effets du cœur sur le potentiel de réduction du ligand pontant. Les vagues de réduction des bipyridines et des phénanthrolines se trouvent aux mêmes potentiels pour les complexes **3** à **6**.

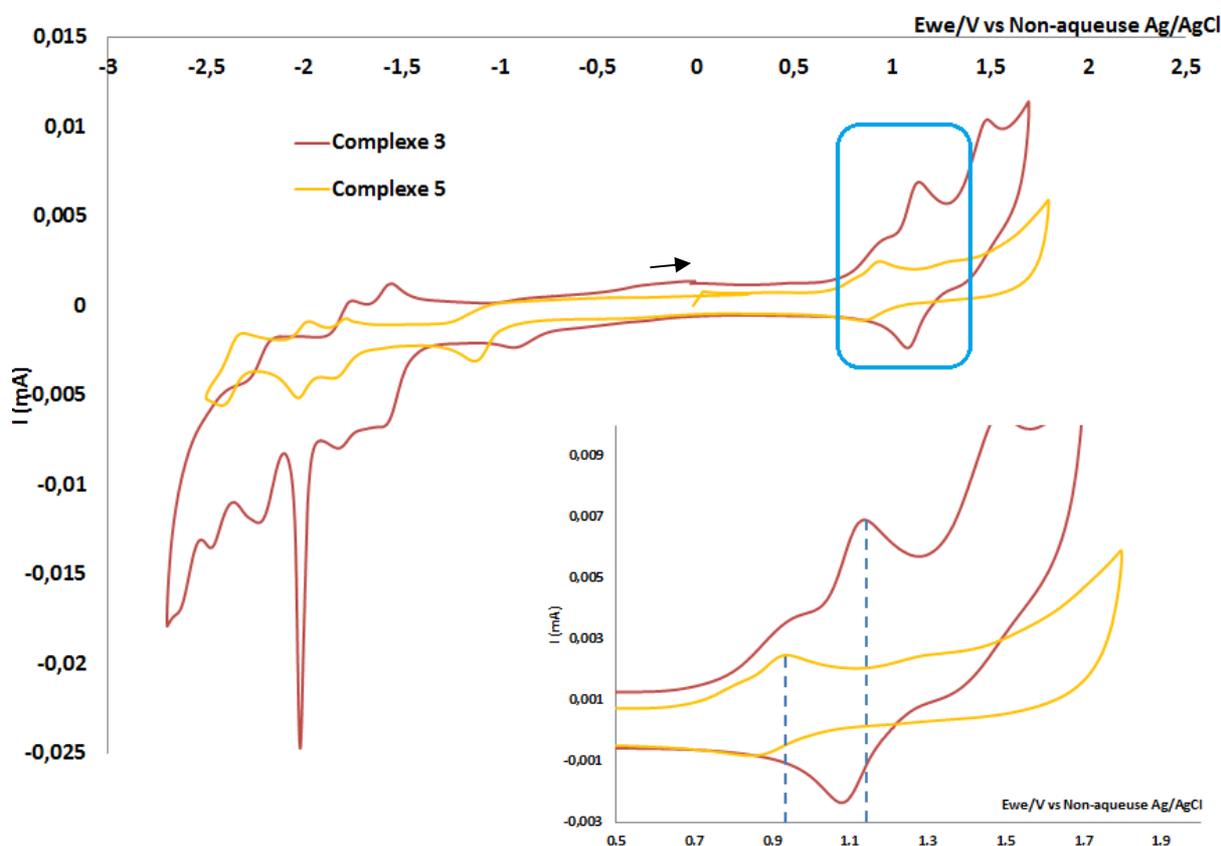


Figure 28: Voltampérométrie des complexes **3** et **5** à 50 mV/s dans l'acétonitrile

Effet de l'ajout du cobalt

Le système d'électrodes choisi ne permet pas d'observer les vagues redox réversibles attribuables au couple redox $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$ ou $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{I})$ mais on peut observer des preuves indirectes de sa présence (Figure 29). L'ajout du cobalt sur les complexes **3** et **4** entraîne un décalage du potentiel d'oxydation du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ vers des potentiels plus négatifs, quel que soit le cœur du ligand DIP, le rendant ainsi plus oxydable. Ceci peut s'expliquer par le fait que le caractère π -

accepteur du ligand est maintenant réparti sur deux centres métalliques. Aucun effet dû à la présence du cobalt n'est observé sur les potentiels de réduction des ligands bipyridines. Enfin, pour le ligand DIP avec le cœur phényle, la présence du cobalt entraîne un décalage du potentiel de réduction du ligand DIP vers les potentiels plus négatifs. D'un autre côté, le complexe à base de ligand DIP incorporant le cœur phénol présente un potentiel de réduction de celui-ci plus positif lorsque le cobalt est complexé.

La présence du cobalt sur le complexe de ruthénium **5** et **6** est plus difficile à interpréter puisque les variations du potentiel d'oxydation du ruthénium s'effectuent dans des sens opposés. En ce qui concerne le potentiel de réduction du ligand DIP, la présence du cobalt entraîne un décalage vers des potentiels plus négatifs pour les cœurs phényle et phénol traduisant de l'interaction avec le cobalt.

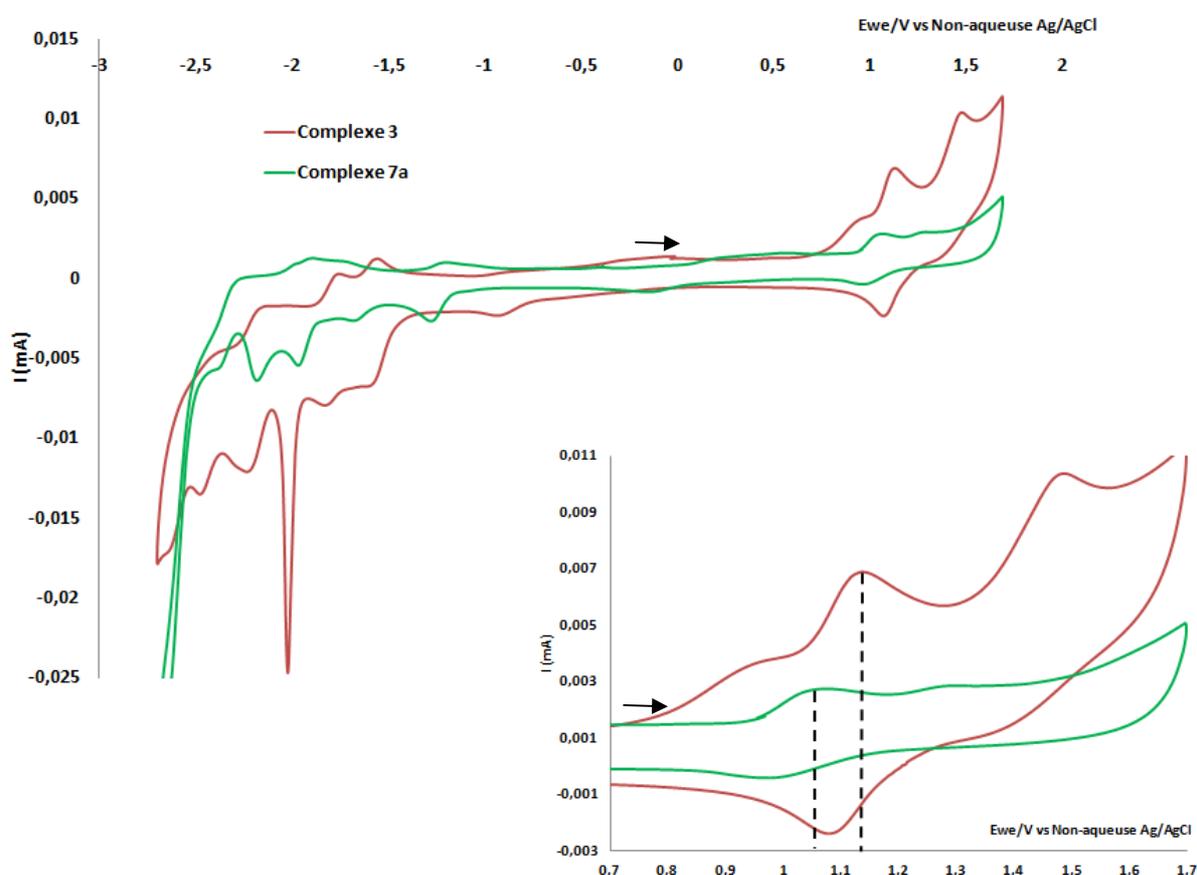


Figure 29: Voltampérogrammes des complexes 3 et 7a à 50 mV/s dans l'acétonitrile

Pour le cœur présentant un fragment phényle, l'ajout des groupements méthyles a plus d'impact sur le potentiel redox du ruthénium que l'ajout du cobalt. A l'inverse, l'ajout du cobalt a plus d'impact sur le potentiel de réduction du ligand DIP. Pour le cœur phénol, les groupements méthyles et le cobalt ont le même effet sur les potentiels redox du complexe **4**. Le résultat le plus important réside dans le fait que, pour tous les complexes, le ligand DIP se réduit plus facilement que les bipyridines, ce qui est une condition favorable au transfert de charge envisagé entre les deux centres métalliques dans les systèmes PS-C.

e. Etude des propriétés d'absorption de la lumière

Les données des spectres UV-visible des complexes mononucléaires de ruthénium et ruthénium-cobalt sont compilées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Principales bandes observées en absorption UV-visible pour les composés 3 à 10.

	Complexes	MLCT/LLCT/MLLCT	MLCT
	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	245 ; 255 ; 287	424 ; 453
	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$	248 ; 285 ; 305 ; 350	413 ; 440
	$[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$	247 ; 285 ; 350	413 ; 445
Ru-L	3	225 ; 245 ; 285 ; 320	430 ; 460
	4	255 ; 285 ; 355 ; 370	430 ; 460
Me-Ru-L	5	206 ; 251 ; 284 ; 322 ; 342	431 ; 465
	6	206 ; 284 ; 356 ; 368	431 ; 463
Ru-L-Co	7a	225 ; 270 ; 282	431 ; 456
	8a	255 ; 280 ; 355 ; 370	430 ; 460
	7b	240 ; 284 ; 317 ; 371	421 ; 459
Me-Ru-L-Co	9	204 ; 244 ; 286 ; 321 ; 335 ; 377	432 ; 470
	10	205 ; 238 ; 285 ; 359 ; 375	433 ; 468

Tous les complexes de ruthénium présentent les mêmes caractéristiques propres à ce type de complexes. Les spectres obtenus pour les complexes de ruthénium **3** à **6** ont pu être déconvolués et simulés par TD-DFT (Figure 30) afin de remonter aux transitions électroniques mises en jeu.

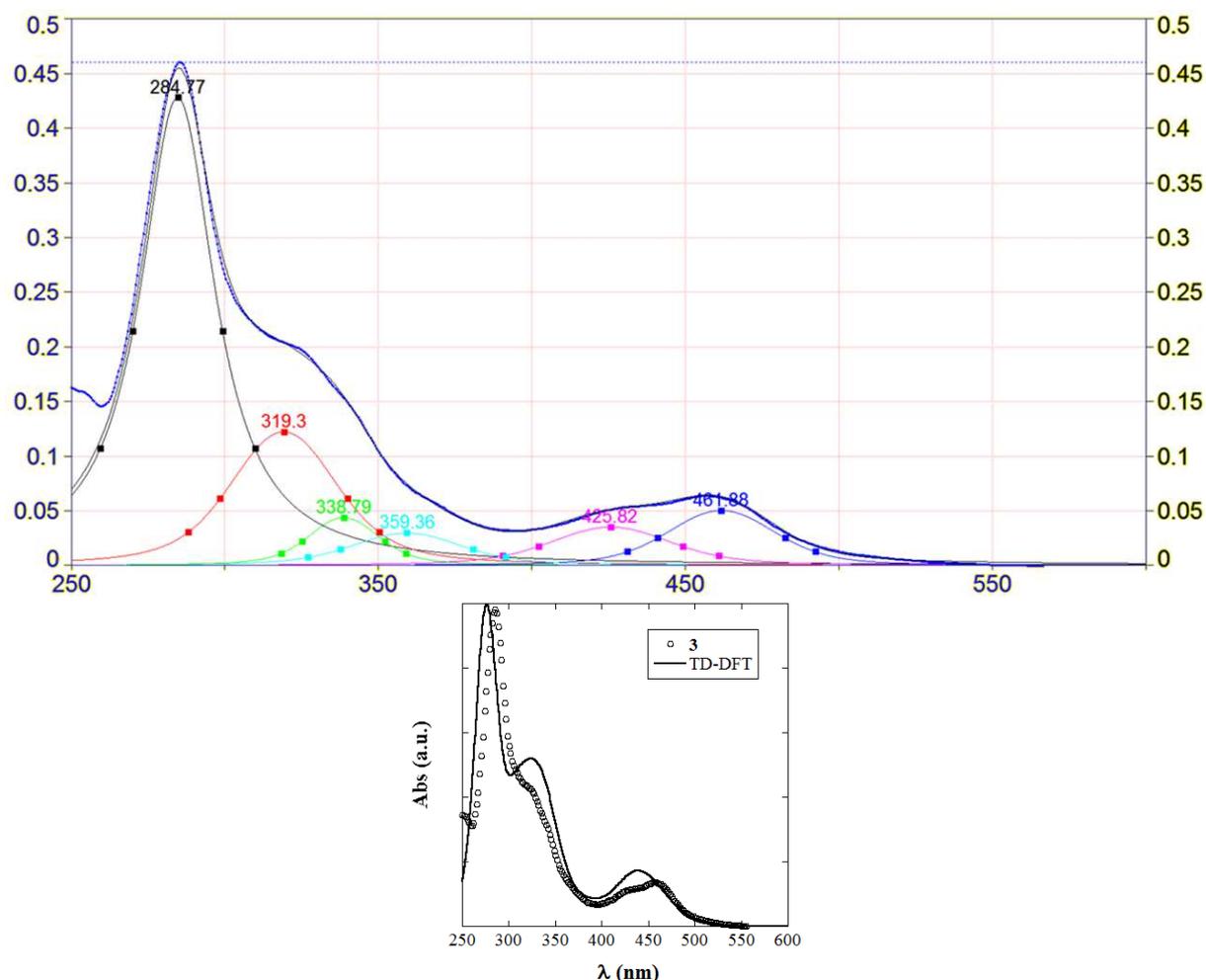


Figure 30 : Spectre du complexe 3 et les déconvolutions théoriques (en haut) et spectre UV-visible simulé comparé au spectre expérimental du complexe 3 (en bas)

En se basant sur les spectres simulés et les essais réalisés sur les précurseurs de ruthénium, les mêmes attributions que précédemment peuvent être effectués. La bande ultra-violet la plus intense autour de 280 nm correspond aux transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ localisées sur les ligands bipyridines. La région entre 300 et 400 nm peut être déconvoluée en un mélange de différentes transitions électroniques de type LLCT, MLCT et MLLCT. Cette région subit le plus de changements en fonction des différentes modifications apportées aux composés. Finalement, les bandes observées autour de 450 nm sont attribuées au transfert de charge métal-ligand caractéristique de plusieurs complexes de ruthénium à l'origine des propriétés de luminescence typique de ces complexes.

Effet du cœur du ligand

L'influence du cœur du ligand sur le spectre d'absorption UV-visible est principalement observée dans la zone entre 300 et 400 nm (Figure 31). Cette différence s'explique par le fait que cette zone concerne essentiellement les transitions électroniques localisées sur le ligand DIP. Ces transitions électroniques sont directement impactées par la nature du cœur. Aucun décalage significatif de la longueur d'onde de la bande autour de 460 nm correspondant à la transition MLCT n'est observé.

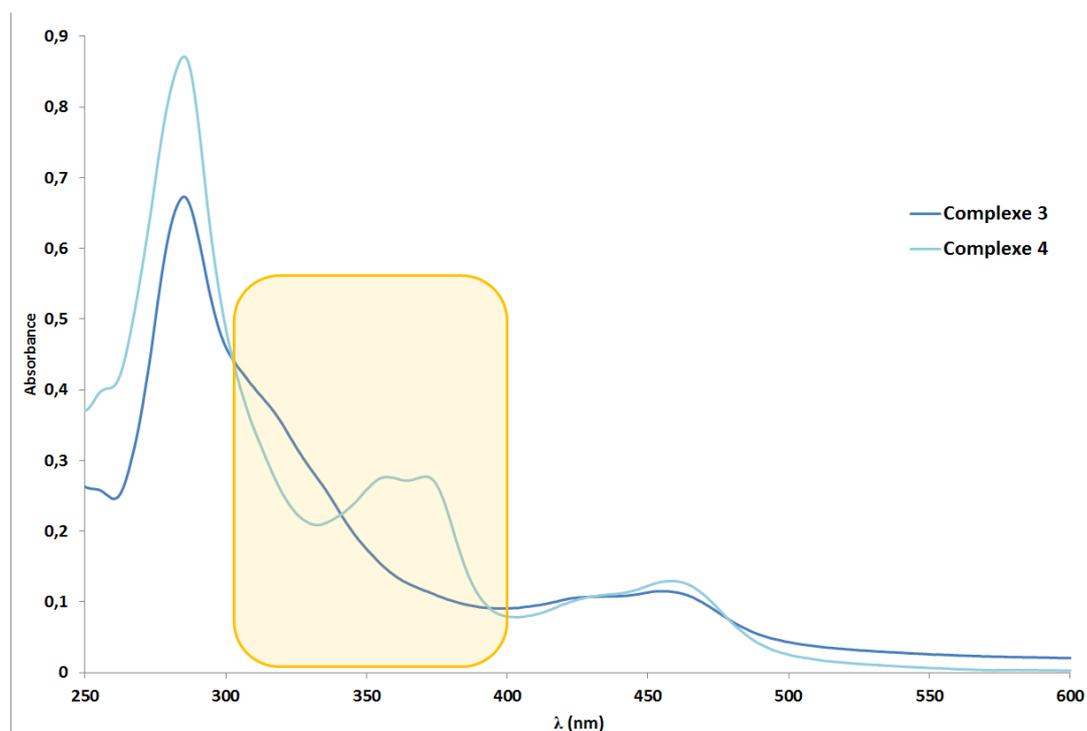


Figure 31 : Spectres UV-visible des complexes 3 et 4 dans l'acétonitrile

Effet des groupements méthyles des bipyridines

En comparant les spectres UV-visible des complexes de ruthénium **3** et **4** à leurs analogues méthylés **5** et **6**, on peut étudier l'effet de la présence de groupements méthyles sur les complexes de ruthénium (Figure 32). La présence de méthyles sur les bipyridines n'induit aucun décalage de longueur d'onde sur les transitions électroniques LC π - π^* . En effet, aucun décalage de longueur d'onde n'est observé dans la région autour de 280 nm. La comparaison des spectres **3** et **5** permet de mettre en évidence l'apparition d'une bande à 342 nm lorsque les groupements méthyles sont présents. Pour les complexes **4** et **6** présentant le cœur phénol, il n'y a aucun impact sur cette partie du spectre liée aux groupements électro-donneurs sur les bipyridines.

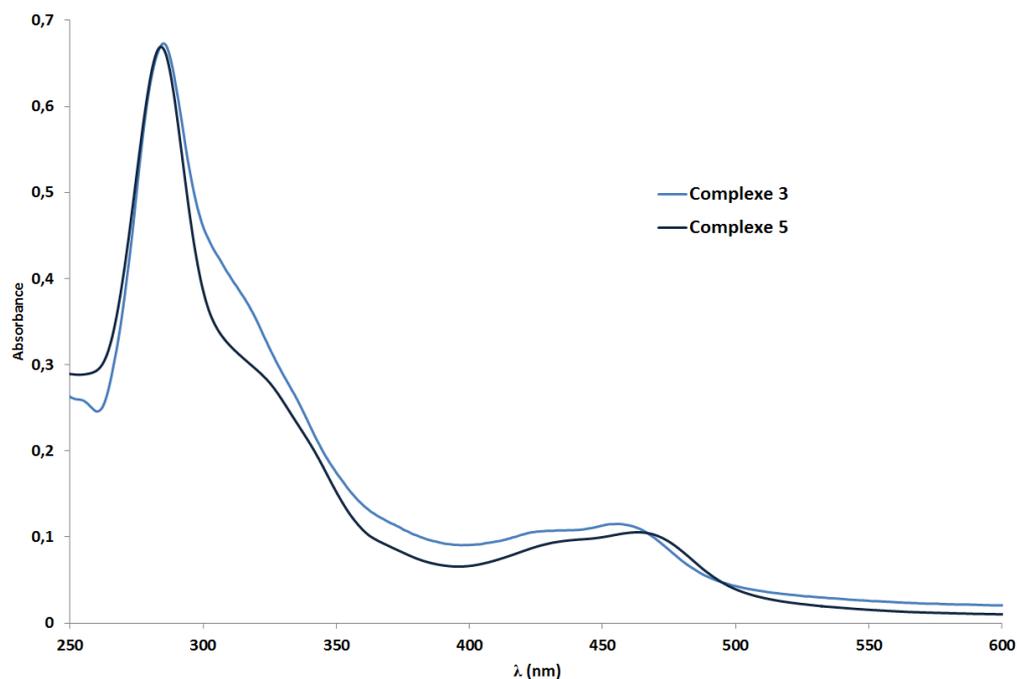


Figure 32 : Spectres UV-visible des complexes 3 et 5 dans l'acétonitrile

La transition MLCT visible dans la zone autour de 450 nm correspond au transfert d'électron entre l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée (HOMO) généralement localisée sur le centre métallique et l'orbitale la plus basse en énergie vacante (LUMO) localisée sur les ligands entourant le ruthénium. La présence des groupements méthyles sur les bipyridines complexées au ruthénium n'entraîne aucun décalage de la bande MLCT si l'on compare les données obtenues pour les complexes **3** à **6**. Cependant, la théorie met en évidence une différence significative de la répartition électronique de la LUMO entre les composés méthylés et non-méthylés. Pour tous les complexes, la HOMO est située sur le centre métallique. Dans le cas des complexes **3** et **4**, la LUMO est partagée entre le ligand DIP et les bipyridines, ce qui amène au chevauchement des transitions $Ru(d\pi) \rightarrow \text{ligand DIP} (\pi^*)$ et $Ru(d\pi) \rightarrow \text{bpy} (\pi^*)$. L'électron photo-induit peut donc aussi bien être transféré sur les ligands bipyridines que sur le ligand central. Pour les complexes possédant des groupements électro-donneurs sur les bipyridines (complexes **5** et **6**), la LUMO est majoritairement localisée sur le ligand central comme présenté sur la figure 33, ce qui devrait orienter de façon favorable le transfert d'électron vers un éventuel second métal.

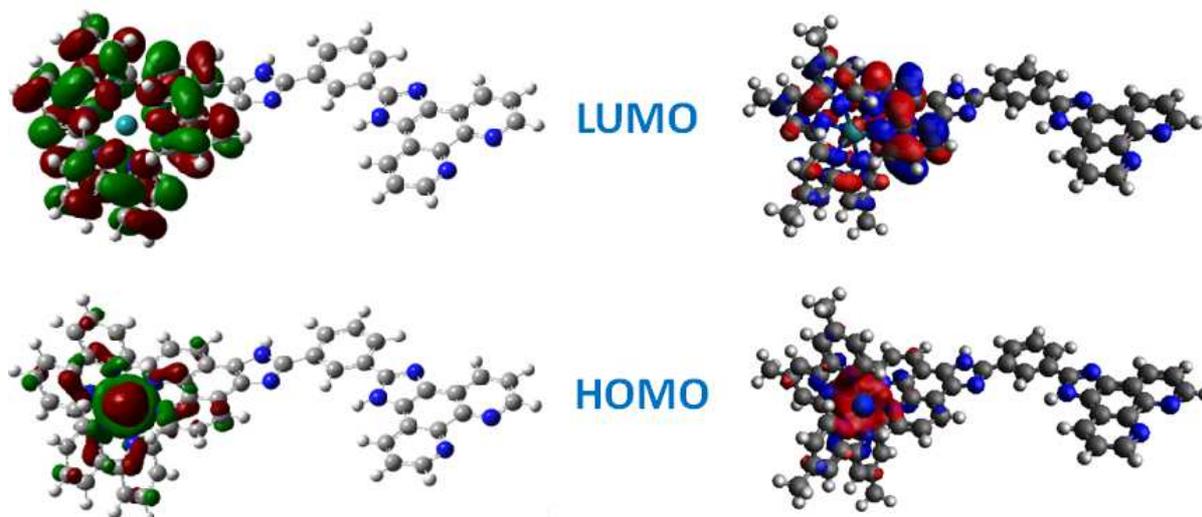


Figure 33 : Représentation des HOMO et LUMO des complexes **3** (à gauche) et **5** (à droite)

Effet de l'ajout du cobalt

En comparant les données obtenues pour les complexes **3** et **7a**, on peut voir que la complexation du groupement $\text{Co}(\text{phen})_2$ sur le complexe de ruthénium **3** entraîne la disparition de la bande autour de 320 nm. Cependant, la coordination du complexe $\text{Co}(\text{terpy})^{2+}$ à ce même complexe **3** entraîne l'apparition d'une seconde bande autour de 370 nm (Figure 34). Encore une fois, la comparaison du complexe de ruthénium **4** et du complexe de ruthénium-cobalt **8a** avec le cœur phénol ne présente aucune différence due à la complexation du cobalt. Maintenant, si on compare un complexe de ruthénium possédant des groupements méthyles sur les bipyridines comme le complexe **5** et son analogue ruthénium-cobalt comme le complexe **9**, on peut noter un léger décalage de la bande à 342 nm vers 335 nm et l'apparition d'une nouvelle bande autour de 377 nm. La dernière comparaison à faire est entre le complexe ruthénium-cobalt **7b** et son analogue présentant des groupements méthyles **9**. La principale différence est la présence de la bande autour de 335 nm que l'on avait déjà observée lors de la comparaison des spectres **3** et **4**. On peut donc en conclure que l'interaction avec le cobalt induit des modifications dans la zone entre 300 et 400 nm mais n'a aucun effet significatif sur le transfert de charge entre le Ru et le ligand. Enfin, aucune bande attribuable au cobalt libre n'est observée sur les spectres UV-visible des composés **7a** à **10**.

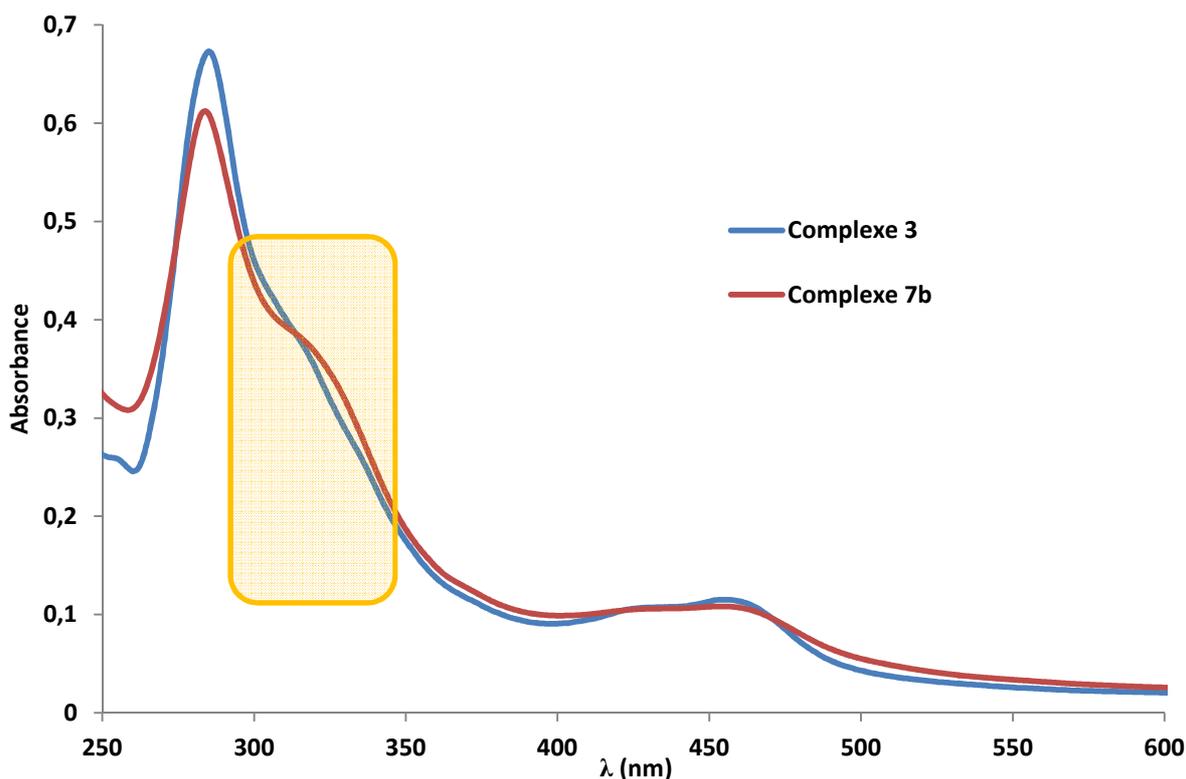


Figure 34 : Comparaison des spectres UV-visible des complexes 3 et 7b dans l'acétonitrile

f. Etudes des propriétés d'émission

Le maximum d'émission et le temps de vie des complexes de ruthénium sont compilés dans le tableau 8. Pour tous les complexes, une seule exponentielle a servi à simuler le profil de décroissance avec un χ^2 satisfaisant (Figure 35). Afin de pouvoir comparer les données, la simulation de la courbe de décroissance est toujours réalisée sur le même intervalle de valeurs. L'incertitude sur chaque mesure est estimée à ± 20 ns.

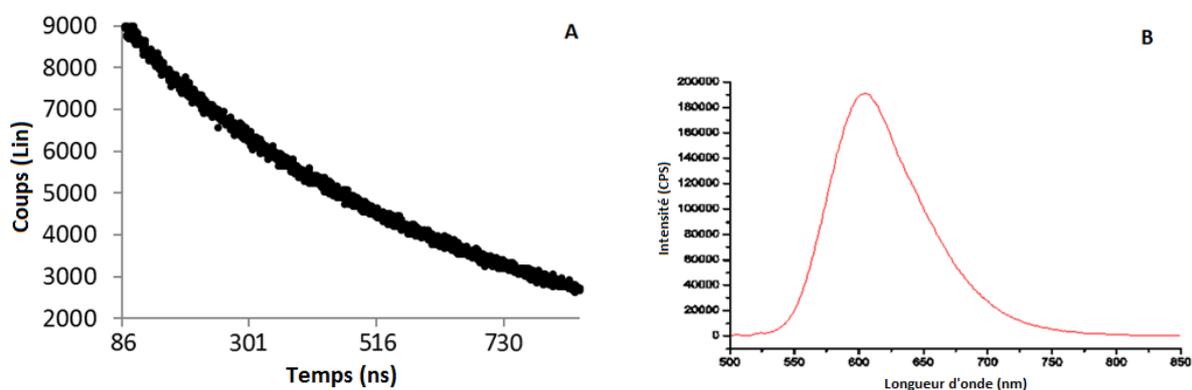


Figure 35 : Courbe de déclin de fluorescence et spectre d'émission du complexe 3 dans l'acétonitrile dégazé

Une bande intense d'émission est observée entre 615 et 637 nm dans l'acétonitrile dégazé. Sur la base des résultats obtenus pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et ses dérivés, cette bande est caractéristique de l'émission de l'état excité triplet MLCT.

Tableau 8 : Temps de vie de l'état excité et maximum de la longueur d'onde d'émission des complexes 3 à 10

	Complexes	τ (ns)	λ_{em} (nm)
	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	898	611
	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$	450	675
	$[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$	780	653
Ru-L	3	965	614
	4	951	615
Me-Ru-L	5	1418	637
	6	1330	635
Ru-L-Co	7a	767	630
	8a	813	622
	7b	699	615
Me-Ru-L-Co	9	647	626
	10	844	626

Effet du cœur du ligand

La comparaison des temps de vie entre les complexes de ruthénium **3** à **6** et le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ met en évidence une augmentation du temps de vie lorsqu'un ligand bipyridine est remplacé par un ligand DIP. Le cœur du ligand DIP a peu d'impact sur le temps de vie de l'état excité pour les composés incorporant les bipyridines classiques. Pour les composés méthylés, l'impact est plus important avec une différence de temps de vie d'environ 100 ns entre les composés avec des cœurs différents, ce qui est dû à l'effet des bipyridines qui favorisent le transfert d'électron vers le ligand DIP et donc amplifient l'effet de cœur. Dans les deux cas, le changement du cœur du ligand n'induit aucun décalage du maximum de la longueur d'onde d'émission des composés.

Effet des groupements méthyles sur les bipyridines

La présence de méthyles sur les bipyridines entraîne une augmentation du temps de vie pour les complexes de ruthénium. En effet, le temps de vie du complexe **5** est de 450 ns plus important que celui du complexe analogue sans les méthyles, le complexe **3**. Le même phénomène a lieu pour les complexes avec le cœur 4-tert-butyl phénol avec un temps de vie de 1330 ns pour le complexe **6** et 951 ns pour le complexe **4**. On peut noter que la présence des groupements méthyles décale légèrement le maximum d'émission de façon bathochrome.

Effet de l'ajout du cobalt

Lorsqu'on compare le temps de vie des complexes de ruthénium aux complexes de ruthénium-cobalt, on remarque que celui-ci diminue significativement lorsque le cobalt est complexé. Le même phénomène apparaît avec et sans les groupements méthyles sur les bipyridines. Cependant, en comparant le temps de vie des complexes **7a** et **7b**, la complexation du composé Co(terpy)Cl_2 entraîne une diminution du temps de vie légèrement plus importante que la complexation du composé $\text{Co(phen)}_2\text{Cl}_2$. Ce phénomène est probablement dû à la présence de l'atome de chlore sur le cobalt du complexe Co(terpy)Cl_2 . Lorsque les fragments bipyridines portent des groupements méthyles, une diminution du temps de vie plus importante est observée. En effet, la diminution du temps de vie entre les complexes **3** et **7a** est de 200 ns contre une diminution de plus de 400 ns entre les complexes **6** et **10**. De plus, la chute de temps de vie la plus importante se trouve entre le complexe **5** et le complexe **9** où l'ajout du cobalt diminue de plus de deux fois le temps de vie du composé. Ce comportement peut être relié à un transfert d'électron photo-induit favorisé vers le ligand pontant en présence des groupements méthyles impliquant une meilleure communication entre les deux métaux.

Etudes TD-DFT

Les études théoriques par TD-DFT réalisées sur les composés **3** à **6** ont permis de calculer la ou les transition(s) électronique(s) mise(s) en jeu lors de l'irradiation à 452 nm. Les résultats sont compilés dans le tableau 9. La différence entre la longueur d'onde simulée et expérimentale provient de la méthode de calcul utilisée. Les orbitales HOMO et LUMO pour chacun des composés sont présentées en annexe. Les ligands DIP sont notés L dans le tableau et leur représentation est donnée dans la figure 36.

Tableau 9 : Pourcentages de transfert des transitions électroniques autour de 452 nm

Complexe	Energie (nm)	Contribution principale	Analyse de population
3	460,5	HOMO-2→LUMO (69%)	57%(d)+34%(LI)+9%(bpy) →34%(LI)+65%(bpy)
4	458,8	HOMO-2→LUMO (73%)	50%(d)+42%(LIII) →52%(LIII)+48%(bpy)
5	462,9	HOMO-1→LUMO (63%)	55%(d)+36%(LI)+9%(bpy) →68%(LI)+30%(bpy)
6	463,4	HOMO-2→LUMO (82%)	63%(d)+26%(LIII)+10%(bpy) →78%(LIII)+20%(bpy)

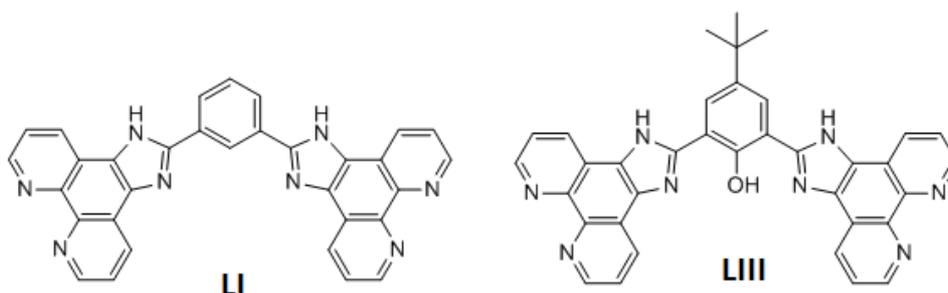


Figure 36 : Représentation des ligands DIP notés L dans le tableau 9

L'analyse de la population des différentes orbitales impliquées montre une transition plus prononcée vers les bipyridines pour les ligands **3** et **4**. Les pourcentages de transfert sont globalement identiques entre les deux composés traduisant un faible impact de la nature du cœur du ligand DIP. La même observation peut être faite entre les complexes **5** et **6**.

La comparaison entre les complexes méthylés (**5** et **6**) et non-méthylés (**3** et **4**) met en avant une différence relativement importante. Pour les composés méthylés, la transition électronique s'effectue préférentiellement vers le ligand DIP quelle que soit la nature du cœur aryle (68% pour **5** et 78% pour **6**).

Ces résultats sont à mettre en relation avec l'évolution observée pour les temps de vie des états excités. La nature du cœur a peu d'impact sur la transition électronique et également sur le temps de vie de l'état excité. Par contre, l'introduction des groupements méthyles sur les bipyridines contribue à promouvoir une transition préférentielle vers le ligand DIP et on observe une augmentation significative du temps de vie des états excités.

Conclusions

L'étude des complexes par voltampérométrie cyclique a permis de vérifier que, quelle que soit la nature du ligand DIP, celui-ci se réduit plus facilement que les bipyridines. Ce critère est un point favorable pour un transfert de charge photo-induit favorisé vers le ligand pontant les deux centres métalliques. L'ajout de groupements électro-donneurs sur les bipyridines se répercute davantage sur le potentiel d'oxydation du couple Ru^{III}/Ru^{II} que sur celui de réduction du ligand DIP.

La comparaison des spectres UV-visible met en évidence que l'ajout du cobalt n'induit aucun décalage de la longueur d'onde de la bande correspondant au transfert de charge métal-ligand. Cependant, l'interaction du cobalt amène à des changements dans la zone de 300 à 400 nm attribuable aux transitions électroniques essentiellement localisées sur le ligand DIP.

Enfin, les temps de vie de l'ensemble des complexes de ruthénium sont relativement élevés. L'ajout des méthyles sur les bipyridines entraîne une augmentation du temps de vie. Les études théoriques ont montré que pour les complexes méthylés, les états excités atteints après irradiation à 452 nm présentent une délocalisation électronique plus importante sur le ligand DIP. Ce comportement favorise potentiellement le transfert d'électron photo-induit intramoléculaire entre deux centres métalliques. La complexation du cobalt diminue dans tous les cas le temps de vie des complexes. Cet effet est accentué si le complexe possède des groupements méthyles sur les ligands bipyridines, quel que soit le cœur du ligand central. Cette chute du temps de vie traduit une interaction électronique entre les deux métaux.

Cette étude montre l'importance de la nature des ligands ancillaires, bipyridine et bipyridine méthylé, sur la structure électronique du complexe et sur certaines propriétés photo-physiques importantes pour le transfert de charge. Le cœur du ligand (phényle et phénol) jouera sans doute un rôle peut-être moins important que prévu.

Bibliographie :

1. Chao, H. *et al.* Synthesis, electrochemical and spectroscopic properties of ruthenium(II) complexes containing 1,3-bis([1,10]phenanthroline-[5,6-d]imidazol-2-yl)benzene. *Polyhedron* **19**, 1975–1983 (2000).
2. Saha, D., Das, S., Karmakar, S., Dutta, S. & Baitalik, S. Synthesis, structural characterization and anion-, cation- and solvent-induced tuning of photophysical properties of a bimetallic Ru(II) complex: combined experimental and DFT/TDDFT investigation. *RSC Adv.* **3**, 17314 (2013).
3. Viala, C. & Coudret, C. An expeditious route to cis-Ru(bpy)₂C12 (bpy=2,2'-bipyridine) using carbohydrates as reducers. *Inorganica Chim. Acta* **359**, 984–989 (2006).
4. McCusker, C. E. & McCusker, J. K. Synthesis and Spectroscopic Characterization of CN-Substituted Bipyridyl Complexes of Ru(II). *Inorg. Chem.* **50**, 1656–1669 (2011).
5. Goss, C. A. & Abruna, H. D. Spectral, electrochemical and electrocatalytic properties of 1,10-phenanthroline-5,6-dione complexes of transition metals. *Inorg. Chem.* **24**, 4263–4267 (1985).
6. Steck, E. & Day, A. Reactions of Phenanthraquinone and Retenequinone with Aldehydes and Ammonium Acetate in Acetic Acid Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 452–456 (1943).
7. Chuy, C., Falvello, L. R., Libby, E., Santa-María, J. C. & Tomás, M. Complexes of the Trioxodinitrate Anion: Synthesis and Characterization of [Zn^{II}(bipy)(H₂O)(N₂O₃)] and [Co^{II}(bipy)₂(N₂O₃)]. *Inorg. Chem.* **36**, 2004–2009 (1997).
8. Habib, F. *et al.* Influence of the Ligand Field on Slow Magnetization Relaxation versus Spin Crossover in Mononuclear Cobalt Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 11290–11293 (2013).
9. Chambers, J. *et al.* Inductive influence of 4'-terpyridyl substituents on redox and spin state properties of iron(II) and cobalt(II) bis-terpyridyl complexes. *Inorganica Chim. Acta* **359**, 2400–2406 (2006).
10. Campagna, S., Puntoriero, F., Nastasi, F., Bergamini, G. & Balzani, V. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Ruthenium. *Top. Curr. Chem.* **280**, 117–214 (2007).
11. Bilakhiya, A. K., Tyagi, B., Paul, P. & Natarajan, P. Di- and Tetranuclear Ruthenium(II) and/or Osmium(II) Complexes of Polypyridyl Ligands Bridged by a Fully Conjugated Aromatic Spacer: Synthesis, Characterization, and Electrochemical and Photophysical Studies. *Inorg. Chem.* **41**, 3830–3842 (2002).

Chapitre III :
Synthèse et caractérisation des
composés moléculaires de type
PS-C-PS de ruthénium et
ruthénium-cobalt

Le chapitre II présentait la synthèse des composés moléculaires de type PS-C possédant un photo-sensibilisateur et un catalyseur complexé sur chacune des phénanthrolines du ligand DIP. Ces composés seront comparés aux polymères de coordination de type PS-C (Chapitre IV). Le chapitre III s'intéresse aux systèmes moléculaires de type PS-C-PS présentant deux photo-sensibilisateurs sur les phénanthrolines du ligand et un catalyseur en interaction avec le ligand pontant grâce au site de coordination centrale (Figure 1). Les propriétés photo-physiques et catalytiques de ces composés seront comparées avec des polymères de coordination constitués uniquement avec des nœuds photo-sensibles.

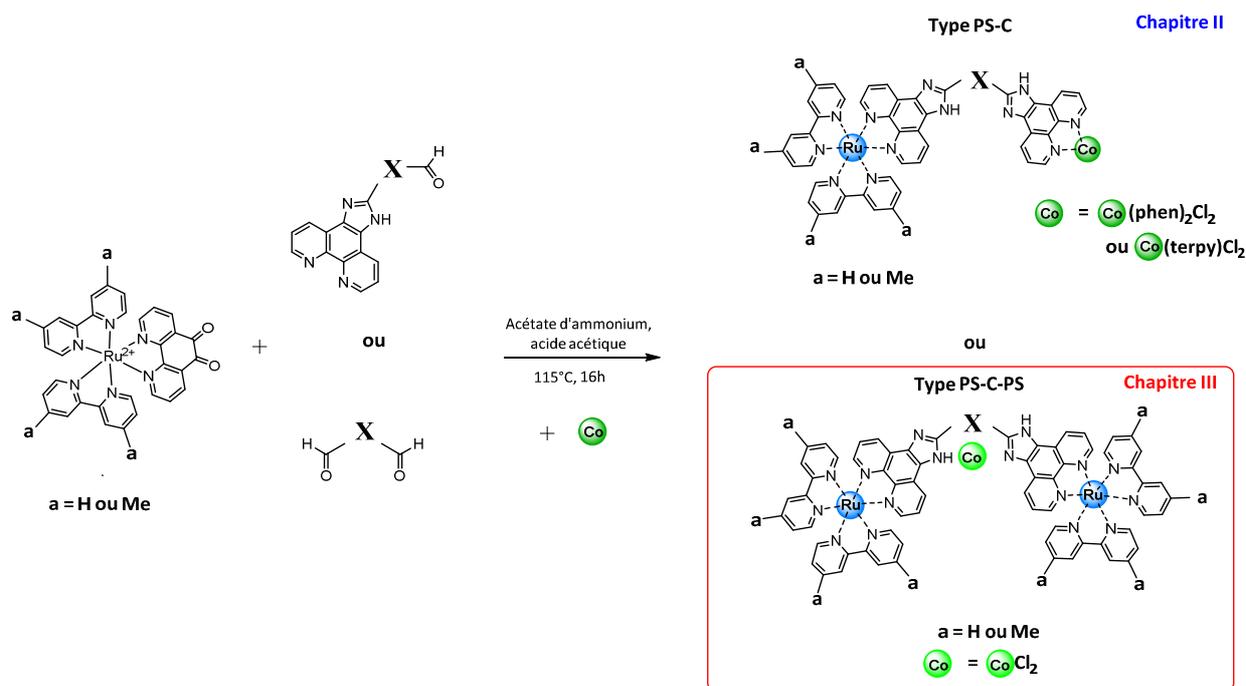


Figure 1 : Schéma réactionnel menant aux complexes de type PS-C et PS-C-PS

Comme précédemment, plusieurs cœurs ont été utilisés : un cœur phényle, un cœur pyridine et un cœur 4-tert-butyl phénol afin de regarder l'impact de celui-ci sur les propriétés photo-physiques des composés. Ce chapitre traitera de la synthèse de ces complexes, de leur caractérisation ainsi que de leur comparaison aux systèmes moléculaires de type PS-C précédemment synthétisés.

