



HAL
open science

Complexes superstructurés mixtes Ru/Fe et Ru/Co à ligands polypyridinyles multitopiques : synthèses, caractérisations, propriétés rédox et photorédox.

Jean Lombard

► **To cite this version:**

Jean Lombard. Complexes superstructurés mixtes Ru/Fe et Ru/Co à ligands polypyridinyles multitopiques : synthèses, caractérisations, propriétés rédox et photorédox.. Autre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00194974

HAL Id: tel-00194974

<https://theses.hal.science/tel-00194974>

Submitted on 7 Dec 2007

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

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

THESE

Présentée par
Jean LOMBARD

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Inorganique et Bio-Inorganique

**Complexes superstructurés mixtes Ru/Fe et Ru/Co à
ligands polypyridinyles multitopiques : synthèses,
caractérisations, propriétés rédox et photorédox.**

Thèse soutenue le 7 novembre 2007 devant la commission d'examen :

Rapporteurs :	J.-P. Collin	Directeur de Recherches CNRS
	F. Odobel	Directeur de Recherches CNRS
Examineurs :	C. Andraud	Directrice de Recherches CNRS
	M. Buda	Maître de Conférences
	J.-P. Petit	Professeur des Universités
	J.-C. Leprêtre	Professeur des Universités
	A. Deronzier	Directeur de Recherches CNRS
	M.-N. Collomb	Directrice de Recherches CNRS

Thèse préparée au Département de Chimie Moléculaire (UMR CNRS 5250)
de l'Institut de Chimie Moléculaire de Grenoble (FR 2607),
Université Joseph Fourier de Grenoble.

A mes parents

A mes frères

A ma famille

A mes amis

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Rédox (LEOPR) puis au Département de Chimie Moléculaire (DCM) de l'Institut de Chimie Moléculaire de Grenoble.

Je remercie leurs directeurs respectifs Messieurs Jean-Claude Moutet, Directeur de Recherches au CNRS, et Pascal Dumy, Professeur à l'Université Joseph Fourier, de m'avoir accueilli et permis de travailler dans de bonnes conditions.

Je tiens à remercier Monsieur Alain Deronzier, Directeur de Recherches au CNRS, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire pendant ces années, et d'avoir codirigé mes travaux de recherche. Je le remercie pour ses conseils avisés, mais aussi pour ses grandes qualités humaines.

Je remercie Messieurs Jean-Paul Collin, Directeur de Recherches au CNRS à l'Université de Strasbourg, et Fabrice Odobel, Directeur de Recherches au CNRS à l'Université de Nantes, pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie également Messieurs Mihai Buda, Maître de Conférences à l'Université de Bucarest, Roumanie, et Jean-Pierre Petit, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens également à remercier Madame Chantal Andraud, Directrice de Recherches au CNRS à l'Université de Lyon, pour avoir accepté de présider ce Jury.

Je remercie Madame Marie-Noëlle Collomb, Directrice de Recherches au CNRS, pour avoir codirigé cette thèse et pour tout ce qu'elle m'a transmis, sa rigueur scientifique et ses connaissances.

Je remercie Monsieur Jean-Claude Leprêtre, Professeur à l'Université Joseph Fourier, pour avoir participé à ce jury mais également pour m'avoir encadré dès mon stage de maîtrise et dont la passion communicatrice, la disponibilité, la gentillesse et la patience m'ont donné envie de poursuivre en thèse.

Je remercie tous ceux qui ont travaillé avec moi sur ce sujet et pour leur aide précieuse : Bruno Galland (Môssieur Bruno) et Damien Jouvenot pour la synthèse, mais également pour leur sympathie et leur soutien ; Jérôme Chauvin, mon binôme de congrès, pour les études photophysiques et pour son tempérament original et agréable ; Danièle Lymosin, pour son aide en électrochimie et pour la relecture du manuscrit ; Bertrand Lefebvre du CRSSA pour son aide précieuse en spectroscopie de masse. Je pense également aux stagiaires qui m'ont aidé au cours de cette dernière année assez tumultueuse : Marine Ellin, Christelle Jan et Rachid Boulaouche.

Je me dois aussi de remercier le programme ANR Jeunes Chercheurs 2005 (Polycomsa) pour le support financier de ces travaux, le support technique de la plateforme « NanoBio campus » de Grenoble pour les études photophysiques, ainsi que le laboratoire de Biospectrométrie du Centre de Recherches du Service de Santé des Armées « Emile Pardé » pour les études en spectrométrie de masse.

Merci à tous les membres du laboratoire pour leur accueil. Ils ont su rendre ces années très agréables.

Je souhaite également remercier « les colocataires » du bureau 359 : les anciens Marie H., Naoufel, Aymeric, Julien ; les jeunes docteurs Marie-Pierre (*dite la Chouff*), Charles (*dit le Grand*) et Sophie (*dite la Blonde Vénitienne*), merci de votre soutien et de votre gentillesse ; ma grande et formidable amie Marie W. (*mon double, avec laquelle j'ai été confronté aux mêmes expériences que furent le M2 et ces trois ans de thèse*) ; le sieur Aurélien, futur porteur de string (*mon autre double, compagnon de fête devant Odin, c'est à toi qu'on confie les clés du Drakkar mon ami ^_^*) ; les petits « djeun's », Xavier (*ou Le Chevalier des Terres Virtuelles d'Azeroth*) et Ludivine (*la maman gentille et adorable*) qui, j'en suis certain, permettront de conserver la bonne humeur au sein du groupe des thésards et enfin les deux petites nouvelles, Adriana et Jessica, que je regrette de ne pas pouvoir plus connaître (*mais bon c'est la vie, hein ?*).

Bonne chance à toutes et à tous. Vous avez rendu ces années amusantes, festives et très chaleureuses et c'est avec une certaine nostalgie que je pense à tous les bons moments passés en votre compagnie. Vous allez me manquer...

Je n'oublierai pas non plus de remercier Ludovic l'espiègle (*Maître Suprême de la Taquinerie*), LAURA (*Estaba encantado de conocerte, haré mi mejor para hablar castellano*), George (*dont les étranges histoires de frites résonnent encore dans ma tête*), ainsi que mes amis d'un peu partout (*la liste est trop longue*)... et Bartolby aussi (*je ne m'étendrai pas sur ce sujet*)... j'espère n'oublier personne, sinon veuillez m'en excuser.

Enfin, je tiens à remercier mes parents. Que ce travail soit le modeste témoignage de la reconnaissance et de l'affection que je leur dois.

Mes remerciements vont aussi à mes frères, Pierre et Vincent, pour leur soutien, leurs encouragements et pour la patience qu'ils ont eue de me supporter pendant ces trois années.

Un grand merci va également à ma grand-mère pour tout ce qu'elle a su m'apporter depuis toujours.