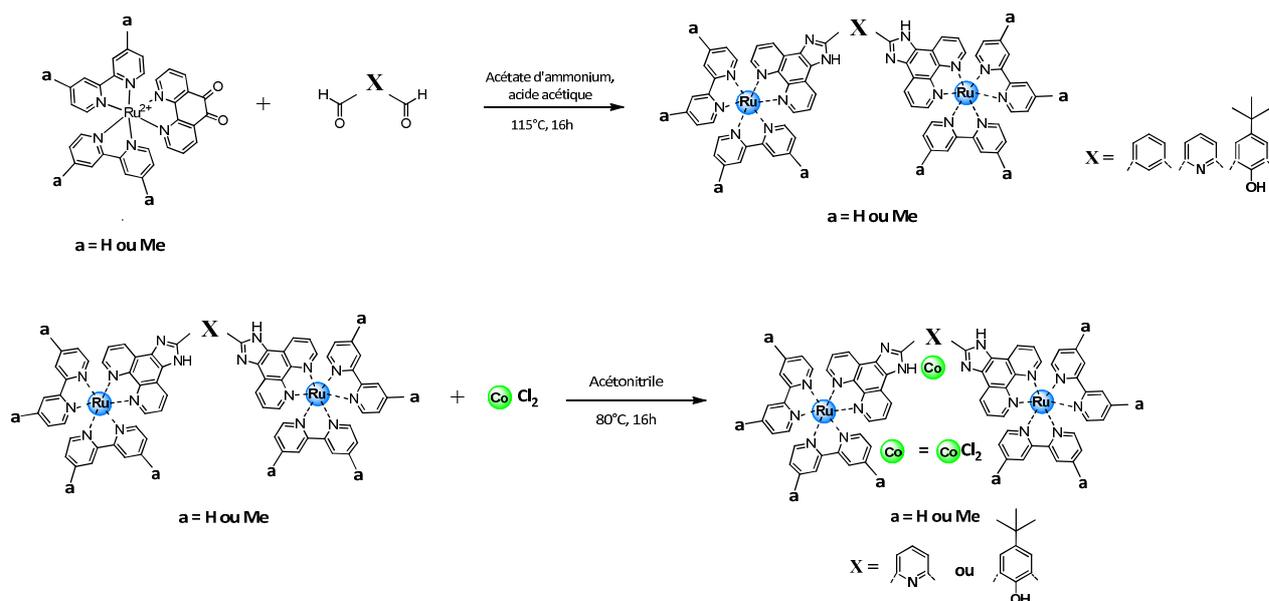


Figure 2 : Schéma de synthèse des complexes Ru-L –Ru et leurs analogues à base de cobalt

Comme pour les systèmes de type PS-C, la voie de synthèse bloc par bloc a été utilisée de manière à contrôler la complexation des différents métaux. Le schéma réactionnel de la synthèse de ces composés est présenté sur la figure 2. Le ligand pontant est construit par couplage chimique avec un dialdéhyde incluant le cœur désiré (noté X). Cette étape de synthèse s'effectue de manière classique au travers d'une réaction de Steck-Day¹ conduisant à la formation des deux cycles imidazoles. La formation des complexes hétéro-trimétalliques nécessite une étape de complexation du cobalt sur le complexe de ruthénium de type Ru-L-Ru. Comme pour la synthèse des complexes de type PS-C, l'effet des ligands ancillaires portés par l'atome de ruthénium a été étudié en utilisant des précurseurs contenant des bipyridines classiques ou substituées par des groupements méthyles.

I. Synthèse des composés de ruthénium Ru-L-Ru

Dans la littérature, la synthèse des complexes de ruthénium est généralement réalisée par complexation du ligand synthétisé au préalable sur le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ ^{2,3}. Dans le cas des complexes de type PS-C-PS, la voie par auto-assemblage présente deux inconvénients comme explicité précédemment. Le premier est la faible réactivité de la brique de base $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ qui nécessite l'ajout de sel d'argent afin d'initier la réaction. Le second est la faible solubilité des ligands envisagés dans les solvants organiques usuels, ce qui ne facilite ni la synthèse des composés moléculaires, ni leur purification (Chapitre II). La même stratégie de synthèse que celle utilisée pour l'obtention des complexes Ru-L a été mise en œuvre afin d'éviter ces problèmes. Dans ce cas-là, deux équivalents du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$ ou $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$ et un équivalent de dialdéhyde réagissent en présence d'un excès d'acétate d'ammonium dans l'acide acétique à reflux pendant 16 heures (Figure 3).

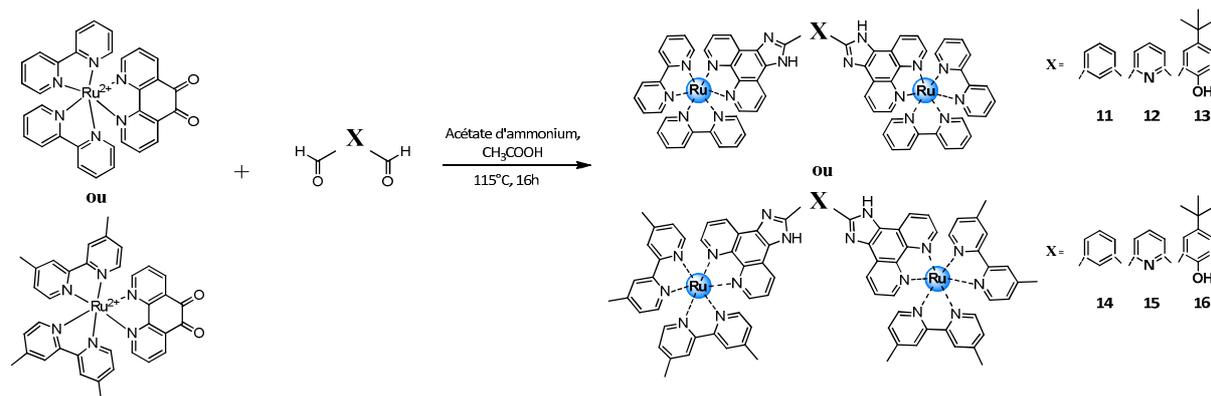


Figure 3 : Synthèse des complexes bimétalliques de ruthénium 11 à 16

L'avantage de la synthèse par couplage chimique par rapport à la voie par auto-assemblage réside dans la simplification des méthodes de purification. Les complexes sont obtenus par précipitation en ajoutant du NH_4PF_6 puis lavés avec de l'eau et de l'éthanol afin d'éliminer le dialdéhyde présent en excès. Cette méthode de synthèse permet d'éviter la purification sur colonne d'alumine décrite dans la littérature. Contrairement à ce qui a été précédemment décrit pour les complexes monométalliques de ruthénium, le complexe dinucléaire avec le cœur pyridine a pu être obtenu avec un rendement de 40%.

Le composé **11** a tout de même été synthétisé par auto-assemblage de manière à vérifier que les deux voies de synthèse conduisent à la formation du même produit. Le ligand organique possédant un cœur phényle a été mis en solution avec un léger excès de $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ dans de l'éthanol à reflux pendant 16 heures (Figure 4).

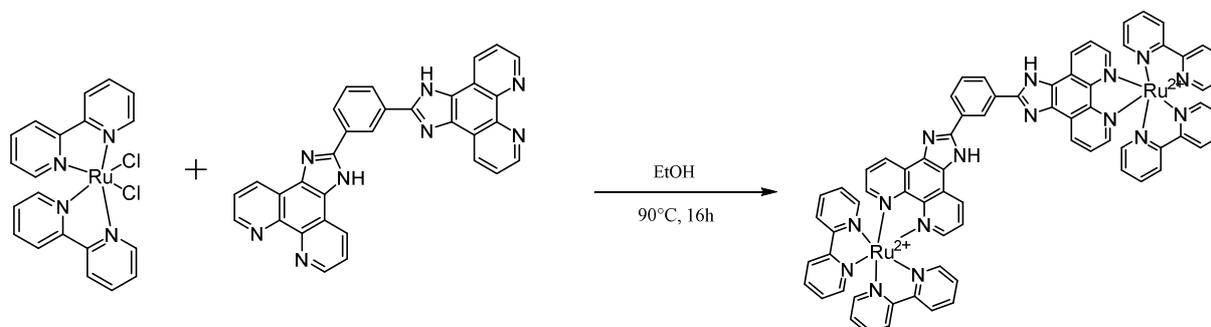


Figure 4 : Synthèse du composé 11 par auto-organisation

Le spectre RMN ^1H du brut réactionnel de la synthèse du composé **11** par auto-assemblage présente un plus grand nombre d'impuretés que celui du composé **11** obtenu par couplage chimique. La présence d'un grand nombre de signaux dans la partie du spectre correspondant aux protons aromatiques laisse envisager la formation d'un mélange de complexe mono-substitué et disubstitué, d'où la nécessité de purifier le produit par colonne. Enfin, le rendement de la réaction est bien plus faible que celui cité dans la littérature (80%)².

II. Synthèse des composés de ruthénium cobalt

La deuxième étape consiste à complexer un précurseur de cobalt en position centrale sur le ligand DIP pontant les deux centres ruthénium. Du fait de l'espace réduit accessible dans la cavité centrale pour la complexation du cobalt, le précurseur utilisé est le chlorure de cobalt.

Dans un premier temps, afin de vérifier la réactivité des cœurs phényle et 4-tert-butyl phénol vis-à-vis de la complexation du cobalt, les ligands simplifiés symétriques décrits sur la figure 5 ont été synthétisés. Ces ligands présentent comme seul site de coordination disponible la cavité formée par les deux groupements imidazoles. La réactivité du cœur pyridine n'a pas été étudiée car le fragment pyridine est connu comme étant un composé capable de complexer le cobalt^{4,5}. De plus, la cavité formée en utilisant un cœur pyridine ressemble fortement à un fragment terpyridine, également connu comme étant un bon complexant du cobalt^{6,7}.

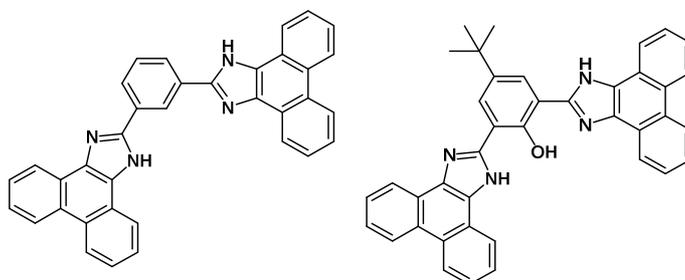


Figure 5 : Ligands simplifiés avec le cœur phényle (à gauche) et 4-tert butyl phénol (à droite)

Les ligands simplifiés sont mis en suspension dans une solution d'acétonitrile contenant du chlorure de cobalt à température ambiante pendant 16 heures. Pour le ligand simplifié possédant le cœur phényle, l'analyse MEB X-EDS ne met pas en avant la présence de cobalt dans le composé final, signifiant qu'aucune complexation n'a eu lieu. La cavité entre les deux groupements imidazoles est trop large pour permettre la coordination du cobalt. Cependant, même si le ligand à cœur phényle ne permet pas la complexation du cobalt dans la cavité centrale, l'étude du composé **11** permet de vérifier l'effet du cœur sur les propriétés physico-chimiques en complétant la série. Par contre, dans le cas du ligand simplifié incorporant le cœur 4-tert-butyl phénol, le précipité présent dans la solution change de couleur avec l'ajout du cobalt (de jaune à vert) et la solution surnageante se décolore avec la complexation du cobalt. L'analyse MEB X-EDS du précipité vert obtenu après lavage à l'eau distillée indique la présence de cobalt et de chlore au sein du composé. Cependant, cette technique ne permet pas de remonter au rapport Co/ligand simplifié. En effet, deux types de composés sont envisageables, soit un complexe avec un atome de cobalt par ligand, soit un composé présentant deux atomes de cobalt par ligand comme dans le composé à base de manganèse décrit par l'équipe d'Akermark⁸. (Figure 6)

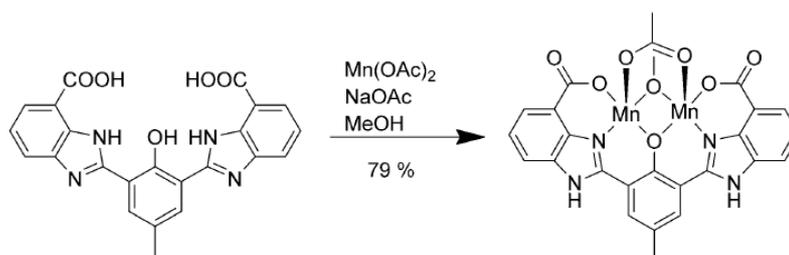


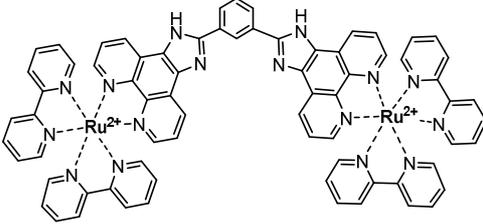
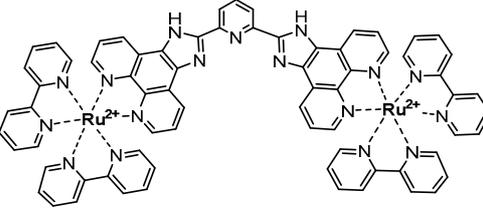
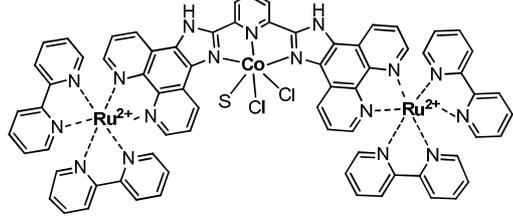
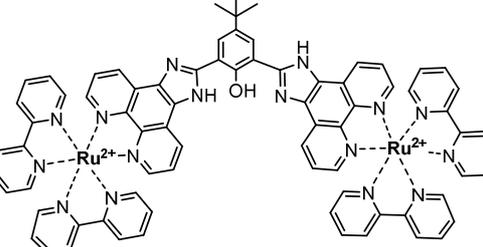
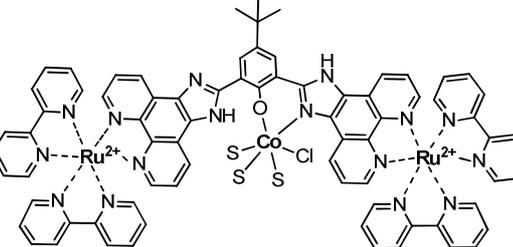
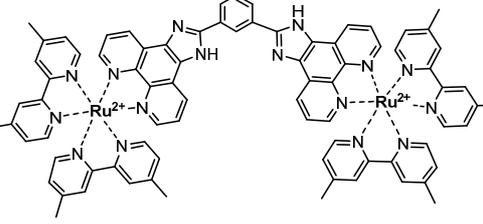
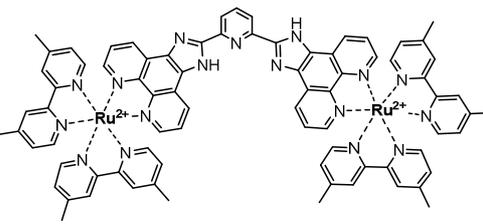
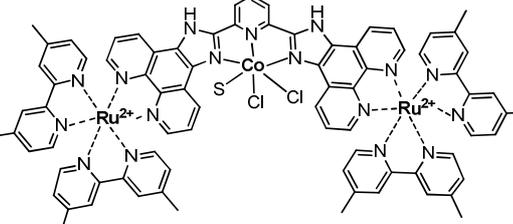
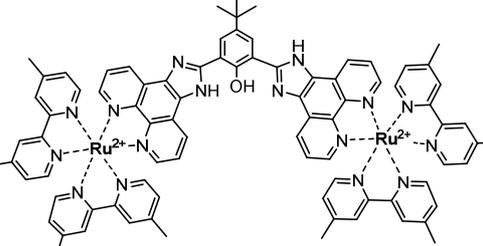
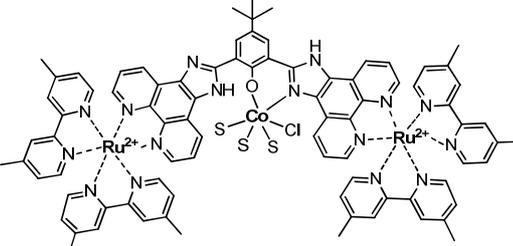
Figure 6 : Dimère de manganèse obtenu par l'équipe d'Akermark⁸

L'analyse de la solution de dissolution totale du précipité par ICP-AES permet de remonter à un rapport cobalt/ligand de 1/1 et d'éliminer l'hypothèse de la formation d'un composé bimétallique.

Suite à ces expériences, la synthèse des complexes de type PS-C-PS a été réalisée avec les complexes de ruthénium incorporant les cœurs pyridine (complexes **12** et **15**) et 4-tert-butyl phénol (complexes **13** et **16**). La réaction entre le complexe de ruthénium et le chlorure de cobalt se fait avec un léger excès de cobalt dans l'acétonitrile à 80°C pendant une nuit. Les produits sont purifiés par lavage avec de l'eau distillée pour éliminer le cobalt non complexé. Les rendements obtenus pour cette étape varient entre 20 et 40%. La liste des composés de ruthénium-cobalt obtenus est présentée dans le tableau 1.

La sphère de coordination du cobalt n'a pas été étudiée en détail. Mais on suppose que dans le cas du cœur pyridine, le cobalt se complexe par les atomes d'azote du cœur au niveau de la cavité centrale et que sa sphère de coordination est complétée par deux atomes de chlore et une molécule de solvant ou d'eau. Dans le cas du cœur phénol, le cobalt doit se complexer comme dans le cas du complexe de manganèse par l'atome d'oxygène du phénol et l'atome d'azote d'un groupement imidazole. La sphère de coordination est alors complétée par deux chlorures et deux molécules de solvants ou d'eau. Des mesures XPS sont prévues afin de vérifier ces hypothèses.

Tableau 1 : Récapitulatif des complexes Ru₂-L et Ru₂-L-Co obtenus (S=CH₃CN ou H₂O)

Complexes de ruthénium		Complexes de ruthénium-cobalt	
	11		
	12		17
	13		18
	14		
	15		19
	16		20

III. Caractérisations

1. Etude RMN ^1H

Comme pour les complexes mononucléaires de ruthénium, tous les complexes dinucléaires **11** à **16** ont pu être caractérisés par RMN ^1H .

Etude des composés 11 à 13

Sur les spectres RMN ^1H , les ligands bipyridines induisent toujours la présence de 5 multiplets autour de 8,88 ppm, 8,24 ppm, 8,14 ppm, 7,63 ppm et 7,40 ppm pour les composés **11** à **13**. La coordination de deux centres ruthénium, pour former les complexes dinucléaires, conduit à un déplacement de l'ensemble des signaux des protons du ligand DIP comparé au ligand libre. Les groupements imidazoles ne présentent plus qu'un seul signal intégrant pour 2 protons à 13,72 ppm pour le complexe **11**, induit par la symétrie des complexes de ruthénium. L'interaction entre l'eau résiduelle du solvant deutéré et le groupement imidazole empêche de voir ce signal pour les complexes **12** et **13**. Les autres signaux présents sur le spectre RMN ^1H sont attribuables aux protons des phénanthrolines du ligand central et du fragment aryle. Dans le cas du composé **13** comme présenté sur la figure 7, le proton H_d du cœur aryle sort sous la forme d'un singulet à 8,45 ppm. Comme pour le composé **4**, le fragment tert-butyl se présente sous la forme d'un singulet autour de 1,54 ppm pour le composé **13**.

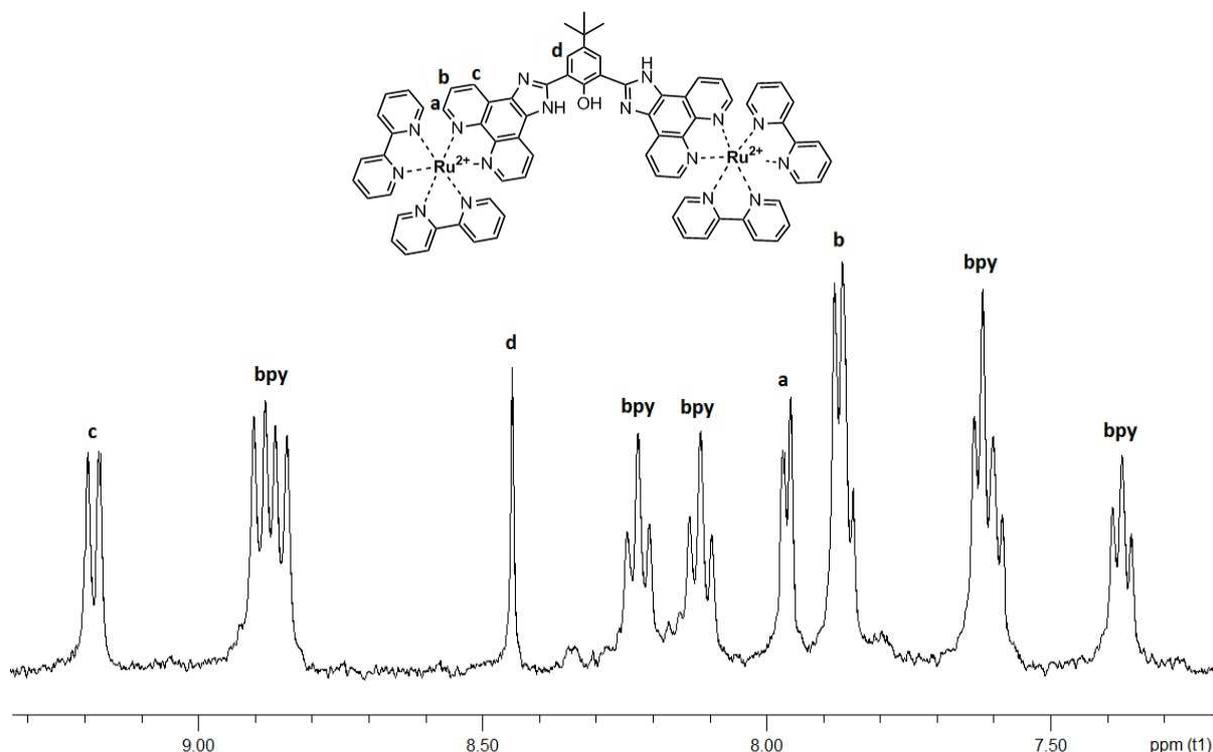


Figure 7 : Spectre RMN ^1H du complexe **13** dans le DMSO- d_6

Etude des composés 14 à 16

Les spectres des complexes **14**, **15** et **16** présentent eux aussi un déplacement des signaux du ligand DIP par rapport au ligand libre et la présence d'un seul signal pour les groupements imidazoles. Pour l'ensemble des composés, les 4 multiplets autour de 8,74 ppm, 8,13 ppm ou 7,96 ppm, 7,67 ppm et 7,43 ppm correspondent aux protons des bipyridines. Les spectres des complexes **14** à **16** montrent deux signaux à 2,47 et 2,57 ppm correspondant aux méthyles portés par les bipyridines. Ces signaux intègrent pour 12 protons chacun.

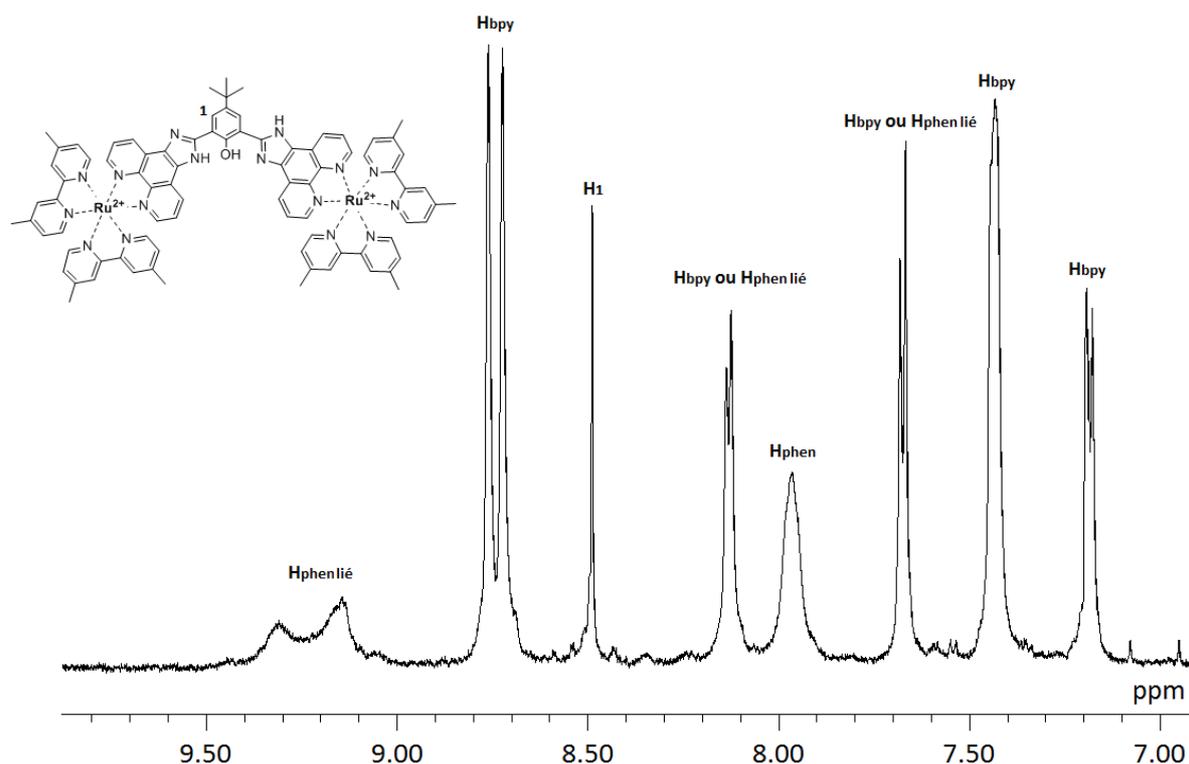


Figure 8 : Spectre RMN ^1H du complexe **16** présentant la zone des protons aromatiques dans le DMSO- d_6

Les autres signaux présents sur le spectre RMN ^1H des composés sont attribuables aux protons du ligand DIP pontant. Par exemple, pour le composé **16** (Figure 8), le singulet autour de 8,50 ppm correspond au proton H_1 du fragment phénol central du ligand. Le groupement tert-butyl du ligand DIP induit la présence d'un signal à 1,54 ppm intégrant pour 9 protons. Si l'on compare avec le composé **13**, la présence des groupements méthyles n'a pas d'influence significative sur les déplacements chimiques des protons du cœur phénol. Le même comportement est observé pour les deux autres cœurs.

Comparaison entre les systèmes Ru-L-Ru et Ru-L

Des similitudes sont observables pour les deux types de composés (Figure 9). Premièrement, les protons des groupements bipyridines (méthylés ou non) présentent des déplacements chimiques proches. Les déplacements chimiques des groupements méthyles portés par les bipyridines sont également identiques pour les composés **5**, **6**, **14** et **16** (2,47 ppm et 2,57 ppm). Finalement, les

protons des différents cœurs aryles ne sont pas influencés et présentent des déplacements chimiques similaires entre les composés de type Ru-L et Ru-L-Ru.

Les différences induites par la symétrisation des complexes ne sont observables que pour les protons des groupes imidazoles qui se présentent sous forme d'un seul singulet intégrant pour deux protons pour les complexes Ru-L-Ru. Ce signal n'est pas observable pour les complexes **12** et **16** à cause de l'interaction des groupements NH avec l'eau résiduelle présente dans le solvant deutéré. On observe également une simplification du spectre RMN ^1H entre 7 et 10 ppm induite par la disparition du jeu de signaux correspondant aux protons de la phénanthroline libre (fragment du ligand DIP non complexé au ruthénium dans les complexes **3** à **6**).

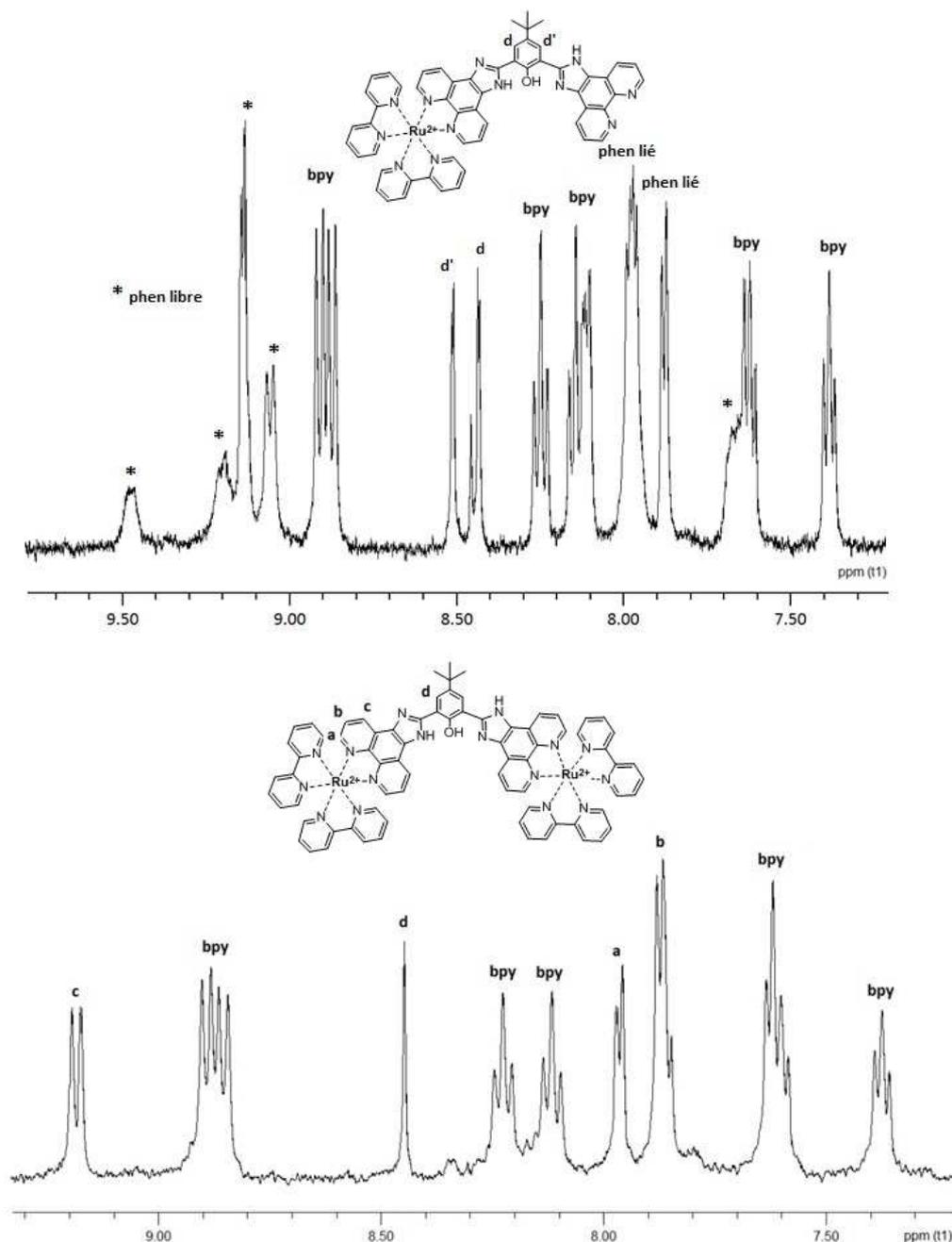


Figure 9 : Comparaison des spectres RMN ^1H du complexe **4** (en haut) et du complexe **13** (en bas) dans le $\text{DMSO-}d_6$

2. Etude des spectres de masse

Les spectres de masse des composés dinucléaires de ruthénium (**11** à **16**) montrent la présence des pics attribuables aux masses $M^{4+}/4$ et $M^{3+}/3$. La répartition isotopique simulée est en adéquation avec celle des pics expérimentaux confirmant la composition chimique des complexes. On peut aussi noter la présence des pics $M^{3+}/3$ et $M^{2+}/2$ attribuables aux complexes mononucléaires issus de processus de fragmentation. Par exemple, pour le complexe **13** (Figure 10), on observe deux massifs à 353,58 et à 471,10 qui correspondent respectivement à (complexe **13**) $^{4+}/4$ et (complexe **13**) $^{3+}/3$. La fragmentation du complexe bimétallique se traduit par la présence de deux massifs à 333,43 et 500,13 correspondant respectivement à (complexe **4**) $^{3+}/3$ et (complexe **4**) $^{2+}/2$.

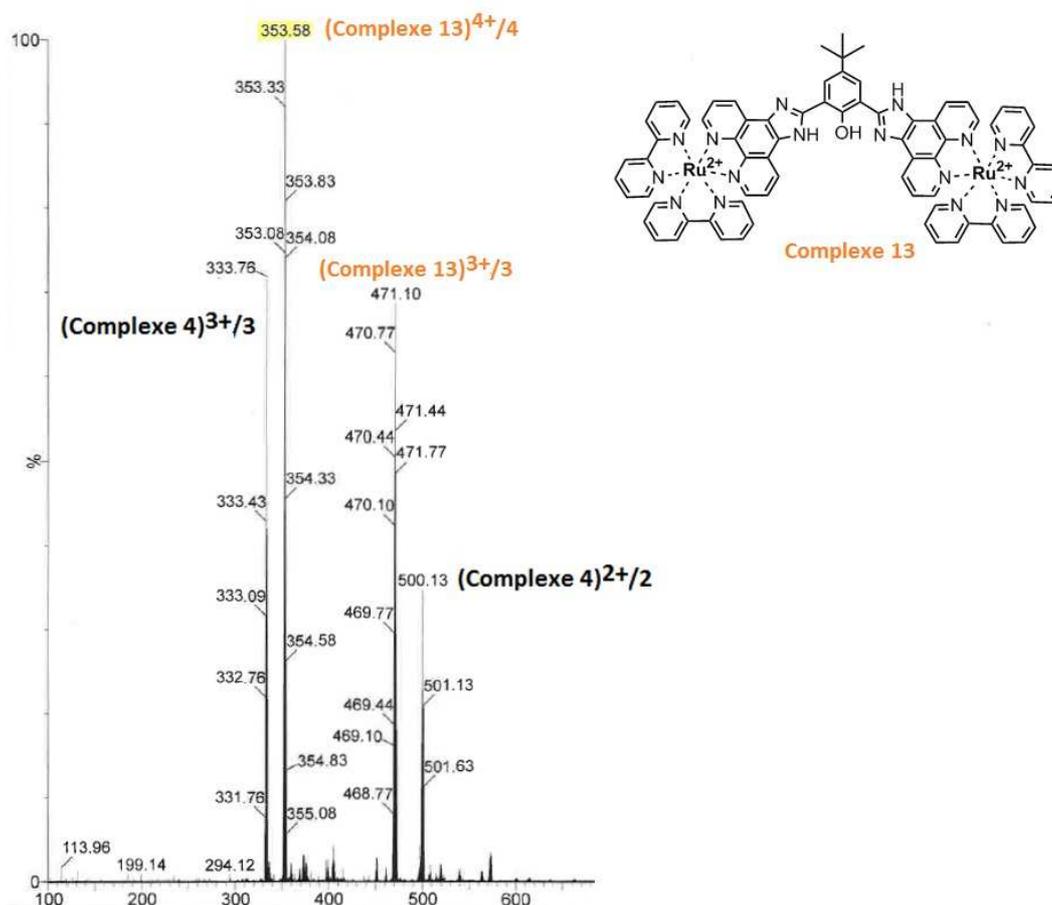


Figure 10 : Spectre de masse du complexe dinucléaire de ruthénium **13**

Les complexes **17** à **20** intégrant du cobalt n'ont pas pu être caractérisés par ESI-MS. Ces complexes relativement fragiles subissent une décoordination du cobalt lors de l'analyse ne permettant pas l'observation de pics attribuables aux systèmes de type PS-C-PS. Les spectres de masse obtenus correspondent à ceux des composés de ruthénium de départ. Les composés de type PS-C-PS ont donc été testés par la méthode MALDI-TOF en matrice neutre.

Les spectres MALDI-TOF de ces complexes présentent tous un pic attribuable à la masse $M^{3+}/3$ des composés. Les spectres des complexes **17** et **20** présentent un pic à 973,2 et 1044,3 respectivement, attribuable à $M^{3+}/3$ correspondant au complexe Ru-Co avec trois contre-ions PF_6 et deux contre-ions Cl (théorique : 974,1 et 1044,7). Dans le cas du complexe **17**, le complexe contient également une molécule d'acétonitrile. Par contre, les complexes **18** et **19** présentent un pic à 1044,3 et à 1011,2 respectivement, attribuable à $M^{2+}/2$ avec cinq contre-ions (théorique : 1044,3 et 1010,7). Quatre contre-ions PF_6 et un seul contre-ion Cl pour le complexe **18** et trois contre-ions PF_6 et deux contre-ions Cl pour le complexe **19**. Par contre, au sein de ces complexes, le ligand DIP est protoné. Ces résultats confirment la bonne complexation du cobalt sur le composé de ruthénium de départ.

3. Etude électrochimique

L'ensemble des données électrochimiques obtenues pour les composés **11** à **20** sont présentées dans le tableau 2. Comme explicité dans le chapitre précédent, les conditions d'analyse utilisées ne permettent pas d'observer de processus redox attribuables au centre métallique cobalt.

Tableau 2 : Potentiels redox obtenus pour les complexes 11 à 20 (électrolyte : NBu_4PF_6)

	Complexes	Ru(III)/Ru(II) (V vs non-aqueuse Ag/AgCl)	DIP ligand (V vs non-aqueuse Ag/AgCl)	Bpy or phen (V vs non-aqueuse Ag/AgCl)
	$[Ru(bpy)_3]^{2+}$	+1,01		-1,62 ; -1,83 ; -2,08
	$[Ru(bpy)_2(phendione)]^{2+}$	+1,13		-0,43 ; -1,23 ; -1,84 ; -2,06
	$Ru(Me_2-bpy)_2$ (phendione)Cl ₂	+1,04		-1,25 ; -1,89 ; -2 ; 05
Ru-L-Ru	11	+1,06	-1,14	-1,71 ; -1,95 ; -2,20 ; -2,40
	12	+1,06	-1,51	-1,65 ; -1,89 ; -2,10 ; -2,34
	13	+1,07	-1,45	-1,65 ; -1,93 ; -2,40
Me-Ru-L-Ru-Me	14	+0,95	-1,09 ; -1,24	-1,70 ; -1,80 ; -2,03 ; -2,41
	15	+1,11	-0,86	-1,62 ; -1,86 ; -2,18 ; -2,59
	16	+1,13	-1,67	-1,87 ; -2,02 ; -2,27
Ru-Co-Ru	17	+1,02	-1,17	-1,49 ; -1,81 ; -2,09
	18	+1,04	-1,67	-1,79 ; -1,95 ; -2,12 ; -2,39
Me-Ru-Co-Ru-Me	19	+0,87	-1,09	-1,57 ; -1,83 ; -2,16 ; -2,56
	20	+0,91	-1,77	-1,98 ; -2,16 ; -2,56

Pour les composés dinucléaires de ruthénium **11** à **16**, la vague d'oxydation quasi-réversible autour de +1,05V peut être assignée à un processus simultané d'oxydation des deux centres ruthénium. En effet, une seule vague d'oxydation est observée quelle que soit la vitesse de mesure

(20 à 200 mV/s). Les deux centres ruthénium sont donc indépendants électriquement à cause de la grande distance entre les deux unités $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (17.066 Å pour **11**)².

Effet du cœur du ligand

Le changement du fragment aryle du ligand n'induit pas de décalage du potentiel d'oxydation du couple redox $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$, sauf dans le cas du complexe **14** qui présente un potentiel légèrement moins élevé que les complexes **15** et **16**. Le cœur du ligand n'a aucun impact sur les potentiels redox attribués aux groupements bipyridines ou phénanthrolines du ligand. La principale différence concerne le potentiel de réduction du ligand pontant qui varie en fonction de la nature du fragment central du ligand. L'introduction de fragment aryle dont la densité électronique est plus importante (pyridine ou 4-tert-butyl phénol) induit un décalage du potentiel de réduction du ligand DIP vers des valeurs plus négatives (Figure 11).

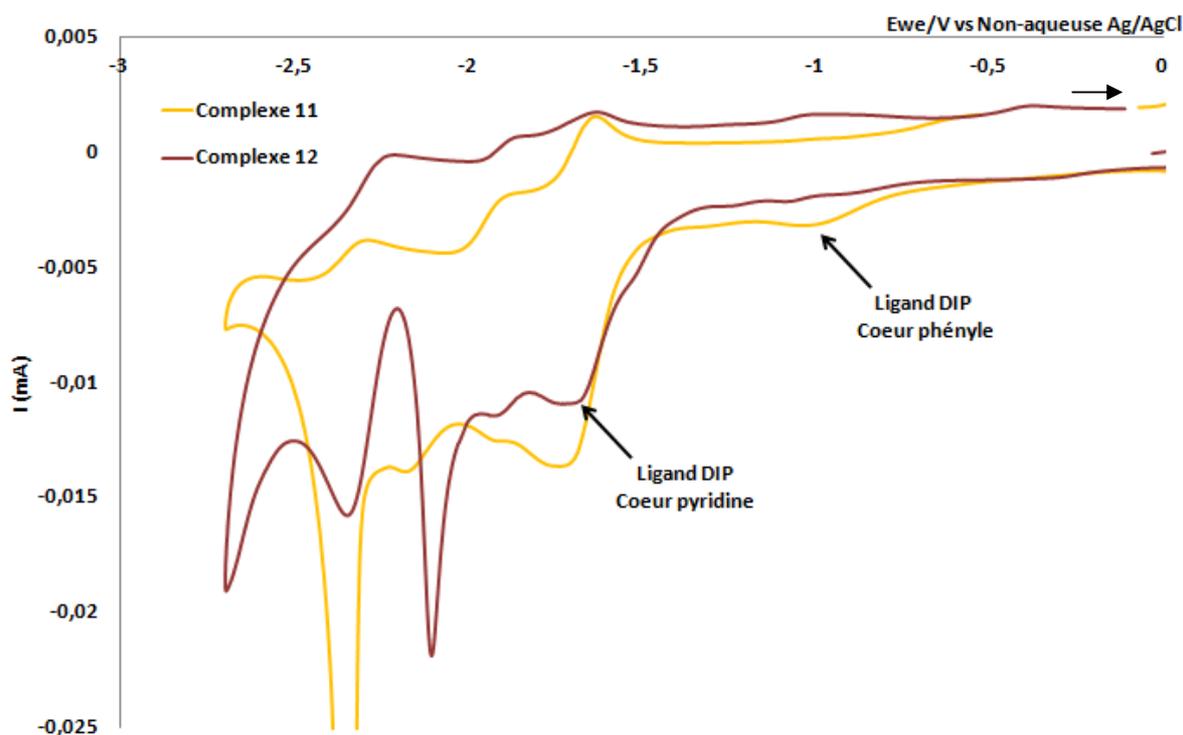


Figure 11 : Voltampérogrammes des complexes 11 et 12 à 50 mV/s CH_3CN dégazé

Effet des groupements méthyles des bipyridines

Les effets induits par la présence des groupements méthyles sur les bipyridines sont aléatoires au sein de la série. Un décalage du potentiel d'oxydation du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ vers un potentiel moins positif (0,95 V) est observé pour le composé **14** (Figure 12). Ce comportement peut être relié à l'effet électro-donneur des groupements méthyles qui induisent de façon indirecte une densité électronique plus importante sur le ruthénium. Cependant, on observe une variation inverse pour les potentiels d'oxydation couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ des complexes **15** et **16**. Ce phénomène traduit au contraire une diminution de la densité électronique du ruthénium, le rendant ainsi moins oxydable. Ce type de variation aléatoire a précédemment été mis en évidence sur les composés précurseurs à base de

ruthénium utilisés pour les synthèses (Chapitre II). La variation du potentiel d'oxydation du couple Ru^{III}/Ru^{II} induite par la présence des groupements méthyles semble dépendre de la nature du ligand complexé au centre métallique. Le même phénomène est observé en ce qui concerne le potentiel de réduction du ligand DIP.

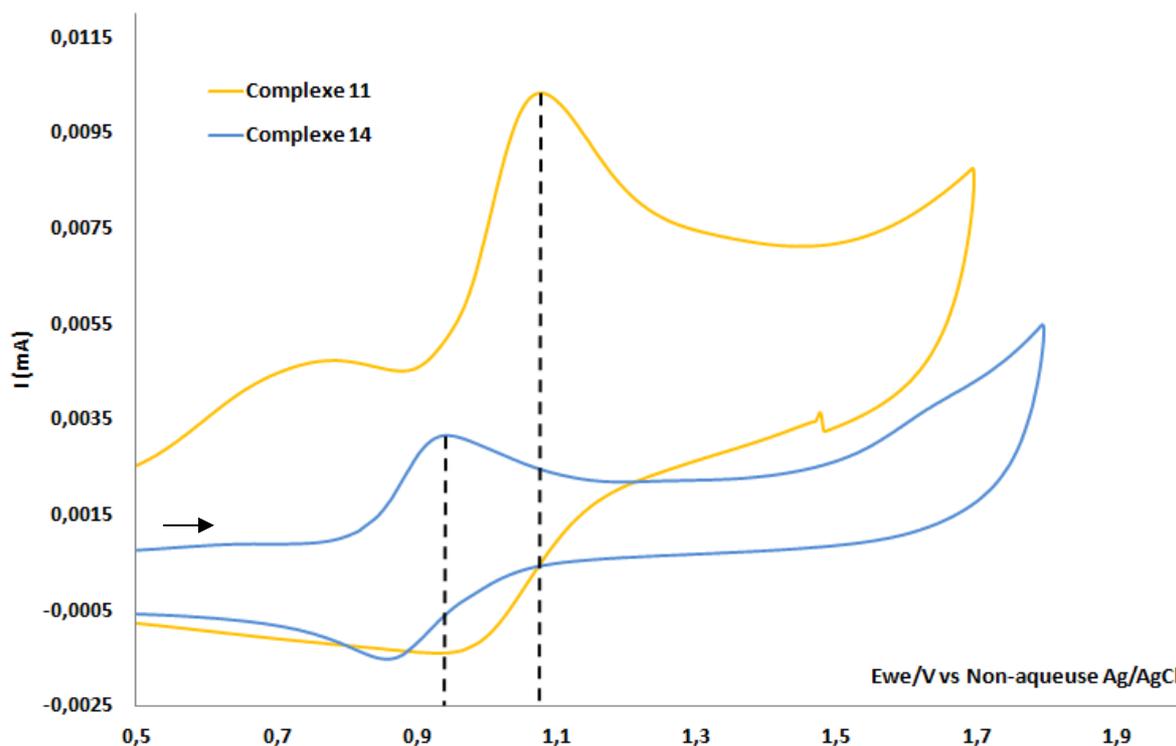


Figure 12 : Voltampérogrammes des complexes 11 et 14 à 50 mV/s CH_3CN dégazé

Effet de l'ajout du cobalt

L'ajout du cobalt sur les complexes dinucléaires **12** et **13** pour former les complexes **17** et **18** entraîne un décalage du potentiel d'oxydation du couple Ru^{III}/Ru^{II} le rendant plus facilement oxydable quel que soit le cœur du ligand DIP (Figure 13). Ce phénomène a déjà été observé lors de l'ajout du cobalt sur les complexes monométalliques de ruthénium (complexes **7a**, **7b** et **8a**). Comme précédemment, ce phénomène est relié au fait que le caractère π -accepteur du ligand DIP se partage entre trois centres métalliques au lieu de deux. L'effet sur les bipyridines est difficilement appréciable car les vagues associées aux processus de réduction sont moins clairement identifiables pour les composés à base de cobalt. Pour le ligand DIP, les phénomènes observés sont dépendants de la nature du cœur aryle. Un décalage vers un potentiel moins négatif pour le cœur pyridine et vers des potentiels plus négatifs pour le cœur 4-tert-butyl phénol est observé. Ceci peut être relié à des modes d'interaction cobalt-ligand différents. Pour les complexes méthylés **19** et **20**, les mêmes phénomènes sont observés que pour les complexes **17** et **18**.

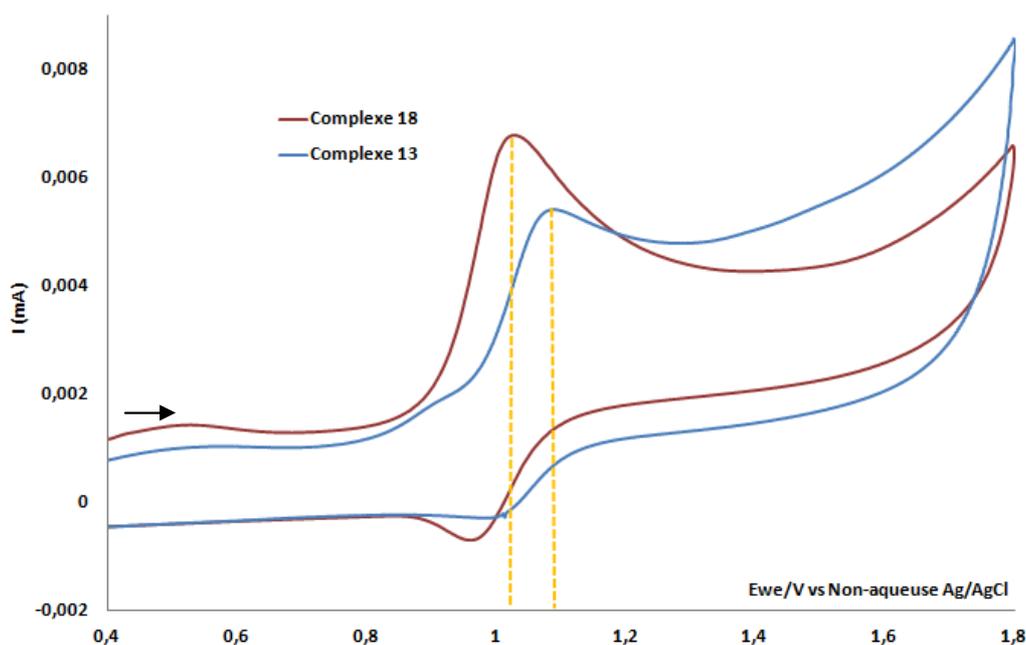


Figure 13 : Voltampérogrammes du complexe de ruthénium 13 et du complexe de ruthénium-cobalt 18 CH₃CN dégazé

Comparaison entre les systèmes PS-C-PS et PS-C

Si on compare les complexes mononucléaires de ruthénium **3** et **4** avec les complexes dinucléaires **11**, **12** et **13**, on peut observer que le potentiel d'oxydation du ruthénium se décale de +1,11 V pour les complexes **3** et **4** à +1,06 V pour les complexes **11**, **12** et **13** (Figure 14). Les complexes dinucléaires sont plus facilement oxydables sans doute à cause du fait que le système π -accepteur est partagé entre deux centres électro-donneurs. Le même phénomène a été décrit précédemment lors de la complexation du cobalt sur les complexes monométalliques de ruthénium (Chapitre II). Cependant, lorsqu'on compare les complexes monométalliques **5** et **6** avec les complexes bimétalliques **14**, **15** et **16**, c'est le phénomène inverse qui apparaît. Le potentiel redox du couple Ru^{III}/Ru^{II} passe d'environ +1 V pour **5** et **6** à +1,10 V pour les complexes **14**, **15** et **16**.

Ceci dit, comme pour les complexes Ru-L, les ligands DIP se réduisent plus facilement que les groupements bipyridines quelle que soit la nature du cœur aryle. Ce paramètre est favorable au transfert d'électron sur le ligand pontant et donc au transfert de charge entre les deux métaux.

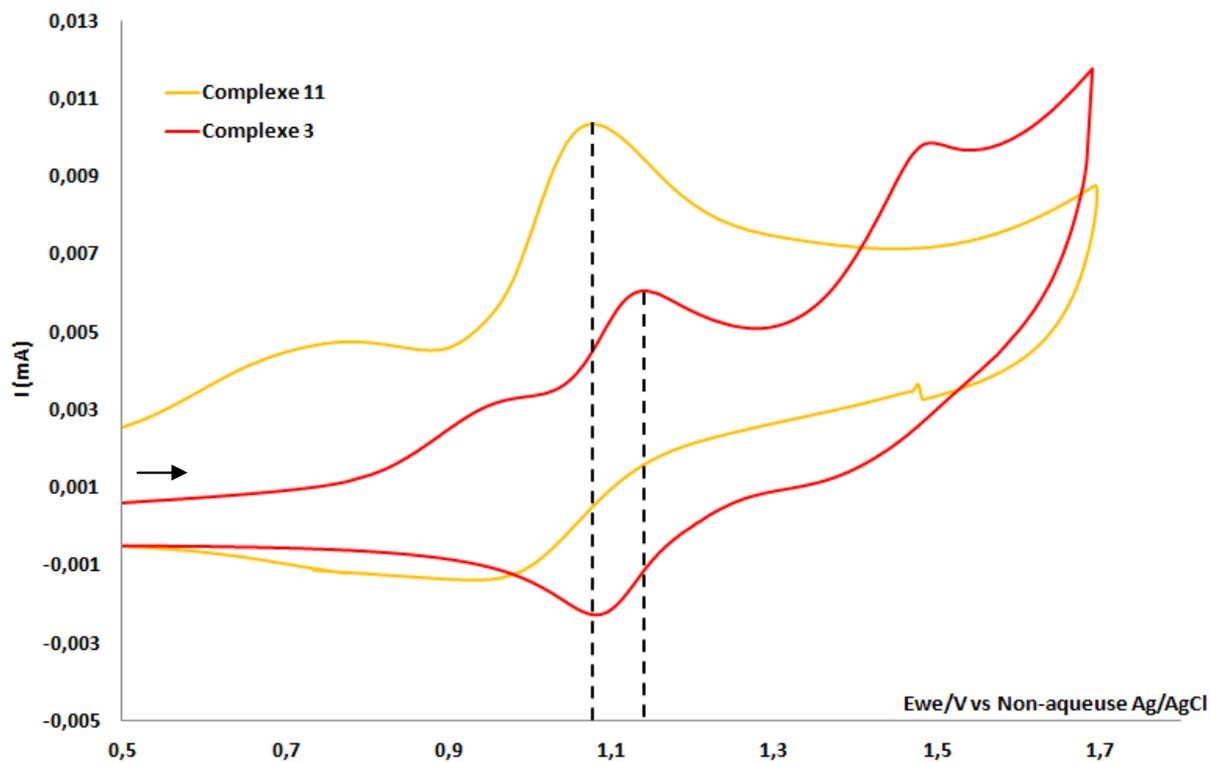


Figure 14 : Voltampérogrammes du complexe mononucléaire de ruthénium 3 et du complexe dinucléaire de ruthénium 11 CH_3CN dégazé

4. Etude des propriétés d'absorption de la lumière

Les données des spectres UV-visible des complexes dinucléaires de ruthénium et ruthénium-cobalt sont présentées dans le tableau 3.

Chacun des spectres des complexes de ruthénium de **11** à **16** ont pu être déconvolués et simulés par TD-DFT (Figure 15), ce qui a permis d'assigner une transition aux différentes bandes d'absorption UV-visible.



Figure 15 : Spectre UV-visible déconvolué du complexe 11

Tableau 3 : Bandes d'absorption UV-visible observées pour les complexes 11 à 20

	Complexes	MLCT/LLCT/MLLCT	MLCT
	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	245 ; 255 ; 287	424 ; 453
	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$	248 ; 285 ; 305 ; 350	413 ; 440
	$[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$	247 ; 285 ; 350	413 ; 445
Ru-L-Ru	11	245 ; 255 ; 285 ; 330	430 ; 457
	12	240 ; 255 ; 285 ; 360	430 ; 455
	13	240 ; 285 ; 328 ; 365	430 ; 460
Me-Ru-L-Ru-Me	14	205 ; 249 ; 286 ; 337	430 ; 467
	15	206 ; 247 ; 285 ; 357 ; 371	432 ; 466
	16	206 ; 248 ; 285 ; 364	436 ; 465
Ru-Co-Ru	17	242 ; 252 ; 285	430 ; 455
	18	240 ; 285 ; 375	420 ; 460
Me-Ru-Co-Ru-Me	19	205 ; 249 ; 285 ; 368	432 ; 464
	20	206 ; 248 ; 284 ; 358 ; 372	428 ; 468

Tous les complexes dinucléaires de ruthénium présentent les mêmes caractéristiques générales que les complexes mononucléaires. En effet, les spectres d'absorption UV-visible sont toujours composés de 3 régions :

- une bande dans l'ultra-violet vers 280 nm qui correspond aux transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ des ligands bipyridines ;
- une région entre 300 et 400 nm qui peut être déconvoluée en un mélange de différentes transitions électroniques : LLCT, MLCT et MLLCT ;
- une zone vers 450 nm qui correspond au transfert de charge métal-ligand.

Effet du cœur du ligand

Comme présenté sur la figure 16, aucun décalage significatif de la longueur d'onde de la bande MLCT n'est observable lorsque que le fragment aryle du ligand varie. Par contre, ce changement induit des variations dans la zone entre 300 et 400 nm en fonction de la nature du cœur du ligand. Cette zone correspond en effet aux transitions électroniques principalement localisées sur le ligand central.

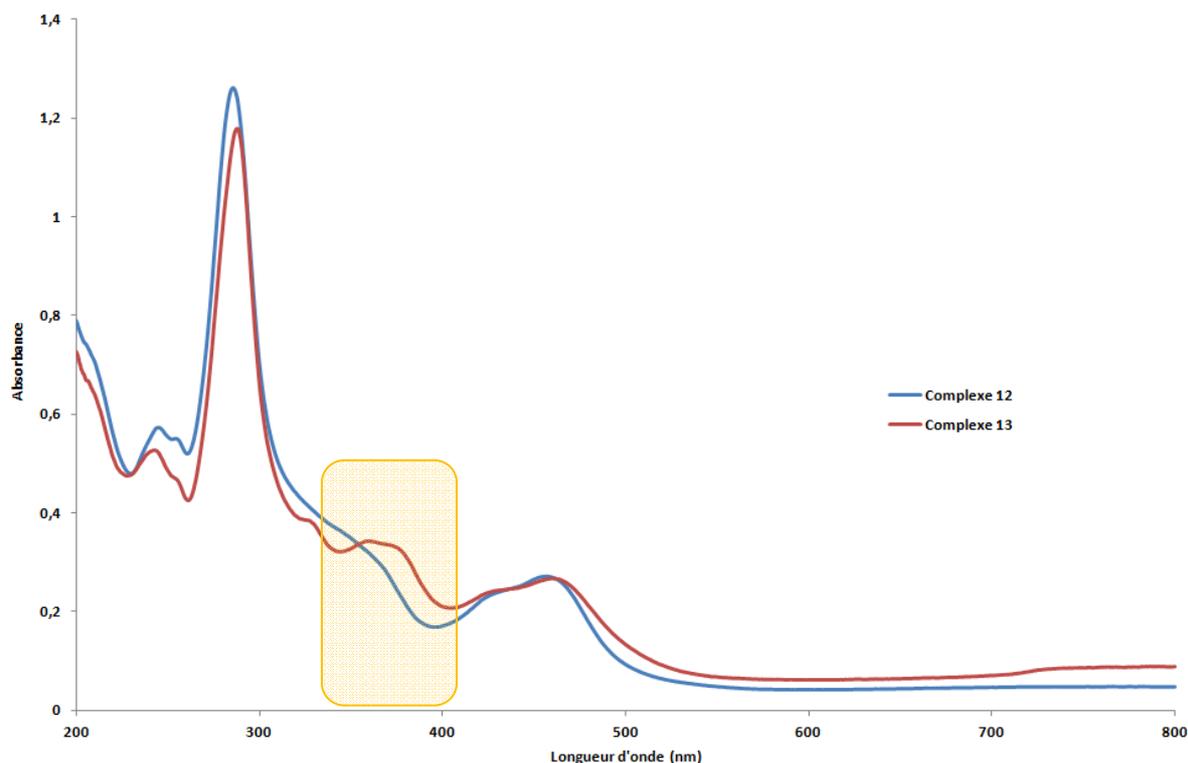


Figure 16 : Spectres UV-visible des complexes 12 et 13 dans l'acétonitrile

Effet des groupements méthyles de bipyridines

Comme pour les composés mononucléaires de ruthénium, la présence ou non de groupements méthyles sur les bipyridines n'induit pas de changements de longueur d'onde des transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ localisées vers 280 nm (Figure 17).

Pour la région entre 300 et 400 nm, la comparaison des spectres des complexes **11**, **12** et **13** avec les spectres des complexes **14**, **15** et **16** respectivement met en évidence des modifications mineures dues à la présence des méthyles sur les bipyridines.

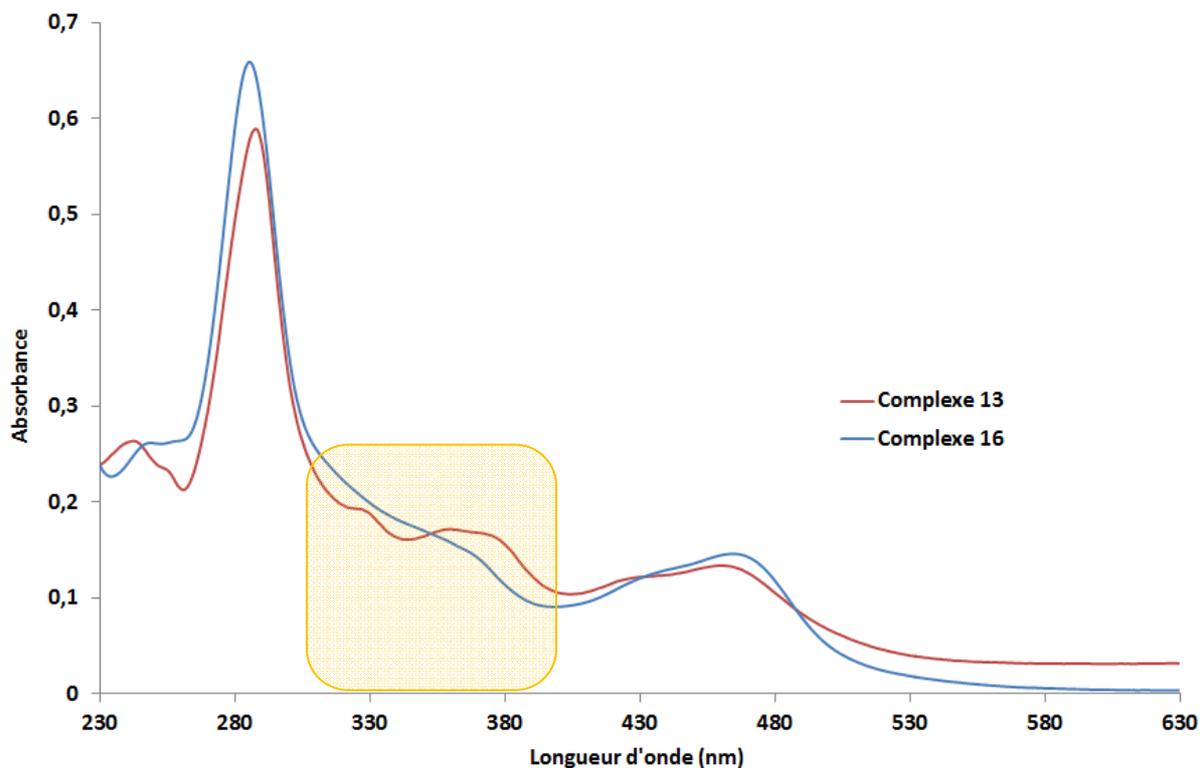


Figure 17 : Spectres UV-visible des complexes 13 et 16 dans l'acétonitrile

Comme précédemment pour les complexes mononucléaires de ruthénium, aucune variation n'est observée pour la bande MLCT située vers 450 nm correspondant au transfert d'électron entre l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée (HOMO), généralement localisée sur le centre métallique, et l'orbitale la plus basse en énergie vacante (LUMO) qui est localisée sur les ligands. Cependant, les études théoriques mettent de nouveau en évidence un changement de localisation de la densité électronique de la LUMO en présence de groupement méthyle (Figure 18). En effet, la présence ou non de groupements méthyles sur les bipyridines complexés au ruthénium n'a aucune incidence sur l'orbitale HOMO, qui reste localisée sur le centre métallique. La différence est notable sur la LUMO qui est partagée entre le ligand DIP et les bipyridines, pour les complexes avec les bipyridines classiques, et qui est majoritairement localisée sur le ligand central pour les complexes avec les groupements méthyles sur les bipyridines.

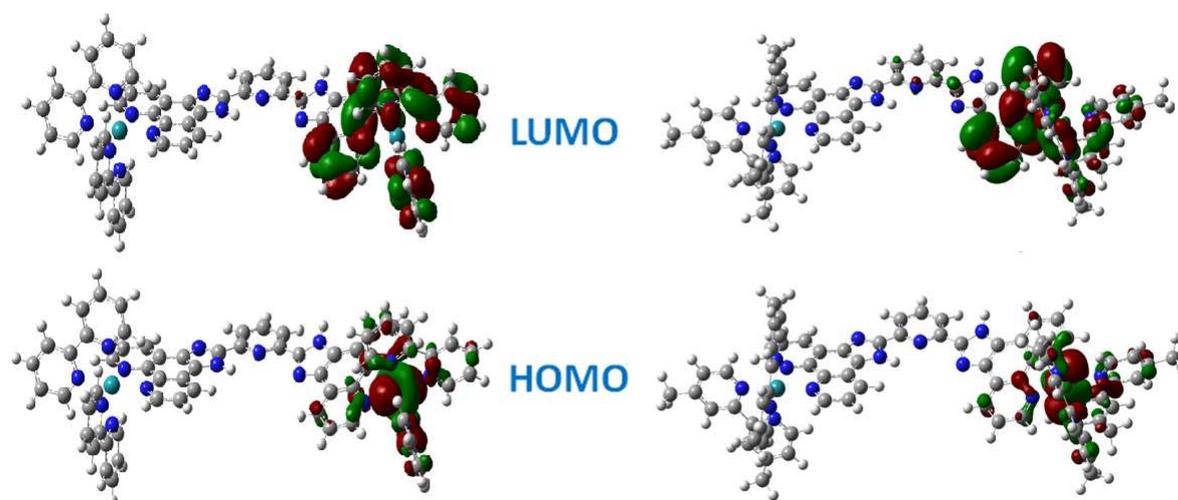


Figure 18 : Représentation des HOMO/LUMO pour les complexes **12 (à gauche) et **15** (à droite)**

Effet de l'ajout du cobalt

Pour tous les complexes Ru-L-Ru, l'interaction avec le cobalt se traduit par des variations significatives dans la zone entre 300 et 400 nm, attribuée à des transitions électroniques sur le ligand organique pontant, et la disparition de la bande d'absorption du cobalt libre. Ce comportement traduit de l'interaction entre le cobalt et le ligand DIP. Pour regarder l'influence du cobalt, il faut comparer les complexes de ruthénium avec leurs analogues ruthénium-cobalt. La comparaison des spectres des complexes **12** et **17** montre la disparition de la bande à 360 nm lors de la complexation du cobalt. De la même manière, pour les spectres des complexes **13** et **18** (Figure 19), les bandes à 328 nm et 365 nm disparaissent en faveur d'une seule et unique bande à 375 nm. Pour les complexes avec les groupements méthyles sur les bipyridines **15** et **19**, la complexation du cobalt conduit à la disparition de la bande à 357 nm. L'étude des spectres d'absorption des complexes **16** et **20** possédant le cœur phénol montre la disparition de la bande à 364 nm et l'apparition de deux bandes à 358 nm et 372 nm.

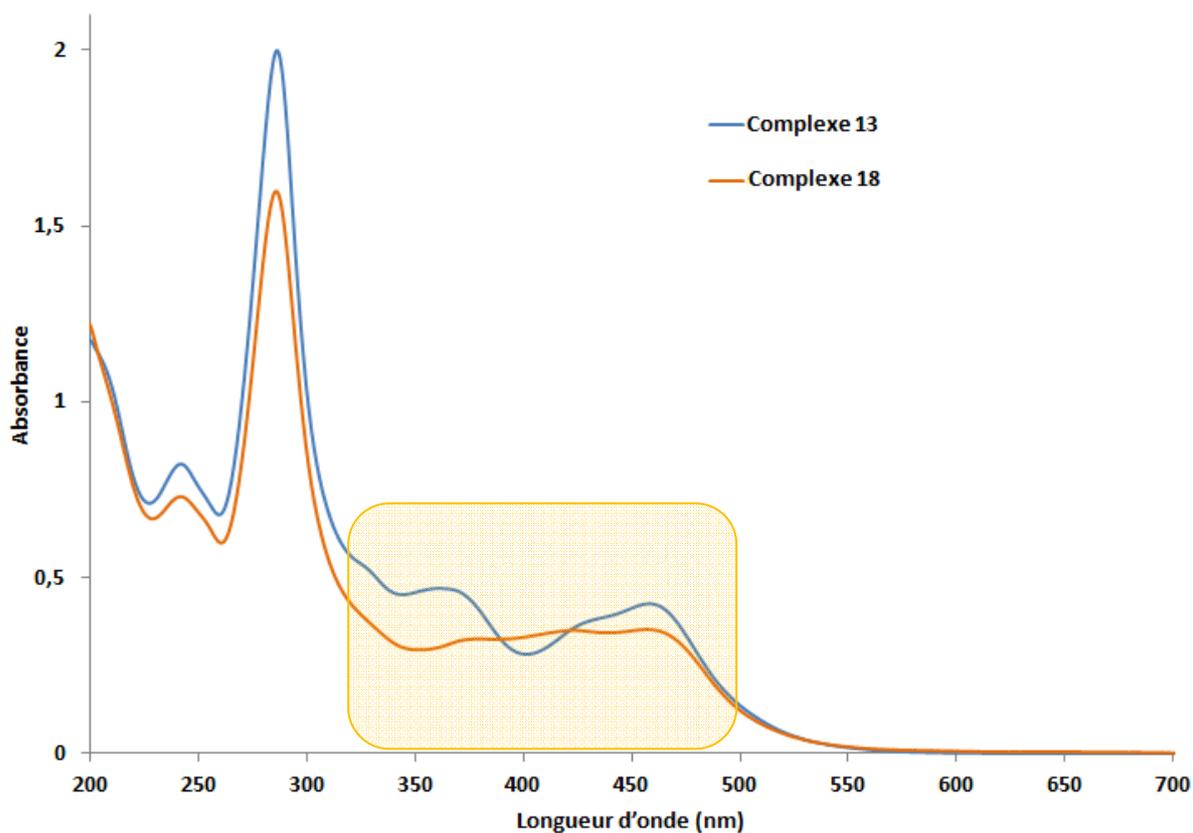


Figure 19 : Spectres UV-visible du complexe de ruthénium 13 et du complexe de ruthénium-cobalt 18 dans l'acétonitrile

Comparaison entre les systèmes PS-C-PS et PS-C

Pour les complexes possédant le même ligand, il n'y a pas de différence significative sur les spectres UV-visible entre les complexes mononucléaires (**3** et **4**) et les complexes dinucléaires (**11** et **13**) (Figure 20). Pour tous les complexes de ruthénium, la bande MLCT devient deux fois plus intense pour les complexes dinucléaires que pour les complexes mononucléaires à la même concentration. Aucun décalage de la longueur d'onde de la bande MLCT n'est observé lors du passage des complexes mononucléaires aux complexes dinucléaires.

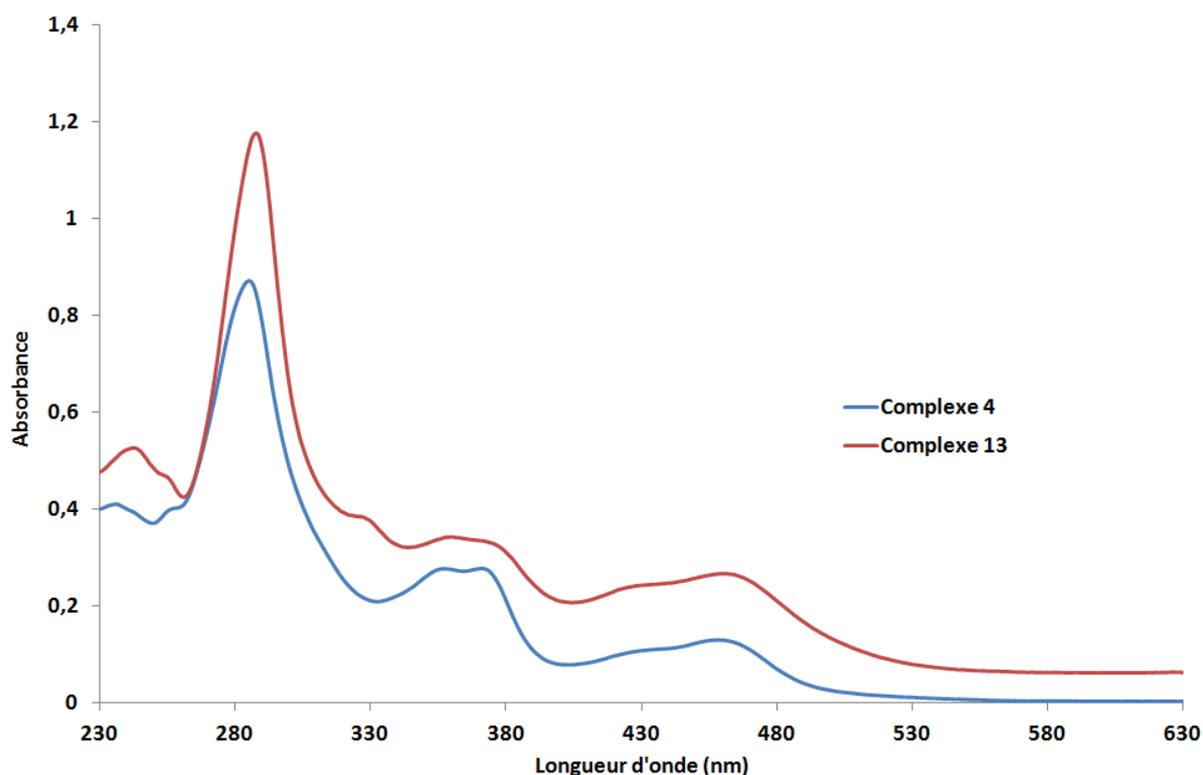


Figure 20 : Spectres UV-visible du complexe mononucléaire de ruthénium 4 et du complexe dinucléaire de ruthénium 13 dans l'acétonitrile

Ce comportement est différent de celui observé pour des systèmes contenant des ligands pontants π -accepteur décrits dans la littérature comme le ligand bdb [bdb = 1,4-bis(4'-methyl-2,2(bipyridin-4-yl)buta-1,3-diene)⁹ ou dpp [dpp = 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine]¹⁰. En effet, pour ces ligands, un décalage de la longueur d'onde de la bande MLCT a été observé. Cela suggère que, dans nos complexes dinucléaires, l'interaction ruthénium-ruthénium est relativement faible, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus en électrochimie. Un comportement similaire à celui observé pour nos complexes a été mis en évidence entre les composés $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{tpbq})]^{2+}$ et $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{tpbq})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{4+}$ [tpdq = 2,2',3,3'-tetra(2-pyridyl)-6,6'-biquinoxaline]¹¹. Pour le complexe $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{tpbq})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{4+}$, les deux centres métalliques sont électriquement isolés. De plus, Baitalik et al.⁷ ont déjà analysé l'évolution des changements ayant lieu sur le spectre d'absorption UV-visible du complexe dinucléaire **11** par des mesures spectro-électrochimiques. En effectuant une oxydation progressive des centres Ru(II), le remplacement de la bande MLCT par la bande LMCT a lieu avec la croissance d'une bande large à 1260 nm. Cette bande est caractéristique d'un transfert de charge d'intervalence pour des espèces Ru^{II}/Ru^{III}. La valeur obtenue pour le couplage électronique entre les deux centres hétérovalent (H_{ab}) et pour le facteur Γ indiquent que ces espèces Ru^{II}/Ru^{III} à valence mixte appartiennent à un système faiblement couplé.

5. Etude des propriétés d'émission

Le maximum d'émission et le temps de vie des complexes de ruthénium et ruthénium-cobalt sont résumés dans le tableau 4. Comme précédemment pour tous les complexes, une seule exponentielle a servi à simuler le profil de décroissance avec un χ^2 satisfaisant. L'incertitude sur les mesures est estimée à ± 20 ns (Figure 21).

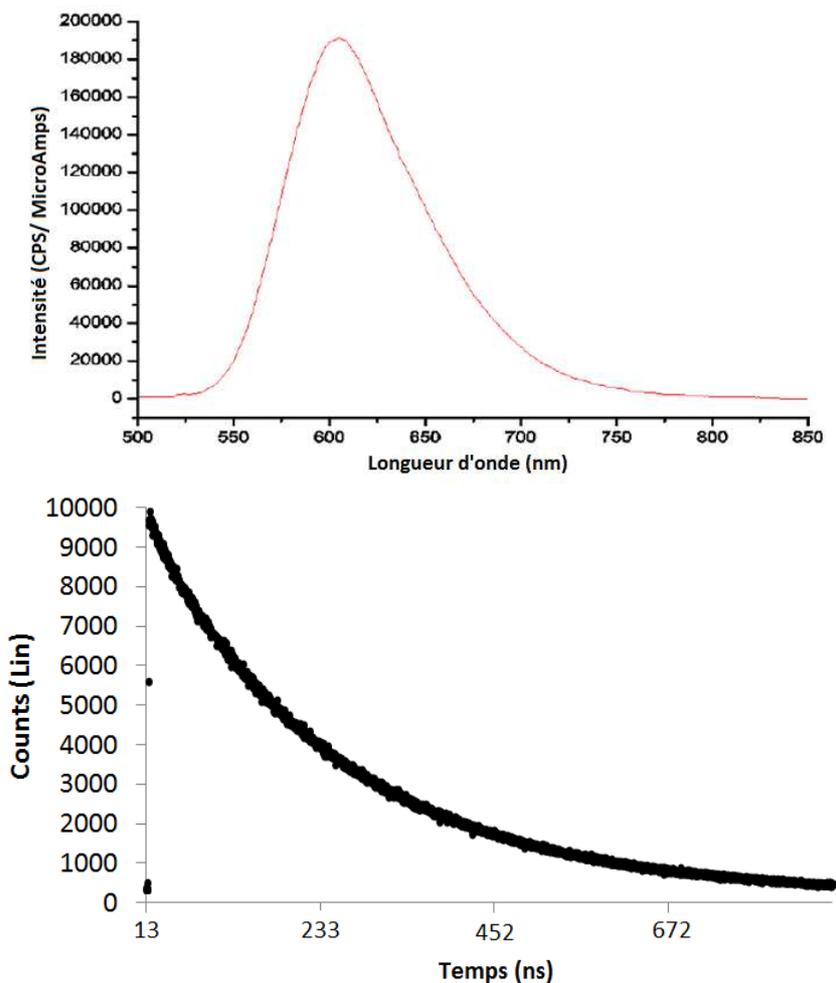


Figure 21 : Spectre d'émission du complexe 16 (en haut) et courbe de déclin de fluorescence du complexe 16 (en bas) dans l'acétonitrile

Une bande intense d'émission est observée entre 609 et 637 nm dans l'acétonitrile dégazé. On peut noter que la présence des groupements méthyles décale légèrement le maximum d'émission comme pour les complexes monométalliques de ruthénium (complexe **3** à **6**). Comme introduit pour les composés mononucléaires, cette bande est caractéristique de l'émission de l'état excité triplet MLCT.

Tableau 4 : Temps de vie de l'état excité et maximum de la longueur d'onde d'émission des complexes 11 à 20

	Complexes	τ (ns)	λ_{em} (nm)
	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	898	611
	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$	450	675
	$[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$	780	653
Ru-L-Ru	11	730	609
	12	1054	628
	13	980	616
Me-Ru-L-Ru-Me	14	1431	614
	15	1113	637
	16	1120	626
Ru-Co-Ru	17	690	618
	18	506	614
Me-Ru-Co-Ru-Me	19	778	621
	20	430	630

Effet du cœur du ligand

La nature du fragment aryle variable du ligand central induit un léger décalage de la longueur d'onde d'émission au sein de la série. Le cœur du ligand a une influence significative sur le temps de vie de l'état excité. En effet, le complexe **11** présente un temps de vie inférieur (de 300 ns) aux complexes **12** et **13** alors que le complexe **14**, incorporant le même cœur mais des groupements méthyles sur les bipyridines, présente un temps de vie plus long que les complexes **15** et **16**.

Effet des groupements méthyles des bipyridines

La présence de méthyles sur les bipyridines à moins d'influence sur les complexes dinucléaires de ruthénium que sur les complexes mononucléaires précédemment étudiés (Chapitre II). En effet, les composés **12**, **13**, **15** et **16** ont des temps de vie de l'état excité très similaires. La seule différence notable intervient entre les temps de vie des complexes **11** et **14**. En effet, le temps de vie de l'état excité du complexe méthylé **14** est quasiment deux fois plus important que celui du complexe **11**.

Effet de l'ajout du cobalt

En comparant le temps de vie des complexes de ruthénium aux complexes de ruthénium-cobalt, pour l'ensemble des complexes, le temps de vie diminue lorsque le cobalt est complexé. La diminution la plus importante a lieu pour la complexation du cobalt au composé **16** avec une diminution de 1120 ns à 430 ns. Le même phénomène a lieu entre le complexe **15** (1113 ns) et le complexe **19** (778 ns). Comme précédemment expliqué, ce phénomène peut être relié au transfert d'électrons entre les deux centres métalliques.

Les résultats des analyses ICP-AES réalisées sur les composés moléculaires de type PS-C et PS-C-PS ne permettent pas de retrouver de façon systématique les rapports Ru/Co de 1/1 ou 2/1. Ces résultats peuvent être reliés au fait que les espèces moléculaires ne sont que peu solubles dans le milieu acide nitrique dilué utilisé pour réaliser les échantillons analysés par ICP-AES.

Comparaison entre les systèmes PS-C-PS et PS-C

La comparaison des temps de vie entre les complexes non-méthylés **12** et **13** et leurs analogues méthylés **15** et **16** amènent aux mêmes conclusions que celles précédemment décrites lors de la comparaison des temps de vie des complexes de type Ru-L **3** à **6**. En effet, l'ajout des groupements méthyles entraîne une augmentation du temps de vie dans tous les cas. Les études théoriques par TD-DFT réalisées sur les composés **12**, **13**, **15** et **16** permettent d'expliquer ce phénomène. Les transitions électroniques majoritaires mises en jeu lors de l'irradiation à 452 nm sont compilées dans le tableau 5. Comme précédemment, la différence entre la longueur d'onde simulée et expérimentale provient de la méthode de calcul utilisée. Les orbitales HOMO et LUMO pour chacun des composés sont présentées en annexe. Les ligands DIP sont notés LI, LII ou LIII dans le tableau et leur représentation est donnée dans la figure 23.

Tableau 5 : Pourcentages de transfert des transitions électroniques autour de 452 nm

Complexe	Energie (nm)	Contribution principale	Analyse de population
12	459,4	HOMO-2→LUMO+1 (55%)	62%(d)+29%(LII) →45%(LII)+55%(bpy)
		HOMO-3→LUMO (13%)	71%(d)+18%(LII) →46%(LII)+54%(bpy)
13	462,4	HOMO-2→LUMO+1 (66%)	40%(d)+54%(LIII) →27%(LIII)+73%(bpy)
15	462,6	HOMO-2→LUMO+1 (47%)	68%(d)+20%(LII) →77%(LI)+22%(bpy)
		HOMO-4→LUMO (29%)	71%(d)+16%(LII) →76%(LII)+22%(bpy)
16	464,0	HOMO-4→LUMO (61%)	65%(d)+24%(LIII) →82%(LIII)+16%(bpy)
		HOMO-2→LUMO+1 (23%)	56%(d)+34%(LIII) →61%(LIII)+38%(bpy)

L'analyse de la population des différentes orbitales impliquées montre une transition plus prononcée vers les bipyridines pour les complexes **12** et **13**. Les pourcentages de transfert sont similaires entre les deux composés dus au faible impact de la nature du cœur du ligand DIP. Le même phénomène est observé entre les complexes **15** et **16**.

La comparaison entre les complexes méthylés (**15** et **16**) et non-méthylés (**12** et **13**) montre que la transition électronique s'effectue désormais préférentiellement vers le ligand DIP quelle que soit la nature du cœur aryle (76% pour **15** et 82% pour **16**). Ce comportement est corrélé au temps de vie des complexes. Cette comparaison met en évidence le faible impact de la nature du cœur sur la transition électronique et également sur le temps de vie de l'état excité. Par contre, l'introduction

des groupements méthyles sur les bipyridines induit une transition préférentielle vers le ligand DIP et une augmentation significative du temps de vie des états excités.

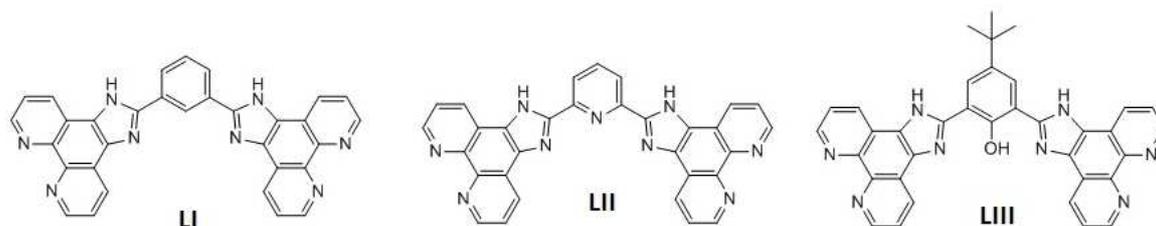


Figure 22 : Représentations des ligands DIP avec le fragment phényle, pyridine et phénol.

Par contre, les complexes **11** et **14** incorporant un cœur phényle présentent un comportement particulier dans la série. En effet, le complexe **11** possède le temps de vie de l'état excité le plus bas (730 ns) alors que le complexe **14** possède le temps de vie de l'état excité le plus long (1431 ns). L'ajout des groupements méthyles induit une augmentation du temps de vie de l'état excité comme pour les autres complexes de la série. Les calculs de TD-DFT permettent d'expliquer comme précédemment cette augmentation du temps de vie par la présence des groupements méthyles. L'analyse de la population des différentes orbitales impliquées montre une transition plus prononcée vers les bipyridines pour le complexe **11** alors que les pourcentages de transfert sont plus importants vers le ligand DIP pour le complexe **14** (Tableau 6). Cependant, les calculs théoriques ne permettent pas d'expliquer l'effet induit par la nature du cœur qui semblait minime au vu des résultats obtenus lors de l'étude des systèmes PS-C (Chapitre II).

Tableau 6 : Pourcentages de transfert des transitions électroniques autour de 452 nm pour le complexe 11 et 14

Complexe	Energie (nm)	Contribution principale	Analyse de population
11	459,9	HOMO-3→LUMO (34%)	66%(d)+23%(LI)+10%(bpy) →38%(LI)+62%(bpy)
		HOMO-2→LUMO+1 (25%)	56%(d)+36%(LIII) →37%(LI)+60%(bpy)
		HOMO-2→LUMO (14%)	56%(d)+36%(LIII) →38%(LI)+62%(bpy)
14	461,4	HOMO-3→LUMO (53%)	69%(d)+19%(LI) →77%(LI)+21%(bpy)
		HOMO-2→LUMO+1 (16%)	65%(d)+24%(LI) →79%(LI)+20%(bpy)
		HOMO-2→LUMO (11%)	65%(d)+24%(LI) →77%(LI)+21%(bpy)

Dans le cas des complexes Ru-L-Ru, le cœur aryle semble avoir un effet important sur le temps de vie des complexes symétriques **11** et **14**. Une des principales différences des complexes incorporant le ligand DIP à cœur phényle réside dans la présence des libres rotations autour des liaisons C-C entre le groupement imidazole et le cœur phényle. En effet, pour les autres ligands DIP, la présence d'un hétéroatome sur le fragment central des autres ligands permet de bloquer la

structure dans une configuration privilégiée grâce à des liaisons hydrogènes avec les groupements imidazoles. La modélisation des différentes configurations accessibles pour chacun des trois ligands DIP par des calculs de DFT confirment cette hypothèse. La figure 24 présente les conformations accessibles au ligand DIP en fonction des cœurs phényle, pyridine et phénol et leurs énergies respectives. Le ligand avec le cœur phényle présente trois conformations possibles d'énergies quasi égales. De plus, les barrières énergétiques entre ces différentes conformations sont relativement faibles impliquant des transitions permises à température ambiante. Par contre, les deux autres ligands (pyridine et phénol) ne montrent qu'une seule configuration énergétiquement favorisée par la présence d'une liaison hydrogène entre le groupement imidazole et le cœur pyridine ou phénol. Pour les deux cas, les barrières énergétiques sont élevées et donc défavorables à des transitions à température ambiante.

Les résultats ne permettent pas à eux seuls d'expliquer le comportement particulier des complexes de type PS-C-PS incorporant le fragment phényle. Une étude plus approfondie, notamment en faisant varier les groupements électro-donneurs sur les ligands bipyridines ancillaires et en étudiant l'évolution des propriétés, sera nécessaire pour essayer d'apporter des réponses à ce comportement singulier.

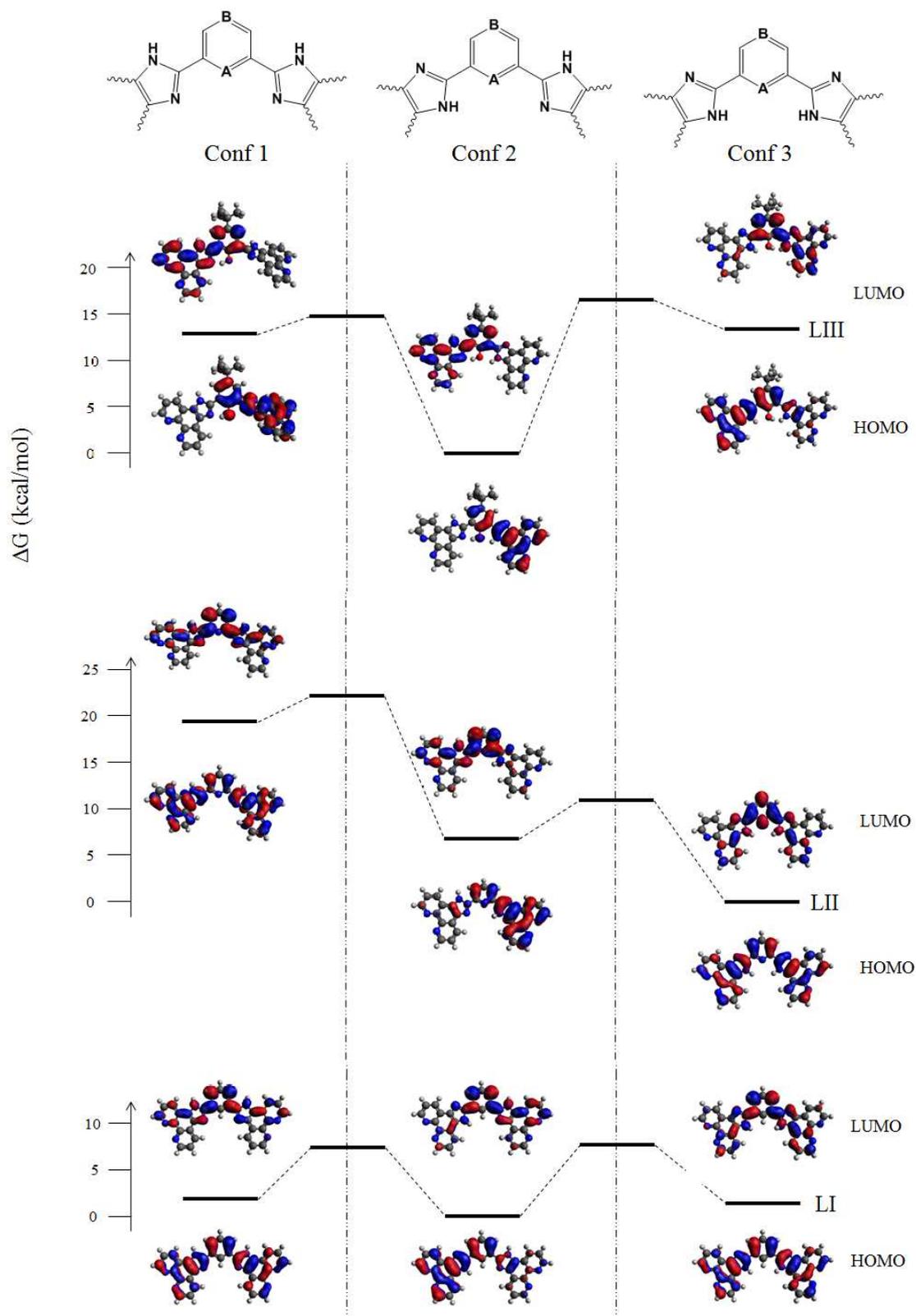


Figure 23 : Diagramme d'énergies des conf1, conf2 et conf3 et des états de transitions pour les ligands DIP

Conclusions

L'analyse par voltampérométrie cyclique des complexes a permis de vérifier que le ligand DIP se réduit plus facilement que les bipyridines au sein de tous les complexes étudiés (**3** à **20**), et ce, quelle que soit la nature de celui-ci. Le transfert de charge photo-induit vers le ligand pontant les deux centres métalliques devrait ainsi être favorisé. De la même manière que pour les complexes de type Ru-L, l'ajout de groupements électro-donneurs sur les bipyridines a plus d'impact sur le potentiel d'oxydation du couple Ru^{III}/Ru^{II} que sur celui de réduction du ligand DIP au sein des complexes de type Ru-L-Ru.

La comparaison des spectres UV-visible des complexes de type PS-C afin d'étudier l'effet de l'ajout du cobalt aboutit aux mêmes conclusions que l'étude des spectres UV-visible des complexes PS-C-PS. L'ajout du cobalt n'induit aucun décalage de la longueur d'onde de la bande d'absorption correspondant au transfert de charge métal-ligand mais induit des changements dans la zone attribuable aux transitions électroniques essentiellement localisées sur le ligand DIP (de 300 à 400 nm). Ces variations caractérisent la complexation du cobalt dans la cavité centrale des ligands DIP.

Enfin, les temps de vie de l'ensemble des complexes de ruthénium par comparaison avec $Ru(bpy)_3Cl_2$ sont relativement élevés. L'ajout des méthyles sur les bipyridines entraîne une augmentation du temps de vie dans tous les cas. Ces résultats expérimentaux sont pleinement supportés par une étude théorique. Au sein des complexes méthylés, les états excités atteints après irradiation à 452 nm présentent une délocalisation électronique plus importante sur le ligand DIP que sur les ligands bipyridines, ce qui peut favoriser le transfert d'électron photo-induit intramoléculaire entre deux centres métalliques. De même que pour les systèmes PS-C précédemment étudiés, la complexation du cobalt diminue le temps de vie de tous les complexes quel que soit le cœur du ligand central. Cette diminution du temps de vie implique une interaction électronique entre les deux métaux.

Enfin, les complexes incorporant des bipyridines méthylés et des bipyridines non méthylés **14** et **11** présentent un comportement particulier en lien avec la nature du cœur phényle qui ne peut être expliqué pleinement ni par les observations expérimentales effectués, ni par les calculs théoriques.

Cette étude sur les complexes symétriques permet de confirmer l'importance de la nature des ligands ancillaires, bipyridines et bipyridines méthylés, sur la structure électronique et sur certaines propriétés photophysiques des complexes mis en évidence par l'étude des complexes dissymétriques (Chapitre II). Cependant, la symétrie des complexes semble entraîner un effet plus important du cœur du ligand sur le temps de vie des composés qu'observé précédemment dans le cas du fragment phényle.