SOMMAIRE

Introduction	1
<i>Références bibliographiques de l'Introduction</i>	5
Chapitre I. Les complexes polypyridiniques hétéropolymétalliques Ruthénium-Métal à ligand pontant non conjugué	7
I. Rappel des propriétés des complexes de type $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$	9
I.1. Le complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ exemple de photosensibilisateur	9
I.2. Caractéristiques électrochimiques du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans son état excité	10
I.3. Cycles photocatalytiques	10
II. Exemples de complexes hétéropolymétalliques comportant une unité de type $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ reliée de manière covalente à une unité complexe métallique M	13
II.1. Complexes multinucléaires de Ru^{II} – Etude du « Self-Quenching »	13
II.2. Désactivation de l'état excité de Ru par transfert d'énergie avec un autre centre métallique	15
II.3. Processus de transfert d'électrons photoinduit	17
II.3.a. Oxydation photoinduite du centre métallique M	17
II.3.b. Application à la réduction photocatalytique du CO_2	18
II.3.c. Applications à la séparation de charge	19
<i>Références bibliographiques du Chapitre I</i>	23
Chapitre II. Complexes hétérotétranucléaires de ruthénium et de fer liés par des ligands Ln de type bis-bipyridiniques : $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Ln})\}_3\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PF}_6)_8$	27
Introduction	29
I. Synthèse des ligands Ln et des complexes	31
I.1. Synthèse des ligands Ln	31
I.2. Synthèse des complexes précurseurs de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Ln})](\text{PF}_6)_2$	31
I.3. Synthèse des complexes $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Ln})\}_3\text{Fe}^{\text{II}}](\text{PF}_6)_8$	31
I.4. Stabilité des complexes $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Ln})\}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^{8+}$	32
II. Etude électrochimique des complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Ln})]^{2+}$ et $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Ln})\}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^{8+}$	35
II.1. Etude électrochimique des complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Ln})](\text{PF}_6)_2$	36
II.2. Etude électrochimique des complexes $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Ln})\}_3\text{Fe}^{\text{II}}](\text{PF}_6)_8$	36
II.2.a. Etude de la réduction des complexes $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Ln})\}_3\text{Fe}^{\text{II}}](\text{PF}_6)_8$	36
II.2.b. Etude de l'oxydation des complexes $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Ln})\}_3\text{Fe}^{\text{II}}](\text{PF}_6)_8$	38
II.2.c. Stabilité des formes oxydées des complexes $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Ln})\}_3\text{Fe}^{\text{II}}](\text{PF}_6)_8$	40
II.3. Conclusion	41
III. Etude photophysique des complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Ln})]^{2+}$ et $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Ln})\}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^{8+}$	42
III.1. Propriétés d'émission	42
III.2. Photogénération de Ru^{III}	47
IV. Oxydation photoinduite des complexes $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Ln})\}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^{8+}$	51
IV.1. Suivi spectroscopique de l'oxydation photoinduite	51
IV.2. Aspects cinétiques	52
Conclusion	55
<i>Références bibliographiques du Chapitre II</i>	57

Chapitre III. Complexe hétérotrinucléaire de ruthénium et de fer lié par un ligand de type bipyridine-terpyridine : $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}](PF_6)_6$ **59**

Introduction	61
I. Synthèse des composés	63
I.1. Synthèse du ligand bpy-terpy et du complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$	63
I.2. Synthèse du complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$	63
II. Etude électrochimique des complexes $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$, $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$	64
II.1. Propriétés électrochimiques de $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$	65
II.2. Propriétés électrochimiques de $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$	67
II.3. Propriétés électrochimiques de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$	68
III. Etude Photophysique	72
III.1. Propriétés d'émission	72
III.2. Photogénération de Ru^{III}	77
IV. Oxydation photoinduite du complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$	78
IV.1. Principe	78
IV.2. Suivi spectroscopique de l'oxydation photoinduite	79
IV.3. Aspects Cinétiques	81
Conclusion	82
<i>Références bibliographiques du Chapitre III</i>	85

Chapitre IV. Complexes hétérotrinucléaires de ruthénium et de cobalt liés par un ligand de type bipyridine-terpyridine : $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$ **87**

Introduction	89
I. Synthèse des composés	92
I.1. Complexe hétérotrinucléaire de Co^{II} , $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$	92
I.2. Complexe hétérotrinucléaire de Co^{III} , $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$	93
II. Propriétés électrochimiques	94
II.1. Propriétés électrochimiques de $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$	95
II.2. Propriétés électrochimiques de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$	96
III. Etude photophysique des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$	99
III.1. Propriétés d'émission	99
III.2. Etude des mélanges de $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+} + [Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ et $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+} + [Co^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}$	102
III.3. Temps de vie de luminescence des complexes trinuécléaires de cobalt	103
IV. Réduction photoinduite du complexe de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$	105
IV.1. Principe et généralités	105
IV.2. Suivi de la réduction photoinduite par spectroscopie UV-visible	107
V. Oxydation photoinduite d'un mélange de $[\{Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ et de $[Co^{II}(tolyl-terpy)_3]^{2+}$	110
Conclusion	111
<i>Références Bibliographiques du Chapitre IV</i>	113

Chapitre V. Polymères de coordination de Ru^{II} et de Fe^{II} de type $[\{Ru^{II}(bpy)_2(tpy-bpy-tpy)Fe^{II}\}_n]^{4n+}$	115
Introduction	117
I. Polymères de coordination à ligands bis-terpyridine : étude bibliographique	117
I.1. Définition des polymères de coordination	117
I.2. Les polymères de coordination à ligands terpyridine	118
II. Résultats expérimentaux : polymères de coordination de Ru^{II} et de Fe^{II} de type $[\{Ru^{II}(bpy)_2(tpy-bpy-tpy)Fe^{II}\}_n]^{4n+}$	123
II.1. Introduction	123
II.2. Synthèse	125
II.2.1. Synthèse du complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(B)]^{2+}$	126
II.2.2. Synthèse du complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(C)]^{2+}$	127
II.2.3. Synthèse du complexe $[Ru^{II}(bpy-ester)_2(C)]^{2+}$	127
II.2.4. Synthèse des polymères $[Ru(L)_2(tpy-bpy-tpy)Fe]_n^{4n+}$	128
II.3. Etude électrochimique	129
II.3.1. Propriétés électrochimiques des complexes $[Ru^{II}(L)_2(tpy-bpy-tpy)]^{2+}$ ($L = bpy, bpy-ester ; tpy-bpy-tpy = A - C$)	129
II.3.1.a. Complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(tpy-bpy-tpy)]^{2+}$ ($tpy-bpy-tpy = A - C$)	129
II.3.1.b. Complexe $[Ru^{II}(bpy-ester)_2(C)]^{2+}$	134
II.3.1.c. Spectres UV-visible des composés $[Ru^{II}(L)_2(tpy-bpy-tpy)]^{2+}$	135
II.3.2. Propriétés électrochimiques des polymères $[\{Ru^{II}(L)_2(tpy-bpy-tpy)Fe^{II}\}_n]^{4n+}$ ($L = bpy, bpy-ester$)	137
II.3.2.a. Polymères $[\{Ru^{II}(bpy)_2(tpy-bpy-tpy)Fe^{II}\}_n]^{4n+}$	137
II.3.2.b. Elaboration d'électrodes modifiées à partir des polymères $[\{Ru^{II}(bpy)_2(tpy-bpy-tpy)Fe^{II}\}_n]^{4n+}$	143
II.3.2.c. Polymère $[\{Ru^{II}(bpy-ester)_2(C)Fe^{II}\}_n]^{4n+}$	144
II.3.2.d. Spectres UV-visible des polymères $[\{Ru^{II}(L)_2(tpy-bpy-tpy)Fe^{II}\}_n]^{4n+}$	146
II.3.2.e. Electrolyses exhaustives	148
III. Etude Photophysique	149
III.1. Propriétés d'émission	149
III.2. Photogénération de l'espèce Ru ^{III}	152
IV. Oxydation photoinduite des polymères en solution $[\{Ru^{II}(bpy)_2(tpy-bpy-tpy)Fe^{II}\}_n]^{4n+}$	153
IV.1. Suivi spectroscopique de l'oxydation photoinduite	153
IV.1.1. Irradiation du polymère $[\{Ru^{II}(bpy)_2(B)Fe^{II}\}_n]^{4n+}$	153
IV.1.2. Irradiation du polymère $[\{Ru^{II}(bpy)_2(C)Fe^{II}\}_n]^{4n+}$	155
IV.2. Discussion	155
Conclusion	157
<i>Références bibliographiques du Chapitre V</i>	159
Conclusion générale	161
Partie expérimentale	165
I. Appareillage, solvants et réactifs	167
I.1. Electrochimie	167
I.1.a. Solvants et électrolytes	167
I.1.b. Appareillage	167
I.2. Spectroscopies	168

I.2.a.	RMN	168
I.2.b.	Spectrométrie de masse	168
I.2.c.	Spectroscopie d'absorption IR-TF	168
I.2.d.	Spectroscopie d'absorption UV-Visible	169
I.3.	Analyses élémentaires	169
I.4.	Photophysique	169
I.4.a.	Appareillage	169
I.4.b.	Détermination expérimentale des durées de vie et des rendements quantiques de luminescence	172
I.5.	Photochimie	172
II.	Synthèse et caractérisations des composés étudiés	173
II.1.	Complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}](PF_6)_8$	174
II.2.	Complexe $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2](PF_6)_2$	175
II.3.	Complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}](PF_6)_6$	175
II.4.	Complexe $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2](PF_6)_2$	176
II.5.	Complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}](PF_6)_6$	176
II.6.	Synthèse des complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(B)]^{2+}$, $[Ru^{II}(bpy)_2(C)]^{2+}$ et $[Ru^{II}(iPrO_2C-bpy-CO_2iPr)_2(C)]^{2+}$ et des polymères isolés $[\{Ru^{II}(bpy)_2(B)Fe^{II}\}_n]^{4n+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(C)Fe^{II}\}_n]^{4n+}$	176
II.6.1.	Complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(B)]^{2+}$	176
II.6.2.	Complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(C)]^{2+}$	177
II.6.3.	Synthèses pour le complexe $[Ru^{II}(bpyester)_2(C)]^{2+}$	177
II.6.3.a.	Complexe $[Ru^{II}(bpyester)_2Cl_2]$	177
II.6.3.b.	Complexe $[Ru^{II}(bpyester)_2(HO-bpy-OH)]^{2+}$	178
II.6.3.c.	Complexe $[Ru^{II}(iPrO_2C-bpy-CO_2iPr)_2(C)]^{2+}$	178
II.6.4.	Préparation des polymères isolés $[Ru^{II}(bpy)_2(B)Fe^{II}]_n^{4n+}$ et $[Ru^{II}(bpy)_2(C)Fe^{II}]_n^{4n+}$	178
<u>Références bibliographiques de la Partie Expérimentale</u>		179
Annexe		181
Transferts multiélectroniques – Notion de potentiel formel		183
<u>Références bibliographiques de l'Annexe</u>		185

Introduction

Le développement de systèmes mimant à l'échelle moléculaire les fonctions réalisées par la nature, et en particulier ceux relatifs à la conversion et au stockage de l'énergie solaire, a considérablement augmenté depuis la dernière décennie [1-6]. Plusieurs approches sont proposées. Si la plus étudiée est basée sur la conversion de l'énergie solaire en électricité en particulier à l'aide de cellule photovoltaïque (TiO_2), celle qui concerne la conversion de l'énergie chimique selon une thématique plus axée « photosynthèse artificielle » constitue également une approche très intéressante. Ces systèmes mettent en jeu l'association de plusieurs constituants moléculaires possédant des fonctions complémentaires : photosensibilisateur rédox, accepteur et donneur d'électron, catalyseur etc.

Dans ce contexte, la plupart des premières études reposaient sur des systèmes dont les différents constituants étaient dispersés en milieu homogène, sans degré d'organisation entre eux, les processus photocatalytiques s'effectuant selon des processus intermoléculaires. Par la suite sont apparus des systèmes plus directement inspirés de la nature dans lesquels les différents constituants sont assemblés entre eux et agencés dans l'optique d'obtenir des dispositifs plus efficaces, puisque basés sur des processus intramoléculaires. Ainsi, un certain nombre de composés multifonctionnels dans lesquels les constituants sont reliés par des liaisons covalentes ont été synthétisés. Beaucoup de ces composés utilisent comme photosensibilisateur l'unité $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine) liée à des accepteurs et/ou des donneurs d'électrons pouvant être eux aussi des complexes métalliques. Il faut noter que cette connexion covalente entre les différents constituants peut induire ou non un phénomène de « connexion électronique » entre les différents sites, ces deux stratégies ayant été développées. Nous nous sommes pour notre part intéressés à la réalisation de nouveaux systèmes dans lesquels la connexion entre les unités n'implique pas de phénomène de connexion électronique, ce qui permet ainsi de conserver l'intégralité des propriétés de chacune des sous-unités. Dans ces dispositifs, les différents sites actifs sont maintenus à une distance proche favorisant les processus intramoléculaires tout en évitant une connexion électronique.

Dans un premier chapitre sont rassemblées quelques données bibliographiques sur la catalyse rédox photoinduite et sur les complexes polypyridiniques hétéropolymétalliques de type $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-M}$ à ligand pontant non conjugué.