Bibliographie :

1. Steck, E. & Day, A. Reactions of Phenanthraquinone and Retenequinone with Aldehydes and Ammonium Acetate in Acetic Acid Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 452–456 (1943).
2. Chao, H. *et al.* Synthesis, electrochemical and spectroscopic properties of ruthenium(II) complexes containing 1,3-bis([1,10]phenanthroline-[5,6-d]imidazol-2-yl)benzene. *Polyhedron* **19**, 1975–1983 (2000).
3. Saha, D., Das, S., Karmakar, S., Dutta, S. & Baitalik, S. Synthesis, structural characterization and anion-, cation- and solvent-induced tuning of photophysical properties of a bimetallic Ru(ii) complex: combined experimental and DFT/TDDFT investigation. *RSC Adv.* **3**, 17314 (2013).
4. Biagetti, R. V. & Haendler, H. M. Pyridine Complexes of Cobalt(II) and Nickel(II) Nitrates. *Inorg. Chem.* **5**, 383–386 (1966).
5. Pandey, S., Das, P. P., Singh, A. K. & Mukherjee, R. Cobalt(ii), nickel(ii) and copper(ii) complexes of a hexadentate pyridine amide ligand. Effect of donor atom (ether vs. thioether) on coordination geometry, spin-state of cobalt and MIII–MII redox potential. *Dalton Trans.* **40**, 10758 (2011).
6. Indumathy, R., Kanthimathi, M., Weyhermuller, T. & Nair, B. U. Cobalt complexes of terpyridine ligands: Crystal structure and nuclease activity. *Polyhedron* **27**, 3443–3450 (2008).
7. Roy, S. *et al.* Cobalt(ii) complexes of terpyridine bases as photochemotherapeutic agents showing cellular uptake and photocytotoxicity in visible light. *Dalton Trans* **40**, 1233–1242 (2011).
8. Karlsson, E. A. *et al.* Photosensitized Water Oxidation by Use of a Bioinspired Manganese Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 11715–11718 (2011).
9. Baba, A. I., Ensley, H. E. & Schmehl, R. H. Influence of Bridging Ligand Unsaturation on Excited State Behavior in Mono- and Bimetallic Ruthenium(II) Diimine Complexes. *Inorg. Chem.* **34**, 1198–1207 (1995).
10. Murphy, W. R., Brewer, K. J., Gettliffe, G. & Petersen, J. D. Luminescent tetrametallic complexes of ruthenium. *Inorg. Chem.* **28**, 81–84 (1989).
11. Rillema, D. P., Callahan, R. W. & Mack, K. B. A novel series of compounds containing from one to four ruthenium(II) bis(bipyridine) units bound to the same bridging ligand. *Inorg. Chem.* **21**, 2589–2596 (1982).

Chapitre IV :

**Synthèse et caractérisation des
polymères de coordination de type
PS-C et PS-C-PS**

Notre projet est l'étude de l'évolution des propriétés photo-physiques lorsqu'on passe d'un composé moléculaire à un polymère de coordination. La première étape de ce projet portait sur la synthèse de complexes hétérométalliques moléculaires (Chapitre II et III). L'étape suivante consiste donc à synthétiser les polymères de coordination analogues à ces complexes. Deux types de systèmes moléculaires ont été étudiés (Figure1) : le type PS-C-PS comportant deux fragments photosensibilisateurs localisés sur les groupements phénanthrolines et un centre catalytique coordonné sur le site de coordination central du ligand et le type PS-C possédant un photo-sensibilisateur et un centre catalytique coordonnés aux extrémités des ligands sur les groupements phénanthrolines. Ces deux types d'espèces moléculaires correspondent à la synthèse de deux types de polymères de coordination : un premier type avec des nœuds photo-sensibles (Ru) et des unités catalytiques en interaction avec les ligands pontants (type PS-C-PS) et un second type avec des nœuds de réseau aux propriétés photosensibles (Ru) ou catalytiques (Co) (type PS-C).

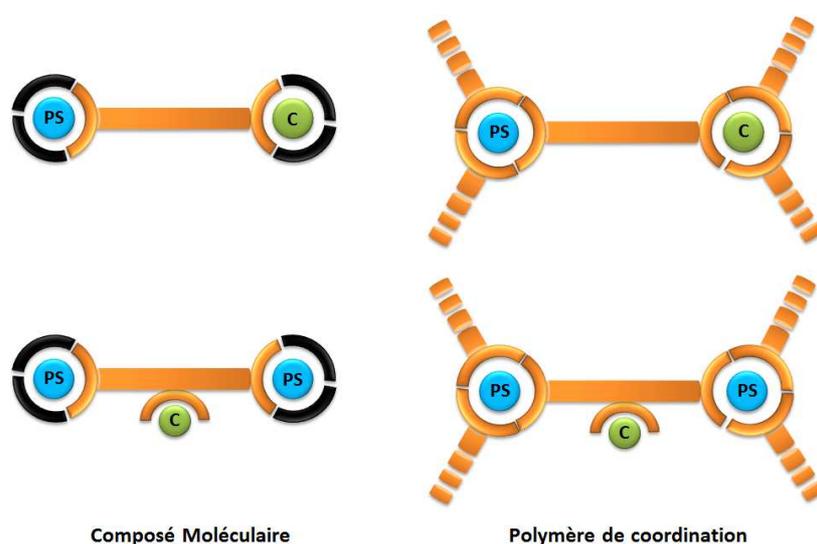


Figure 1 : Représentation schématique des composés de type PS-C-PS et PS-C

L'utilisation d'un ligand symétrique afin de synthétiser les polymères de coordination possédant des nœuds photosensibles ou catalytiques nécessite d'utiliser une voie de synthèse permettant de contrôler de façon plus organisée la répartition des métaux au sein du composé que la voie par auto-assemblage classiquement utilisée. Ainsi, la construction bloc par bloc utilisée pour la synthèse des complexes moléculaires a été appliquée à la synthèse des polymères de coordination.

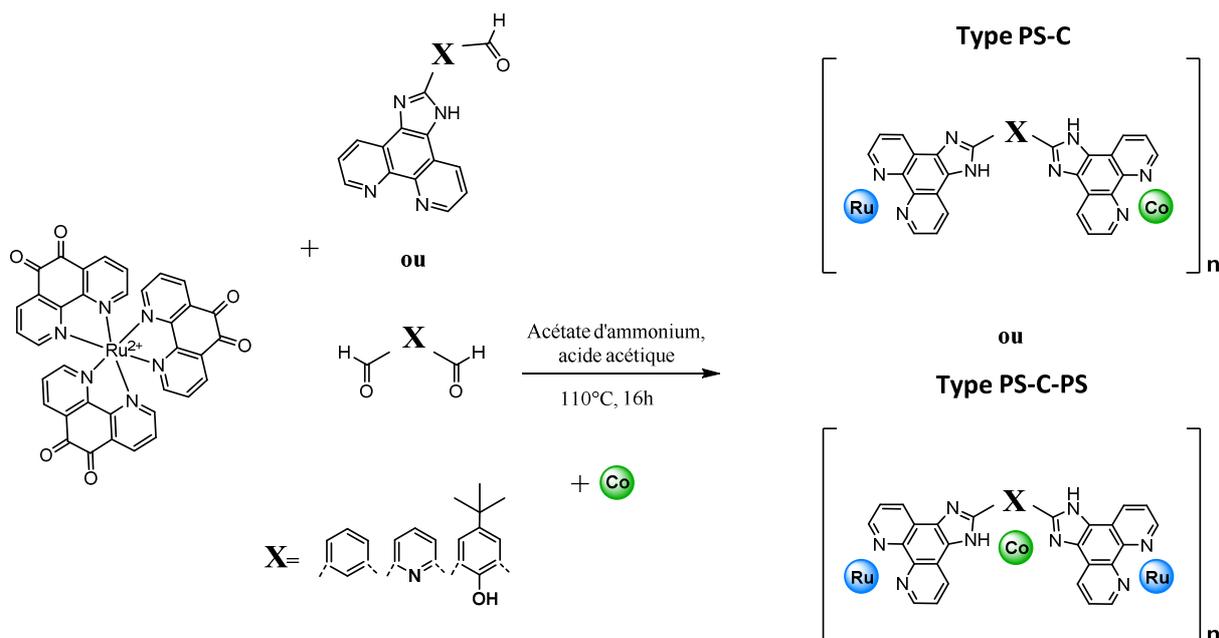


Figure 2 : Schéma réactionnel menant aux polymères de coordination de type PS-C et PS-C-PS.

La figure 2 décrit le schéma réactionnel mis en oeuvre pour la synthèse des différents polymères de coordination. Le complexe Ru(phenanthroline)₃Cl₂ servira donc de précurseur pour la synthèse des matériaux à la place des complexes [Ru(bpy)₂(phenanthroline)]²⁺ et [Ru(Me₂-bpy)₂(phenanthroline)]²⁺ utilisés pour la synthèse des espèces moléculaires.

Pour obtenir les polymères de coordination de type PS-C-PS présentant des nœuds uniquement photosensibles, le ligand pontant est ensuite construit par couplage chimique au travers d'une réaction de Steck-Day¹ conduisant à la formation des deux cycles imidazoles comme pour les composés moléculaires de type Ru-L-Ru. L'étape finale consiste à introduire le cobalt dans la structure du polymère par imprégnation.

Pour obtenir les polymères de coordination avec les nœuds photosensibles et catalytiques, le précurseur métallique Ru(phenanthroline)₃Cl₂ est utilisé lors d'une réaction de Steck-Day avec les ligands monosubstitués **1** et **2** dont la synthèse a été décrite dans le chapitre II. Cette synthèse conduit à la formation d'un complexe monométallique de ruthénium possédant trois ligands DIP et par conséquent trois groupements phénanthrolines disponibles pour la complexation du cobalt. L'étape finale consiste à former le polymère de coordination en faisant réagir cette espèce moléculaire avec du chlorure de cobalt pour former les nœuds catalytiques.

Afin de comparer notre approche, les polymères présentant des nœuds photosensibles et catalytiques ont également été synthétisés par la voie d'auto-assemblage. Pour cela, les ligands DIP pontants sont synthétisés puis mis en solution avec les précurseurs métalliques Ru(DMSO)₄Cl₂ et CoCl₂.

I. Synthèse des précurseurs de ruthénium

1. Synthèse de $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$

La synthèse des polymères de coordination nécessite la préparation du précurseur de ruthénium $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$. L'avantage de ce composé est que tous les sites de coordination autour du ruthénium sont disponibles pour la complexation des ligands azotés polyaromatiques tels que la phendione. Ainsi, trois ligands pourront être introduits dans la sphère de coordination du métal pour former le complexe $\text{Ru}(\text{phendione})_3\text{Cl}_2$.

La synthèse de $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ a été effectuée selon un protocole établi par Wilkinson en 1973². Le sel de ruthénium $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ est mis à reflux dans du DMSO pendant 5 minutes. L'ajout d'acétone (un volume 4 fois plus important que celui du DMSO) permet de faire cristalliser le produit de réaction. Après filtration et lavage, le produit est obtenu avec un rendement de 71% sous forme d'aiguilles jaunes.

2. Synthèse de $\text{Ru}(\text{phendione})_3\text{Cl}_2$

L'étape suivante consiste à complexer le fragment phendione sur le précurseur métallique précédemment synthétisé. Le complexe $\text{Ru}(\text{phendione})_3\text{Cl}_2$ a été synthétisé selon le protocole établi par Mesmaeker en 2005³.

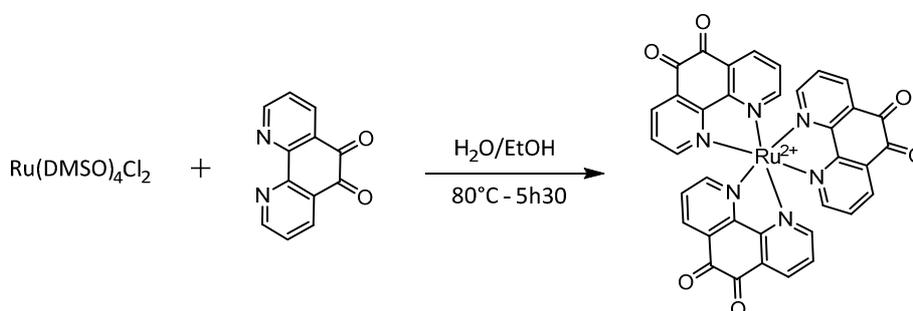


Figure 3 : Synthèse de $\text{Ru}(\text{phendione})_3$

Le composé $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ est mis en présence de la phendione dans un rapport molaire 1/3,5 en milieu éthanol/eau (50/50) dégazé, à reflux pendant 5h30 (Figure 3). La purification du produit s'effectue par lavage au chloroforme et à l'acétonitrile pour éliminer les réactifs résiduels. Le produit est obtenu sous forme d'une poudre noire avec un rendement de 70%.

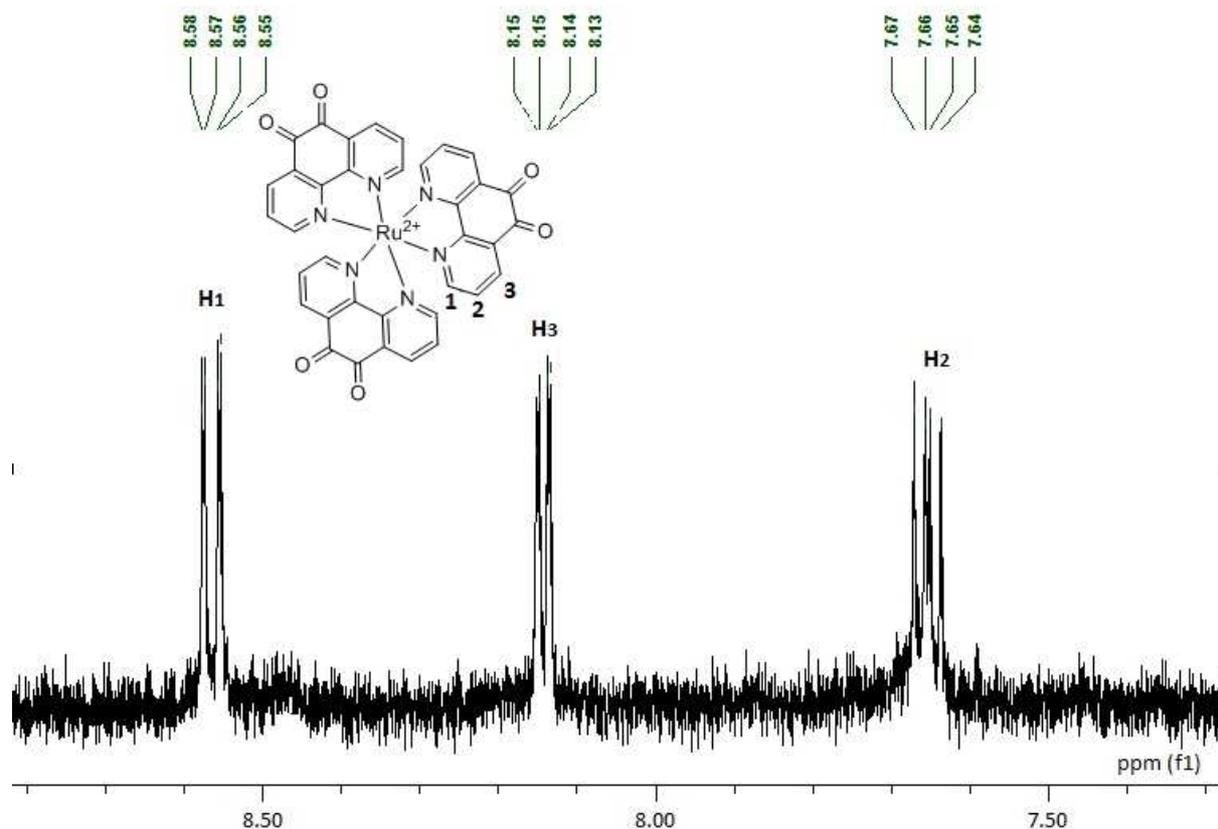


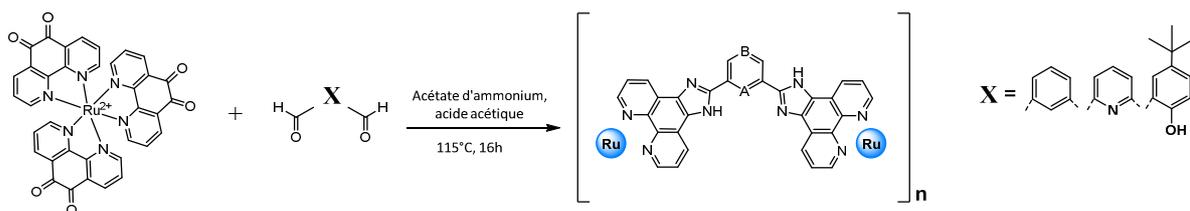
Figure 4 : RMN ^1H de $\text{Ru}(\text{phendione})_3\text{Cl}_2$ dans le $\text{DMSO-}d_6$

Le produit est caractérisé par RMN ^1H . Le spectre présente les 3 signaux attendus pour les protons des fragments phendiones à 7,65 ppm, 8,15 ppm et 8,57 ppm (figure 4).

II. Synthèse des polymères de coordination avec les nœuds photosensibles (type PS-C-PS)

Les polymères de coordination de type PS-C-PS sont les analogues des complexes moléculaires du type $\text{Ru}_2\text{-L-Co}$ étudiés au chapitre III. Comme précédemment, plusieurs cœurs ont été utilisés : un cœur phényle, un cœur pyridine et un cœur 4-tert-butyl phénol afin de regarder l'impact de celui-ci sur les propriétés photo-physiques des composés.

Etape 1 :



Etape 2 :

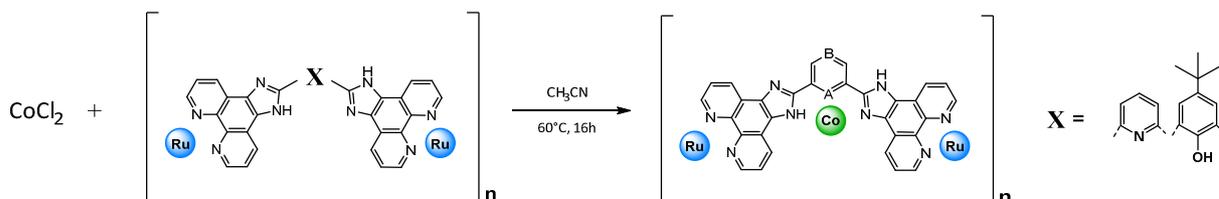


Figure 5 : Schéma réactionnel menant aux polymères de type PS-C-PS

La voie de synthèse choisie correspond à la construction bloc-par-bloc du ligand qui a déjà été mise en place avec les complexes moléculaires. La synthèse des polymères de coordination au ruthénium est identique à celle des complexes moléculaires du type $\text{Ru}_2\text{-L}$, à savoir la formation des groupements imidazoles par la réaction de Steck-Day¹. La complexation du cobalt se fait lors d'une étape d'imprégnation sur le polymère déjà formé. Le schéma réactionnel de la synthèse de ces composés est présenté sur la figure 5.

1. Synthèse des polymères de ruthénium (Etape 1)

Dans la littérature, les polymères de coordination sont habituellement synthétisés par coordination du ligand organique pontant sur un précurseur métallique. Cependant, à cause de la faible solubilité des ligands DIP utilisés dans les solvants organiques usuels et de manière à conserver la même stratégie de synthèse tout au long de l'étude, la même voie de synthèse bloc par bloc a été mise en œuvre. Pour la synthèse des polymères de ruthénium, 1 équivalent du complexe $\text{Ru}(\text{phendione})_3\text{Cl}_2$ et 1,5 équivalent de dialdéhyde sont portés à reflux dans l'acide acétique en présence d'un excès d'acétate d'ammonium (Figure 6).

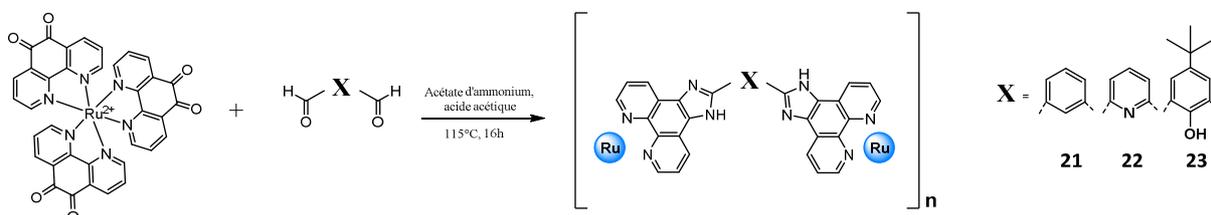


Figure 6 : Synthèse des polymères de coordination avec les nœuds ruthénium

Le polymère de coordination précipite dans le milieu réactionnel et est ensuite lavé avec de l'eau distillée, de l'éthanol et de l'acétonitrile de manière à éliminer les composés résiduels. Les polymères de coordination ont été obtenus avec un rendement de 90% pour le cœur phényle, 62% pour le cœur pyridine et 44% pour le cœur phénol.

2. Imprégnation du cobalt (Etape 2)

La seconde étape de synthèse consiste à complexer le cobalt sur les polymères de coordination précédemment synthétisés (Figure 7). Comme pour les complexes moléculaires de type Ru-L-Ru, l'espace réduit accessible dans la cavité centrale pour la complexation du cobalt requiert l'utilisation du chlorure de cobalt. Une solution de chlorure de cobalt dans de l'acétonitrile est ajoutée au polymère de ruthénium mis en suspension dans de l'acétonitrile. Le rapport molaire entre le polymère de coordination au ruthénium et le chlorure de cobalt est de 1/1,5. Très rapidement, on assiste à une décoloration de la solution initialement bleue. Les produits sont filtrés puis purifiés par lavage avec de l'eau pour éliminer le cobalt non complexé. Pour cette synthèse, le polymère de ruthénium avec le cœur phényle n'est pas utilisé car il ne possède pas de site de coordination central sur le ligand pontant permettant la complexation du cobalt.

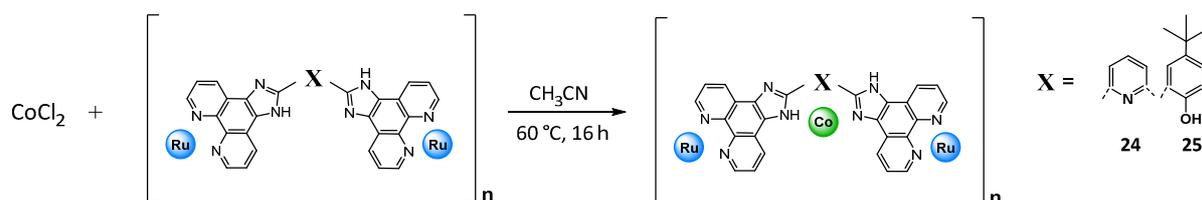


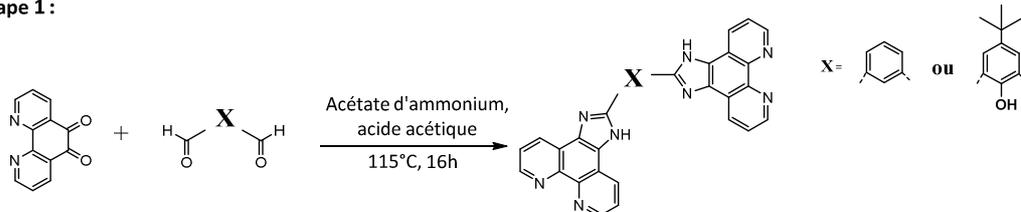
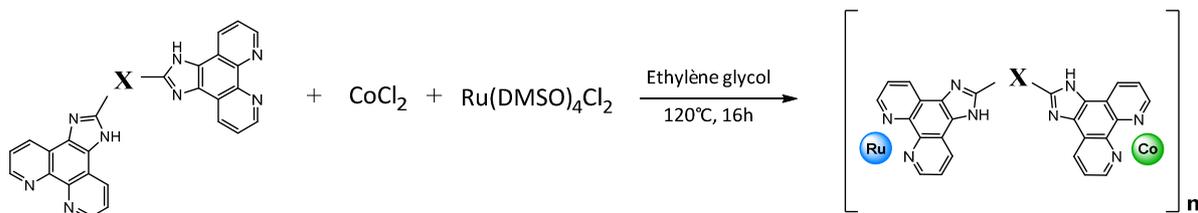
Figure 7 : Synthèse des polymères de coordination $\text{Ru}_1\text{Co}_x\text{L}_{1,5}$

III. Synthèse des polymères de coordination avec les nœuds photosensibles et catalyseurs (type PS-C)

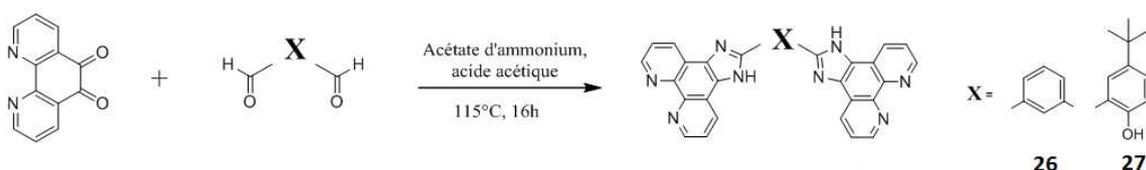
De façon à comparer la voie de synthèse bloc par bloc à la voie de synthèse par auto-assemblage habituellement utilisée pour la synthèse des polymères de coordination, les matériaux de type PS-C ont été synthétisés par les deux voies réactionnelles.

1. Voie par auto-assemblage

Pour obtenir les polymères par métallo-assemblage, il est nécessaire de synthétiser d'abord le ligand dans son intégralité puis de l'ajouter à un mélange des précurseurs moléculaires du Co et du Ru dans un rapport 1/1 (Figure 8). Les ligands organiques avec les cœurs phényle et 4-tert-butyl phénol sont synthétisés en utilisant une réaction de Steck-Day. Ensuite, ces ligands organiques sont mis en solution avec les précurseurs métalliques $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ et CoCl_2 au cours de la seconde étape. Cette voie de synthèse conduira à une distribution aléatoire des métaux au sein des polymères.

Etape 1 :**Etape 2 :****Figure 8 : Synthèse des polymères de type PS-C par la voie d'auto-assemblage****a. Synthèse des ligands (Etape 1)**

La synthèse des ligands organiques se fait selon le même protocole que celui des ligands monosubstitués présentés au chapitre II. La phendione et le dialdéhyde avec le cœur variable (noté X) dans un rapport molaire 2/1 sont mis en solution dans de l'acide acétique avec un excès d'acétate d'ammonium (40 équivalents) (Figure 9). La solution est portée à reflux pendant 16 heures. Les ligands sont insolubles dans le milieu réactionnel et sont donc filtrés puis lavés avec de l'eau et de l'éthanol. Seuls les ligands avec les cœurs phényle (**26**) et 4-tert-butyl phénol (**27**) ont été utilisés afin de rester cohérent avec la voie par couplage chimique. Les rendements obtenus sont de 90% pour le ligand **26** et 76% pour le ligand **27**.

**Figure 9 : Synthèse des ligands organiques 26 et 27**

Les ligands **26** et **27** ont été caractérisés par RMN ^1H et spectrométrie de masse. Le spectre RMN ^1H du ligand **26** présente cinq signaux (figure 10). Les trois signaux à 9,20 ppm, 9,05 ppm et 7,88 ppm correspondent aux protons des groupements phénanthrolines du ligand. Les autres signaux du spectre sont attribuables aux protons du fragment aryle. Le singulet à 9,52 ppm correspond au proton H_4 du cœur phényle. Le proton H_5 sort sous la forme d'un doublet à 8,50 ppm et le proton H_6 présente un signal visible autour de 7,83 ppm juxtaposé au signal du groupement phénanthroline du ligand.

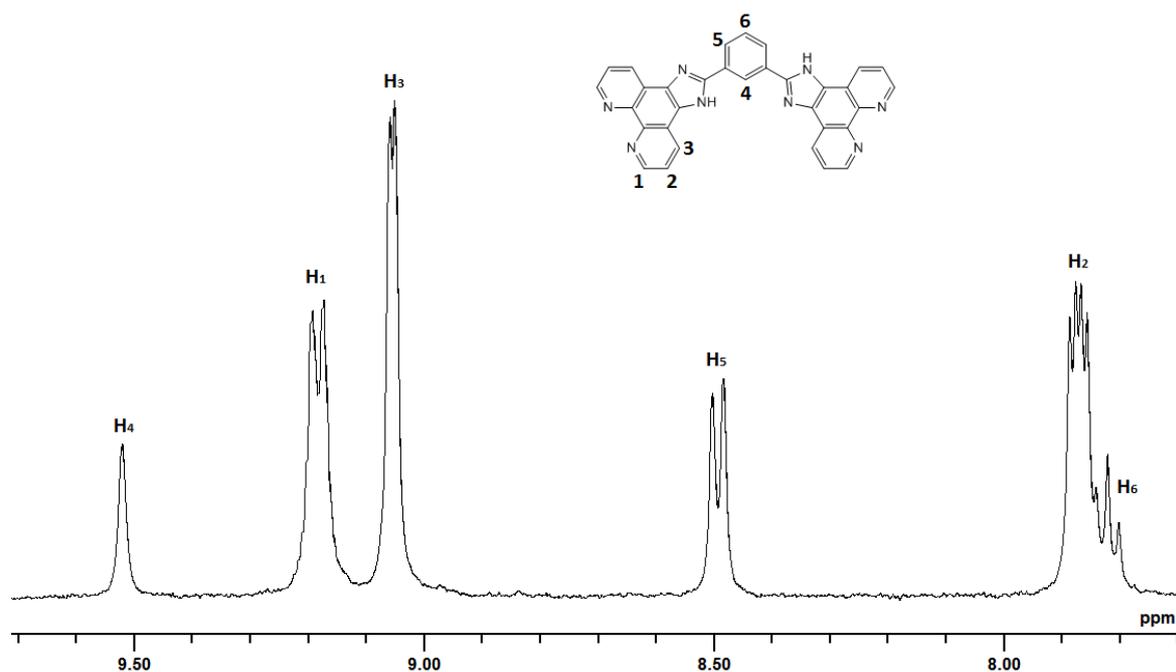


Figure 10 : Spectre RMN ^1H du ligand 26 dans le DMSO- d_6 .

Le ligand **27** présente un spectre RMN ^1H comportant 4 signaux attribuables aux différents protons du composé (figure 11). Le spectre est réalisé dans l'acide trifluoroacétique deutéré à cause de la faible solubilité du ligand dans les solvants organiques usuels. Les protons des groupements phénanthrolines sortent sous la forme de deux signaux à 9,58 ppm et 8,35 ppm. Le singulet à 9,29 ppm est attribuable au proton H_d du cœur phénol du ligand. Enfin, le groupement tert-butyl induit la présence d'un singulet à 1,42 ppm intégrant pour 9 protons.

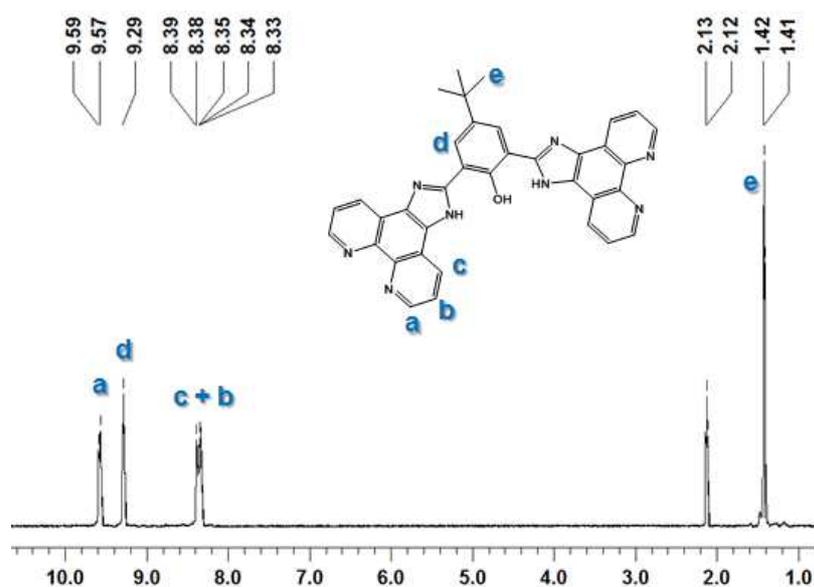


Figure 11 : Spectre RMN ^1H du ligand 7 dans CF_3COOD

b. Synthèse des polymères de coordination (Etape 2)

Les polymères de coordination sont synthétisés en mélangeant le ligand organique (**26** ou **27**) avec les précurseurs métalliques $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ et CoCl_2 .



Figure 12 : Photographie d'une bombe PARR utilisée pour la synthèse des polymères.

La réaction a lieu en conditions solvothermales dans une bombe PARR (figure 12) dans l'éthylène glycol à 120°C pendant 72 heures (Figure 13). Le polymère ainsi formé est filtré puis lavé à l'eau et à l'éthanol.

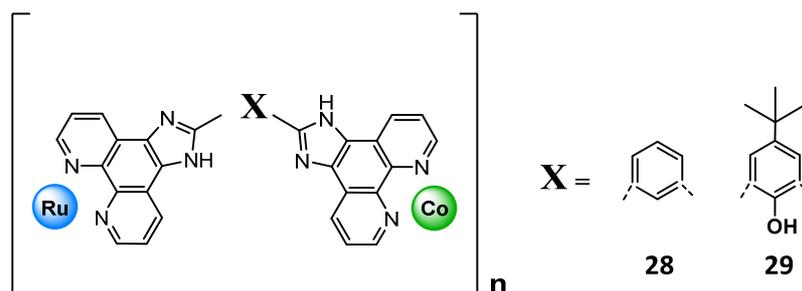


Figure 13 : Polymères attendus par auto-assemblage

Cependant, l'un des inconvénients de cette synthèse réside dans le fait que les ligands sont peu solubles dans les solvants organiques usuels. La purification du polymère ainsi formé est donc assez difficile.

2. Voie par couplage chimique

Le schéma réactionnel de la voie par couplage chimique utilisé pour la synthèse des polymères de coordination de type PS-C est décrit sur la figure 14. Lors d'une première étape, la réaction entre les ligands organiques monosubstitués **1** et **2** (Chapitre II) et le complexe $\text{Ru}(\text{phen})_3\text{Cl}_2$ permet de synthétiser un composé moléculaire de formule $\text{Ru}(\text{L})_3$. Comme le ligand monofonctionnel possédant un cœur pyridine n'a pas pu être synthétisé, seuls les cœurs phényle et 4-tert-butyl phénol seront étudiés dans cette partie. Dans une seconde étape, le cobalt est ajouté au système par complexation sur les groupements phénanthrolines libres des composés moléculaires de formule $\text{Ru}(\text{L})_3$.

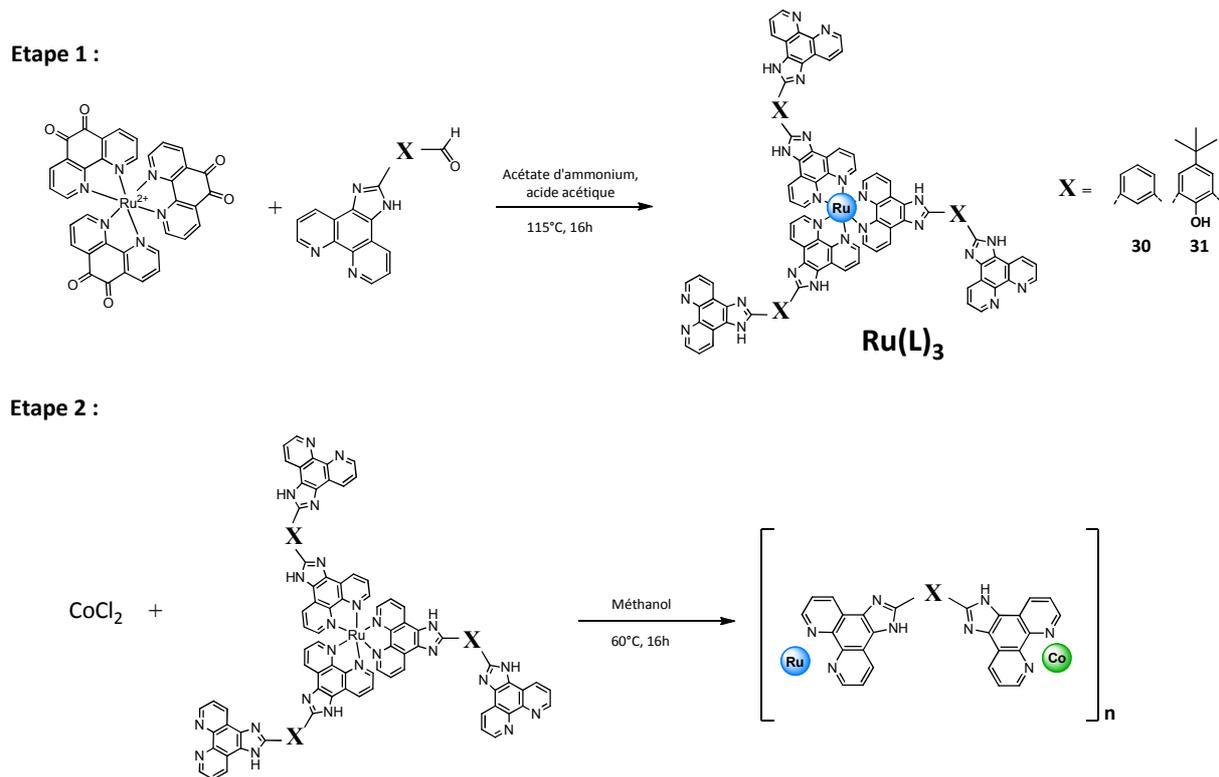


Figure 14 : Schéma réactionnel des polymères de coordination Ru₁Co₁L₃.

a. Synthèse des complexes Ru-L₃ (Etape 1)

Les complexes Ru-(L)₃ ont été synthétisés par une réaction de Steck-Day¹ en utilisant le complexe Ru(phendione)₃Cl₂ comme précurseur et en le couplant avec les ligands monosubstitués **1** et **2** précédemment décrits. Le complexe Ru(phendione)₃Cl₂ a été mélangé au ligand monosubstitué correspondant (**1** pour former le complexe **30** et **2** pour former le complexe **31**) dans un rapport molaire de 1/3. La solution est portée à reflux dans l'acide acétique en présence d'un excès d'acétate d'ammonium (60 éq) pendant 16 heures.

On réalise ensuite une précipitation par ajout de NH₄PF₆ puis un lavage à l'eau distillée et à l'éthanol. Les rendements de la réaction sont environ de 60% pour les deux composés. Les complexes Ru-L₃ obtenus sont peu solubles dans les solvants usuels mais ont pu être caractérisés par RMN ¹H.

Le spectre RMN ¹H du complexe **30** présente un rapport signal sur bruit assez faible à cause du manque de solubilité de celui-ci dans les solvants organiques. Le spectre du complexe **30** (figure 15) présente des signaux similaires à celui du complexe **3**. En effet, les protons des groupements phénanthrolines présentent quasiment les mêmes déplacements chimiques sur les deux spectres. De plus, on remarque que les groupements imidazoles induisent la présence de deux singulets larges autour de 14 ppm et 14,80 ppm. La principale différence entre les spectres du complexe **3** et du complexe **30** correspond à la disparition des signaux attribués aux protons des bipyridines (groupements absents dans la structure du complexe **30**).

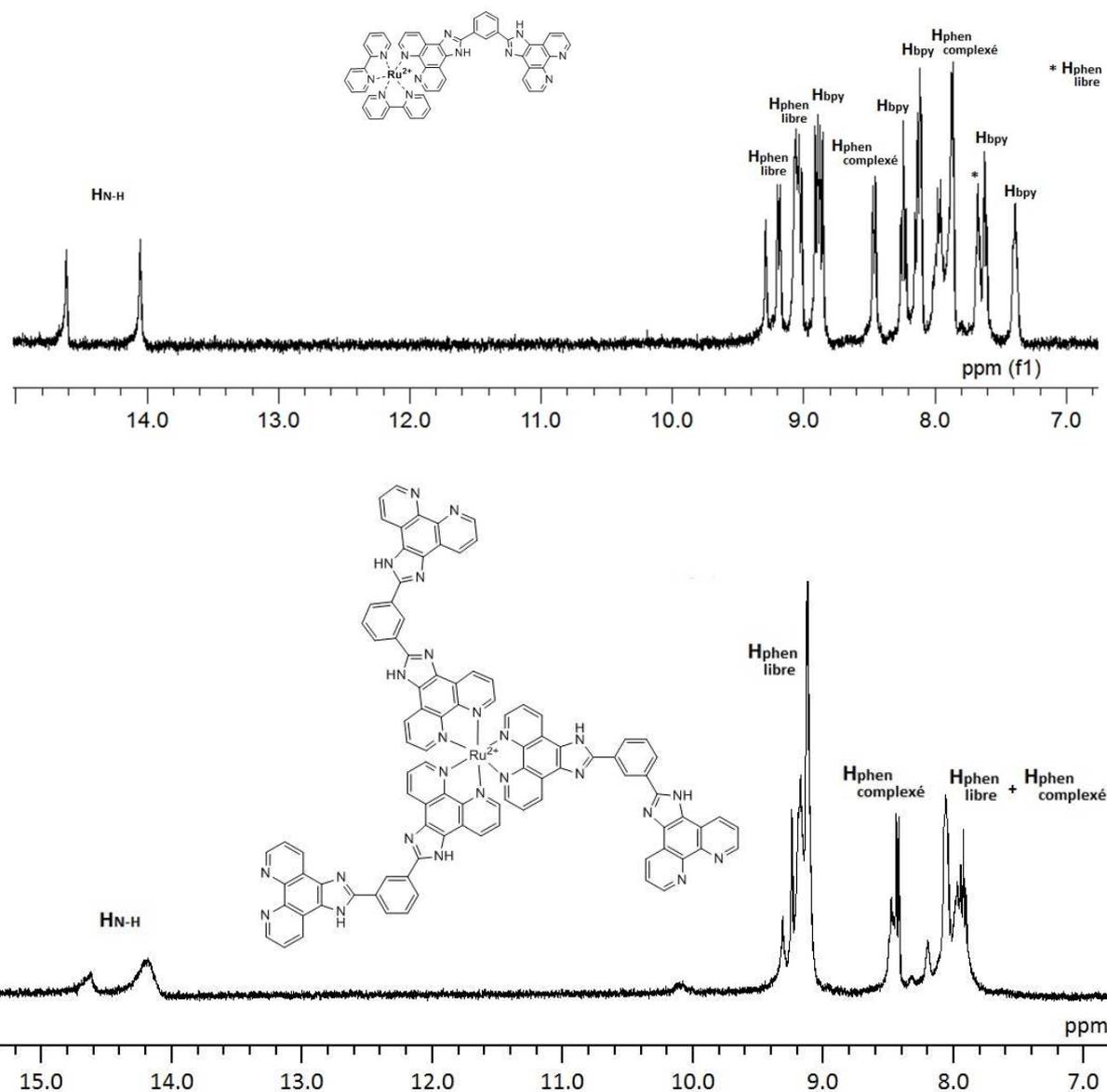


Figure 15 : RMN ¹H du complexe 3 dans DMSO-*d*₆ (en haut) et du complexe 30 dans CD₃CN (en bas)

Les composés **30** et **31** ont également pu être caractérisés par ESI-MS. Pour les deux composés, le pic correspondant à $\text{Ru}(\text{L})_3^{2+}/2$ a pu être observé (823,62 pour le complexe **30** et 915,52 pour le composé **31**). La répartition isotopique simulée est en adéquation avec celle des pics expérimentaux confirmant la composition chimique des complexes (Figure 16).

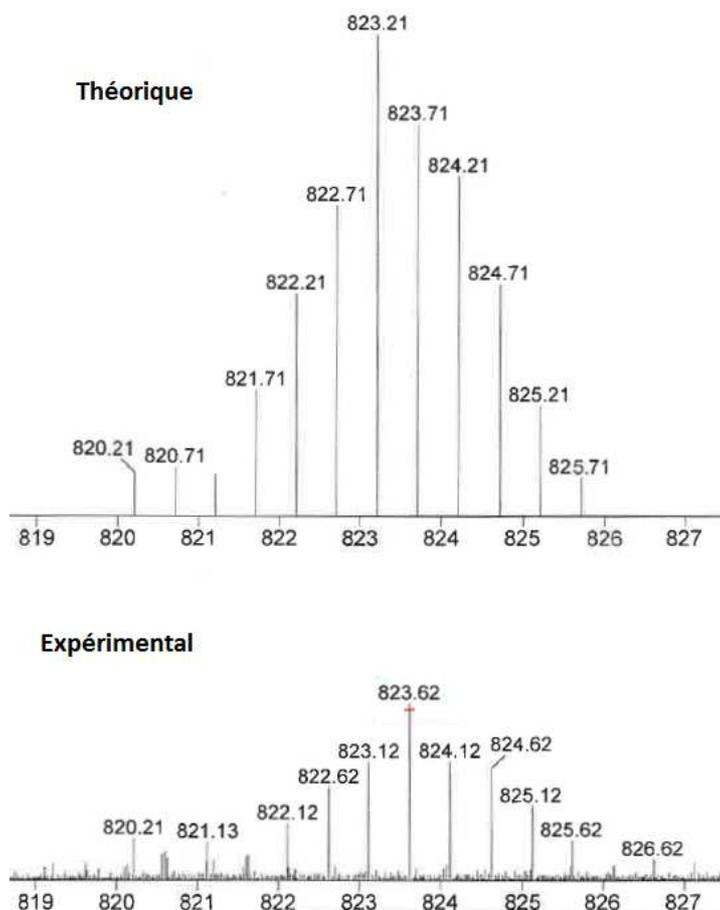


Figure 16 : Spectre ESI-MS du complexe **30**

b. Synthèse des polymères de coordination (Etape 2)

Les polymères de coordination sont synthétisés en faisant réagir les complexes **30** et **31** avec le précurseur CoCl_2 . La réaction a lieu en bombe PARR dans le méthanol à 120°C pendant 24 heures. Le polymère ainsi formé est filtré puis lavé à l'eau et à l'éthanol afin d'éliminer les produits résiduels. La figure 17 résume les différents polymères de coordination de type PS-C attendus par les deux voies de synthèse.

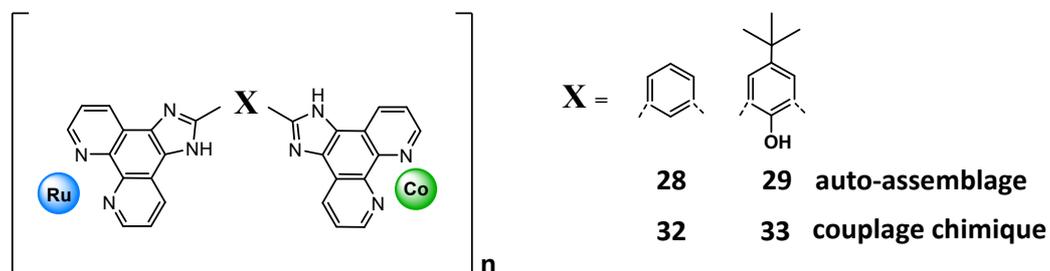


Figure 17 : Récapitulatif des polymères de type $\text{Ru}_1\text{Co}_1\text{L}_3$ attendus

IV. Caractérisations

1. Diffraction des rayons X sur poudre

Tous les polymères de ruthénium ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre. A titre d'exemple, les diffractogrammes des polymères **23**, **25**, **29** et **33** sont présentés sur la figure 18. Tous ces polymères possèdent un ligand incorporant le cœur 4-tert-butyl phénol. Les diffractogrammes obtenus prouvent que tous les polymères étudiés sont peu organisés voire amorphes pour **25** et **33**. D'ordinaire, les polymères de coordination forment un réseau organisé induit par la géométrie de la sphère de coordination du centre métallique et par la rigidité du ligand organique pontant. Les ligands DIP utilisés pour la synthèse des polymères sont certes rigides de par le système π -délocalisé étendu mais ils sont coulés de façon à former la cavité complexante au centre du ligand. Ce dernier point explique en partie le caractère amorphe de nos matériaux. De plus, les ligands DIP sont relativement longs, facteur augmentant la possibilité d'intercalation de structures lors de la formation des polymères. Ce phénomène accentue le caractère amorphe des matériaux.