Dans un deuxième chapitre, nous aborderons l'étude de composés hétérotétranucléaires de Ru^{II} et de Fe^{II} , dans lesquels la distance entre ces deux sous-unités est modulée par la longueur de la chaîne alkyle pontante du ligand de type bis-bipyridine. Les

caractéristiques électrochimiques, photophysiques, ainsi que la possibilité de réaliser l'oxydation quantitative du complexe par un transfert d'électron photoinduit seront présentés.

Le troisième et le quatrième chapitre concerneront l'étude de composés hétérotrinucléaires de Ru^{II} et de Fe^{II} d'une part, et de Ru^{II} et de Co^{III} d'autre part. Ces composés sont obtenus par l'utilisation d'un ligand hétéroditopique de type bipyridine-terpyridine qui leur confère une structure plus linéaire que celle des complexes présentés au chapitre II. De manière analogue, après avoir présenté les propriétés électrochimiques et photophysiques de ces complexes, nous montrerons que leur irradiation en continu permet un transfert d'électron photoinduit conduisant à l'oxydation quantitative du complexe de Ru^{II} et de Fe^{II} (Chapitre III) et la réduction quantitative de l'unité Co^{III} du complexe de Ru^{II} et Co^{III} (Chapitre IV).

Enfin dans le cinquième et dernier chapitre nous aborderons, après un bref rappel bibliographique relatif aux polymères de coordination, l'étude de polymères multifonctionnels nanostructurés de Ru^{II} et de Fe^{II}. Ce type de polymères dérive des complexes hétérotrinucléaires de ruthénium et de fer présentés au chapitre III. En effet, l'obtention de ces polymères de coordination est rendue possible par l'utilisation d'un ligand hétéroditopique de type bipyridine-bis-terpyridine, dont la partie bipyridine est complexée par un complexe de Ru^{II}, tandis que l'ajout d'ion Fe²⁺ permet la formation du polymère par auto-assemblage.

Références bibliographiques de l'Introduction

- [1] V. Balzani, A. Juris, S. Campagna et S. Serroni, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 759.
- [2] M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.*, 1997, **26**, 365.
- [3] J. H. Alstrum-Acevedo, H. K. Brennaman et T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6802.
- [4] M. H. V. van Huynh, D. M. Dattelbaum et T. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 457.
- [5] S. Chakraborty, T. J. Wadas, H. Hester, R. Schmehl et R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6865.
- [6] S. Rau, D. Walther et J. G. Vos, *Dalton. Trans.*, 2007, **9**, 915.

Chapitre I.

Les complexes polypyridiniques hétéropolymétalliques

Ruthénium-Métal à ligand pontant non conjugué

Après un bref rappel sur les propriétés photorédox des complexes de type $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et sur la photocatalyse rédox, quelques exemples non exhaustifs de complexes polypyridiniques hétéropolymétalliques Ru-M à ligand pontant non conjugué et de leurs applications seront présentés.

I. Rappel des propriétés des complexes de type $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$

I.1. Le complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ exemple de photosensibilisateur

Il existe de nombreux photosensibilisateurs rédox, et parmi ceux-ci, les porphyrines et les complexes polypyridiniques de ruthénium sont les plus utilisés [1]. Pour construire nos systèmes hétérobimétalliques, notre choix s'est porté sur ce dernier type de photosensibilisateurs car ils présentent une absorbance dans le visible sur une relative grande gamme de longueur d'onde et la durée de vie de leur état excité est élevée (de l'ordre de la microseconde). Ceci permet d'envisager des réactions bimoléculaires à partir de cet état excité (Schéma 1). De plus, le complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ possède une très bonne solubilité dans les solvants polaires courants.

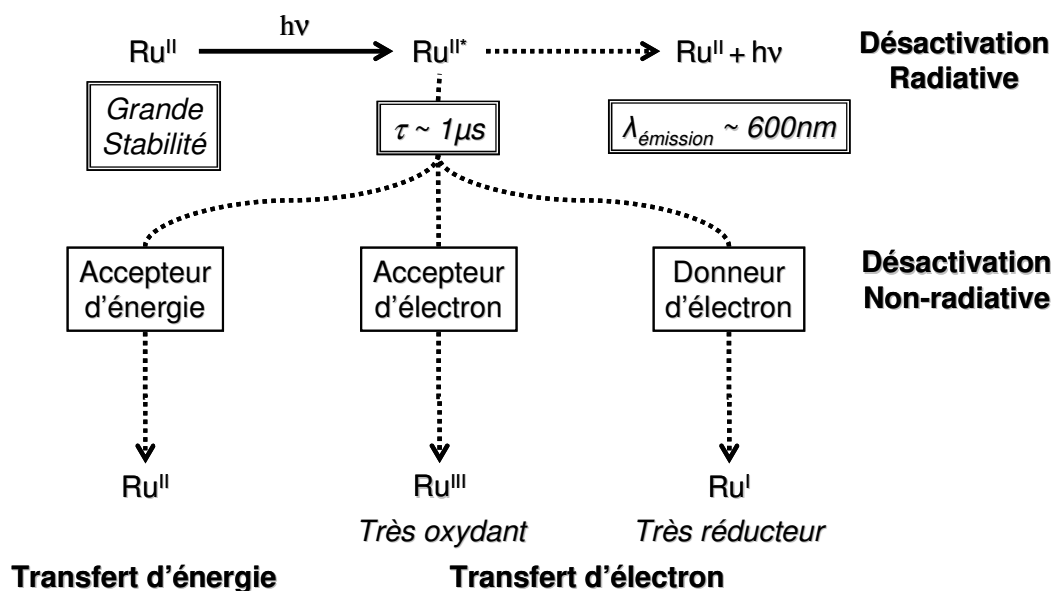


Schéma 1 : Représentation des voies de désactivations possibles des complexes de type $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

I.2. Caractéristiques électrochimiques du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans son état excité

L'état excité du complexe, noté $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*}$, s'oxyde et se réduit réversiblement [2] et les potentiels standards des couples $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ et $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^{\cdot-})]^+$ peuvent être estimés par différence entre l'énergie de l'état excité $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ (déterminée par la longueur d'onde d'émission du complexe : $\lambda_{\text{em}} = 603$ nm soit 2,10 eV (équation de Rhem-Weller) [3]) et les potentiels standards des deux couples $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^{\cdot-})]^+$ déterminés par voltammétrie cyclique dans CH_3CN (Schéma 2).

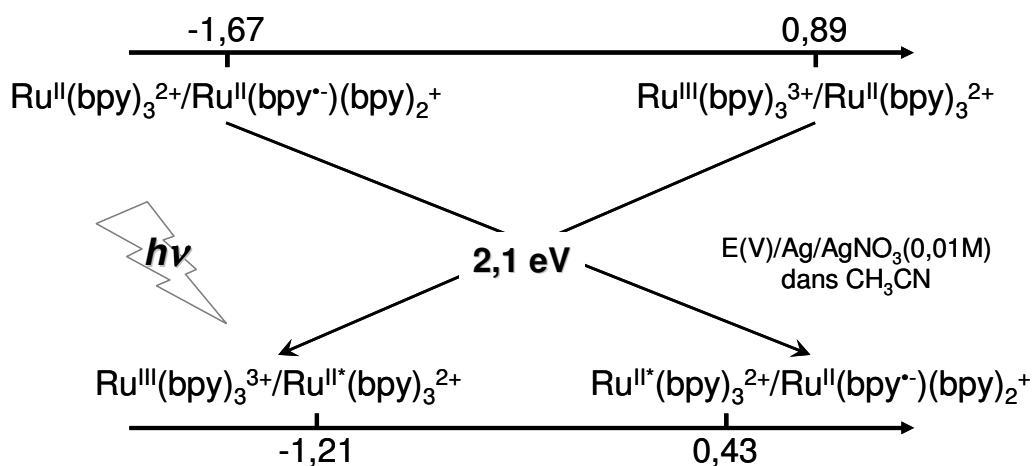


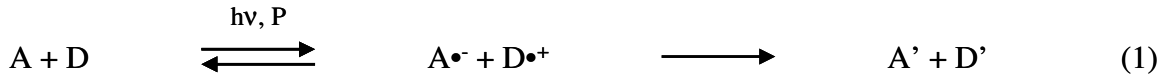
Schéma 2 : Modifications des propriétés redox de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ induites par l'absorption d'un photon dans CH_3CN .

Ces potentiels indiquent que l'état excité est à la fois un bon oxydant et un bon réducteur, ce qui en fait un composé privilégié pour la photocatalyse redox. Ainsi, en présence d'un agent de faible pouvoir oxydant (ou réducteur) et sous irradiation, il est possible d'envisager la formation d'une espèce hautement énergétique telle que Ru^{III} (ou Ru^{I}).

I.3. Cycles photocatalytiques

La catalyse redox photoinduite peut se définir comme une réaction redox entre un accepteur d'électron A et un donneur d'électron D induite par l'absorption de la lumière par l'intermédiaire d'un photosensibilisateur redox présent en quantité catalytique (eq. 1). A est

réduit irréversiblement en A', tandis que D est oxydé irréversiblement en D'. P représente le photosensibilisateur.



P est chargé d'absorber la lumière et d'utiliser cette énergie pour effectuer les transferts d'électrons impliqués dans la réaction rédox. Il n'est pas consommé puisqu'il a une fonction catalytique, la réaction s'effectue par l'intermédiaire de cycles photocatalytiques. Deux types de cycles sont possibles (Schéma 3) : soit un cycle oxydant, dans lequel le photosensibilisateur à l'état excité, P*, est oxydé par A et sera ensuite réduit par D, soit un cycle réducteur où le photosensibilisateur à l'état excité est réduit par D et sera ensuite oxydé par A.

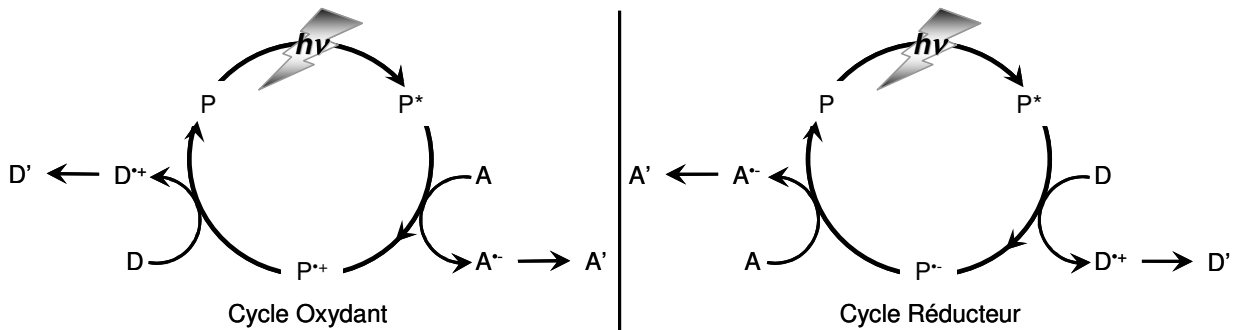


Schéma 3 : Principe des cycles oxydant et réducteur.

La catalyse rédox photoinduite a connu un succès important à la fin des années 1970 dans le cadre de la photodécomposition de l'eau ($2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2$). Un nombre considérable d'études ont été réalisées sur ce sujet que nous ne développerons pas ici. Pour mémoire, nous allons simplement décrire brièvement les tout premiers travaux effectués dans ce domaine.

Pour l'oxydation de l'eau en dioxygène, l'accepteur irréversible utilisé pour photogénérer le $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ est un complexe de cobalt (II) (Schéma 4) [4]. Cependant, la cinétique d'oxydation de H_2O par $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ étant beaucoup trop lente, elle doit être accélérée par l'utilisation d'un catalyseur, en général du type hétérogène [5, 6] tel que RuO_2 .

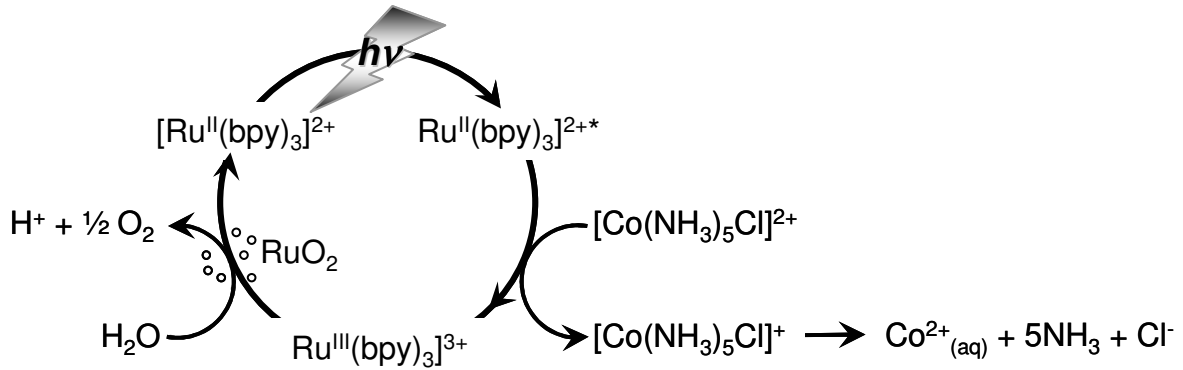


Schéma 4 : Exemple de cycle photocatalytique d'oxydation de l'eau.