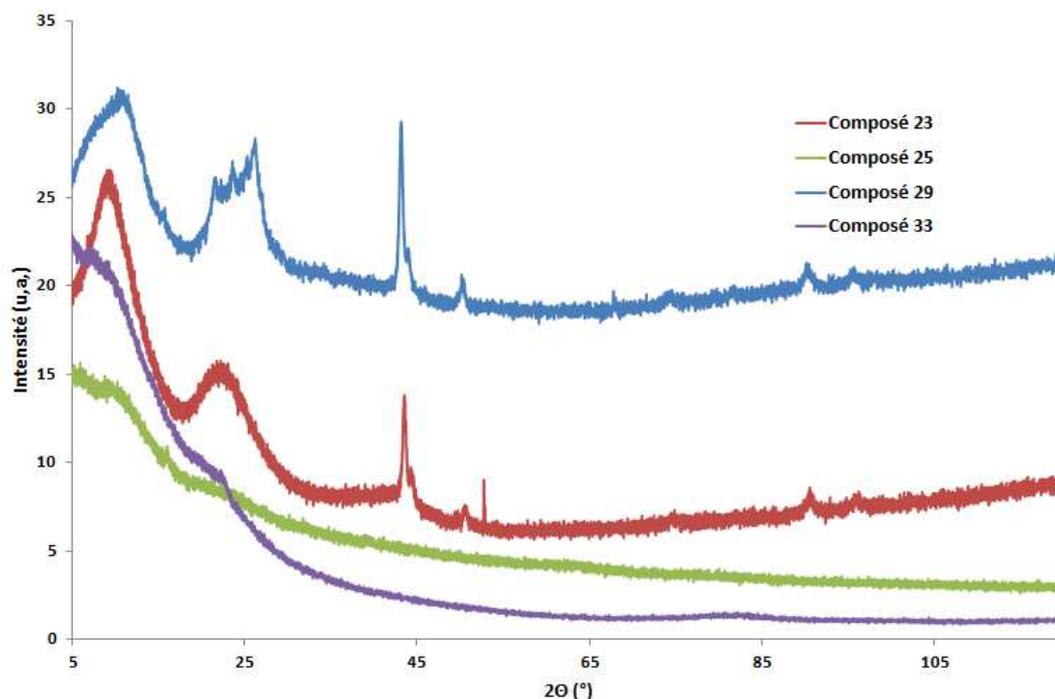


Figure 18 : Diffractogrammes des polymères 23, 25, 29 et 33.

2. Microscopie électronique à balayage

Le Microscope Electronique à Balayage Environnemental (MEBE) possède la particularité d'avoir une chambre d'analyse à température et à pression variable. Le MEBE offre aussi la possibilité de réaliser l'analyse élémentaire des matériaux en couplant le MEBE à un système de microanalyse X sans préparation particulière des échantillons. Il existe deux types d'analyses qualitatives : le spectre X qui permet rapidement d'évaluer la composition d'un matériau en un point en identifiant les éléments qui le composent et la cartographie X qui permet de déterminer la distribution spatiale des différents éléments. L'analyse semi-quantitative est aussi disponible à partir du traitement d'un

spectre dont tous les pics des éléments sont identifiés. Elle donne la concentration en pourcentage massique ou en pourcentage atomique. Il est ainsi possible de normaliser la quantification aux seuls éléments sélectionnés.

Tous nos polymères ont été observés au MEBE et analysés par la méthode semi-quantitative. Les images MEBE des composés **23**, **25**, **29** et **33** sont présentées sur la figure 19. Les polymères ne présentent aucune morphologie particulière.

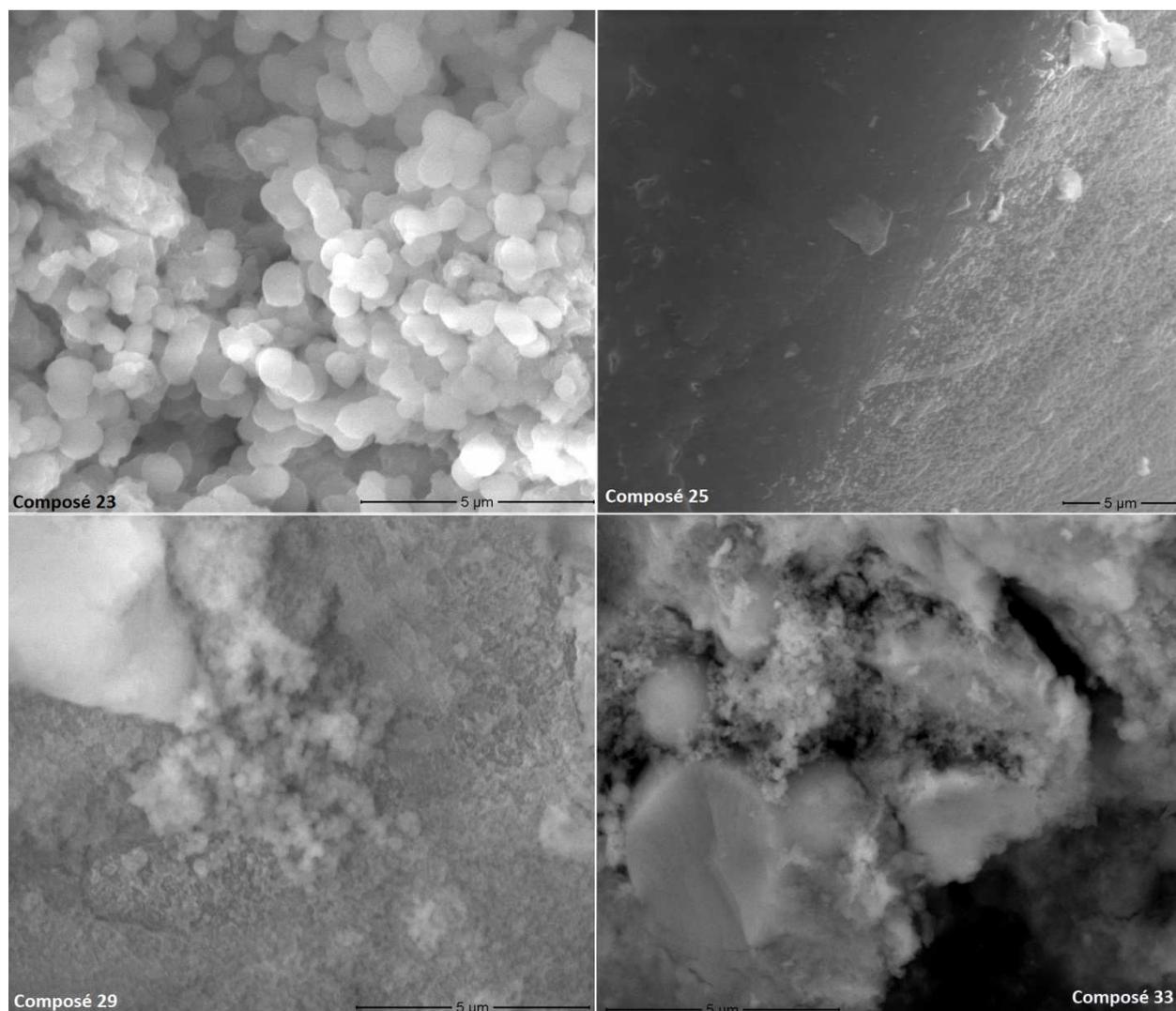


Figure 19 : Image MEBE des composés 23, 25, 29 et 33.

L'analyse semi-quantitative (X-EDS) a été réalisée sur ces mêmes composés. Cependant, des problèmes ont été rencontrés lors de l'utilisation de cette technique empêchant d'obtenir un rapport Ru/Co fiable. En effet, la raie du ruthénium et celle du chlore sont proches et la déconvolution de l'aire sous ces raies permettant de remonter au pourcentage atomique n'est parfois pas possible. Les résultats obtenus par cette technique ne sont donc pas utilisables. Afin d'obtenir le rapport entre le ruthénium et le cobalt au sein de ces polymères, des analyses par ICP-AES ont donc été réalisées.

3. Analyse élémentaire par ICP-AES

Dans un premier temps, des essais de dissolution totale des polymères dans de l'acide concentré ont été réalisés. La dissolution nécessaire pour l'analyse ICP-AES ainsi que l'utilisation d'une matrice diluée en acide entraîne une précipitation dans les échantillons les rendant inutilisables. Dès lors, ce sont les solutions surnageantes des synthèses ainsi que les eaux de lavage qui ont été analysées afin de remonter au rapport de ruthénium et de cobalt précipités (Tableau 1).

Tableau 1 : Pourcentage de ruthénium et de cobalt incorporé au sein du polymère

Composé	% Ru précipité	% Co précipité
24	*	92%
25	*	96%
28	47 %	49 %
29	64 %	56 %
32	*	95 %
33	*	74 %

* = inférieur à la limite de la détection

L'imprégnation du cobalt au sein des polymères déjà synthétisés pour former les polymères **24** et **25** est quasi totale. En effet, plus de 90% du cobalt a été incorporé au sein des polymères de coordination. Ce rapport confirme bien le rapport attendu entre les deux métaux de 1,5 Co pour 1 Ru et confirme la complexation du cobalt dans la quasi-totalité des cavités centrales des ligands organiques.

Au sein des polymères formés par auto-assemblage (**28** et **29**), on constate qu'il reste des quantités importantes de ruthénium et de cobalt en solution. La réaction dans ces conditions opératoires n'est donc pas totale. Pour le polymère synthétisé à partir du cœur phényle (**28**), le rapport final entre le ruthénium et le cobalt est de 1/1. Pour le polymère **29**, la complexation du ruthénium a été plus importante que celle du cobalt. Cependant, le rapport entre le ruthénium et le cobalt reste proche de 1/1.

Les polymères **32** et **33** de type PS-C formé par couplage chimique montrent une précipitation importante du cobalt. Le pourcentage de ruthénium présent en solution n'a pas pu être calculé car les concentrations obtenues étaient inférieures à la limite de détection. Ceci peut s'expliquer par la faible solubilité des complexes de départ **30** et **31** dans la matrice acide diluée utilisée pour l'analyse ICP-AES. Les complexes de départ sont séparés du polymère de coordination par lavage à l'acétonitrile mais une fois dilués en milieu aqueux faiblement acide, les composés reprécipitent.

De plus, le pourcentage de cobalt précipité permet de mettre en évidence que, pour les polymères de coordination de type PS-C, la voie de synthèse bloc par bloc est plus efficace que celle réalisée par auto-assemblage. En effet, l'analyse du surnageant de la synthèse du polymère **32** montre une précipitation quasi-totale du cobalt. Pour les polymères de type PS-C-PS, l'imprégnation semble également efficace car on retrouve peu de cobalt résiduel dans les surnageants.

4. Fluorescence à l'état solide

Le temps de vie des polymères a été mesuré en utilisant la même technique que celle des composés moléculaires. Le polymère est mis en suspension dans de l'éther sec et dégazé et maintenu sous agitation durant la mesure. Le composé de référence Ru(bpy)₃Cl₂ a été utilisé pour regarder l'impact de l'agitation sur la mesure du temps de vie (légère diminution de celui-ci). Le tableau 2 regroupe le temps de vie des composés **30** et **31** ainsi que les composés mononucléaires de ruthénium analogues (chapitre II) intégrant les mêmes ligands afin de comparer l'évolution du temps de vie lors du passage d'un seul ligand DIP à trois ligands DIP complexés au ruthénium.

Tableau 2 : Temps de vie des complexes moléculaires de ruthénium

Composé	Temps de vie
Ru(bpy) ₃ Cl ₂	898
Ru(bpy) ₂ (phendione)Cl ₂	450
Ru(Me ₂ -bpy) ₂ (phendione)Cl ₂	780
Ru(phendione) ₃ Cl ₂	380
3	965
4	951
5	1418
6	1330
30	955
31	922

Dans un premier temps, on remarque que le temps de vie du complexe de départ Ru(phendione)₃Cl₂ est proche de celui de Ru(bpy)₂(phendione)Cl₂. Le remplacement de deux ligands bipyridines par deux ligands phenanthrolines semble avoir un faible impact sur le temps de vie du complexe. Les complexes **30** et **31** possèdent des temps de vie similaires aux complexes **3** et **4**, à savoir les complexes mononucléaires de ruthénium incorporant des bipyridines classiques. Ces résultats soulignent le fait que l'augmentation du temps de vie des complexes de ruthénium Ru(Me₂-bpy)₂(phendione)Cl₂, **5** et **6** comparés à leurs analogues présentant des groupements bipyridines classiques est entièrement liée à la présence des groupements méthyles sur les ligands bipyridines.

Tableau 3 : Temps de vie de Ru(bpy)₃Cl₂ en fonction des conditions expérimentales

Composé	Temps de vie
Ru(bpy) ₃ Cl ₂ en liquide sans agitation	898
Ru(bpy) ₃ Cl ₂ en liquide avec agitation	562
Ru(bpy) ₃ Cl ₂ en solide avec agitation	410

Le tableau 3 permet de mettre en évidence l'impact de l'agitation sur le temps de vie des composés ainsi que l'effet du changement d'état de la matière entre un composé en solution ou sous forme solide en suspension. Pour cela, des essais sur le composé de référence Ru(bpy)₃Cl₂ ont été réalisés. Dans un premier temps, on peut voir que l'agitation de la solution amène à une diminution

significative du temps de vie du composé. Le passage d'un échantillon liquide à un échantillon solide en suspension entraîne également une diminution du temps de vie mais de moindre importance. On peut donc s'attendre à obtenir des temps de vie inférieurs pour l'ensemble des polymères de coordination synthétisés.

Tableau 4 : Temps de vie des polymères et des complexes de type Ru(L)₃ à l'état solide

	Composé	Temps de vie (ns)
Type PS-C-PS	21	23
	22	6
	23	12
	24	2
	25	2
Type PS-C par auto-assemblage	28	2
	29	2
Ru(L) ₃	30	37
	31	50
Type PS-C	32	12
	33	22

Le tableau 4 regroupe les temps de vie obtenus pour les polymères de coordination ainsi que ceux des produits de départ à l'état solide. Comme attendu, pour l'ensemble des polymères de coordination, les valeurs obtenues pour les temps de vie des états excités sont plus faibles que celles obtenues pour leurs analogues moléculaires. Ceci étant, des tendances similaires sont observées comme par exemple la diminution du temps de vie par incorporation du cobalt dans la structure. Pour les polymères de type PS-C-PS, l'ajout du cobalt (**24** et **25**) entraîne une diminution des temps de vie comme déjà observé sur les complexes moléculaires de ruthénium (Chapitre II et III). Pour les composés **30** et **31**, on observe une chute importante du temps de vie lorsque l'on passe d'un échantillon liquide à un échantillon solide. Les temps de vie de ces composés restent cependant plus importants que ceux des polymères obtenus par l'ajout du cobalt (**32** et **33**).

Ces valeurs mesurées sont en opposition avec les résultats obtenus par exemple pour le polymère RuDCBY-UiO-67 décrit dans la littérature par l'équipe de Morris⁴. En effet, dans cette étude, le complexe moléculaire RuDCBY présente un temps de vie de l'état excité de 880 ns similaire à ceux des composés moléculaires présentés dans les chapitres II et III. Par contre, le polymère RuDCBY-UiO-67 présente quant à lui un temps de vie de l'état excité relativement élevé (environ 1,4 μ s). De plus, l'équipe a mis en évidence qu'en diminuant le dopage au ruthénium du composé par la synthèse du polymère RuDCBY-UiO67-DCBY⁵, le temps de vie obtenu est alors de 100 ns.

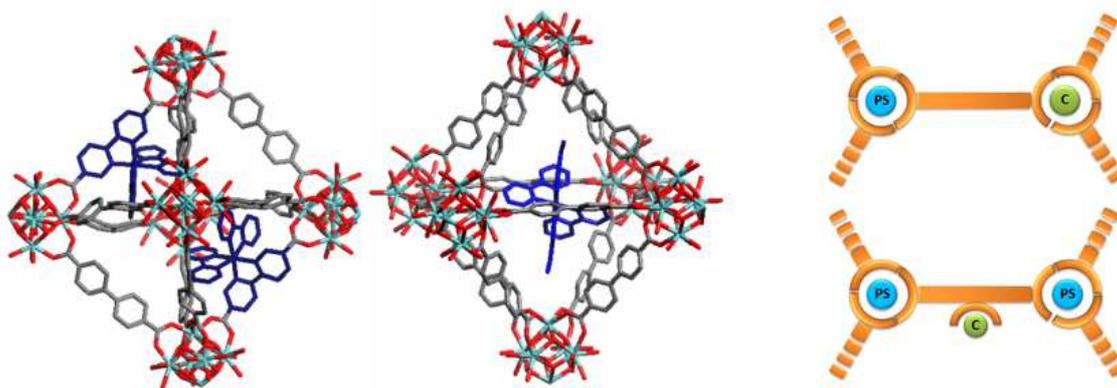


Figure 20 : Représentations du polymère RuDCBY-UiO-67 (à gauche et au centre) et des polymères de type PS-C et PS-C-PS (à droite)

Il apparaît donc évident qu'au sein du polymère de type RuDCBY-UiO-67, le composé de ruthénium se comporte comme un complexe moléculaire en solution. Ceci est probablement dû au fait qu'il est juste incorporé au polymère grâce au ligand pontant mais ne joue pas le rôle de nœud structurant du réseau (Figure 20). Or au sein des polymères de type PS-C-PS et PS-C, le composé de ruthénium est un nœud du réseau, ce qui pourrait expliquer les temps de vie extrêmement faibles observés. Le passage d'un système moléculaire à un polymère de coordination présentant des nœuds fonctionnels semble donc avoir un effet sur les propriétés photo-physiques des composés.

L'analyse du temps de vie par mise en suspension des polymères semblent montrer quelques limites en particulier parce que les temps de vie mesurés sont relativement courts. Il faudrait peut-être envisager de réaliser des mesures sur les échantillons solides en utilisant un porte-échantillon spécifique et de comparer les valeurs obtenues par cette technique avec celles du tableau 4. En effet, l'analyse d'un solide en suspension est dépendante de la granulométrie de la poudre.

Conclusions

La synthèse des polymères de coordination par une voie de synthèse bloc par bloc a abouti à l'obtention de polymères de type PS-C-PS et PS-C. La caractérisation de ces polymères s'est avérée difficile à cause de leur caractère amorphe qui peut être expliqué par le ligand DIP utilisé : sa longueur et sa géométrie coudée ne favorisent pas la formation de composés cristallins. Le rapport élémentaire par ICP-AES a pu être déterminé pour les deux types de polymères. Le pourcentage de cobalt incorporé montre une imprégnation quasi-totale du cobalt au sein des polymères, ce qui implique que la voie de synthèse bloc par bloc est plus efficace que celle réalisée par auto-assemblage pour le type PS-C. De plus, pour le type PS-C-PS, l'imprégnation semble également efficace, le pourcentage de cobalt résiduel dans le surnageant de synthèse étant faible.

L'étude du temps de vie des composés moléculaires **30** et **31** et des polymères de coordination met en avant certains phénomènes. Tout d'abord, le remplacement des deux ligands bipyridines par des ligands DIP a peu d'impact sur le temps de vie des espèces moléculaires. Pour l'ensemble des polymères de coordination, les temps de vie des états excités sont relativement faibles (< 50 ns) probablement à cause de la structure particulière de ces édifices dans laquelle les unités photosensibles sont des nœuds de réseau. Par comparaison des valeurs obtenues pour les polymères de coordination synthétisés avec les résultats obtenus par l'équipe de Morris, il est possible de mettre en avant que le passage d'un composé moléculaire à un polymère de coordination possédant des nœuds de réseau fonctionnels a un impact sur le temps de vie des états excités. Enfin, au sein de tous les polymères, la complexation du cobalt diminue le temps de vie des matériaux comme précédemment observé pour les composés moléculaires analogues traduisant une communication électronique entre les centres métalliques.

Bibliographie :

1. Steck, E. & Day, A. Reactions of Phenanthraquinone and Retenequinone with Aldehydes and Ammonium Acetate in Acetic Acid Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 452–456 (1943).
2. Evans, I. P., Spencer, A. & Wilkinson, G. Dichlorotetrakis(dimethyl sulphoxide)ruthenium(II) and its use as a source material for some new ruthenium(II) complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 204 (1973).
3. Leveque, J., Elias, B., Moucheron, C. & Kirsch-De Mesmaeker, A. Dendritic Tetranuclear Ru(II) Complexes Based on the Nonsymmetrical PHEHAT Bridging Ligand and Their Building Blocks: Synthesis, Characterization, and Electrochemical and Photophysical Properties. *Inorg. Chem.* **44**, 393–400 (2005).
4. Maza, W. A. & Morris, A. J. Photophysical Characterization of a Ruthenium(II) Tris(2,2'-bipyridine)-Doped Zirconium UiO-67 Metal–Organic Framework. *J. Phys. Chem. C* **118**, 8803–8817 (2014).
5. Maza, W. A., Padilla, R. & Morris, A. J. Concentration Dependent Dimensionality of Resonance Energy Transfer in a Postsynthetically Doped Morphologically Homologous Analogue of UiO-67 MOF with a Ruthenium(II) Polypyridyl Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 8161–8168 (2015).

Chapitre V :
Essais de photo-réduction du CO₂

Afin de comparer l'évolution des propriétés photo-catalytiques lorsqu'on passe d'un composé moléculaire à un polymère de coordination, la synthèse de complexes moléculaires de type PS-C et PS-C-PS (Chapitre II et III) et de leurs polymères de coordination analogues (Chapitre IV) a été réalisée. La dernière étape de ce projet consiste donc à mesurer et à comparer les capacités photo-catalytiques entre ces différents systèmes vis-à-vis de la photo-réduction du CO₂ et celle des protons. Ce chapitre concerne les résultats préliminaires obtenus pour les composés précédemment synthétisés. Dans un premier temps, il a été nécessaire de déterminer les conditions expérimentales (solvant d'étude et donneur sacrificiel d'électron). Des tests de dégradation ont été réalisés de façon à vérifier la stabilité des systèmes étudiés sous flux lumineux.

I. Détermination des conditions expérimentales

1. Montage expérimental

Les expériences de photo-réduction du CO₂ se sont déroulées dans une cuve en quartz remplie de 2 ml de solution contenant le composé à étudier (entre 0,1 mM et 1 mM pour les composés moléculaires). Dans le cas de la catalyse hétérogène, 4 mg de polymère sont introduits dans 2 ml de solution afin d'avoir suffisamment de matière en suspension pour réaliser la photo-catalyse. La solution ainsi que le volume mort de la cuve sont saturés par bullage de CO₂ pendant 20 minutes. La cuve est ensuite placée sur un banc optique, thermostaté à 20°C, sous irradiation lumineuse avec une source Xe de 280W (figure 1).



Figure 1 : Photographies du banc optique (à gauche) et de la cuve en quartz et de la seringue de prélèvement (à droite) servant aux expériences de photo-catalyse.

La composition du volume mort est ensuite analysée par injection dans une chromatographie gazeuse équipée d'une chambre de méthanation et d'un détecteur à ionisation de flamme pour mesurer la quantité de CO formé. Pour détecter la formation de H₂, une chromatographie gazeuse équipée d'un détecteur de conductivité thermique est utilisée. Pour finir, une analyse de la solution par chromatographie ionique permet de détecter la formation éventuelle de formiates. L'activité catalytique est suivie par détection du CO formé en effectuant un prélèvement de 50 µL du volume mort à des intervalles de temps d'une heure, deux heures, trois heures, cinq heures et seize heures

et en l'injectant dans la chromatographie gazeuse équipée de la chambre de méthanation. Au bout de 16 heures, ce sont les analyses de la production de CO, d'H₂ et de formiates qui sont réalisées.

2. Test de photodissociation

Avant tout essai de photo-catalyse, le premier test à réaliser concerne l'étude de photodissociation des composés de manière à déterminer le temps d'irradiation à partir duquel les composés à base de ruthénium commencent à se dégrader dans le milieu réactionnel. Le produit à tester est solubilisé dans le milieu utilisé lors des essais de photocatalyse (CH₃CN/TEAO 5/1 en volume) et l'échantillon est ensuite placé sous irradiation. Un spectre UV-visible du composé est enregistré à intervalle de temps régulier. Lorsque des changements apparaissent sur le spectre UV-visible, cela signifie que la photodissociation a débuté.

3. Choix du milieu d'étude

Le milieu d'étude se compose du solvant, du donneur d'électron sacrificiel et du substrat à réduire. Différents milieux d'étude ont été testés de façon à déterminer les conditions opératoires optimales pour notre projet. Le premier milieu envisagé correspond à un mélange de solvant acétonitrile/eau/TEOA (3/1/1 en volume) dans lequel le TEOA (Figure 2) joue le rôle de donneur d'électron sacrificiel. Ces conditions ont été sélectionnées de manière à correspondre aux essais réalisés par Jean-Marie Lehn¹ sur le système Ru(bpy)₃Cl₂/CoCl₂. Cependant, la faible solubilité des composés dans le milieu aqueux à cause des contre-ions PF₆⁻ n'a pas permis de réaliser des mesures dans ce milieu d'étude.

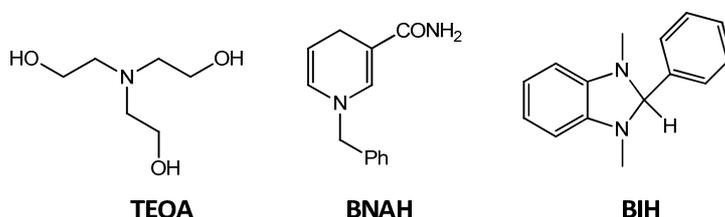


Figure 2 : Représentation des donneurs d'électrons sacrificiels TEOA, BNAH et BIH

L'eau constituant un frein vis-à-vis de la solubilité des systèmes étudiés, le second milieu d'étude testé a été un mélange acétonitrile/TEOA (5/1 en volume) où le TEOA joue le rôle de donneur d'électron sacrificiel et de donneur de protons. Cependant, en fonction des composés étudiés, il est possible que le TEOA ne se comporte pas comme un donneur d'électron sacrificiel suffisamment efficace. Ce phénomène a déjà été observé par l'équipe d'Ishitani sur des systèmes Ru-Re².

Par conséquent, des essais ont également été réalisés dans un milieu acétonitrile/TEOA avec le BNAH (Figure 2) à une concentration de 0,1 M. Ces conditions sont celles décrites par l'équipe d'Ishitani². Le BNAH joue le rôle de donneur d'électron sacrificiel alors que le TEOA sert de base accélérant la déprotonation du BNAH⁺.

Enfin, un dernier milieu d'étude a été testé. Il s'agit du milieu acétonitrile/TEOA avec le BIH comme donneur d'électron sacrificiel à une concentration de 0,1 M. En effet, une étude menée par l'équipe d'Ishitani a mis en évidence que l'utilisation du BIH (Figure 2) à la place du BNAH permet d'améliorer les propriétés de photo-catalyse d'un complexe de type Ru-Re³. On peut donc s'attendre à un effet similaire avec les complexes de type PS-C-PS et PS-C.

4. Test au mercure

Afin de vérifier que l'activité catalytique enregistrée soit bien liée au complexe et non à la présence de nanoparticules de cobalt résultant de la photodissociation du complexe, on réalise un test dans les mêmes conditions que précédemment mais en ajoutant une goutte de mercure au fond de l'échantillon. Cette goutte de mercure permet de piéger les nanoparticules de cobalt en suspension. L'activité catalytique va décroître à cause de deux phénomènes. Premièrement, l'ajout de mercure dans le milieu réduit le flux lumineux incident, induisant une diminution modérée de l'activité catalytique. Deuxièmement, en piégeant les nanoparticules de cobalt formées par photodissociation, l'ajout de mercure va induire une diminution drastique de l'activité catalytique. Ainsi, il est admis que l'activité catalytique observée est due au système étudié si la diminution d'activité catalytique en présence de mercure est inférieure à 50% de la valeur initiale. Cependant ce test n'est valable que s'il affecte faiblement le milieu et plusieurs tests sont nécessaires afin de valider les résultats.

II. Résultats pour les complexes moléculaires

1. Test de photodissociation

Le test de photodissociation afin d'obtenir le temps d'irradiation à partir duquel les composés à base de ruthénium commencent à se dégrader a été réalisé sur le complexe **17** (Figure 3) qui a servi de témoin dans le mélange CH₃CN/TEAO 5/1 en volume.

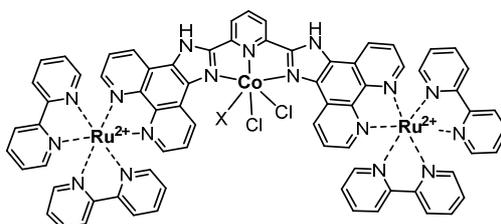


Figure 3 : Complexe 17

L'étude de l'évolution du spectre UV-visible du complexe **17** après plusieurs heures sous irradiation lumineuse (source Hg/Xe de 300W) montre qu'une légère photodissociation se produit au bout de 3 heures (Figure 4). Cette photodissociation semble relativement lente, ce qui signifie que les composés synthétisés sont relativement stables et résistants face à l'irradiation lumineuse.

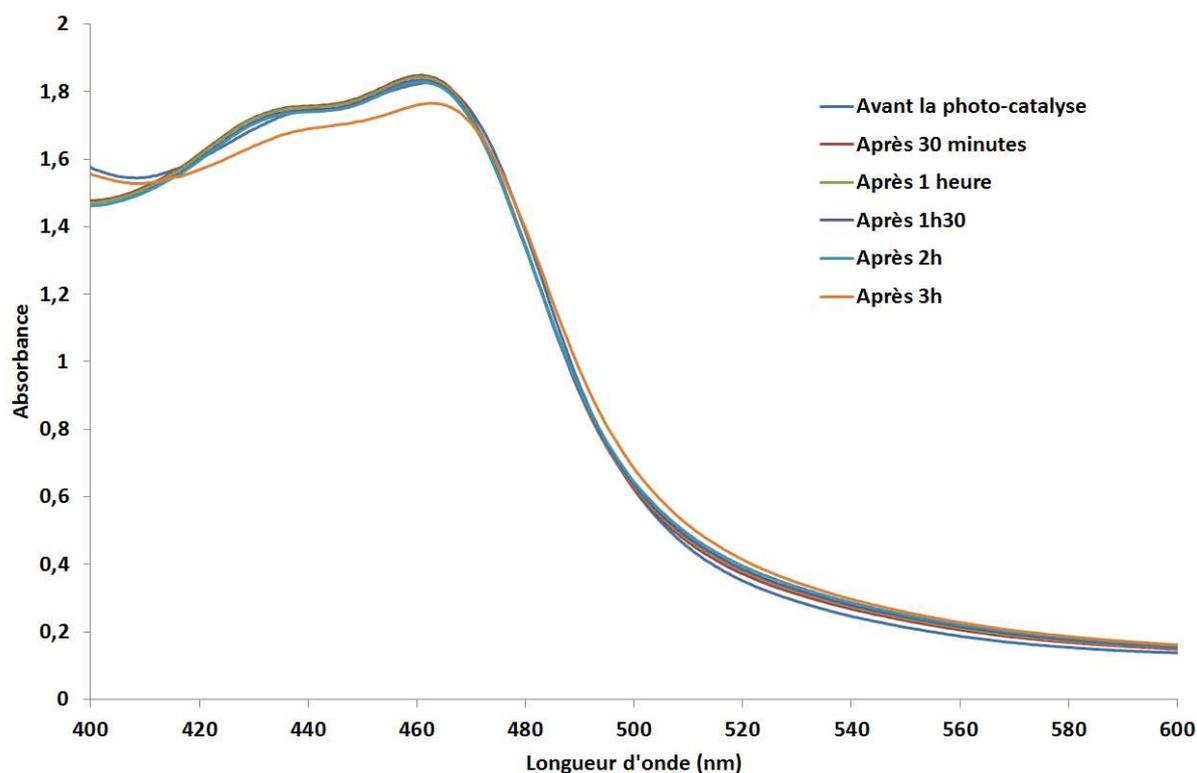


Figure 4 : Spectre UV-visible du complexe 17 dans l'acétonitrile après irradiation

2. Résultats du complexe 8a dans le milieu CH₃CN/TEOA

Les résultats obtenus pour le complexe de type PS-C **8a** dans le milieu d'étude CH₃CN/TEOA 5/1 en volume sont compilés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Résultats des tests de photo-réduction du CO₂ du complexe 8a.

Composé	[Composé moléculaire]	Filtres	Milieu	Produits formés	TON	Temps d'irradiation
8a	1 mM	415 nm	CH ₃ CN/TEOA 5/1 (V/V)	Aucun	/	3h50
	1 mM	415 nm	CH ₃ CN/TEOA 5/1 (V/V)	Aucun	/	15h30

Les résultats obtenus pour le complexe **8a** montrent que dans ces conditions opératoires, le complexe ne semble pas capable d'effectuer la photo-réduction du CO₂. Afin de vérifier que le cobalt coordonné à deux ligands phénanthrolines et un ligand DIP est capable de jouer le rôle de catalyseur pour la réduction du CO₂, bien que sa sphère de coordination soit saturée, un essai supplémentaire a été réalisé avec un photo-sensibilisateur externe.

3. Test du catalyseur

Ce test permet de s'affranchir du transfert de charge intramoléculaire entre les deux métaux qui peut être un facteur limitant. Ce test permet d'étudier indépendamment la partie catalytique du système. Le test a été réalisé sur une solution contenant le composé **8a** (figure 5) à une concentration de 0,1 mM et le complexe Ru(bpy)₃Cl₂ comme photo-sensibilisateur externe à une concentration de 1mM. Le mélange est réalisé dans un milieu CH₃CN/TEOA (5/1 en volume).

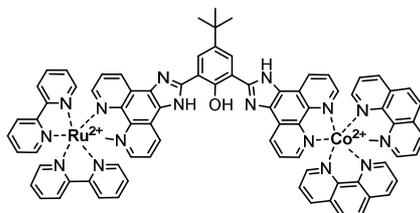


Figure 5 : Complexe **8a**

Un TON_{CO} de 18 après 3h50 d'irradiation est observé (Figure 6). Lors du test au mercure, le TON_{CO} est de 12 après 3h50 d'irradiation, ce qui confirme que le catalyseur du système moléculaire **8a** est responsable de la production de CO et que la formation de nanoparticules de cobalt est réduite dans ces conditions. De plus, l'activité catalytique semble linéaire dans le temps ce qui est une preuve de la stabilité du complexe.

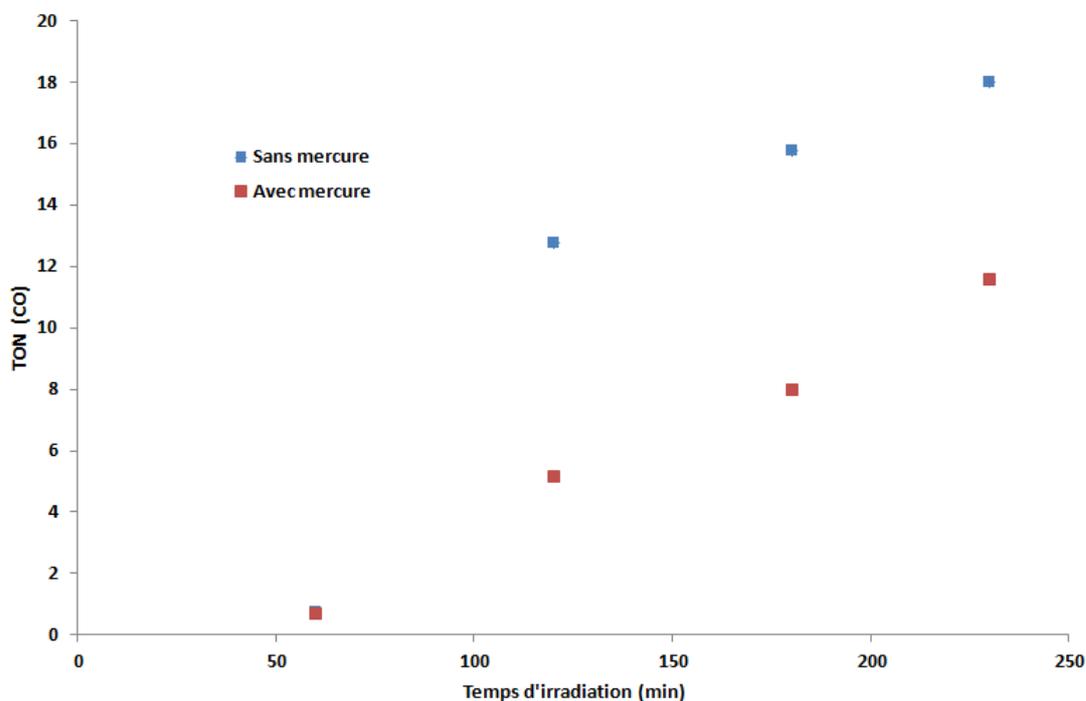


Figure 6 : TON_{CO} en fonction du temps d'irradiation avec le composé **8a**

4. Résultats pour les composés moléculaires de type PS-C

Les résultats obtenus pour les complexes de type PS-C sont compilés dans le tableau 1 (**7a**, **7b** et **8a**) et le tableau 2 (**9** et **10**). Ces résultats restent à confirmer et constituent une étude préliminaire sur les propriétés de photo-réduction du CO₂ de ces composés.

Tableau 2 : Résultats des tests de photo-réduction du CO₂ des complexes **7a**, **7b** et **8a**.

Composé	[Composé moléculaire]	Filtres	Milieu	Produits formés	TON	Temps d'irradiation
7a	0,1 mM	415 nm	CH ₃ CN/TEOA/BNAH	CO	2	16h
	0,1 mM	Lentille convergente + 415 nm	CH ₃ CN/TEOA/BNAH	CO	2	16h
	0,1 mM	Lentille convergente + 415 nm	CH ₃ CN/TEOA/BIH	CO H ₂ formiates	35 25 8	16h
	0,1 mM	Lentille convergente + 415 nm	CH ₃ CN/TEOA/BIH+ mercure	CO H ₂ formiates	37 17 8	16h
7b	0,1 mM	Lentille convergente + 415 nm	CH ₃ CN/TEOA/BIH	CO H ₂ formiates	2,5 0,8 0,3	16h
8a	1 mM	415 nm	CH ₃ CN/TEOA 5/1 (V/V)	Aucun	/	3h50
	1 mM	415 nm	CH ₃ CN/TEOA 5/1 (V/V)	Aucun	/	15h30
	1 mM	415 nm	CH ₃ CN/TEOA/BNAH	Aucun	/	3h
	1 mM	415 nm	CH ₃ CN/TEOA/BNAH	Aucun	/	16h
	1 mM	450 nm	CH ₃ CN/TEOA/BNAH	Aucun	/	20h

Effet du catalyseur

Pour le complexe **7a** (Figure 7), dans le milieu Acétonitrile/TEOA/BNAH, une activité catalytique avec un TON_{CO} de 3 après 5 heures d'irradiation a pu être observée. Cependant, l'activité observée restant faible, des essais ont donc été menés afin d'optimiser les conditions de photo-réduction du CO_2 .

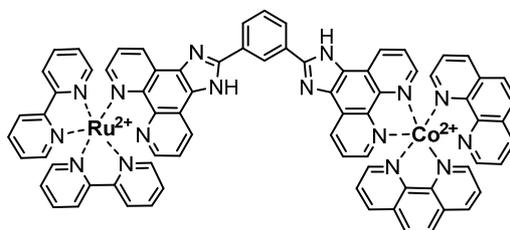


Figure 7 : Complexe 7a

Dans un premier temps, la première modification a consisté à utiliser une lentille convergente afin de focaliser le faisceau incident sur l'échantillon. Cette modification n'a cependant pas apporté d'amélioration de l'activité catalytique ($\text{TON}_{\text{CO}} = 1$ après 3h). Dès lors, un nouveau donneur d'électron sacrificiel a été envisagé, le BIH (décrit dans le chapitre I) dont l'utilisation a précédemment été évoquée dans la littérature par Ishitani. Dans ces conditions, l'activité photo-catalytique du complexe **7a** a significativement augmenté. En effet, le TON_{CO} est passé de 1 à 35 en 16 heures d'irradiation (Figure 8).

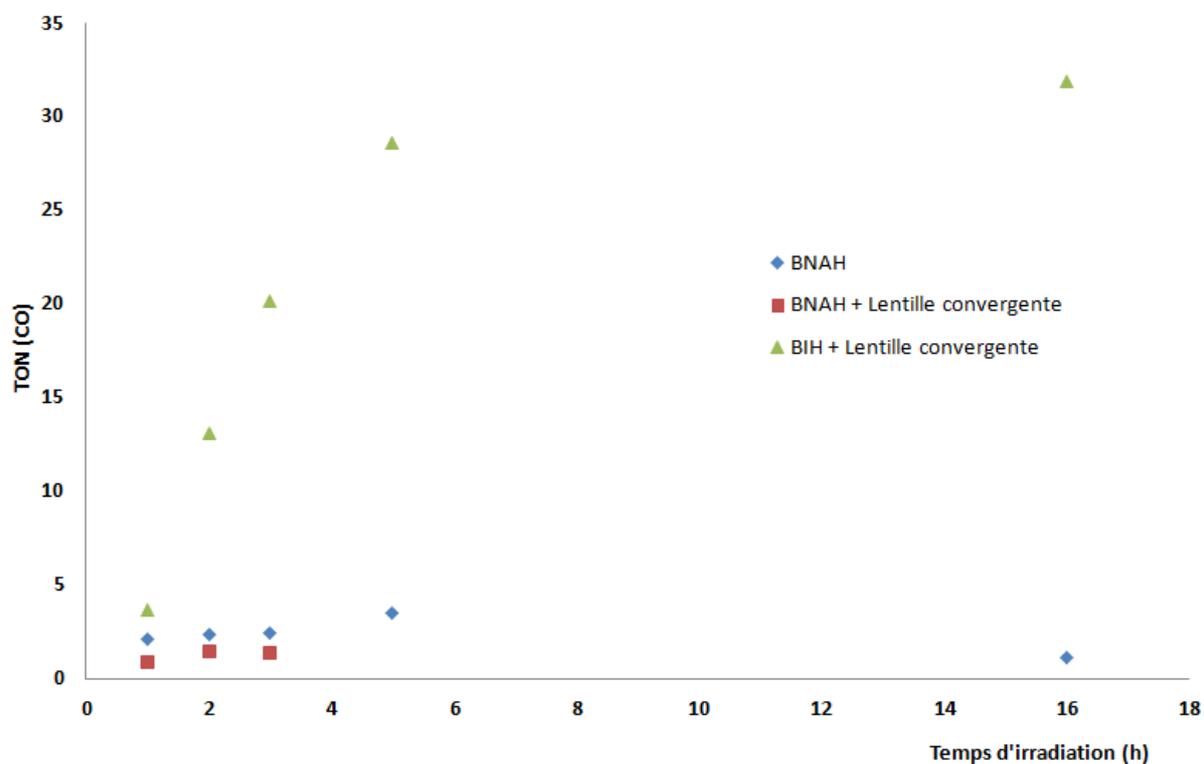


Figure 8 : TON_{CO} en fonction du temps d'irradiation et des conditions expérimentales avec le complexe 7a

Pour le complexe **7a**, l'ajout de mercure n'a pas impacté l'activité catalytique observée prouvant que le composé moléculaire **7a** est bien le catalyseur responsable de la réduction du CO₂. Le complexe **7b** permet d'atteindre un TON_{CO} relativement faible de 2 après 16 heures d'irradiation (Figure 9). De plus, on peut remarquer un plafonnement de la production de CO après 3 heures sous irradiation. Les mêmes conclusions peuvent être faites pour la production d'H₂ (TON_{H₂} de 17 pour **7a** et de 0,8 pour **7b** après 16 heures d'irradiation) et d'ions formiates (TON_{HCOO⁻} de 8 pour **7a** contre 0,3 pour **7b** après 16 heures d'irradiation).

Ces résultats montrent pour ce type de composé une meilleure activité catalytique lorsque que la sphère de coordination du cobalt est complétée par deux ligands phénanthrolines par rapport à un ligand terpyridine.

Effet du cœur du ligand

Les résultats obtenus pour le complexe **8a**, compilés dans le tableau 1, montrent que quelles que soient les conditions opératoires, le complexe ne semble pas capable d'effectuer la photo-réduction du CO₂. Ces résultats sont à comparer avec ceux obtenus pour les complexes **7a** et **7b**.

Ainsi, les résultats obtenus pour les complexes possédant des bipyridines classiques semblent montrer un effet du cœur relativement important sur les propriétés de photo-catalyse car dans le cas du cœur phényle (**7a** et **7b**), une activité catalytique est observée alors qu'aucune activité n'est observée dans le cas du cœur phénol (**8a**).

Tableau 3 : Résultats des tests de photo-réduction du CO₂ des complexes 9 et 10.

Composé	[Composé moléculaire]	Filtres	Milieu	Produits formés	TON	Temps d'irradiation
9	0,1 mM	Lentille convergente+ 415 nm	CH ₃ CN/TEOA/BIH	CO	2,7	16h
				H ₂	13,4	
				formiates	5	
10	0,1 mM	Lentille convergente + 415 nm	CH ₃ CN/TEOA/BIH	CO	19,7	16h
				H ₂	3	
					formiates	4
	0,1 mM	Lentille convergente + 415 nm	CH ₃ CN/TEOA/BIH + mercure	CO	9,8	16h
				H ₂	4	
				formiates	5,9	

Les complexes **9** et **10** ont été testés dans le milieu $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEOA}/\text{BIH}$ avec une lentille convergente. Les mêmes observations que celles obtenues pour le complexe **7b** sont faites pour le complexe **9**. En effet, le TON_{CO} observé est relativement faible, 2,7 après 16 heures d'irradiation (Figure 9). Cependant, la production d' H_2 est plus importante que pour les autres composés avec un TON_{H_2} de 13,4 après 16 heures sous irradiation. Dans le cas du complexe **10**, on observe une production de CO plus importante ($\text{TON}_{\text{CO}} = 19,7$ après 16 heures sous irradiation). Le test au mercure entraîne une diminution du TON_{CO} de 19,7 à 9,8. Des tests supplémentaires sont nécessaires afin de valider ce résultat.

Les résultats obtenus pour les complexes incorporant des bipyridines substituées par des groupements méthyles amènent au même constat que ceux des complexes possédant des bipyridines classiques, à savoir que le cœur du ligand a un impact sur les propriétés de photo-réduction du CO_2 . Dans ce cas-là, l'effet semble opposé à celui précédemment observé. En effet, pour les complexes possédant des groupements électro-donneurs incorporés aux bipyridines, le cœur phénol semble avoir des propriétés de photo-réduction du CO_2 plus importantes que celle du cœur phényle. Cependant le cœur phényle semble favoriser la réduction de protons et donc la production d' H_2 .