Le problème de la photoréduction de l'eau en hydrogène est plus compliqué car l'espèce $[Ru(bpy)_3]^+$ n'est pas stable en milieu aqueux. Il a donc fallu trouver un système plus complexe mettant en jeu un relais d'électron supplémentaire constitué par un accepteur d'électron réversible donneur d'hydrure dont la forme réduite sera capable de réduire l'eau. Lehn et Sauvage [7] ont été les premiers à décrire un tel système dans lequel le complexe $[Rh(bpy)_3]^+$ est utilisé comme relais. Cependant, le système qui a été le plus souvent étudié est celui qui comporte le méthylviologène (ou paraquat PQ^{2+}) comme relais d'électron [8,9]. Le schéma 5 représente ce système :

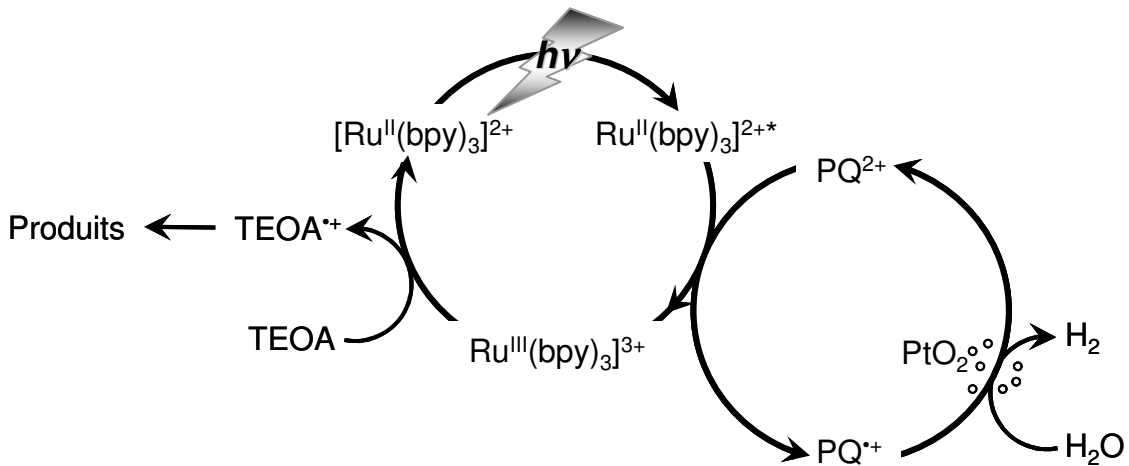


Schéma 5 : Exemple de cycle photocatalytique de réduction de l'eau

La réaction retour entre PQ^+ et $[Ru^{III}(bpy)_3]^{3+}$ est annihilée par l'oxydation irréversible d'un donneur tel que la triéthanolamine TEOA et permet ainsi la photogénération du réducteur PQ^+ . Là encore un catalyseur conventionnel tel que l'oxyde de platine est nécessaire pour accélérer la réduction de l'eau par PQ^+ .

La réduction photocatalytique des protons a également été étudiée très récemment en utilisant des complexes hétérobimétalliques tels que Ru-Pt [10], Ru-Pd [11] ou contenant un site à Fer modèle de l'hydrogénase [12] (Schéma 6). Pour ce dernier type de complexe cependant, aucune activité catalytique de production d'hydrogène n'a encore été observée, bien que le centre métallique à Fe biomimétique puisse être photoréduit [13].

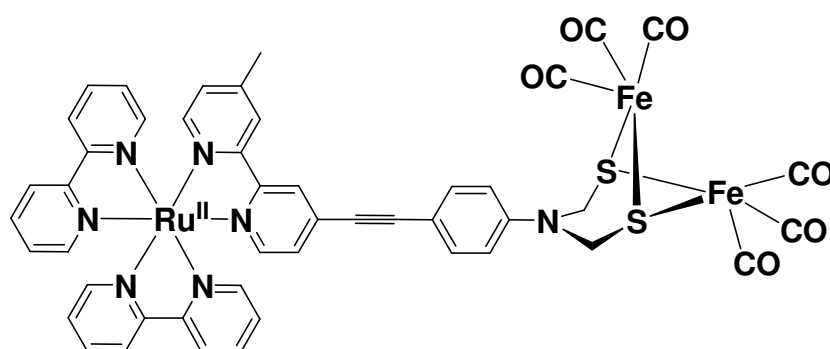


Schéma 6 : Complexe hétérobimétallique composé d'une unité $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ reliée à un site à Fer modèle de l'hydrogénase [13].

D'autres types d'activation photocatalytique de petites molécules ou de molécules organiques ont été réalisés. Sans être exhaustifs, citons par exemple la réduction du CO_2 [14] (qui sera plus détaillée dans les paragraphes suivants), l'oxydation d'alcool [15] ou des réactions de cyclisation [16].

II. Exemples de complexes hétéropolymétalliques comportant une unité de type $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ reliée de manière covalente à une unité complexe métallique M

II.1. Complexes multinucléaires de Ru^{II} – Etude du « Self-Quenching »

La luminescence des complexes de Ru^{II} peut subir un phénomène d'auto-extinction (self-quenching) à concentration élevée. Ce mécanisme de désactivation est expliqué comme étant la combinaison d'extinction d'un chromophore excité avec un chromophore à son état initial. Dans le but d'étudier plus en détail ce phénomène d'auto-extinction, des systèmes comportant plusieurs unités ruthénium reliées de manière covalente ont été synthétisés (Schéma 7). Ces complexes sont formés dans la plupart des cas de deux sous-unités de type

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ reliées entre elle via une chaîne alkyle pontante de longueur variable à 2 [17, 18], 3 [17], 5 et 7 atomes de carbone [19], le pont impliquant majoritairement la substitution de la bipyridine en 4 et 4' mais aussi en 6 et 6'. Il existe également des composés bi- et tétranucléaires de ruthénium dans lesquels la jonction entre les unités ruthénium est assurée par un groupement 1,4-diéthylphényle [20].

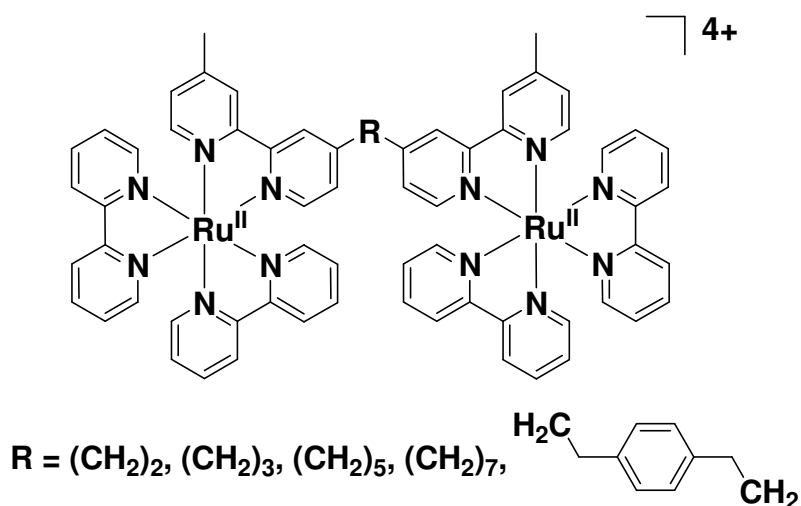


Schéma 7 : Représentation des complexes hétérobinucléaires de Ru^{II}

Pour certains auteurs, il apparaît que l'augmentation de la distance entre les deux photosensibilisateurs contribue à une diminution de la luminescence. Ce phénomène peut être expliqué par la formation d'un excimère qui serait favorisée dans le cas de chaînes courtes [18]. Une étude sur des composés analogues tétranucléaires, où la concentration locale en photosensibilisateur est plus élevée (1 Ru central entouré de 3 Ru périphériques), a permis d'observer la diminution de la luminescence de tels complexes comparativement à celle des composés analogues binucléaires [20]. Des composés bi- et tétranucléaires du même type ont également été synthétisés comportant des bipyridines substituées par des groupes ester, la présence de ces groupes permettant d'augmenter la luminescence. Par contre, quand le pont est en position 6,6', la durée de vie diminue considérablement [17]. Par ailleurs, ce type de complexes binucléaires de ruthénium pourrait présenter une double interaction avec l'ADN et provoquer une double coupure [21].

de type Dexter, qui implique un recouvrement des orbitales moléculaires du donneur et de l'accepteur [32], est à proscrire en raison des effets de répulsion électrostatique entre les deux unités. Il est à noter toutefois que, dans le cas de l'osmium, un processus de désactivation par transfert d'électron est également envisageable mais il est minoritaire, contrairement à ce qui est observé avec les complexes analogues de fer dans lesquels le processus est purement énergétique [28].

Ce processus de désactivation couplé a également été étudié par Ohno et *Coll.* (Schéma 9) pour des complexes dont le ligand pontant consiste en deux groupes [2-(2-pyridyl)-1-benzimidazolyl] reliés par une chaîne alkyle pontante. Ce ligand contraint la structure à plus de linéarité en raison de la répulsion électrostatique plus importante des sous unités Ru et Os. Dans ce cas, il a été montré que l'efficacité (en terme cinétique) du processus de transfert d'électron diminue avec la longueur de la chaîne pontante et dépend également de la température, ceci démontrant l'existence d'autres voies de désactivation de l'état $^3\text{TCML}$ de l'unité Ru^{II} [33].

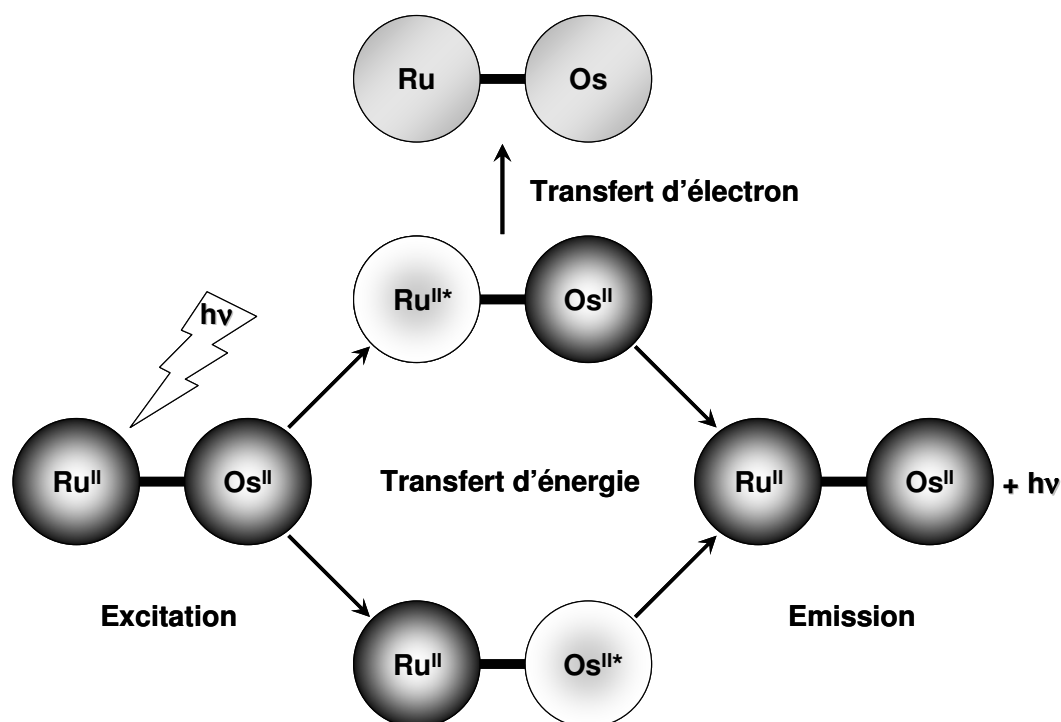


Schéma 9 : Processus de désactivation de l'état excité des complexes Ru-Os (d'après [22])

Le présent manuscrit comporte l'étude de composés hétéropolynucléaires de Ru^{II} et de Fe^{II} dont l'unité métallique centrale est constituée d'un complexe tris-bipyridinique ou bis-terpyridinique de Fe. Des études menées sur les mécanismes de désactivation de ces complexes ont permis de montrer que le transfert d'énergie de l'unité $\text{Ru}^{\text{II}*}$ vers l'unité Fe^{II}

pouvait être court-circuité dans le but de réaliser un processus de transfert d'électron photoinduit [27, 28] (Cf. Chapitre II).

II.3. Processus de transfert d'électrons photoinduit

II.3.a. Oxydation photoinduite du centre métallique M

Le processus d'oxydation photoinduit du centre métallique consiste en la réalisation d'un cycle photocatalytique oxydant (Schéma 3). Les exemples les plus marquants sont relatifs aux complexes hétéropolynucléaires de fer (Cf. Chapitres II et III) et de manganèse. La solution de complexe hétéropolymétallique est irradiée en présence d'un accepteur d'électron irréversible correctement choisi afin de permettre la photogénération transitoire de l'espèce Ru^{III} . Cette espèce ainsi photogénérée, très oxydante, est alors mise à contribution dans l'oxydation de l'unité métallique et retourne ainsi à son état d'oxydation initial (Schéma 10). Dans le cas du manganèse, ce processus s'inscrit dans le cadre de la thématique de modélisation du photosystème II, où par un processus multi-étapes que nous ne détaillerons pas ici, l'irradiation conduit dans un premier temps, par un phénomène de transfert d'électron photoinduit, à la forme oxydée du centre photosensible chlorophyllien P_{680} . Cet oxydant photogénéré permet ensuite l'oxydation du centre de dégagement de l'oxygène, constitué d'un complexe cluster tétranucléaire de manganèse. Enfin, après l'absorption de 4 photons associés au transfert de 4 électrons, ce cluster devient suffisamment oxydant pour permettre l'oxydation de l'eau en dioxygène tout en retrouvant son état d'oxydation initial [34]. Dans les complexes hétéropolymétalliques, l'unité métallique M joue le rôle de donneur d'électron tandis que l'activité du P_{680} est reproduite par le complexe $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$.