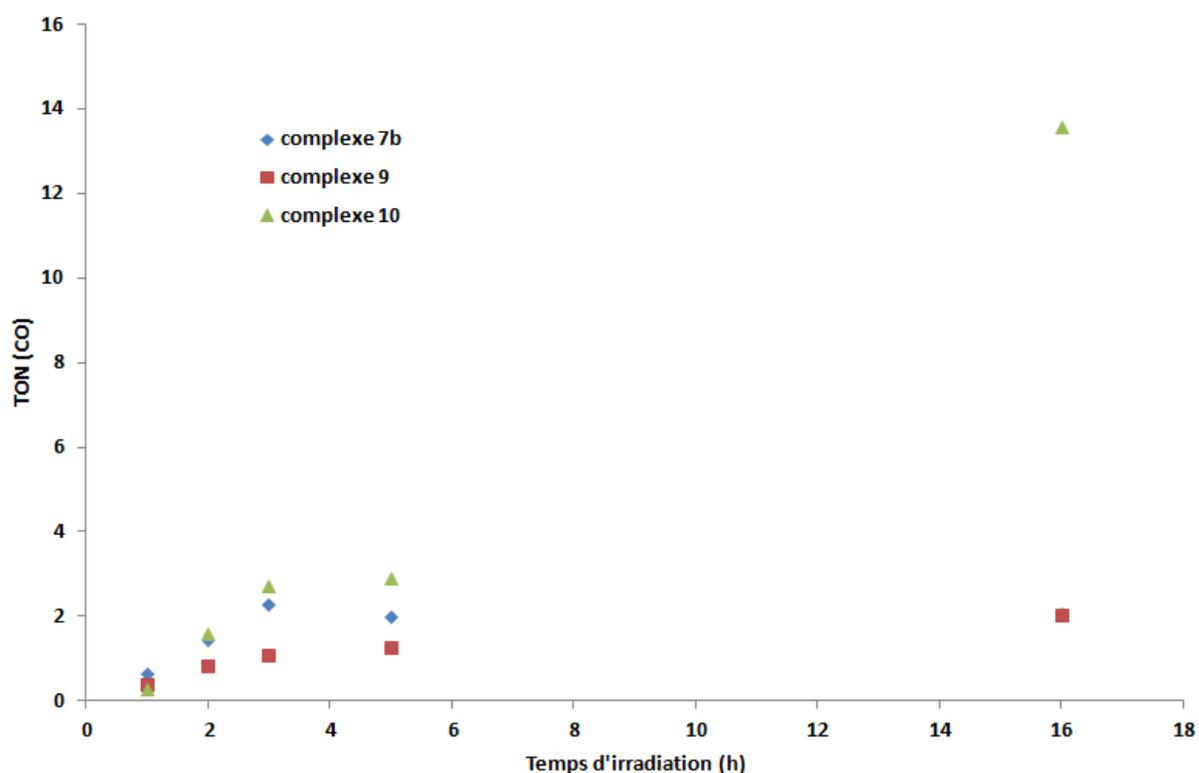


Figure 9 : TON_{CO} en fonction du temps d'irradiation avec les complexes **7b**, **9** et **10**.

Effet des groupements méthyles des bipyridines

La comparaison des résultats obtenus pour les complexes **7b** et **9** ont permis de mettre en évidence l'effet des groupements méthyles des bipyridines complexées au photo-sensibilisateur sur

l'activité catalytique. En effet, l'incorporation des groupements électro-donneurs entraîne une augmentation du TON_{H_2} et du TON_{HCOO} sans impacter le TON_{CO} .

5. Résultats pour les composés moléculaires de type PS-C-PS

Un seul composé de type PS-C-PS (Figure 10) a actuellement pu être analysé, les tests de photo-catalyse sont actuellement toujours en cours. Le tableau 3 regroupe les résultats préliminaires obtenus pour le complexe **17**. On peut noter que quel que soit le milieu d'étude utilisé ou le temps d'irradiation, aucune activité catalytique n'est observée pour ce composé.

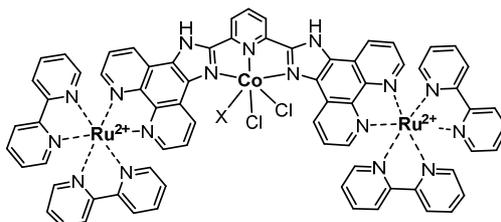


Figure 10 : Complexe 17

Tableau 4 : Résultats de photo-réduction du complexe 17

[Composé moléculaire]	Filtres	Milieu	Produits formés	TON	temps d'irradiation
0,1 mM	415 nm	CH ₃ CN/TEOA 5/1 (V/V)	Aucun	/	3h
0,1 mM	/	CH ₃ CN/TEOA 5/1 (V/V)	Aucun	/	3h
0,4 mM	/	CH ₃ CN/TEOA/BNAH	Aucun	/	15h

Vu l'absence d'activité catalytique observée pour ce composé, des tests avec le BIH comme donneur d'électron sacrificiel sont envisagés.

6. Résultats pour les polymères de coordination

Les polymères de type PS-C-PS (Figure 11) ont été testés dans le milieu CH₃CN/TEOA/BNAH pendant 16h sous irradiation. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.

Conclusions

Les résultats obtenus pour les systèmes PS-C semblent montrer un effet du cœur du ligand sur les propriétés de photo-catalyse. En effet, pour les complexes incorporant des bipyridines classiques, une activité catalytique est observée avec le cœur phényle alors qu'aucun produit de photo-réduction du CO_2 n'est obtenu pour le cœur phénol. Cependant, l'incorporation de groupements électro-donneurs au sein des systèmes PS-C inverse ce phénomène. Dans ce cas-là, c'est le complexe incorporant le cœur phénol qui est capable de réaliser la photo-réduction du CO_2 . Un effet du cœur phénol est également observé pour les polymères de coordination. En effet, le polymère présentant le cœur pyridine semble favoriser la photo-réduction du CO_2 en formiates, à l'inverse du cœur phénol.

De plus, le passage d'un composé moléculaire à un polymère de coordination semble également avoir un impact sur les propriétés de photo-catalyse. En effet, le complexe moléculaire **17** est inactif en photo-réduction du CO_2 alors que le polymère analogue **24** présente une activité catalytique avec la production de formiates.

Enfin, les TON_{CO} obtenus en photo-catalyse ou même l'absence d'activité catalytique de nos systèmes peuvent s'expliquer par la communication électronique entre les deux métaux qui peut favoriser un phénomène de transfert retour d'électron entre le catalyseur et le photo-sensibilisateur. Ce phénomène n'a pas été mis en évidence dans cette étude mais l'équipe de Fu⁴ a récemment évoqué le fait que l'utilisation de ligand pontant saturé permet d'accroître l'activité catalytique pour certains systèmes.

Bibliographie :

1. Lehn, J.-M. & Ziessel, R. Photochemical generation of carbon monoxide and hydrogen by reduction of carbon dioxide and water under visible light irradiation. *Proc Natl Acad Sci U A* **79**, 701–704 (1982).
2. Gholamkhash, B. *et al.* Architecture of Supramolecular Metal Complexes for Photocatalytic CO₂ Reduction: Ruthenium–Rhenium Bi- and Tetranuclear Complexes. *Inorg. Chem.* **44**, 2326–2336 (2005).
3. Tamaki, Y., Morimoto, T., Koike, K. & Ishitani, O. Photocatalytic CO₂ reduction with high turnover frequency and selectivity of formic acid formation using Ru(II) multinuclear complexes. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, 15673–15678 (2012).
4. Bian, Z.-Y., Chi, S.-M., Li, L. & Fu, W. Conjugation effect of the bridging ligand on the CO₂ reduction properties in difunctional photocatalysts. *Dalton Trans.* **39**, 7884 (2010).

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de thèse consistait à étudier de façon fondamentale l'évolution des propriétés photochimiques et photo-physiques lors d'une transition entre un système moléculaire et un système de type polymérique analogue. Cette étude a nécessité :

- le développement de la synthèse de ligands organiques pontants insaturés possédant une cavité complexante centrale permettant de coupler différents métaux au sein d'une entité moléculaire ou polymère.
- le développement d'une voie de synthèse bloc-par-bloc permettant d'obtenir des espèces moléculaires et polymères dans lesquelles la répartition des différents centres métalliques est contrôlée.
- La rationalisation de l'évolution du transfert de charge intramoléculaire dans ces deux types de composés par l'étude des propriétés de photo-réduction du CO₂.

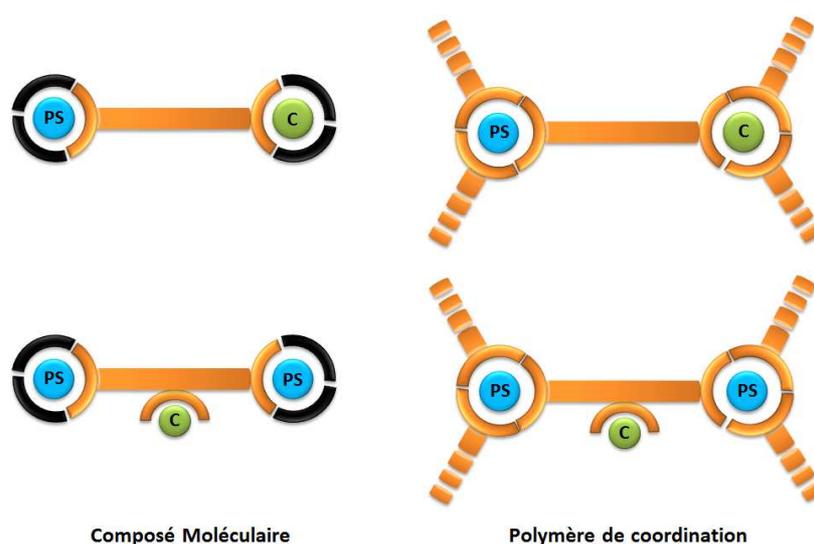


Figure 1 : Représentation schématique des composés envisagés où PS = photo-sensibilisateur et C = Catalyseur

La première partie de l'étude a été consacrée aux complexes moléculaires de types PS-C. La synthèse de ces composés asymétriques en utilisant un ligand symétrique possédant une cavité complexante centrale a nécessité la mise en œuvre d'une voie de synthèse bloc-par-bloc via une réaction de couplage de Steck-Day pour la formation des groupements imidazoles. Cette approche synthétique a notamment permis de simplifier les étapes de purification par rapport à la voie usuelle par auto-assemblage qui conduit généralement à un mélange de complexes. L'étude électrochimique a permis de vérifier que, quelle que soit la structure du ligand DIP (nature du cœur aryle), celui-ci se réduit plus facilement que les bipyridines. Ce critère est un point favorable pour un transfert de charge photo-induit favorisé vers le ligand servant de lien entre les deux centres métalliques. Ce point a été conforté lors de l'étude du déclin de fluorescence. En effet, pour ce type de complexes, l'incorporation du cobalt dans la structure induit une diminution significative du temps de vie des états excités traduisant une interaction électronique entre les deux centres métalliques au travers du ligand DIP. Enfin, l'étude des propriétés électrochimiques et de luminescence de ces composés, couplée à une étude théorique par DFT et TD-DFT, a permis de mettre en évidence l'influence de la

nature des différents ligands sur le phénomène de séparation de charge et de déterminer la nature des transitions électroniques. Pour les ligands ancillaires de type bipyridine, coordonnés à l'unité photo-sensible, l'introduction de groupements électro-donneurs (méthyles) influe sur la structure électronique des complexes et sur certaines propriétés photo-physiques importantes pour le transfert de charge tel que le temps de vie de l'état excité. En ce qui concerne le ligand pontant, la nature du cœur aryle (phényle et phénol) joue un rôle moins important sur les propriétés de luminescence.

La seconde partie de cette étude a été consacrée aux complexes moléculaires de type PS-C-PS dont les deux extrémités sont occupées par des unités photo-sensibles, le catalyseur étant coordonné dans la cavité centrale du ligand pontant. Le contrôle de la répartition des différents métaux au sein des édifices moléculaires a été rendu possible par la mise en œuvre de la voie de synthèse bloc-par-bloc précédemment utilisée pour les systèmes PS-C. L'étude électrochimique a permis de confirmer que, dans tous les complexes moléculaires étudiés, le ligand DIP pontant se réduit plus facilement que les ligands ancillaires bipyridines, son potentiel dépendant de la nature du cœur aryle. L'acquisition des voltampérogrammes à différentes vitesses de balayage (entre 20 et 200 mV/s) a permis de mettre en avant que les deux centres ruthénium situés aux extrémités du ligand DIP sont électroniquement indépendants. Ce comportement joue en faveur d'un double transfert d'électron sous irradiation car le passage d'un centre Ru à l'état excité ne modifie pratiquement pas l'état fondamental de l'autre centre Ru. Les mesures de propriétés d'émission couplées à une étude théorique par DFT et TD-DFT ont permis de rationaliser les comportements observés. Pour ces systèmes, la symétrie des complexes semble induire un effet plus important du cœur du ligand sur le temps de vie des états excités des composés que pour les systèmes de type PS-C-PS. En effet, les complexes **11** et **14** incorporant des bipyridines méthylés et des bipyridines non méthylés présentent les temps de vie les plus élevés en lien avec la nature du cœur phényle. Ce phénomène ne peut être expliqué pleinement ni par les observations expérimentales effectuées, ni par les calculs théoriques mais semble dû à la symétrie des systèmes PS-C-PS. Par contre, comme observé précédemment pour les systèmes moléculaires de type PS-C, l'incorporation du cobalt dans la structure des espèces moléculaires induit une diminution significative des temps de vie des états excités traduisant une communication électronique entre les différents centres métalliques.

Ensuite, les polymères de coordination analogues aux espèces moléculaires de type PS-C et PS-C-PS ont été synthétisés de manière originale par la voie de synthèse bloc-par-bloc de manière à opérer un contrôle maximal sur la répartition des métaux au sein du matériau. Ces polymères de coordination se sont avérés difficiles à caractériser de par leur caractère amorphe. Ce manque de cristallinité peut être relié à la géométrie coudée des ligands DIP (imposée par la cavité centrale complexante) et par leur taille relativement importante favorisant la formation de structure intercalée. Les analyses élémentaires ont permis de mettre en évidence que la technique d'imprégnation du cobalt permet d'obtenir les polymères de type PS-C-PS avec des taux d'incorporation de plus de 90%. De plus, cette étude a démontré que les polymères de type PS-C sont obtenus avec des rendements de précipitation de plus de 90% par la voie de synthèse bloc-par-bloc contre seulement 50% par la voie de synthèse par auto-assemblage. L'étude des propriétés

d'émission des polymères de coordination a mis en évidence que la transition entre les espèces moléculaires et les matériaux analogues induit une chute drastique des temps de vie des états excités. Ce comportement est très différent de celui présenté par Morris sur des polymères RuDCBY-UiO67 dans lesquels l'unité photo-sensible est complexée au ligand pontant, les nœuds étant des atomes de zirconium. Dans ce cas, l'unité photo-sensible intégrée au polymère se comporte de manière quasiment identique à l'espèce moléculaire en solution. Le comportement observé dans notre étude peut être relié à la structure particulière des polymères dont les nœuds de réseau sont photo-sensibles. Ces résultats montrent que le passage d'un composé moléculaire à un polymère de coordination analogue possédant des nœuds de réseau fonctionnels a un impact très important sur les propriétés d'émission et donc probablement sur le processus de transfert d'électron. D'une façon générale, ces études ont montré un effet vraisemblablement de nature coopératif via une délocalisation partielle de la structure électronique au sein des polymères étudiés.

Enfin, la comparaison entre les composés moléculaires et les polymères de coordination en termes de transfert de charge a pu être réalisée lors des essais de photo-catalyse. Le cœur du ligand DIP semble avoir un effet sur les propriétés de photo-catalyse des systèmes PS-C. En effet, le complexe incorporant des bipyridines classiques et présentant un cœur phényle possède une activité catalytique alors qu'aucun produit de photo-réduction du CO₂ n'est obtenu pour le complexe incorporant le cœur phénol. Cependant, l'incorporation de groupements électro-donneurs au sein des systèmes PS-C inverse ce phénomène car dans ce cas-là, le complexe incorporant le cœur phénol est capable de réaliser la photo-réduction du CO₂. Un effet du cœur du ligand DIP est également observé pour les polymères de coordination. En effet, le polymère présentant le cœur pyridine semble favoriser la photo-réduction du CO₂ en formiates à l'inverse du cœur phénol. Un autre phénomène observé en photo-catalyse est l'augmentation de l'activité catalytique lors du passage d'un composé moléculaire à un polymère de coordination. En effet, le polymère **24** présente une activité catalytique avec production de formiates alors que le complexe moléculaire **17** est inactif en photo-réduction du CO₂. Cependant, les faibles TON_{CO} obtenus en photo-catalyse ou même l'absence d'activité catalytique de nos systèmes peut s'expliquer par la communication électronique entre les deux métaux induite par la présence du ligand DIP π -conjugué. Cette forte communication électronique peut favoriser un phénomène de transfert retour d'électron entre le catalyseur et le photo-sensibilisateur entraînant une diminution de l'activité catalytique. L'étude présentée dans le chapitre V ne présente pas la mise en évidence de ce phénomène mais l'équipe de Fu⁴ a récemment publié l'utilisation de ligand pontant saturé permettant d'accroître l'activité catalytique de certains systèmes. Une étude comparative entre les complexes décrits dans ce manuscrit et un complexe analogue présentant un ligand saturé est une perspective à ce travail. De plus, on peut également envisager de développer un ligand dissymétrique qui permettrait de pousser l'électron vers le catalyseur en empêchant le phénomène de transfert d'électron retour. Pour les polymères de coordination, la modification du cœur du ligand DIP par un fragment central phenanthroline ou bipyridine afin d'obtenir un ligand linéaire est une solution permettant d'envisager l'obtention de MOF (Metal-Organic Frameworks).

Partie expérimentale

I. Techniques expérimentales

1. Spectrométrie par torche à plasma (ICP-AES)

La détermination du taux d'incorporation du ruthénium et du cobalt au sein des polymères de coordination a été réalisée par mesure ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) sur un Spectro Arcos EOP. L'appareil a été étalonné pour la détection des éléments à doser en préparant des solutions standards par dilution d'étalons SPEX sur une gamme de concentrations de 0 à 15 mg.L⁻¹. Les longueurs d'onde retenues pour l'analyse des échantillons sont données dans le tableau 1.

Tableau 1 : Longueurs d'onde des raies utilisées lors des mesures ICP-AES

Eléments	Ru	Co
Longueur d'onde de raies (nm)	240,272	228,616
	267,876	230,786
	245,553	237,862
	245,644	
	245,657	

2. Fluorimétrie

Les mesures de la longueur d'onde d'émission et du temps de vie de l'état excités des composés moléculaires et des polymères de coordination ont été réalisées par fluorimétrie sur un spectrofluorimètre Horiba FluoroMax-4. Les complexes moléculaires de type PS-C et PS-C-PS sont solubilisés dans de l'acétonitrile dégazé. L'échantillon est excité à une longueur d'onde de 452 nm. La courbe d'émission est enregistrée sur une gamme de longueur allant de 500 nm à 800 nm. Le temps de vie des complexes moléculaires est obtenu à partir du même échantillon qui est excité par une nano-LED à une longueur d'onde de 452 nm. La courbe correspondant au suivi du déclin de fluorescence est enregistrée à 620 nm (valeur qui correspond à la moyenne des maximums de longueur d'onde d'émission). Les temps de vie de luminescence ont été calculés avec la méthode du Time Correlated Single Photon Counting.

3. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes X sur poudre des échantillons ont été enregistrés grâce à un diffractomètre Bruker D8 Advance (rayonnement Cu, $K\alpha_{1,2}$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) équipé d'un détecteur linéaire Lynx-eye. La diffraction des rayons X permet d'acquérir des informations sur la structure et la cristallinité des matériaux. Les corps cristallins sont composés de plans atomiques plus ou moins denses appelés plans réticulaires et les distances entre ces plans sont nommés distances interréticulaires et notées d . Leur existence est à la base de la technique de diffraction des rayons X. En effet, lorsqu'un matériau cristallin est irradié par un faisceau parallèle de rayons X, les plans atomiques agissent comme un réseau à trois dimensions. Le faisceau de rayons X est alors diffracté suivant des angles spécifiques liés aux distances interréticulaires (figure 1). La théorie de la diffraction des rayons X est résumée dans la loi de Bragg.

$$\sin \Theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}}$$

avec λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X

d : la distance inter-réticulaire

Θ : l'angle d'incidence des rayons X

n : l'ordre de diffraction.

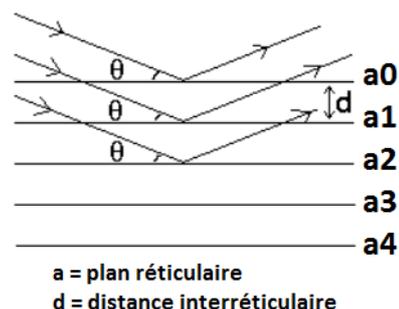


Figure 1 : Loi de Bragg et son principe

II. Conditions expérimentales

Les manipulations des composés sensibles à l'humidité et/ou l'oxygène ont été réalisées sous atmosphère inerte d'argon en utilisant la technique standard de Schlenk et la boîte à gants. La verrerie a été séchée à l'étuve à 120°C. Les produits de départ commerciaux ont été utilisés sans purification supplémentaire. Lorsque cela s'est avéré nécessaire, les solvants ont été dégazés par des cycles successifs de « Pump-Freeze ».

Les spectres RMN ^1H ont été réalisés sur un spectromètre Bruker Advance III 400 DRX400 à la fréquence de 400,13 MHz dans des tubes de 5mm de diamètre. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) en utilisant comme référence le pic résiduel du solvant deutéré. Les couplages J sont donnés en Hertz (Hz). La multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet) ou par association de ces termes.

Les spectres de masse electro-spray ont été obtenus à température ambiante avec un analyseur Alliance 2790 Waters avec $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ comme phase mobile.

Les spectres IR ont été réalisés à l'état solide en mode ATR avec un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum100 FT-IR. Les fréquences de vibration sont exprimées en cm^{-1} .

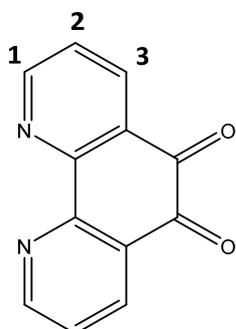
Les spectres UV-visible ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR à l'aide de cuve en quartz de 10mm de trajet optique.

Les études électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un ensemble Biologic SP 300. La cellule électrochimique d'analyse comprend un montage à trois électrodes constitué d'une électrode de référence non aqueuse Ag/AgCl, d'une contre électrode de platine et d'une électrode de travail en carbone vitreux. Le solvant choisi, l'acétonitrile, a été dégazé et séché sur tamis moléculaire. L'électrolyte support lors des études a été l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium de qualité électrochimique ($\geq 99,0\%$). Les composés ont été étudiés à une concentration proche de 10^{-3} M et avec des vitesses de balayage comprises entre 20 et $200\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Remarque : La numérotation des atomes ne correspond pas aux règles de nomenclature de Cahn-Ingold-Prelog. Elle sert juste à faciliter la lecture des RMN.

III. Synthèse et caractérisation des molécules organiques

1. Synthèse de la phendione

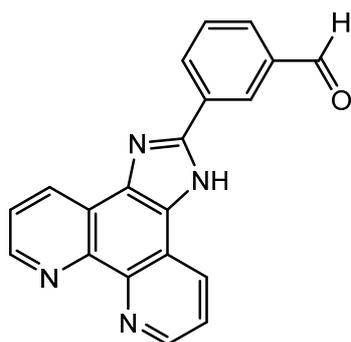


Une solution froide de 10 ml d'acide sulfurique concentré et de 5 ml d'acide nitrique est ajoutée à la 1,10-phénanthroline (1g, 5,62 mmoles, 1 éq) et au KBr (1g, 8,47 mmoles, 1,5 éq). La solution est chauffée à reflux (100°C) avec agitation pendant 3h. La solution jaune encore chaude est versée sur 400 ml de glace et est neutralisée avec une solution de NaOH jusqu'à un pH neutre. L'extraction avec du CH₂Cl₂ suivie d'un séchage avec Na₂SO₄ et de l'évaporation du solvant donnent une poudre jaune. (1,1036g, 94 %).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 9,15 (dd, J₁ = 4,8 Hz, J₂ = 2 Hz, 2H, H₁), 8,53 (dd, J = 7,6 Hz, J₂ = 1,6 Hz, 2H, H₃), 7,62 (dd, J₁ = 8 Hz, J₂ = 4,8 Hz, 2H, H₂).

2. Synthèse des ligands mono-substitués

Synthèse de 2-(3-formylphenyl)imidazo[4,5-f]-[1,10]phenanthroline (**1**)

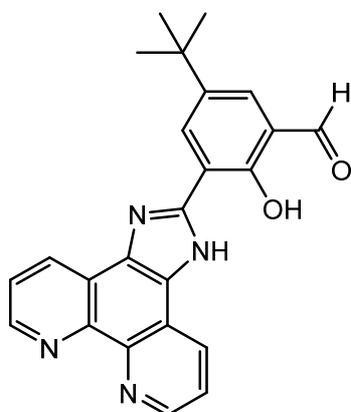


Une solution d'isophtalic dicarboxaldéhyde (0.783 g, 5.8 mmol, 1.2 eq), de 1,10-phenanthroline-5,6-dione (1 g, 4.80 mmol, 1 eq) et d'acétate d'ammonium (7,23 g, 94 mmol, 20 eq) dans l'acide acétique (114 ml) est portée à reflux pendant 16 heures, puis ramenée à température ambiante et diluée avec de l'eau. L'ajout d'ammoniaque concentré jusqu'à un pH autour de 6 donne un précipité jaune qui est collecté et lavé avec de l'eau et un mélange éthanol/éther. (1,32 g, 85%)

RMN ¹H (400 MHz, ppm, DMSO-d₆): 10.17 (s, 1H), 9.04 (d, 2H, J = 4.5 Hz), 8.94 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 8.81 (s, 1H), 8.62 (d, 1H, J = 7.8 Hz), 8.04 (d, 1H, J = 7.5 Hz), 7.84 (m, 3H).

ESI-MS (DMSO, m/z): 325.11 (M+H⁺, C₂₀H₁₂N₄O nécessite 324)

Synthèse de 2-(4-tertbutyl-3-formylphenol)imidazo[4,5-f]-[1,10]phenanthroline (**2**)



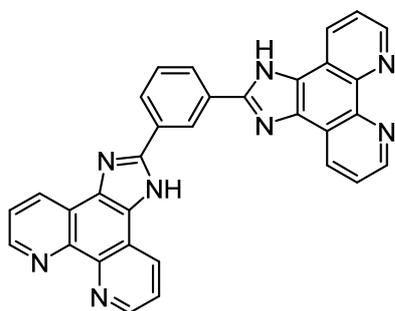
La même procédure que pour le composé **1** est utilisée avec le 4-tert-butyl-diformylphenol (1.20 g, 5.8 mmol, 1.2 eq) comme composé de départ à la place de l'isophtalic dicarboxaldéhyde. (1.04 g, 67%)

RMN ¹H (400 MHz, ppm, DMSO-d₆): 10.58 (s, 1H), 9.09 (d, 2H, J = 4.7 Hz), 8.96 (d, 2H, J=7.3 Hz), 8.57 (s, 1 H), 7.89 (m, 2H), 7.78 (s, 1H), 1.42 (s, 9H).

ESI-MS (DMSO, m/z): 397.17 (M+H⁺, C₂₄H₂₀N₄O₂ nécessite 396)

3. Synthèse des ligands pontants

Synthèse du 1,3-bis([1-10]phenanthroline-[5,6-d]-imidazol-2-yl)benzène (**26**)



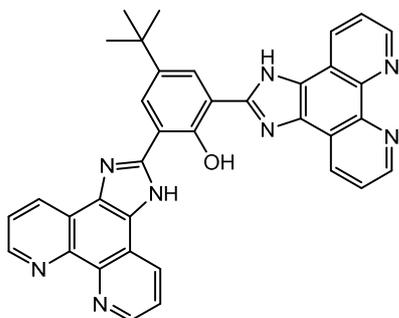
Une solution d'isophtalic dicarboxaldéhyde (0.783 g, 5.8 mmol, 1 eq), de 1,10-phenanthroline-5,6-dione (2,41 g, 11,6 mmol, 2 eq) et d'acétate d'ammonium (14,46 g, 94 mmol, 40 eq) dans l'acide acétique (114 ml) est portée à reflux pendant 16 heures. Une fois ramenée à température ambiante, le précipité formé est collecté et lavé avec de l'eau, de l'éthanol et de l'éther. (2,71 g, 90%)

RMN ¹H (400 MHz, ppm, DMSO-d₆): 9,52 (s, 1H), 9,20 (d, 4H, J = 7,7 Hz), 9,05 (d, 4H, J = 3 Hz), 8,50 (d, 2H, J = 7.7 Hz), 7,85 (q, 4H, J

= 4 Hz), 7.82 (m, 1H).

ESI-MS (DMSO, m/z): 515,17 (M+H⁺, C₃₂H₁₈N₈ nécessite 514,55)

Synthèse de 1,3-bis([1-10]phenanthroline-[5,6-d]-imidazol-2-yl)-4-tert-butyl phénol (**27**)



La même procédure que pour le composé **26** est utilisée avec le 4-tert-butyl-diformylphénol (1.20 g, 5.8 mmol, 1 eq) comme composé de départ à la place de l'isophtalic dicarboxaldéhyde. (2,61 g, 76%)

RMN ¹H (400 MHz, ppm, CF₃COOD): 9,56 (d, 4H, J = 4.0 Hz), 9,29 (s, 2H), 9,35 (m, 8H), 1,41 (s, 9H).

ESI-MS impossible car soluble uniquement dans CF₃COOH

IV. Synthèse et caractérisation des précurseurs métalliques

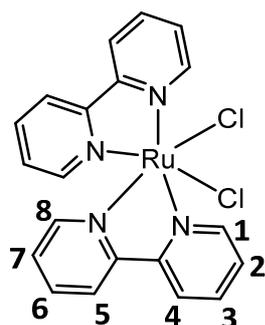
1. Synthèse des précurseurs de ruthénium

Synthèse de Ru(DMSO)₄Cl₂

Le chlorure de ruthénium (III) hydraté (1g, 4,83 mmol, 1éq) est porté à reflux (180°C) dans 5 ml de DMSO pendant 5 minutes. Une fois la solution refroidie, 20 ml d'acétone sont ajoutés et le mélange est laissé au froid pendant 16 heures. Les cristaux formés sont ensuite filtrés puis lavés avec de l'acétone.

Synthèse de Ru(bpy)₂Cl₂

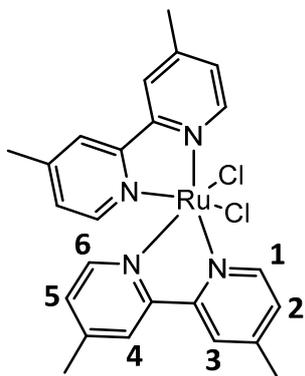
Du chlorure de sodium (500 mg, 8,54 mmoles, 2,4 éq), du sucre (500 mg, 1.50 mmoles, 0,4 éq) et de la 2,2'-bipyridine (1,3 g, 8,39 mmoles, 2,3 éq) sont dissouts dans 13 ml d'un mélange dégazé HCl/H₂O (3/10) sous argon. La solution est portée à reflux (100°C). Au bout de 15 min, le chlorure de ruthénium (III) (750 mg, 3,57 mmoles, 1 éq) est ajouté à la solution puis après 15 minutes, l'acide ascorbique (880 mg, 5,03 mmoles, 1,4 éq) est ajouté et le mélange est laissé à reflux pendant encore 15 minutes. Une fois la réaction refroidie, la poudre noire est filtrée et lavée avec de la saumure jusqu'à décoloration du filtrat, puis avec du toluène et de l'éther. Le produit sec est ensuite extrait



avec du dichlorométhane grâce à un extracteur soxhlet pour donner une solution de couleur violette. La solution est ensuite évaporée pour donner une fine poudre noire. (0,700 g, 60%)

RMN ^1H (400 MHz, DMSO) : 9,97 (dd, $J_1 = 5,6$ Hz, $J_2 = 1,2$ Hz, 1H, H_1), 8,64 (d, $J = 8$ Hz, 1H, H_4), 8,48 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H, H_5), 8,06 (td, $J_1 = 7,6$ Hz, $J_2 = 1,6$ Hz, 1H, H_3), 7,77 (td, $J_1 = 7,2$ Hz, $J_2 = 1,2$ Hz, 1H, H_2), 7,68 (td, $J_1 = 8$ Hz, $J_2 = 1,2$ Hz, 1H, H_6), 7,51 (dd, $J_1 = 5,6$ Hz, $J_2 = 0,8$ Hz, 1H, H_8), 7,10 (td, $J_1 = 7,2$ Hz, $J_2 = 1,2$ Hz, 1H, H_7).

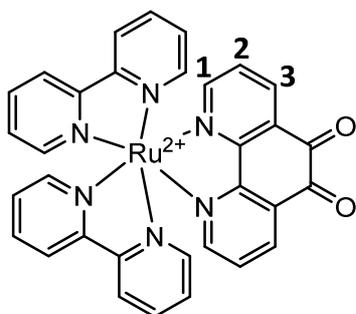
Synthèse de $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2$



Le précurseur $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ (400 mg, 0,83 mmoles, 1 éq), la 4,4'-diméthyl-2,2'-bypiridine (320 mg, 1,73 mmoles, 2,1 éq) et du chlorure de lithium (1,82 g, 42,96 mmoles, 51 éq) sont dissouts dans 9 ml de DMF dégazé sous argon à l'abri de la lumière. La solution est portée à reflux (150°C) pendant 4 heures. Une fois la réaction refroidie, 40 ml d'acétone sont ajoutés et le mélange est laissé au froid pendant 16 heures. Les cristaux obtenus sont filtrés et lavés à l'eau puis à l'éther. (0,268 g, 60%)

RMN ^1H (400 MHz, DMSO) : 9,77 (d, $J = 4$ Hz, 2H, H_1), 8,47 (s, 2H, H_3), 8,32 (s, 2H, H_4), 8,60 (d, $J_1 = 8$ Hz, 2H, H_2), 7,32 (d, $J_1 = 8$ Hz, 2H, H_6), 6,94 (d, $J_1 = 8$ Hz, 2H, H_5).

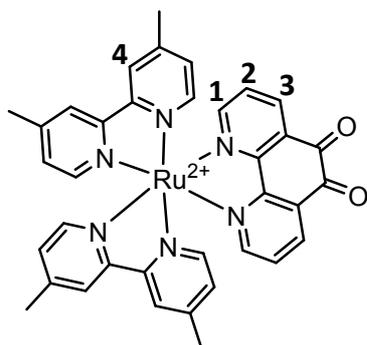
Synthèse de $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})\text{Cl}_2$



Le précurseur de ruthénium $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (200 mg, 0,42 mmoles, 1 éq) et la phendione (108 mg, 0,52 mmoles, 1,2 éq) sont dissouts dans un mélange éthanol/eau (50/50) dégazé. La solution est portée à reflux (90°C) sous argon avec agitation magnétique pendant 3h. La solution est ensuite ramenée à température ambiante puis le complexe est précipité par ajout de NH_4PF_6 . Le complexe est alors filtré puis lavé à l'eau et à l'éther. Le produit est recristallisé dans un mélange acetonitrile/éther pour donner une poudre marron. (0,245 g, 86%)

RMN ^1H (400 MHz, CD_3CN) : 8,55 (m, 6H, $\text{H}_{\text{bpy}+1}$), 8,12 (t, $J = 7,6$ Hz, $J_2 = 1,6$ Hz, 4H, H_{bpy}), 8,00 (dd, $J_1 = 8$ Hz, $J_2 = 4$ Hz, 2H, H_3), 7,86 (d, $J_1 = 4$ Hz, 2H, H_{bpy}), 7,77 (dd, $J_1 = 8$ Hz, 2H, H_{bpy}), 7,63 (m, 2H, H_2), 7,46 (m, 4H, H_{bpy}).

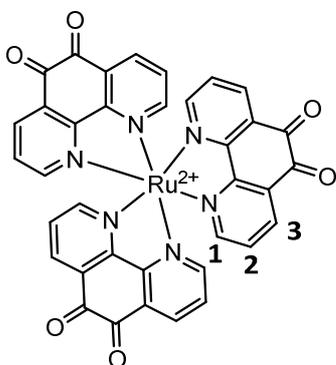
Synthèse de $Ru(Me_2-bpy)_2(phendione)Cl_2$



La même procédure que pour le composé $Ru(bpy)_2(phendione)Cl_2$ est utilisée avec le complexe $Ru(Me_2-bpy)_2Cl_2$ (220 mg, 0,41 mmol, 1 eq) comme composé de départ. (252 mg, 82%)

RMN 1H (400 MHz, DMSO- d_6) : 8,77 (s, 4H, H_{bpy}), 8,50 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, H_1), 7,95 (d, $J_2 = 5,6$ Hz, 2H, H_3), 7,70 (dd, $J_1 = 7,8$ Hz, 2H, H_2), 7,57 (m, 4H, H_{bpy}), 7,40 (m, 4H, H_{bpy}).

Synthèse de $Ru(phendione)_3Cl_2$

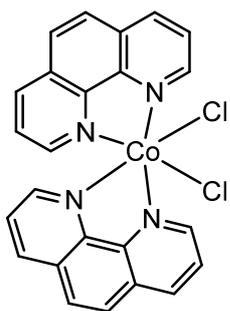


Le précurseur de ruthénium $Ru(DMSO)_4Cl_2$ (550 mg, 1,14 mmoles, 1 éq) et la phendione (790 mg, 3,76 mmoles, 3,3 éq) sont dissouts dans de l'éthanol absolu. La solution est portée à reflux (90°C) avec agitation magnétique pendant 5h30. La solution est ensuite ramenée à température ambiante puis centrifugée. La solution surnageante est ensuite évaporée pour donner une poudre noire qui est lavée avec du chloroforme et de l'éther. (640 mg, 70%).

RMN 1H (400 MHz, DMSO- d_6) : 8,57 (dd, $J_1 = 4$ Hz, 6H, H_1), 8,15 (dd, $J = 4$ Hz, 6H, H_3), 7,66 (dd, $J_2 = 4$ Hz, 6H, H_2).

2. Synthèse des précurseurs de cobalt

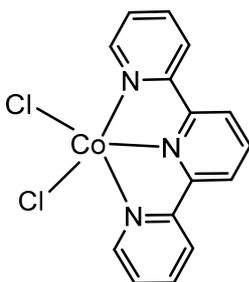
Synthèse de $Co(phen)_2Cl_2$



Le chlorure de cobalt (500 mg, 2,1 mmoles, 1 éq) et la 2,2'-bipyridine (655 mg, 4,2 mmoles, 2 éq) sont dissouts dans du méthanol. La solution est portée à reflux (60°C) avec agitation magnétique pendant 5h. La solution est ensuite ramenée à température ambiante puis centrifugée. La solution surnageante est évaporée pour donner une poudre rose. (960 mg, 93%).

ESI-MS (H_2O , m/z): 209,54 ($M^{2+}/2$, $[C_{24}H_{16}N_4Co]^{2+}/2$ nécessite 209,71)

Synthèse de $Co(terpy)Cl_2$



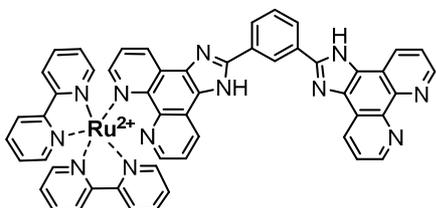
Le chlorure de cobalt (300 mg, 1,26 mmoles, 1 éq) et la 2,2':6',2''-terpyridine (294 mg, 1,26 mmoles, 1 éq) sont dissouts dans du THF. La solution est laissée sous agitation magnétique pendant 16 heures. Le précipité vert formé est filtré puis lavé avec du THF. (246 mg, 54%).

ESI-MS (H_2O , m/z): 363,96 (M, $[C_{15}H_{11}N_3Cl_2Co]$ nécessite 363,96)

V. Synthèse et caractérisation des systèmes de type PS-C

1. Synthèse des complexes mononucléaires de ruthénium

Synthèse de $[Ru(bpy)_2(2,6\text{-di}(1H\text{-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{phenantroline-2-yl)benzene})](PF_6)_2$ (**3**)



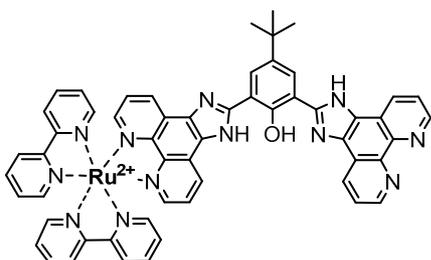
Une solution du composé **1** (0.108 g, 0.33 mmol, 1.3 eq), de $Ru(bpy)_2(\text{phendione})Cl_2$ (0.180 g, 0.26 mmol, 1 eq) et d'acétate d'ammonium (0.4 g, 5.19 mmol, 20 eq) dans de l'acide acétique (5 ml) est portée à reflux pendant 16 heures, puis ramenée à température ambiante. L'ajout de NH_4PF_6 donne un précipité brun qui est collecté puis lavé avec de l'eau et un

mélange éthanol/éther. (0.200 g, 51%)

RMN 1H (400 MHz, ppm, DMSO- d_6): 14,66 (s, 1H), 14,20 (s, 1H), 9,32 (s, 1H), 9,14 (d, $J=7,5$ Hz, 4H), 9,09 (d, $J=4,2$ Hz, 4H), 8,89 (d, $J=8,4$ Hz, 4H), 8,43 (m, 2H), 8,23 (t, $J=8,8$ Hz, 2H), 8,11 (m, 2H), 8,02-7,86 (m, 8H), 7,70 (bs, 1H), 7,61 (t, $J=7,3$ Hz, 2H), 7,39 (t, $J=6,6$ Hz, 2H).

ESI-MS (DMSO, m/z): 464.21 ($M^{2+}/2$, $[C_{52}H_{34}N_{12}Ru]^{2+}/2$ nécessite 464)

Synthèse de $[Ru(bpy)_2(2,6\text{-di}(1H\text{-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{phenantroline-2-yl)4-tert-butyl phenol})](PF_6)_2$ (**4**)

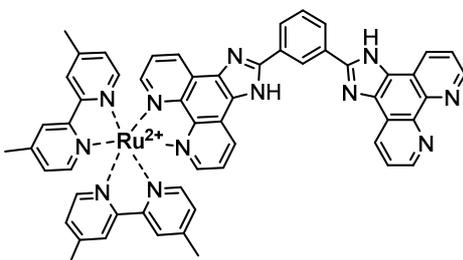


La même procédure que pour le composé **3** est utilisée avec le composé **2** (0.13 g, 0.33 mmol, 1.3 eq) comme composé de départ à la place du composé **1**. (0.186 g, 58%)

RMN 1H (400 MHz, ppm, DMSO- d_6): 14,26 (s, 1H), 14,08 (s, 1H), 9,47 (s, 1H), 9,16 (m, 2H), 9,05 (d, $J=7,6$ Hz, 2H), 8,88 (d, $J=8,3$ Hz, 4H), 8,50 (d, $J=2,2$ Hz, 1H), 8,42 (d, $J=2,2$ Hz, 1H), 8,26 (t, $J=8,6$ Hz, 2H), 8,15-8,09 (m, 4H), 7,97 (m, 5H), 7,87 (d, $J=5,2$ Hz, 2H), 7,66-7,59 (m, 4H), 7,37 (t, $J=6,7$ Hz, 2H), 1,54 (s, 9H).

ESI-MS (DMSO, m/z): 500.13 ($M^{2+}/2$, $[C_{56}H_{42}N_{12}ORu]^{2+}/2$ nécessite 500)

Synthèse de $[Ru(Me_2\text{-bpy})_2(2,6\text{-di}(1H\text{-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{phenantroline-2-yl)benzene})](PF_6)_2$ (**5**)

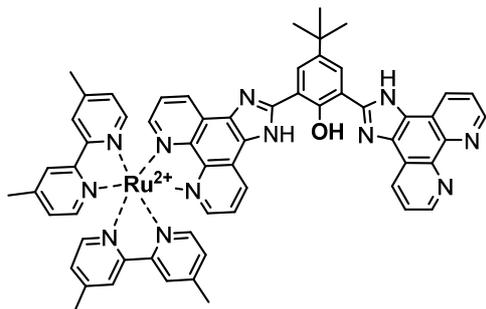


La même procédure que pour le composé **3** est utilisée mais avec le composé **1** (0,08 g, 0,28 mmol, 1.2 eq), $Ru(Me_2\text{-bpy})_2(\text{phendione})Cl_2$ (0,172 g, 0.22 mmol, 1 eq) et acétate d'ammonium (0,351 g, 4,56 mmol, 20 eq) comme réactifs. (0,216 g, 74%).

RMN 1H (400 MHz, ppm, DMSO- d_6): 14,60 (s, 1H), 14,16 (s, 1H), 9,14 à 9,09 (m, 8H), 8,76 (s, 2H), 8,72 (s, 2H), 8,47 à 8,40 (m, 2H), 8,11 (d, $J=5$ Hz, 2H), 8,01 à 7,88 (m, 4H), 7,68 (d, $J=5,6$ Hz, 2H), 7,44 (m, 4H), 7,19 (d, $J=5,4$ Hz, 2H), 2,57 (s, 6H), 2,47 (s, 6H).

ESI-MS (DMSO, m/z): 492,13 ($M^{2+}/2$, $[C_{56}H_{42}N_{12}Ru]^{2+}/2$ nécessite 492,13)

Synthèse de $[Ru(Me_2-bpy)_2(2,6-di(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenantrolin-2-yl)4-tert-butyl phenol)](PF_6)_2$
(6)



La même procédure que pour le composé **4** est utilisée mais avec le composé **2** (0,107 g, 0,24 mmol, 1,2 eq), $Ru(Me_2-bpy)_2(phendione)Cl_2$ (0,170 g, 0,22 mmol, 1 eq) et acétate d'ammonium (0,350 g, 4,53 mmol, 20 eq) comme réactifs. (0,196 g, 64%),

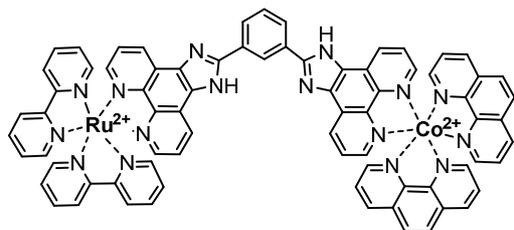
RMN 1H (400 MHz, ppm, DMSO- d_6): 9,20 (m, 2H), 9.15 (m, 4H), 8,76 (s, 2H), 8.72 (s, 2H), 8.48 (m, 1H), 8.02 à 8,11 (m, 8H), 7,94 (m, 2H), 7.68 (d, $J=5.8$ Hz, 2H), 7.46 (m, 4H), 7.19

(d, $J=5,6$ Hz, 2H), 2,58 (s, 6H), 2,47 (s, 6H), 1.54 (s, 9H).

ESI-MS (DMSO, m/z): 528,17 ($M^{2+}/2$, $[C_{60}H_{50}N_{12}ORu]^{2+}/2$ nécessite 528,16)

2. Synthèse des complexes Ru-L-Co (PS-C)

Synthèse de $[Ru(bpy)_2(2,6-di(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenantrolin-2-yl)benzene)Co(phen)2](PF_6)_2Cl_2$
(7a)

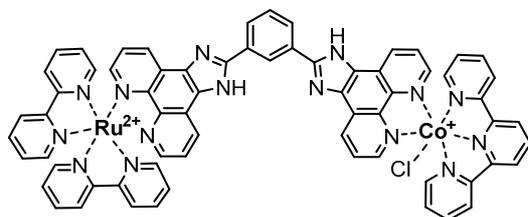


Le complexe **3** (100 mg, 0,08 mmol, 1 éq) et le complexe $Co(phen)_2Cl_2$ (53 mg, 0,11 mmol, 1,3 éq) sont mélangés dans 3 ml de méthanol. La solution est portée à reflux (60°C) avec agitation magnétique pendant 16 heures. La solution est ensuite ramenée à température ambiante, Le précipité est alors filtré puis lavé à l'eau, à l'éthanol

et à l'éther. (73 mg, 54%)

ESI-MS (DMSO, m/z): 448,76 ($M^{3+}/3$, $[C_{76}H_{50}N_{16}RuCo]^{3+}/3$ nécessite 448,76)

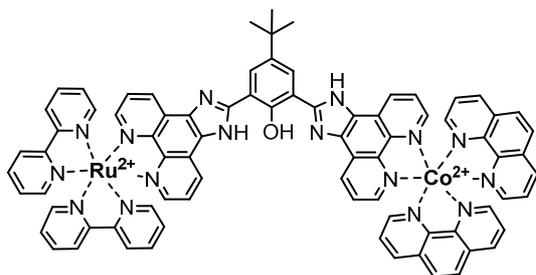
Synthèse de $[Ru(bpy)_2(2,6-di(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenantrolin-2-yl)benzene)Co(terpy)](PF_6)_2Cl_2$
(7b)



La même procédure que pour le composé **7a** est utilisée mais avec le composé **3** (97 mg, 0,08 mmol, 1 éq) et le complexe $Co(terpy)Cl_2$ (64 mg, 0,10 mmol, 1,3 éq) comme réactifs. (86 mg, 70%).

ESI-MS (DMSO, m/z): 406,41 ($M^{3+}/3$, $[C_{67}H_{45}N_{15}RuCo]^{3+}/3$ nécessite 406,41)

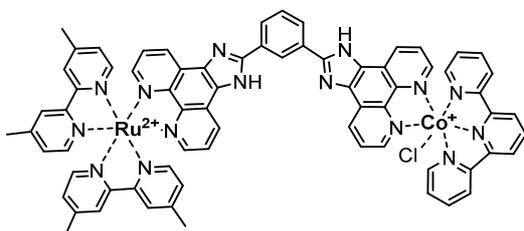
Synthèse de $[Ru(bpy)_2(2,6\text{-di}(1H\text{-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{phenantrolin-2-yl})4\text{-tert-butyl phenol})Co(phen)_2](PF_6)_2Cl_2$ (**8a**)



La même procédure que pour le composé **7a** est utilisée mais avec le composé **4** (71 mg, 0,05 mmol, 1 éq) et le complexe $Co(terpy)Cl_2$ (33 mg, 0,07 mmol, 1,3 éq) comme réactifs. (21 mg, 24%).

ESI-MS (DMSO, m/z): 472,78 ($M^{3+}/3$, $[C_{80}H_{58}N_{16}ORuCo]^{3+}/3$ nécessite 472,77)

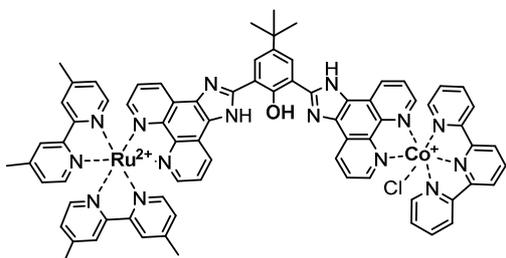
Synthèse de $[Ru(Me_2\text{-bpy})_2(2,6\text{-di}(1H\text{-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{phenantrolin-2-yl})benzene)Co(phen)_2](PF_6)_2Cl_2$ (**9**)



La même procédure que pour le composé **7a** est utilisée mais avec le composé **5** (120 mg, 0,09 mmol, 1 éq) et le complexe $Co(terpy)Cl_2$ (44 mg, 0,12 mmol, 1,3 éq) comme réactifs. (75 mg, 49%).

ESI-MS (DMSO, m/z): 425,09 ($M^{3+}/3$, $[C_{56}H_{42}N_{12}Ru]^{3+}/3$ nécessite 425,09)

Synthèse de $[Ru(Me_2\text{-bpy})_2(2,6\text{-di}(1H\text{-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{phenantrolin-2-yl})benzene)Co(terpy)](PF_6)_2Cl_2$ (**10**)



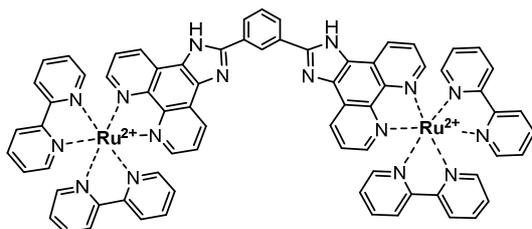
La même procédure que pour le composé **7a** est utilisée mais avec le composé **6** (100 mg, 0,07 mmol, 1 éq) et le complexe $Co(terpy)Cl_2$ (61 mg, 0,17 mmol, 1,3 éq) comme réactifs. (58 mg, 49%).

ESI-MS (DMSO, m/z): 337,09 ($M^{4+}/4$, $[C_{75}H_{61}N_{15}ORuCo]^{4+}/4$ nécessite 337,11)

VI. Synthèse et caractérisation des systèmes de type PS-C-PS

1. Synthèse des complexes dinucléaires de ruthénium

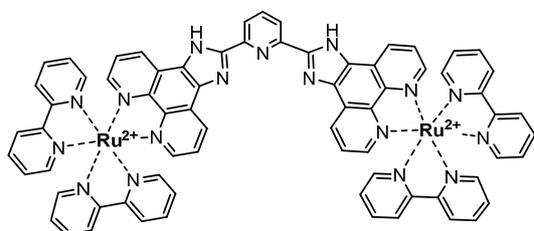
Synthèse de $[Ru(bpy)_2(2,6\text{-di}(1H\text{-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{phenantrolin-2-yl})benzene)Ru(bpy)_2](PF_6)_4$ (**11**)



Une solution d'isophtalic dicarboxaldéhyde (0,087 g, 0,65 mmol, 1 eq), de $Ru(bpy)_2(phen\text{-}dione)Cl_2$ (1g, 1,45 mmol, 2,2 eq) et d'acétate d'ammonium (2,17 g, 28,2 mmol, 40 eq) dans de l'acide acétique (20 ml) est portée à reflux pendant 16 heures, puis ramenée à température ambiante. L'ajout de NH_4PF_6 donne un précipité brun qui est collecté puis lavé avec de l'eau et un mélange éthanol/éther. (0,464 g, 37 %)

RMN ¹H (400 MHz, ppm, DMSO-d₆): 9,22(d, J = 8,0 Hz, 4H), 9,06(bs, 2H), 8,90(d, J = 8,8 Hz, 4H), 8,86(d, J = 8,4 Hz, 4H), 8,52(d, J = 8,0 Hz, 2H), 8,24(t, J = 8,0 Hz, 4H), 8,13(t, J = 7,6 Hz, 4H), 8,02(m, 4H), 7,92-7,88(m, 8H), 7,64(q, J = 5,6 Hz, 4H), 7,60(t, J = 6,0 Hz, 4H), 7,39(t, J = 6,4 Hz, 4H)
ESI-MS (DMSO, m/z): 335,57 (M⁴⁺/4, [C₇₂H₅₀N₁₆Ru₂]⁴⁺/4 nécessite 335,36)

Synthèse de [Ru(bpy)₂(2,6-di(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenantrolin-2-yl)pyridine)Ru(bpy)₂](PF₆)₄ (**12**)



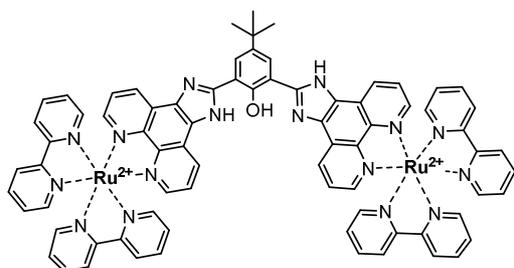
La même procédure que pour le composé **11** est utilisée avec le 2-6-pyridinedicarboxaldehyde (0,13 g, 0,33 mmol, 1,3 eq) comme composé de départ à la place de l'isophtalic dialdehyde. (0,420 g, 34 %)

RMN ¹H (400 MHz, ppm, DMSO-d₆): d=9,18 (m, 3H), 8,89 (m, 9H), 8,24-8,13 (m, 15H), 7,98 (m, 3 H), 7,85

(m, 5 H), 7,65-7,62 (m, 8H), 7,38 ppm (m, 4H).

ESI-MS (DMSO, m/z): 335,51 (M⁴⁺/4, [C₇₁H₄₉N₁₇Ru₂]⁴⁺/4 nécessite 335,61)

Synthèse de [Ru(bpy)₂(2,6-di(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenantrolin-2-yl)4-tert-butylphenol)Ru(bpy)₂](PF₆)₄ (**13**)



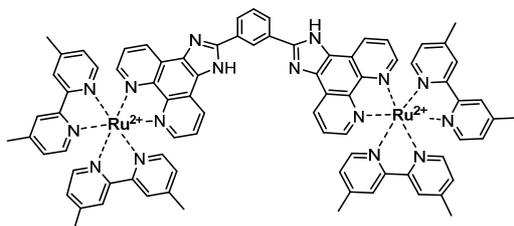
La même procédure que pour le composé **11** est utilisée avec le 4-tert-butyl-diformylphenol (0,135 g, 0,65 mmol, 1 eq) comme composé de départ à la place de l'isophtalic dialdehyde. (0,470 g, 36%)

RMN ¹H (400 MHz, ppm, DMSO-d₆): d=9,20 (m, 5H), 8,88 (dd, J=8,0 Hz, 8H), 8,47 (s, 2H), 8,24 (t, J=7,5 Hz, 4H), 8,14 (m, 8H), 7,97-7,87 (m, 8H), 7,63 (m, 8H), 7,40

(t, J=6,5 Hz, 4H), 1,54 (s, 9 H).

ESI-MS (DMSO, m/z): 353,58 (M⁴⁺/4, [C₇₆H₅₈N₁₆ORu₂]⁴⁺/4 nécessite)

Synthèse de [Ru(Me₂-bpy)₂(2,6-di(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenantrolin-2-yl)benzene)Ru(Me₂-bpy)₂](PF₆)₄ (**14**)

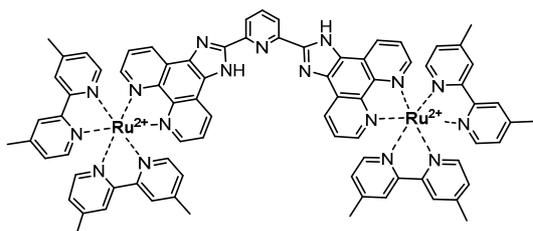


La même procédure que pour le composé **11** est utilisée mais avec l'isophtalic dicarboxaldéhyde (0,02 g, 0,14 mmol, 1 eq), Ru(Me₂-bpy)₂(phendione)Cl₂ (0,173 g, 0,32 mmol, 2,1 eq) et acétate d'ammonium (0,456 g, 5,91 mmol, 41 eq) comme réactifs. (0,230 g, 78%)

RMN ¹H (400 MHz, ppm, DMSO-d₆): 14,66 (bs, 2H), d=9,34 (s, 1H), 9,16 à 9,08 (m, 4H), 8,75 (s, 4H), 8,72 (s, 4H), 8,09 (m, 4H), 7,95 (m, 6H), 7,68 (m, 4H), 7,43 (m, 9H), 7,18 (m, 4H), 2,57 (s, 12H), 2,47 (s, 12H).

ESI-MS (DMSO, m/z): 363,60 (M⁴⁺/4, [C₈₀H₆₆N₁₆Ru₂]²⁺/2 nécessite 363,19)

Synthèse de $[Ru(Me_2-bpy)_2(2,6-di(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenantroline-2-yl)pyridine)Ru(Me_2-bpy)_2](PF_6)_4$ (**15**)

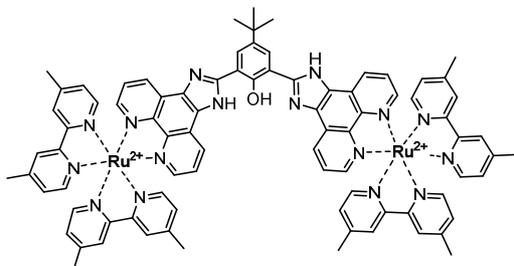


La même procédure que pour le composé **11** est utilisée mais avec le 2-6-pyridinedicarboxaldehyde (0,016 g, 0,12 mmol, 1 eq), $Ru(Me_2-bpy)_2(phendione)Cl_2$ (0,200 g, 0,27 mmol, 2,1 eq) et acétate d'ammonium (0,561 g, 7,27 mmol, 40 eq) comme réactifs. (0,101 g, 44%)

RMN 1H (400 MHz, ppm, DMSO- d_6): 9,14(d, $J=8,3$ Hz, 2H), 8,72 (s, 4H), 8,76 (s, 4H), 8,58 (d, $J=7,8$ Hz, 2H), 8,40 (m, 2H), 8,13 (t, $J=4,9$ Hz, 4H), 7,97 (m, 4H), 7,67 (t, $J=5,1$ Hz, 4H), 7,45 (m, 9H), 7,20 (m, 4H), 2,57 (s, 12H), 2,47 (s, 12H).

ESI-MS (DMSO, m/z): 363,84 ($M^{4+}/4$, $[C_{79}H_{65}N_{17}Ru_2]^{2+}/2$ nécessite 363,79)

Synthèse de $[Ru(Me_2-bpy)_2(2,6-di(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenantroline-2-yl)4-tert-butylphenol)Ru(Me_2-bpy)_2](PF_6)_4$ (**16**)



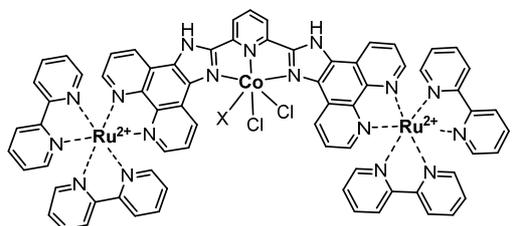
La même procédure que pour le composé **11** est utilisée mais avec le 4-tert-butyl-diformylphenol (0,024 g, 0,12 mmol, 1 eq), $Ru(Me_2-bpy)_2(phendione)Cl_2$ (0,200 g, 0,32 mmol, 2,1 eq) et acétate d'ammonium (0,561 g, 7,27 mmol, 41 eq) comme réactifs. (0,180 g, 75%)

RMN 1H (400 MHz, ppm, DMSO- d_6): 9,40 à 9,10 (m, 2H), 8,72 (s, 4H), 8,76 (s, 4H), 8,49 (s, 2H), 8,13 (d, $J=4,9$ Hz, 4H), 7,96 (m, 4H), 7,67 (m, 6H), 7,43 (m, 8H), 7,18 (d, $J=5$ Hz, 4H), 2,57 (s, 12H), 2,47 (s, 12H), 1,55 (s, 9H).

ESI-MS (DMSO, m/z): 381,60 ($M^{4+}/4$, $[C_{84}H_{74}N_{16}ORu_2]^{2+}/2$ nécessite 381,40)

2. Synthèse des complexes Ru_2-L-Co (PS-C-PS)

Synthèse de $[Ru_2(bpy)_4(2,6-di(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenantroline-2-yl)pyridine)Co](PF_6)_4Cl_2$ (**17**)

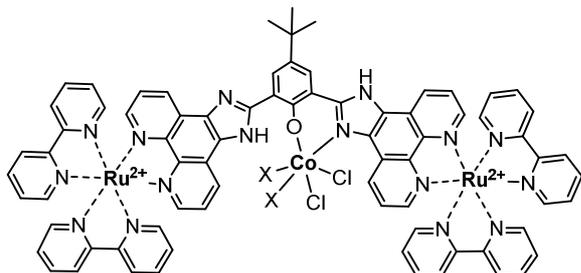


Le complexe **12** (200 mg, 0,10 mmol, 1 éq) et le chlorure de cobalt (27 mg, 0,11 mmol, 1,1 éq) sont mélangés dans 8 ml d'acétonitrile. La solution est portée à reflux (70°C) avec agitation magnétique pendant 16 heures. La solution est ensuite ramenée à température ambiante.

Le précipité obtenu par ajout d'éther est alors filtré puis lavé à l'eau, à un mélange éthanol/éther et à l'éther. (168 mg, 77%)

MALDI-TOF (DMSO, m/z): 973,2 ($M^{3+}/3$, $[C_{73}H_{52}N_{18}P_3F_{18}Cl_2Ru_2Co]^{3+}/3$ nécessite 974,10)

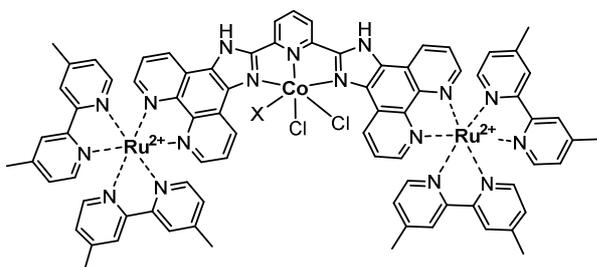
Synthèse de $[Ru_2(bpy)_4(2,6\text{-di}(1H\text{-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{phenantrolin-2-yl})4\text{-tert-butyl phenol})Co](PF_6)_4Cl_2$ (**18**)



La même procédure que pour le composé **17** est utilisée mais avec le composé **13** (200 mg, 0,10 mmol, 1 eq), et le chlorure de cobalt (25 mg, 0,11 mmol, 1,1 éq) comme réactifs. (63 mg, 29%).

MALDI-TOF (DMSO, m/z): 1044,3 ($M^{2+}/2$, $[C_{76}H_{58}N_{16}OP_4F_{24}Cl_2Ru_2Co]^{2+}/2$ nécessite 1044,3)

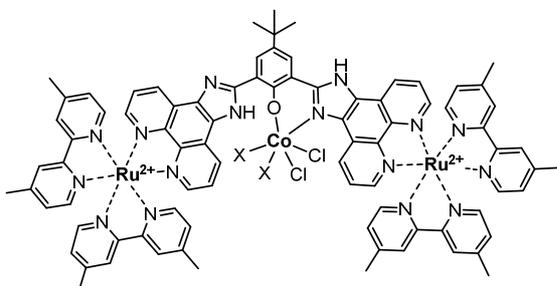
Synthèse de $[Ru_2(Me_2\text{-bpy})_4(2,6\text{-di}(1H\text{-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{phenantrolin-2-yl})pyridine)Co](PF_6)_4Cl_2$ (**19**)



La même procédure que pour le composé **17** est utilisée mais avec le composé **15** (90 mg, 0,048 mmol, 1 eq), et le chlorure de cobalt (15 mg, 0,050 mmol, 1,1 éq) comme réactifs. (60 mg, 61%).

MALDI-TOF (DMSO, m/z): 1010,7 ($M^{2+}/2$, $[C_{70}H_{66}N_{17}P_3F_{18}Cl_2Ru_2Co]^{2+}/2$ nécessite 1011,2)

Synthèse de $[Ru_2(Me_2\text{-bpy})_4(2,6\text{-di}(1H\text{-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{phenantrolin-2-yl})4\text{-tert-butyl phenol})Co](PF_6)_4Cl_2$ (**20**)

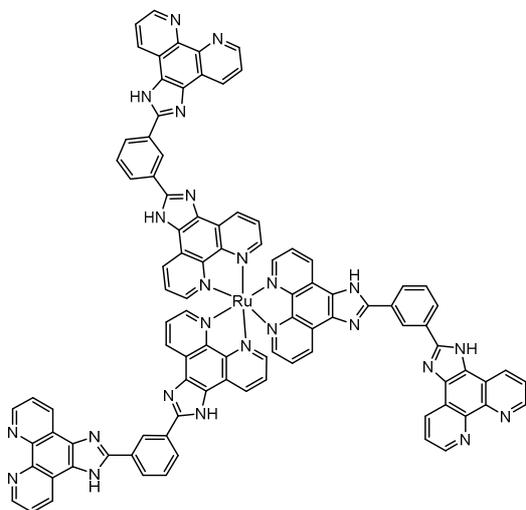


La même procédure que pour le composé **17** est utilisée mais avec le composé **16** (120 mg, 0,062 mmol, 1 eq), et le chlorure de cobalt (15 mg, 0,063 mmol, 1,1 éq) comme réactifs. (45 mg, 34%).

MALDI-TOF (DMSO, m/z): 1044,7 ($M^{3+}/3$, $[C_{84}H_{73}N_{16}OP_3F_{18}Cl_2Ru_2Co]^{3+}/3$ nécessite 1044,7)

VII. Synthèse et caractérisation des complexes de type Ru(L)₃

Synthèse de [Ru(2,6-di(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenantroline-2-yl)benzene)₃](PF₆)₂ (**30**)

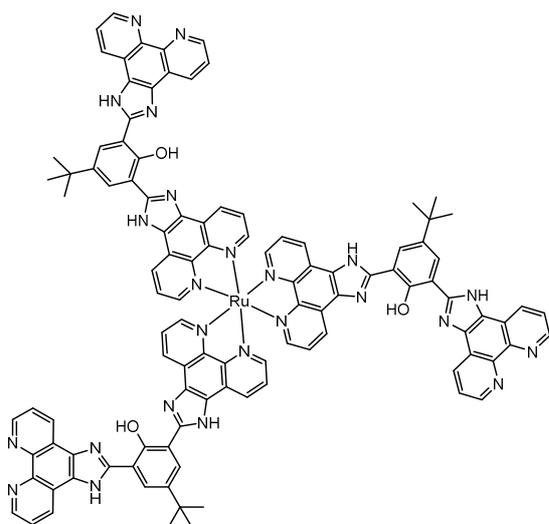


Une solution du composé **1** (0,063 g, 0,19 mmol, 3,3 eq), de Ru(phendione)₃Cl₂ (0,150 g, 0,06 mmol, 1 eq) et d'acétate d'ammonium (0,276 g, 3,58 mmol, 60 eq) dans de l'acide acétique (3 ml) est portée à reflux pendant 16 heures, puis ramenée à température ambiante. L'ajout de NH₄PF₆ donne un précipité noir qui est collecté et lavé avec de l'eau, à l'éthanol et à l'éther. (0,081 g, 70%)

RMN ¹H (400 MHz, ppm, CD₃CN): 14,60 (bs, 3H), 14,25 (bs, 3H), 9,23 à 9,11 (m, 23H), 8,47 à 8,41 (m, 9H), 8,06 à 7,92 (m, 16H)

ESI-MS (DMSO, m/z): 823,62 (M²⁺/2, [C₉₆H₅₄N₂₄Ru]²⁺/2 nécessite 823,21)

Synthèse de [Ru(2,6-di(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenantroline-2-yl) 4-tert-butyl phenol)₃](PF₆)₂ (**31**)



La même procédure que pour le composé **30** est utilisée mais avec le composé **2** (0,078 g, 0,020 mmol, 1 eq), Ru(phendione)₃Cl₂ (0,05 g, 0,06 mmol, 1 eq) et acétate d'ammonium (0,276 g, 3,58 mmol, 60 eq) comme réactifs. (0,100 g, 78%).

RMN ¹H (400 MHz, ppm, CD₃CN): 14,23 (bs, 6H), 9,27 à 9,14 (m, 21H), 8,49 à 8,43 (m, 7H), 8,12 à 7,91 (m, 17H), 1,54 (s, 27H)

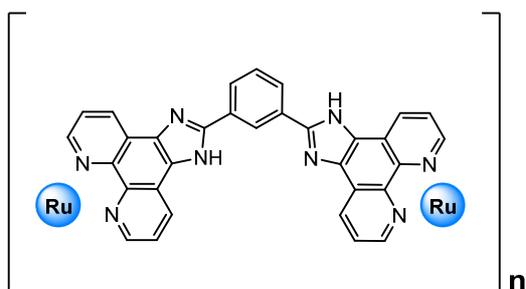
ESI-MS (DMSO, m/z): 930,82 (M²⁺/2, [C₁₀₈H₇₈N₂₄O₃Ru]²⁺/2 nécessite 930,53)

VIII. Synthèse des polymères

1. Synthèse des polymères de type PS-C-PS

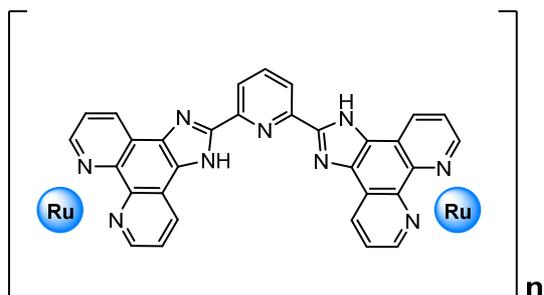
a. Synthèse des polymères de ruthénium

Synthèse du polymère $Ru_1(2,6\text{-di}(1H\text{-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{phenantroline-2-yl)benzene})_{1,5}$ (**21**)



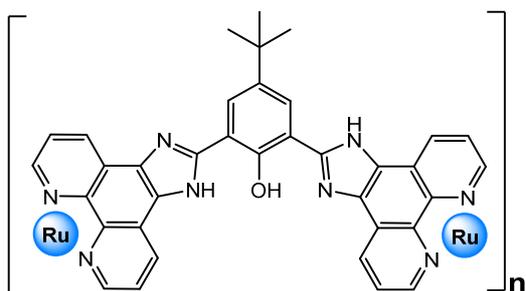
Une solution d'isophtalic dicarboxaldehyde (0,038 g, 0,28 mmol, 1,5 eq), de $Ru(\text{phen})_3Cl_2$ (0,150 g, 0,19 mmol, 1 eq) et d'acétate d'ammonium (0,860 g, 11,2 mmol, 60 eq) dans de l'acide acétique (11 ml) est chauffée à 120°C dans une bombe PARR pendant 16 heures. Une fois revenu à température ambiante, le précipité est collecté puis lavé à l'eau, à l'éthanol et à l'éther.

Synthèse du polymère $Ru_1(2,6\text{-di}(1H\text{-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{phenantroline-2-yl)pyridine})_{1,5}$ (**22**)



La même procédure que pour le composé **21** est utilisée avec le 2-6-pyridinedicarboxaldehyde (0,038 g, 0,28 mmol, 1,5 eq) comme composé de départ à la place de l'isophtalic dicarboxaldéhyde.

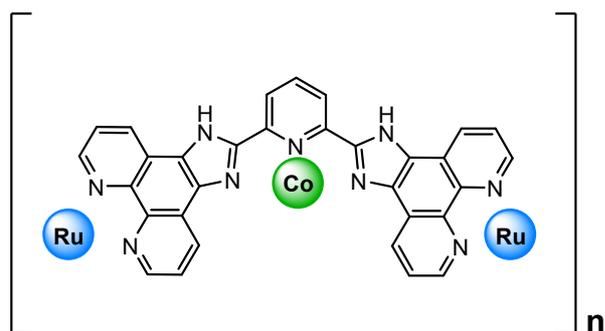
Synthèse du polymère $Ru_1(2,6\text{-di}(1H\text{-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{phenantroline-2-yl) 4\text{-tert-butyl phenol})_{1,5}$ (**23**)



La même procédure que pour le composé **21** est utilisée avec le 4-tert-butyl-diformylphenol (0,058 g, 0,28 mmol, 1,5 eq) comme composé de départ à la place de l'isophtalic dicarboxaldéhyde.

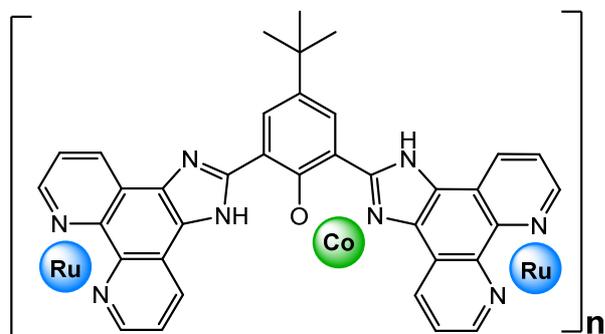
b. Synthèse des polymères de ruthénium-cobalt

Synthèse du polymère $Ru_1Co_{1,5}(2,6\text{-di}(1H\text{-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{phenantroline-2-yl})\text{benzene})_{1,5}$ (**24**)



Le polymère **22** (86 mg, 0,080 mmol, 1 éq) et le chlorure de cobalt (35 mg, 0,14 mmol, 1,8 éq) sont mis en réaction dans 2 ml d'acétonitrile dans une bombe PARR à 60°C pendant 16 heures. Une fois ramené à température ambiante, le précipité obtenu est lavé à l'acétonitrile et à l'éther.

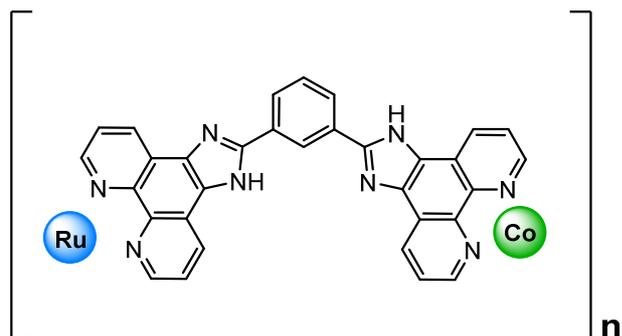
Synthèse du polymère $Ru_1(2,6\text{-di}(1H\text{-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{phenantroline-2-yl})\text{ 4-tert-butyl phenol})_{1,5}$ (**25**)



La même procédure que pour le composé **24** est utilisée mais avec le composé **23** (109 mg, 0,11 mmol, 1 eq), et le chlorure de cobalt (49 mg, 0,21 mmol, 1,8 éq) comme réactifs.

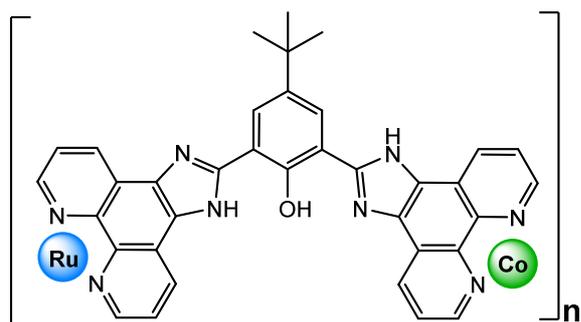
2. Synthèse des polymères du type PS-C par voie auto-assemblage

Synthèse du polymère $Ru_1Co_1(2,6\text{-di}(1H\text{-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{phenantroline-2-yl})\text{benzene})_3$ (**28**)



Le ligand **26** (0,075 g, 0,14 mmol, 1 eq), du $Ru(DMSO)_4Cl_2$ (0,071 g, 0,14 mmol, 1 eq) et du $CoCl_2 \cdot x H_2O$ (0,042 g, 0,14 mmol, 1 eq) sont mis en solution dans l'éthylène glycol (6 ml) dans une bombe PARR à 120°C pendant 16 heures. Une fois revenu à température ambiante, le précipité est collecté puis lavé avec de l'eau, de l'éthanol et de l'éther.

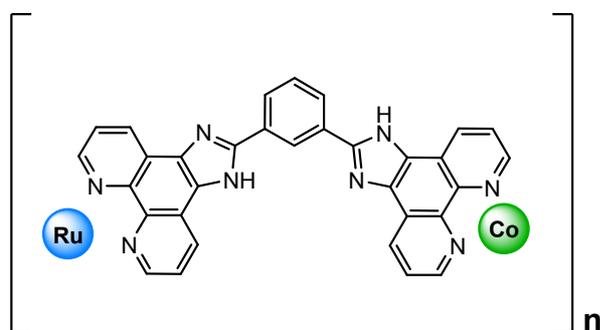
Synthèse du polymère $Ru_1Co_1(2,6\text{-di}(1H\text{-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{phenantroline-2-yl)}\text{-}4\text{-tert-butyl phenol})_{1,5}$ (**29**)



La même procédure que pour le composé **24** est utilisée mais avec le composé **27** (0,150 g, 0,26 mmol, 1 eq), du $Ru(DMSO)_4Cl_2$ (0,123 g, 0,26 mmol, 1 eq) et du $CoCl_2 \cdot x H_2O$ (0,075 g, 0,26 mmol, 1 eq) comme réactifs.

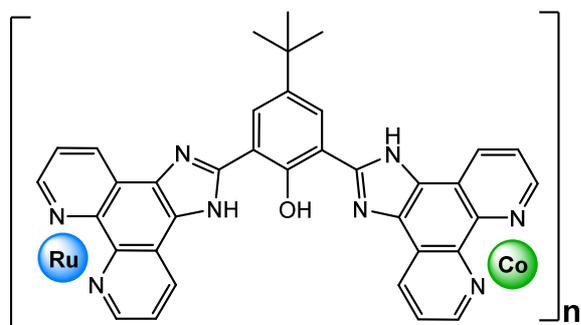
3. Synthèse des polymères du type PS-C par voie bloc par bloc

Synthèse du polymère $Ru_1Co_1(2,6\text{-di}(1H\text{-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{phenantroline-2-yl})\text{-}benzene)_3$ (**32**)



Le complexe **30** (0,070 g, 0,036 mmol, 1 eq) et du $CoCl_2 \cdot x H_2O$ (0,010 g, 0,033 mmol, 1 eq) sont mis en solution dans du méthanol (5 ml) dans une bombe PARR à 60°C pendant 16 heures. Une fois revenu à température ambiante, le précipité est collecté puis lavé avec de l'eau, de l'éthanol et de l'éther.

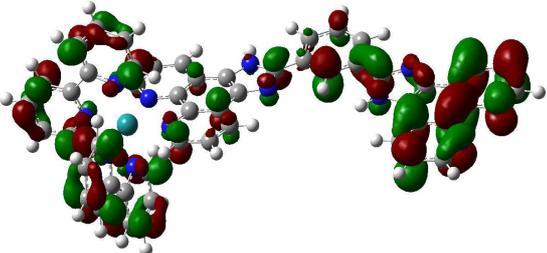
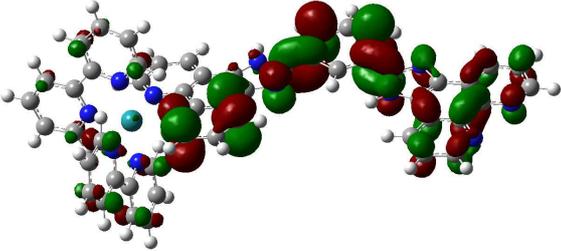
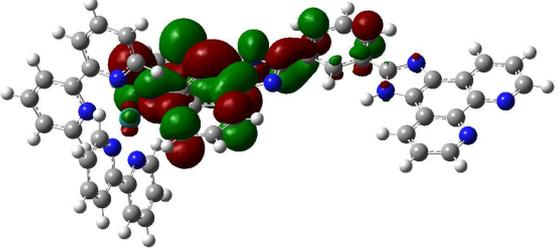
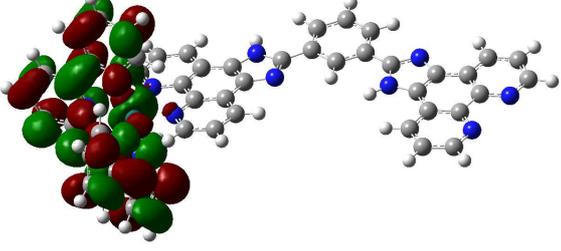
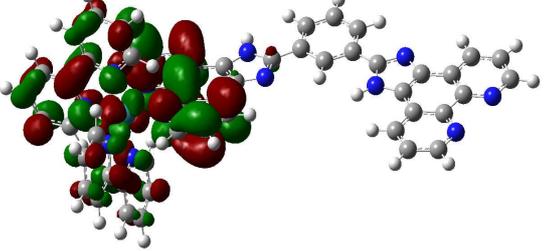
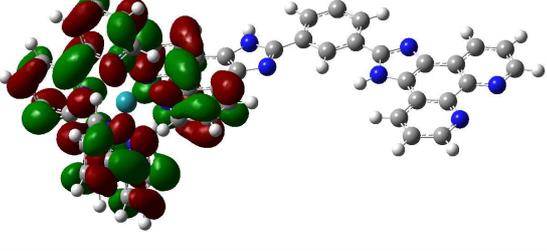
Synthèse du polymère $Ru_1Co_1(2,6\text{-di}(1H\text{-imidazo}[4,5\text{-}f][1,10]\text{phenantroline-2-yl)}\text{-}4\text{-tert-butyl phenol})_{1,5}$ (**33**)

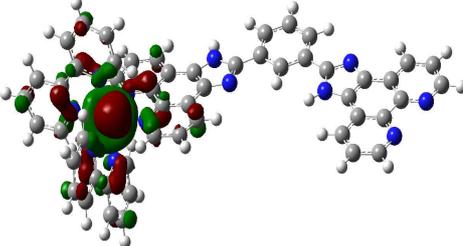
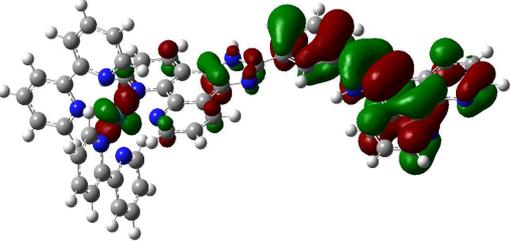
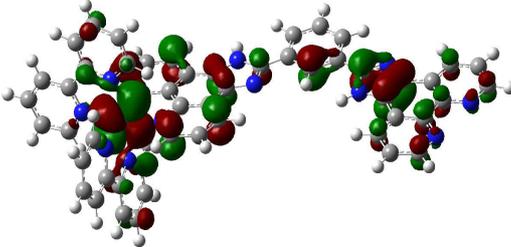
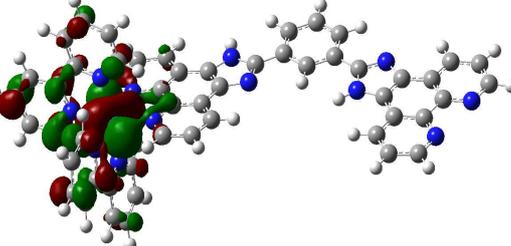
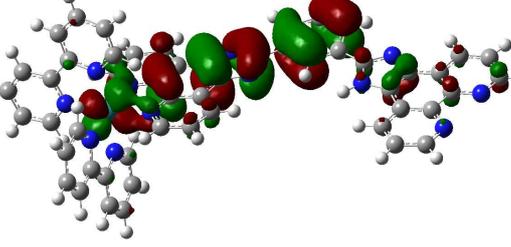
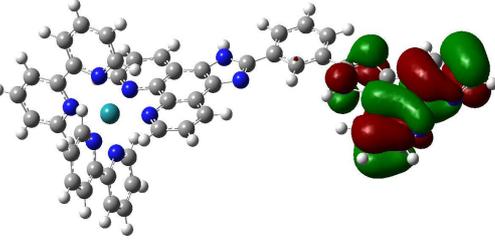


La même procédure que pour le composé **32** est utilisée mais avec le composé **31** (0,070 g, 0,032 mmol, 1 eq) et du $CoCl_2 \cdot x H_2O$ (0,009 g, 0,032 mmol, 1 eq) comme réactifs.

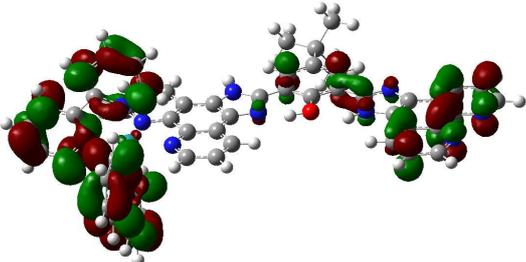
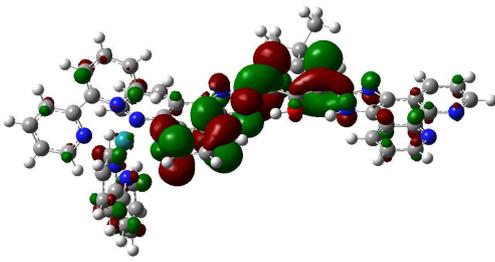
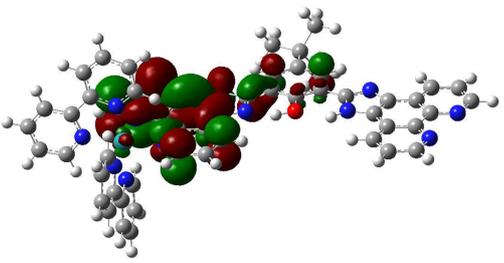
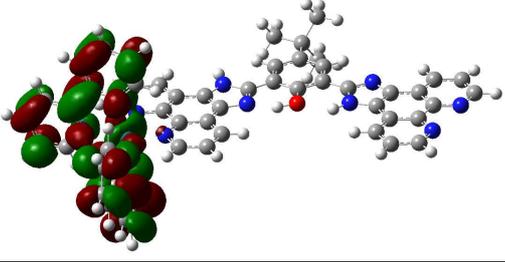
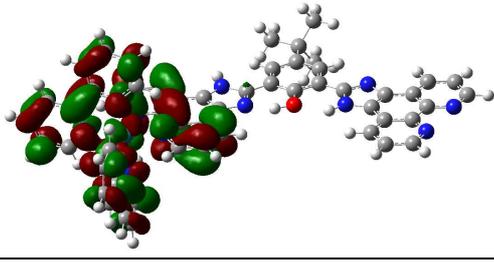
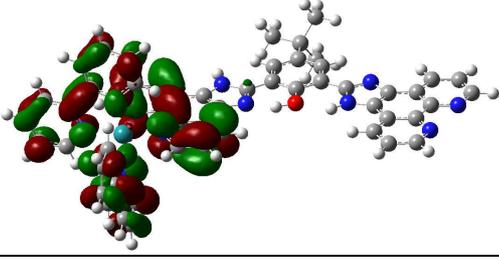
Annexes

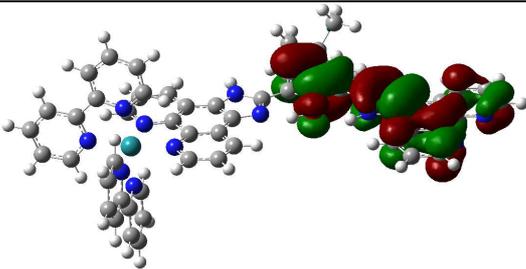
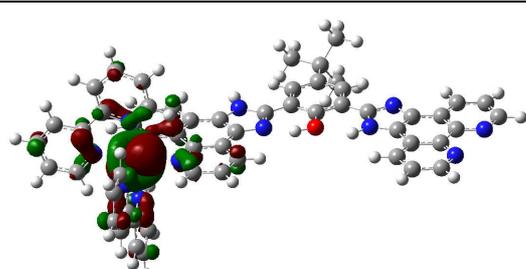
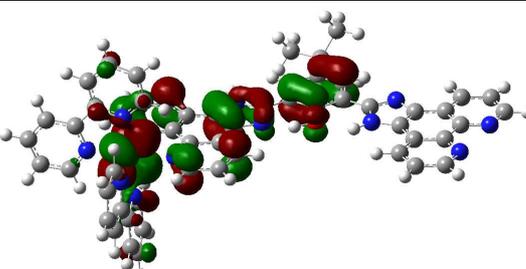
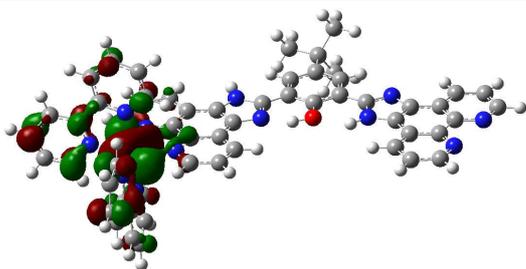
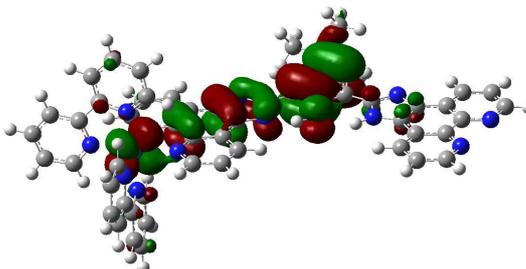
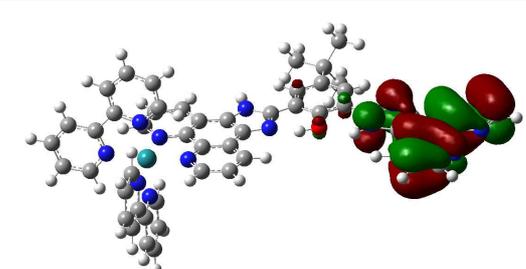
Annexe 1 : Orbitales moléculaires simulées par DFT pour le complexe 3.

LUMO +5	
LUMO +4	
LUMO +3	
LUMO +2	
LUMO +1	
LUMO	

HOMO	
HOMO -1	
HOMO -2	
HOMO -3	
HOMO -4	
HOMO -5	

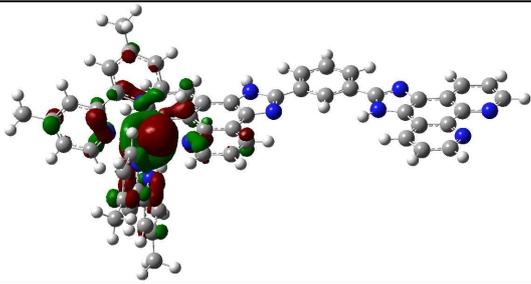
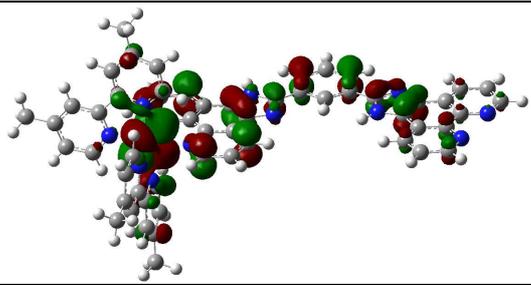
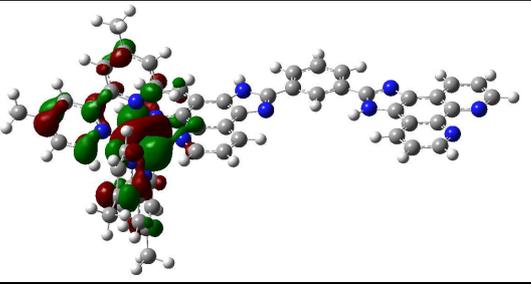
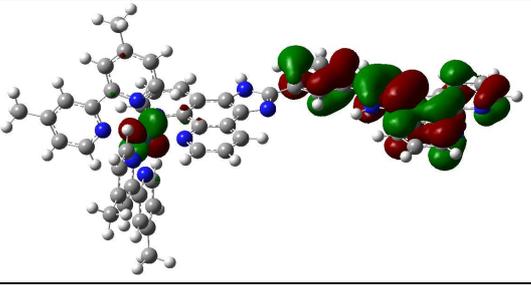
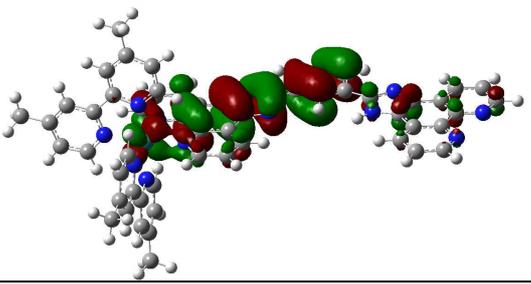
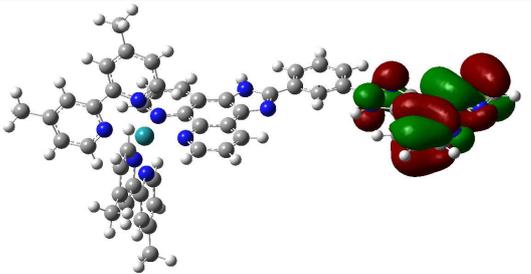
Annexe 2 : Orbitales moléculaires simulées par DFT pour le complexe 4.

LUMO +5	
LUMO +4	
LUMO +3	
LUMO +2	
LUMO +1	
LUMO	

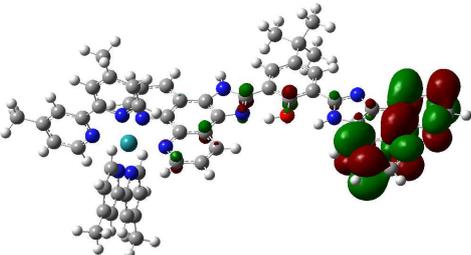
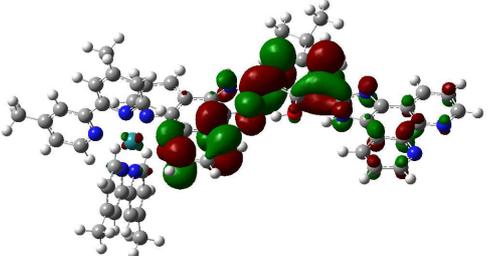
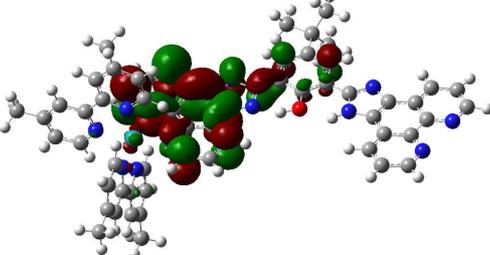
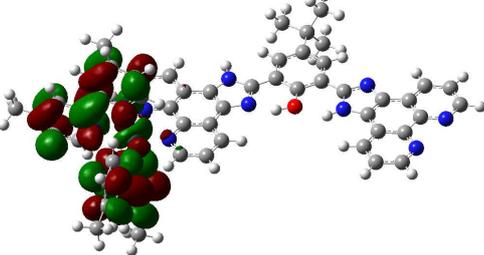
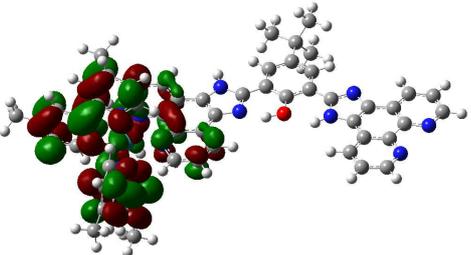
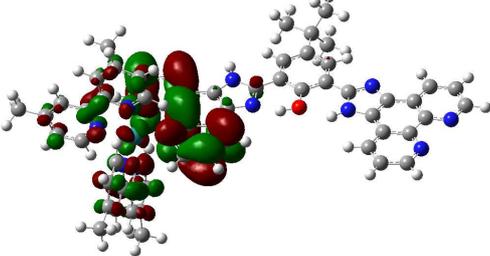
HOMO	
HOMO -1	
HOMO -2	
HOMO -3	
HOMO -4	
HOMO -5	

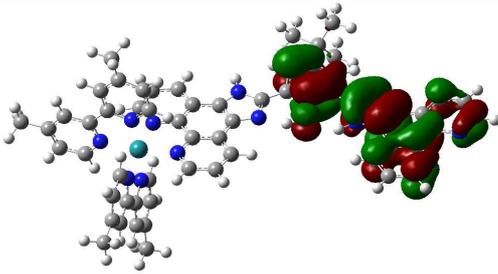
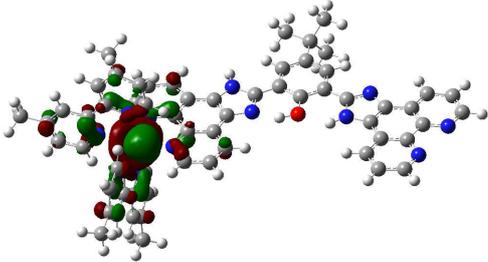
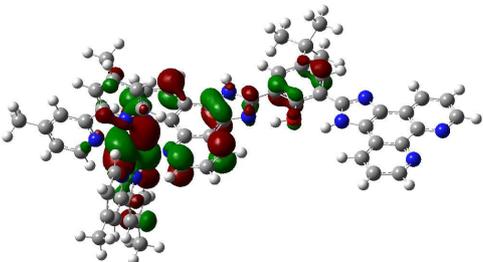
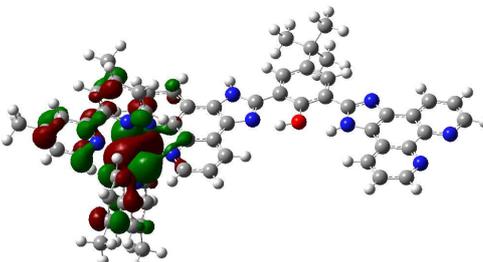
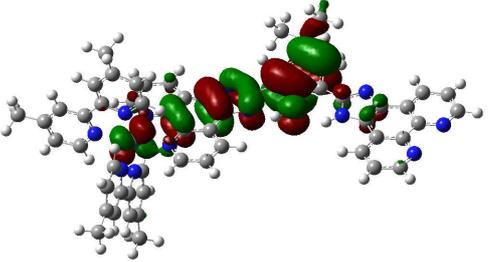
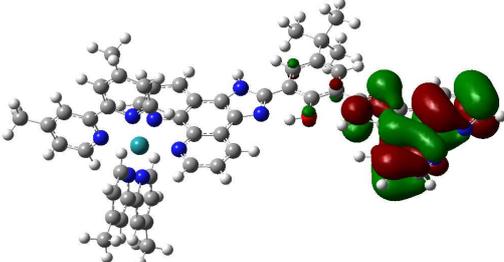
Annexe 3 : Orbitales moléculaires simulées par DFT pour le complexe 5.

LUMO +5	
LUMO +4	
LUMO +3	
LUMO +2	
LUMO +1	
LUMO	

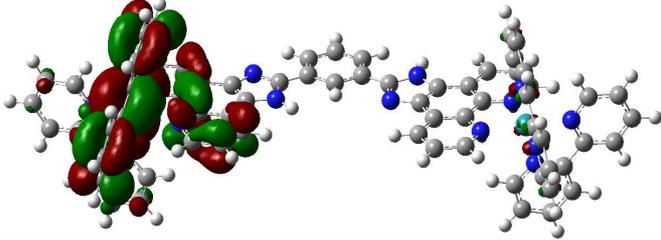
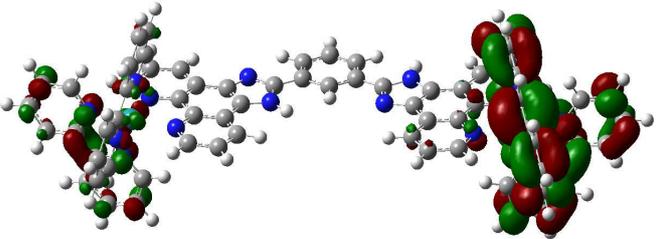
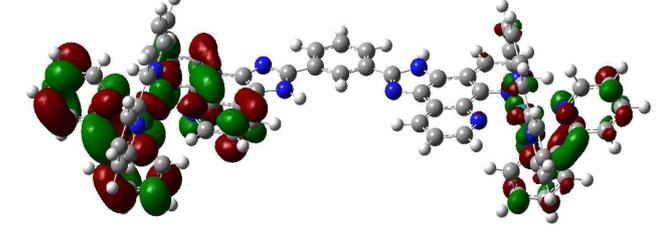
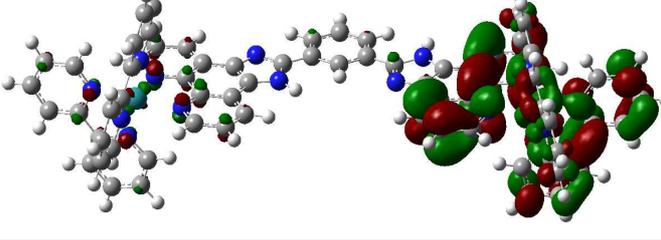
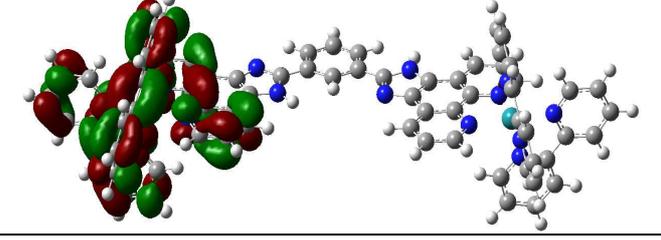
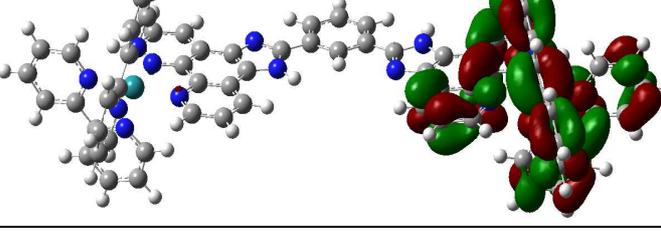
HOMO	
HOMO -1	
HOMO -2	
HOMO -3	
HOMO -4	
HOMO -5	

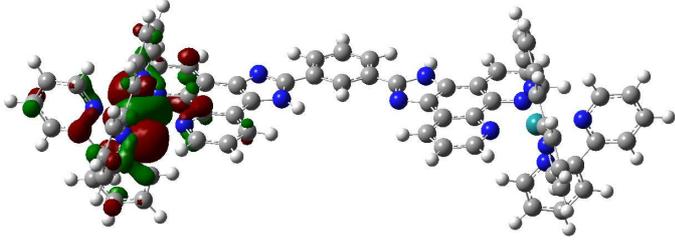
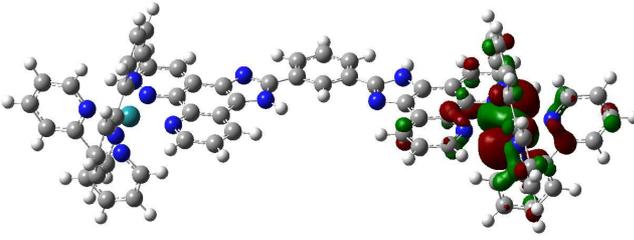
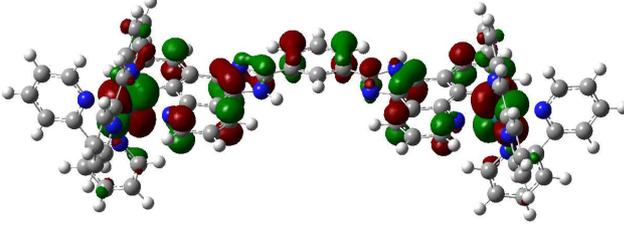
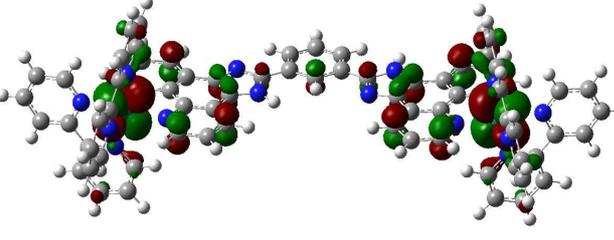
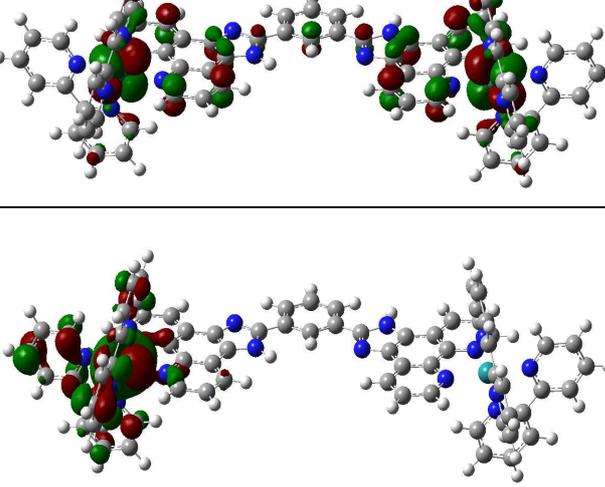
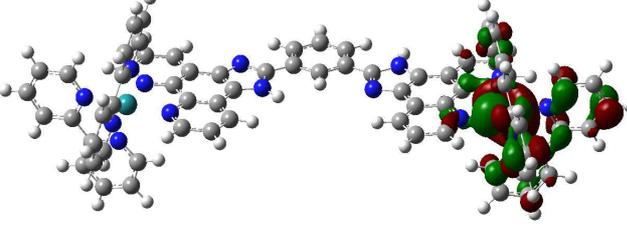
Annexe 4 : Orbitales moléculaires simulées par DFT pour le complexe 6.

LUMO +5	
LUMO +4	
LUMO +3	
LUMO +2	
LUMO +1	
LUMO	

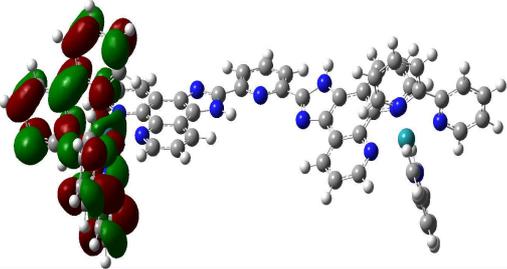
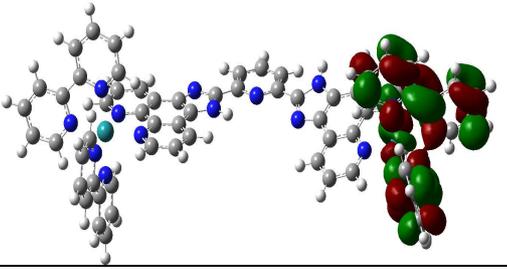
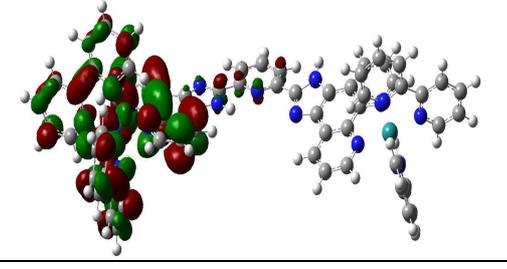
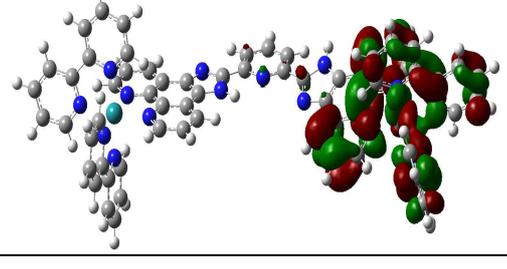
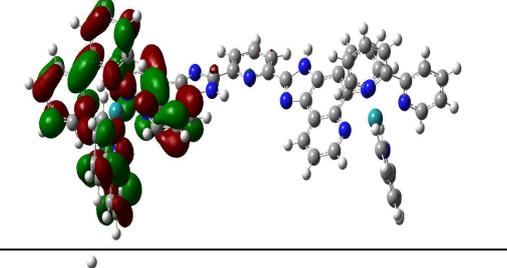
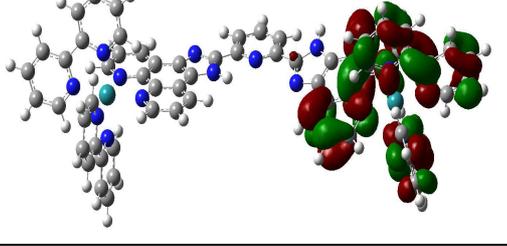
HOMO	
HOMO -1	
HOMO -2	
HOMO -3	
HOMO -4	
HOMO -5	

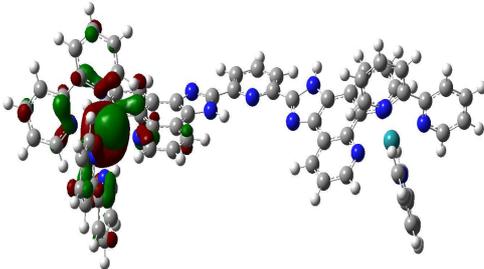
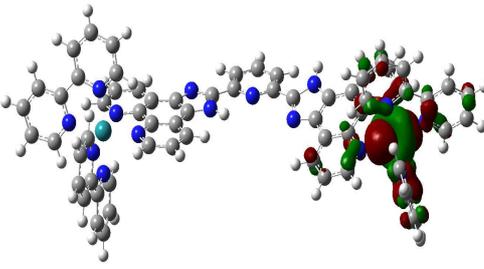
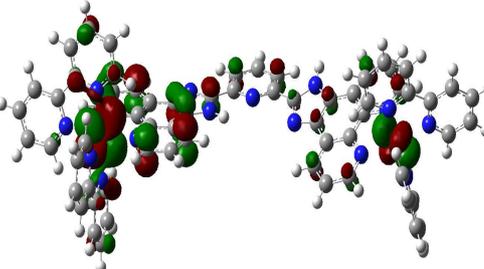
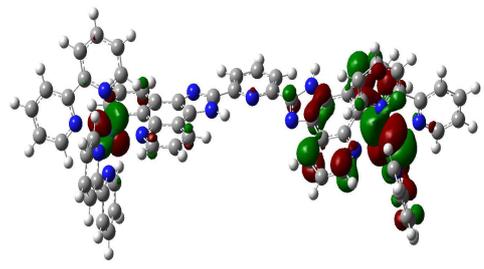
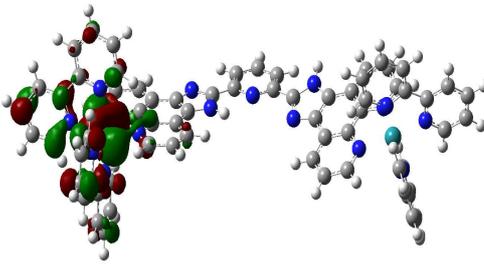
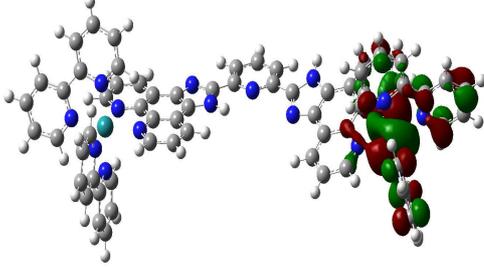
Annexe 5 : Orbitales moléculaires simulées par DFT pour le complexe 11.

LUMO +5	
LUMO +4	
LUMO +3	
LUMO +2	
LUMO +1	
LUMO	

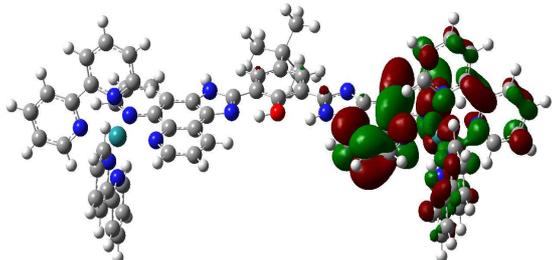
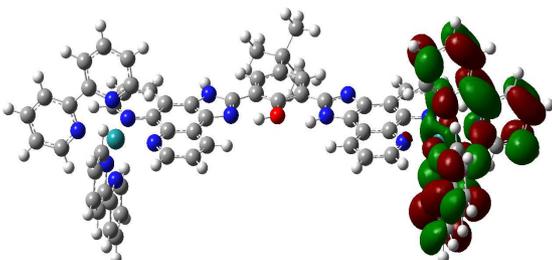
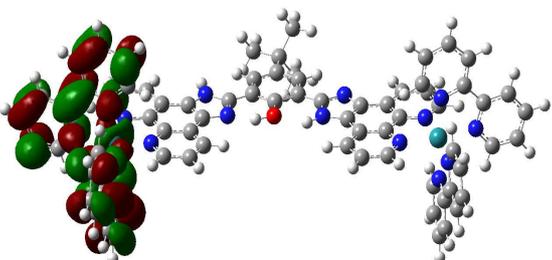
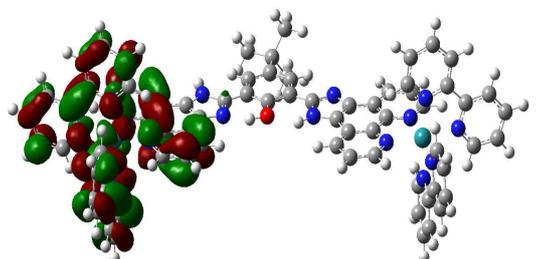
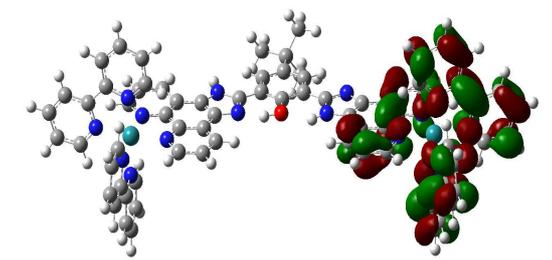
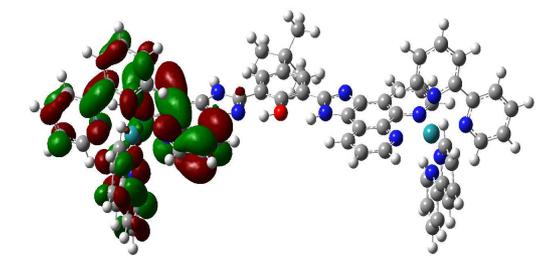
HOMO	
HOMO -1	
HOMO -2	
HOMO -3	
HOMO -4	
HOMO -5	

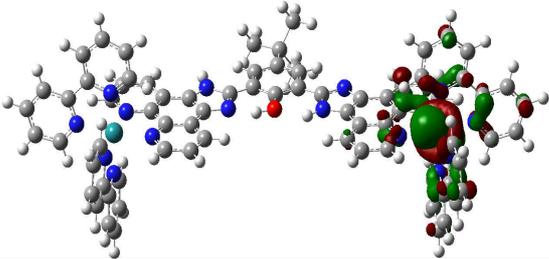
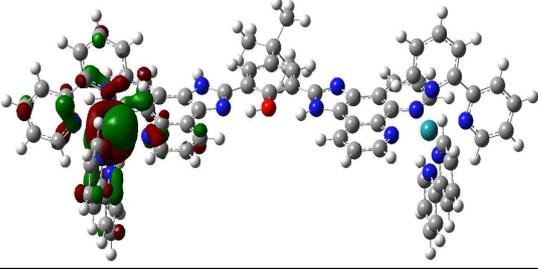
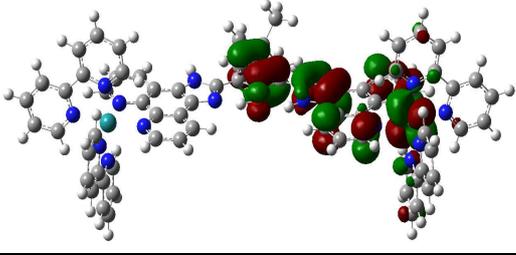
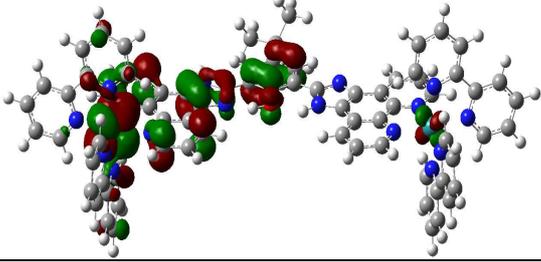
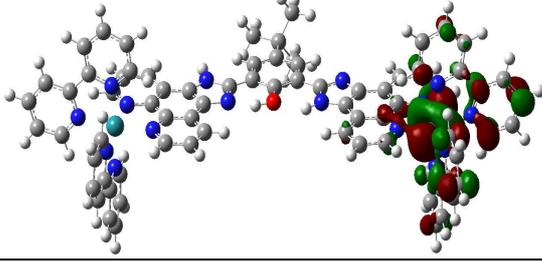
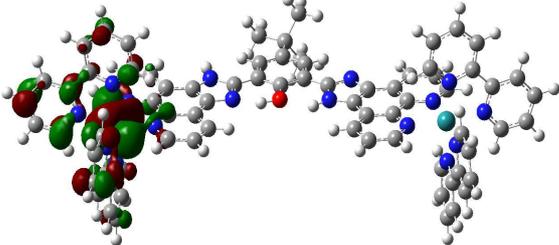
Annexe 6 : Orbitales moléculaires simulées par DFT pour le complexe 12.

LUMO +5	
LUMO +4	
LUMO +3	
LUMO +2	
LUMO +1	
LUMO	

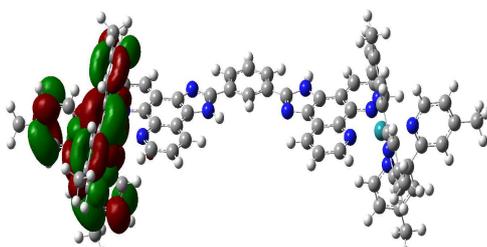
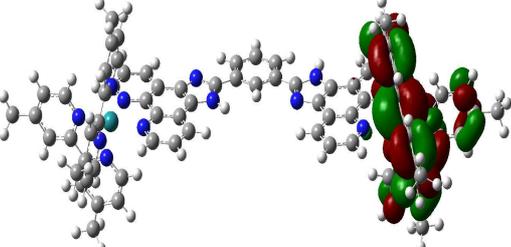
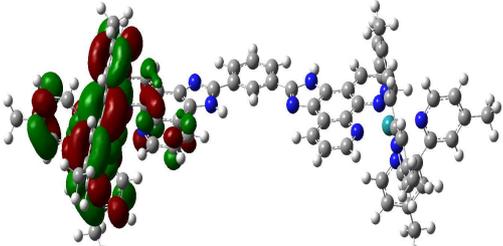
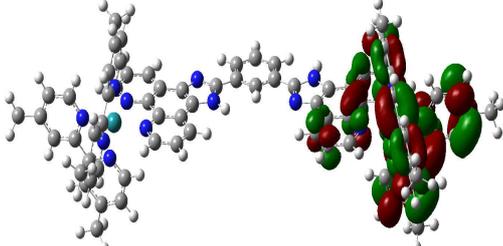
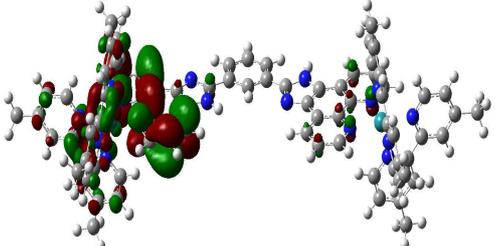
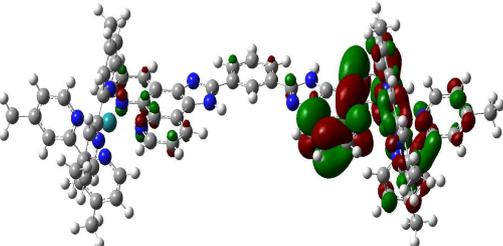
HOMO	
HOMO -1	
HOMO -2	
HOMO -3	
HOMO -4	
HOMO -5	

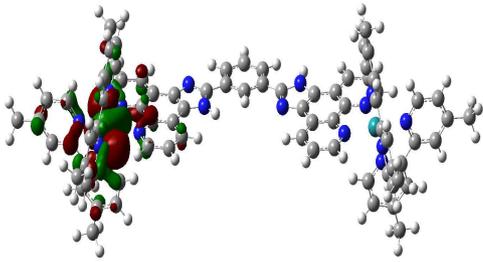
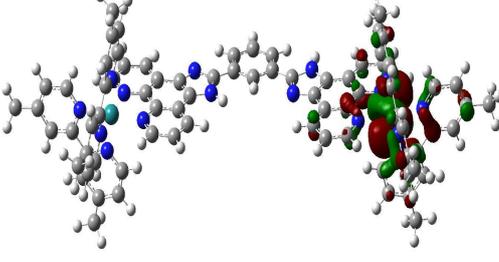
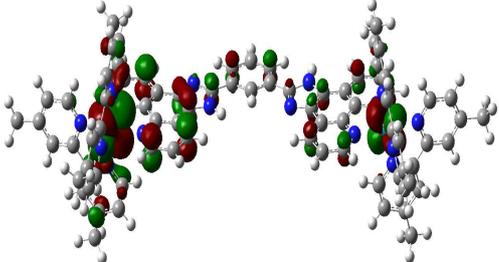
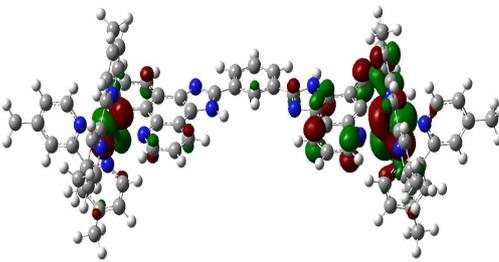
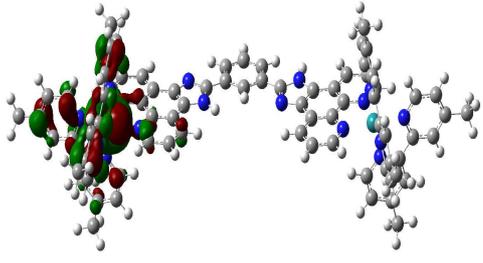
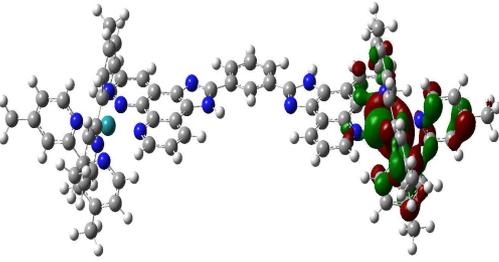
Annexe 7 : Orbitales moléculaires simulées par DFT pour le complexe 13.

LUMO +5	
LUMO +4	
LUMO +3	
LUMO +2	
LUMO +1	
LUMO	

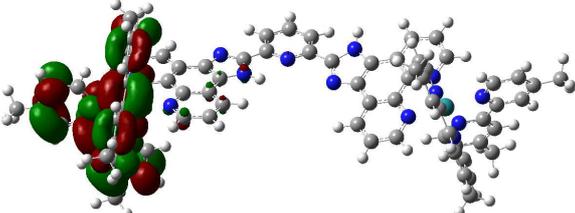
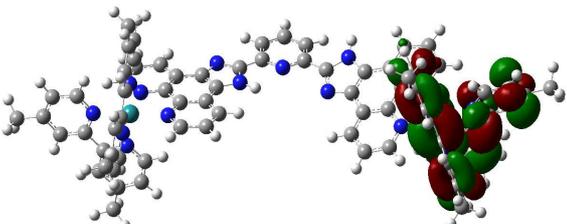
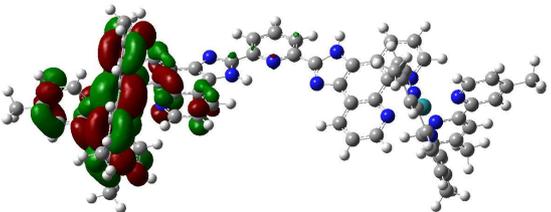
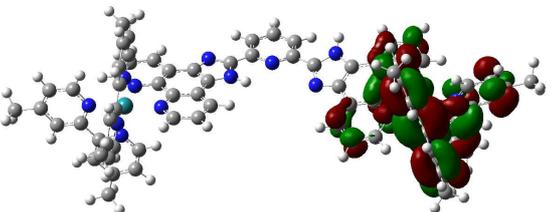
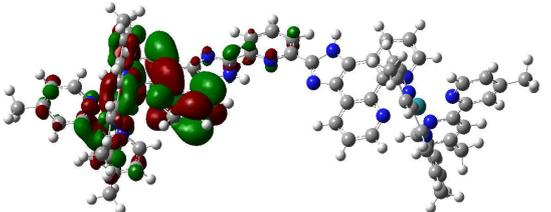
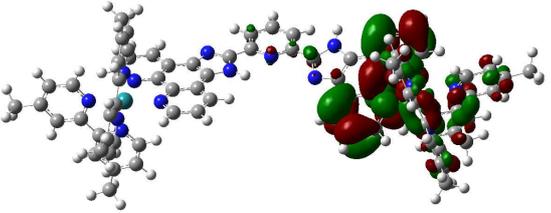
HOMO	
HOMO -1	
HOMO -2	
HOMO -3	
HOMO -4	
HOMO -5	

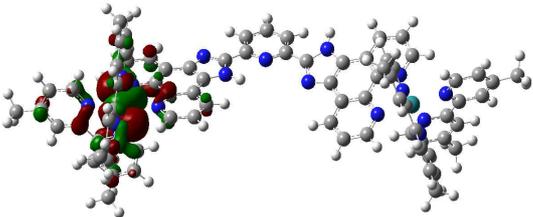
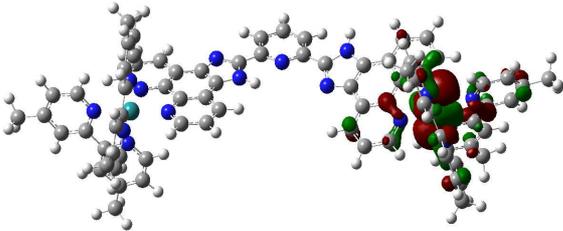
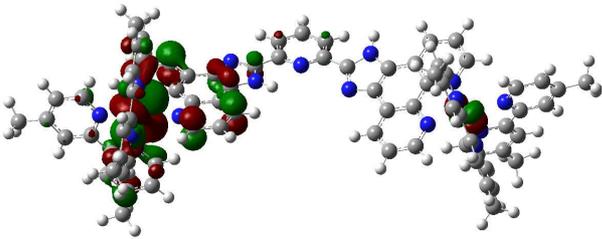
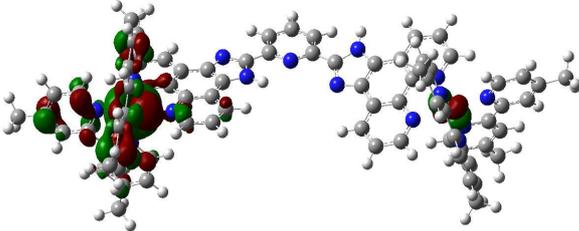
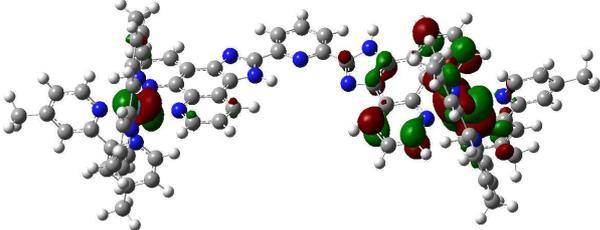
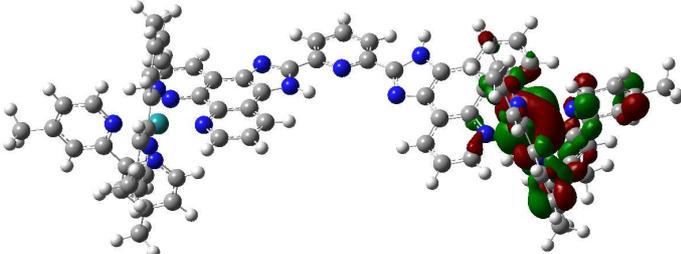
Annexe 8 : Orbitales moléculaires simulées par DFT pour le complexe 14.

LUMO +5	
LUMO +4	
LUMO +3	
LUMO +2	
LUMO +1	
LUMO	

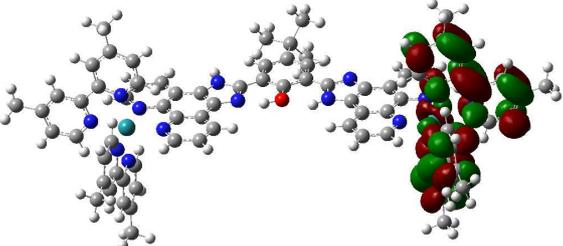
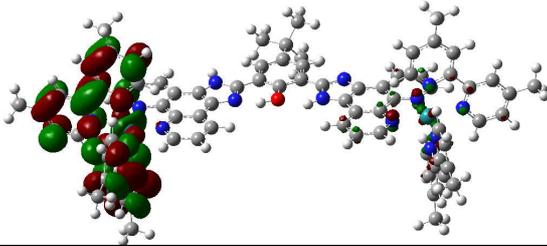
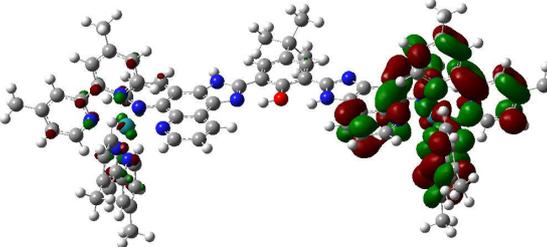
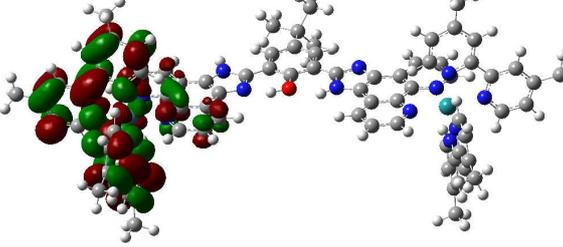
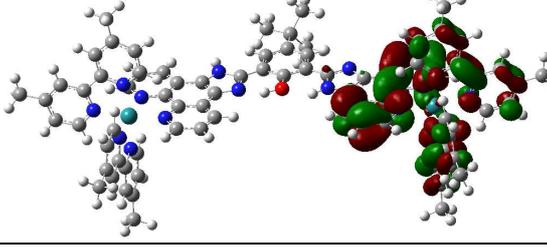
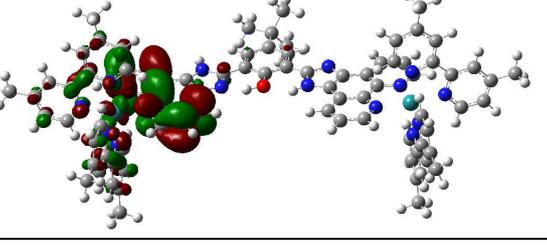
HOMO	
HOMO -1	
HOMO -2	
HOMO -3	
HOMO -4	
HOMO -5	

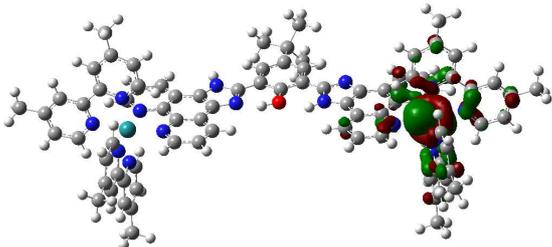
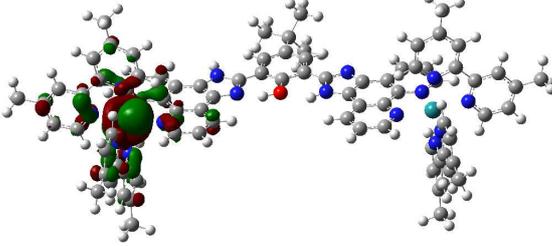
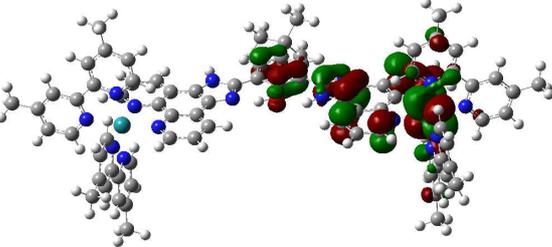
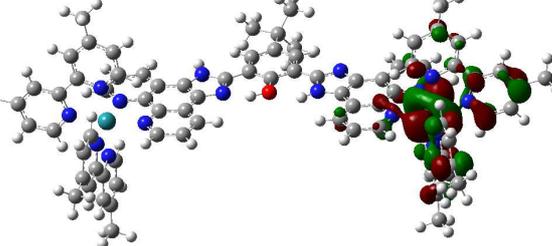
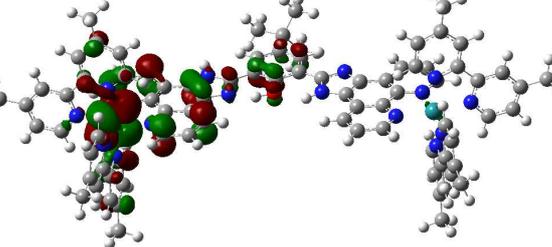
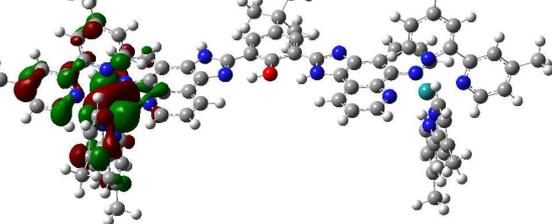
Annexe 9 : Orbitales moléculaires simulées par DFT pour le complexe 15.

LUMO +5	
LUMO +4	
LUMO +3	
LUMO +2	
LUMO +1	
LUMO	

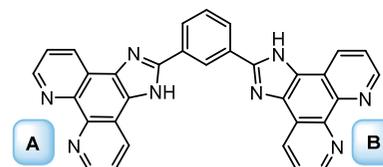
HOMO	
HOMO -1	
HOMO -2	
HOMO -3	
HOMO -4	
HOMO -5	

Annexe 10 : Orbitales moléculaires simulées par DFT pour le complexe 16.

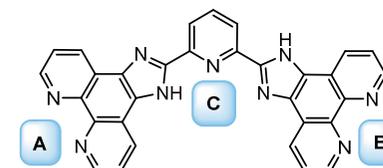
LUMO +5	
LUMO +4	
LUMO +3	
LUMO +2	
LUMO +1	
LUMO	

HOMO	
HOMO -1	
HOMO -2	
HOMO -3	
HOMO -4	
HOMO -5	

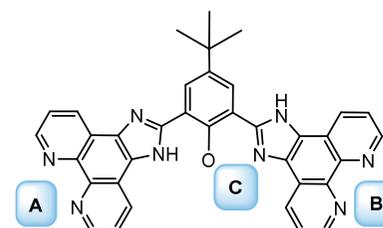
Récapitulatif des composés synthétisés



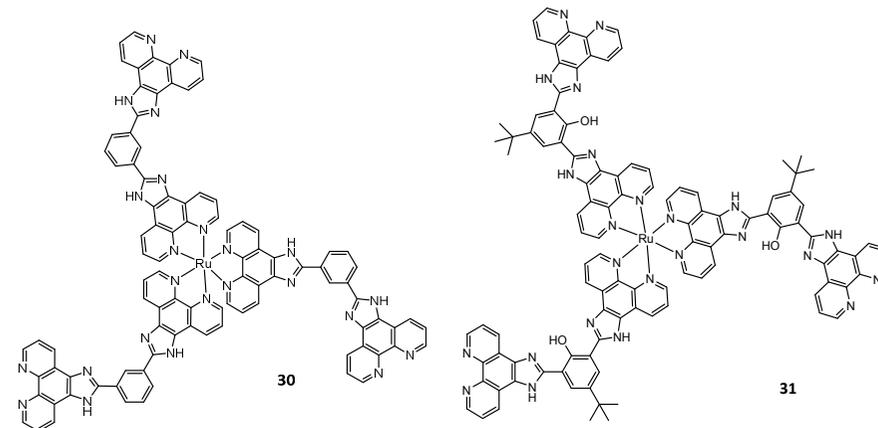
- 3** (moléculaire) : **A** = Ru(bpy)₂, **B** = /
5 (moléculaire) : **A** = Ru(Me₂-bpy)₂, **B** = /
7a (moléculaire) : **A** = Ru(bpy)₂, **B** = Co(phen)₂
7b (moléculaire) : **A** = Ru(bpy)₂, **B** = Co(terpy)Cl
9 (moléculaire) : **A** = Ru(Me₂-bpy)₂, **B** = Co(terpy)Cl
11 (moléculaire) : **A** = **B** = Ru(bpy)₂
14 (moléculaire) : **A** = **B** = Ru(Me₂-bpy)₂
21 (polymère) : **A** = **B** = Ru
28 (polymère auto-assemblage) : **A** = Ru, **B** = Co
32 (polymère couplage chimique) : **A** = Ru, **B** = Co



- 12** (moléculaire) : **A** = **B** = Ru(bpy)₂, **C** = /
15 (moléculaire) : **A** = **B** = Ru(Me₂-bpy)₂, **C** = /
17 (moléculaire) : **A** = **B** = Ru(bpy)₂, **C** = CoCl₂Solvant
19 (moléculaire) : **A** = **B** = Ru(Me₂-bpy)₂, **C** = CoCl₂Solvant
22 (polymère) : **A** = **B** = Ru, **C** = /
24 (polymère) : **A** = **B** = Ru, **C** = Co



- 4** (moléculaire) : **A** = Ru(bpy)₂, **B** = /, **C** = /
6 (moléculaire) : **A** = Ru(Me₂-bpy)₂, **B** = /, **C** = /
8a (moléculaire) : **A** = Ru(bpy)₂, **B** = Co(phen)₂, **C** = /
10 (moléculaire) : **A** = Ru(Me₂-bpy)₂, **B** = Co(terpy)Cl, **C** = /
13 (moléculaire) : **A** = **B** = Ru(bpy)₂, **C** = /
16 (moléculaire) : **A** = **B** = Ru(Me₂-bpy)₂, **C** = /
18 (moléculaire) : **A** = **B** = Ru(bpy)₂, **C** = CoCl₂Solvant
20 (moléculaire) : **A** = **B** = Ru(Me₂-bpy)₂, **C** = CoCl₂Solvant
23 (polymère) : **A** = **B** = Ru, **C** = /
25 (polymère) : **A** = **B** = Ru, **C** = Co
29 (polymère auto-assemblage) : **A** = Ru, **B** = Co, **C** = /
33 (polymère couplage chimique) : **A** = Ru, **B** = Co, **C** = /



30

31

Résumé :

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre général de la conversion et du stockage de l'énergie lumineuse. Ces systèmes nécessitent généralement l'association de plusieurs constituants comme un photo-sensibilisateur couplé à un centre métallique secondaire activable et présentant des propriétés catalytiques. Le verrou principal de ces systèmes réside dans l'efficacité du transfert de charge photo-induit. Afin de progresser dans la compréhension fondamentale du transfert de charge photo-induit, le comportement électrochimique et photo-physique d'espèces moléculaires a été comparé à celui de polymères de coordination analogues.

La mise au point d'une voie de synthèse permettant l'accès aux espèces moléculaires bimétalliques via un ligand pontant et à leurs polymères de coordinations analogues a été la première étape de ces travaux. Les études électrochimiques et photo-physiques des espèces moléculaires intégrant un ou deux photo-sensibilisateurs ont permis de mettre en évidence des caractéristiques importantes pour un transfert de charge photo-induit. Ainsi, l'impact de certains aspects de la nature et de la structure des complexes et des ligands (ancillaires et pontants) sur les propriétés physicochimiques a pu être déterminé. La complexation du centre métallique activable (cobalt) aboutit à une chute importante du temps de vie de l'état excité traduisant une communication électronique entre les deux centres métalliques. L'insertion de groupements électro-donneurs sur les ligands ancillaires du photo-sensibilisateur induit un transfert d'électron favorisé vers le second centre métallique.

L'étude a ensuite été portée sur les polymères de coordination (PC) analogues. Deux types de PC ont été développés, un premier où les nœuds du réseau sont uniquement des entités photo-sensibilisatrices, le catalyseur étant complexé au ligand organique pontant, un deuxième constitué d'une alternance régulière de nœuds photosensibles et de nœuds catalytiques. Ces composés, de nature amorphe, ont été synthétisés et leurs propriétés photo-physiques ont été étudiées. Enfin, des tests catalytiques de réduction de CO₂ et de proton ont été réalisés sur différents composés moléculaires et polymères de coordination.

Abstract :

This work falls within the global project of the light energy conversion and storage. These systems require the association of several molecular constituents as a photosensitizer coupled to a catalyst. In order to improve the fundamental understanding on photo-induced charge transfer, the photo-physical behavior of molecular species was compared to their coordination polymers analogs.

The first step of this work was to develop a synthetic pathway leading to bimetallic molecular species through an organic bridging ligand and to their coordination polymers analogs. The electrochemical and photo-chemical studies of molecular species incorporating one or two photosensitizing units highlight the essential parameters for a photo-induced charge transfer. The effect of the nature and structure of the complexes and the ligands (ancillary ligands and bridging ligands) on physico-chemical properties was studied. Complexation of cobalt induces a significant drop of the excited state lifetime assigned to an electronic communication between the two metallic centers. Incorporation of electro-donating substituents on the ancillary ligands linked to the photosensitizer unit leads to a better electron transfer to the second metal center.

Then the study was focussed on the coordination polymer (PC) analogs. Two kinds of PC were synthesized, a first one incorporating only photosensitizing units as nodes, the catalyst being coordinated to the organic ligand, a second one with photosensitizing and catalytic units as nodes. These amorphous materials were synthesized and their photo-physical properties were studied. Finally the first attempts for the photo reduction of CO₂ and protons were realized on molecular species and coordination polymers.