Selon le cas, la photogénération du Ru^{III} est assurée via un accepteur d'électron qui peut être le méthylviologène [35] ou bien un sel de diazonium [36, 37], (c'est d'ailleurs ce dernier que nous avons utilisé pour l'oxydation photoinduite des différents complexes de fer présentés dans ce manuscrit (Cf. Chapitres II, III et V)). Il est montré qu'au cours de l'irradiation, il est ainsi possible de réaliser l'oxydation photoinduite d'un complexe de manganèse (II). Les complexes étudiés sont principalement des complexes de type $[Mn^{II}(bpy)_3]^{2+}$ [36, 37] et $[Mn^{II}(bpy)_2Cl_2]$ [35] reliés de manière covalente à un complexe de ruthénium (du type tris-bipyridine) par une chaîne alkyle de longueur variable. D'autre part, il

a été observé qu'en raison du manque de stabilité de l'espèce oxydée Mn^{III} , celle-ci conduisait à la formation de complexe di(μ -oxo) de manganèse [36, 37] (Schéma 10).

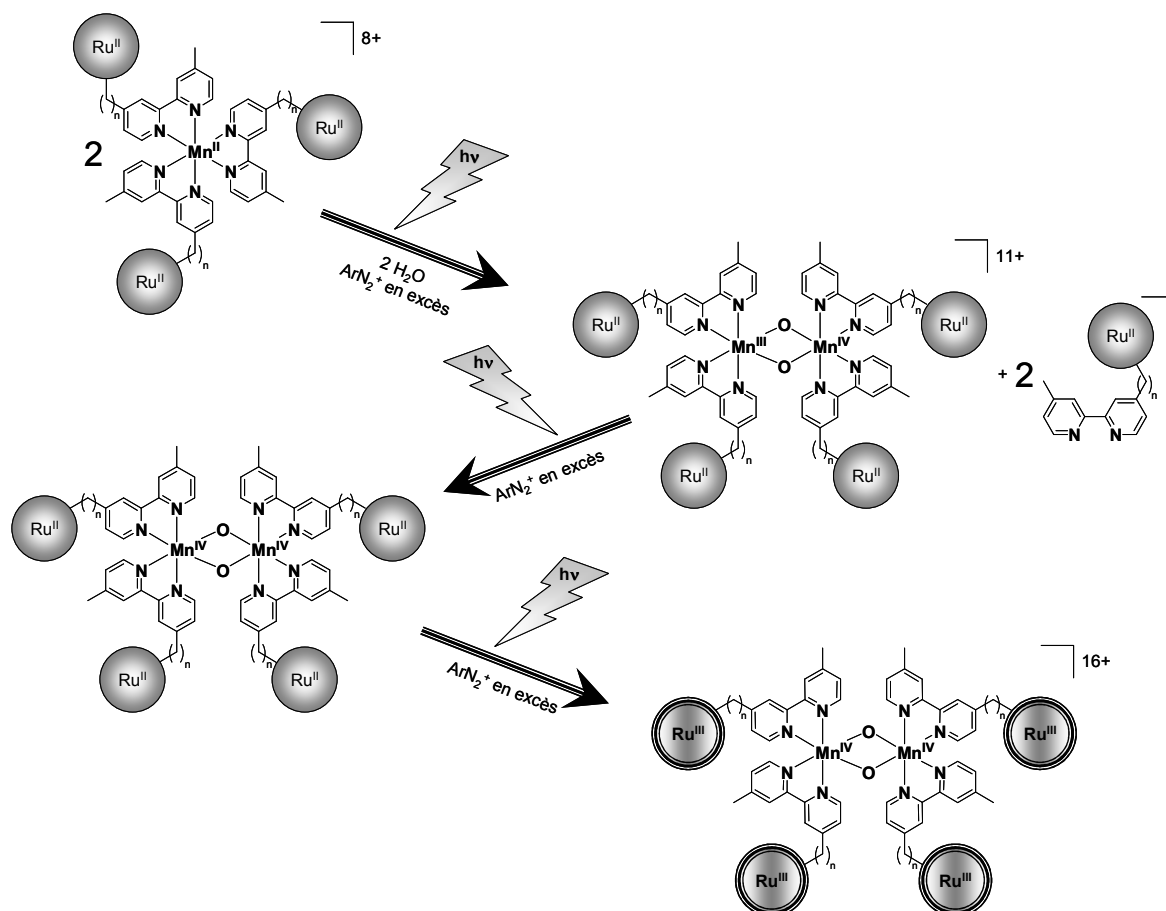


Schéma 10 : Représentation schématique du mécanisme d'oxydation photoinduite d'un composé hétérotétranucléaire de Mn^{II} à 3 unités ruthénium photoactives évoluant en composé binucléaire di(μ -oxo) de manganèse (III,IV) [36, 37].

II.3.b. Application à la réduction photocatalytique du CO_2

Plusieurs types de complexes bimétabliques associant le ruthénium à un autre métal ont été testés pour photocatalyser la réduction du CO_2 . Les complexes polypyridiniques de Re, en particulier $[Re(bpy)(CO)_3Cl]$, sont connus pour être des photo- et des électro-catalyseurs de réduction du CO_2 en CO [38]. La photoréduction s'effectue en présence d'un donneur d'électron irréversible. Cependant, un des inconvénients majeurs de ce type de complexe est sa faible absorption dans le domaine visible. L'idée, pour améliorer leur efficacité photochimique, a été de les coupler à un complexe de ruthénium, ainsi un certain nombre de complexes bi- et tétranucléaires ont été synthétisés [29, 30, 39] et leurs propriétés photophysiques étudiées. Une augmentation de l'activité catalytique vis-à-vis de la réduction du CO_2 paraît avoir été obtenue pour certains d'entre eux [29].

Une étude photocatalytique de cette réaction a également été menée avec des composés binucléaires de $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$ et de $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ [40]. Là encore, le but était de déterminer si la connexion des deux unités a une influence sur l'efficacité du processus catalytique, par comparaison au simple mélange des deux sous unités non connectées. Ces complexes ont été préparés par utilisation de ligands de type bis-phénantroline (Schéma 11).

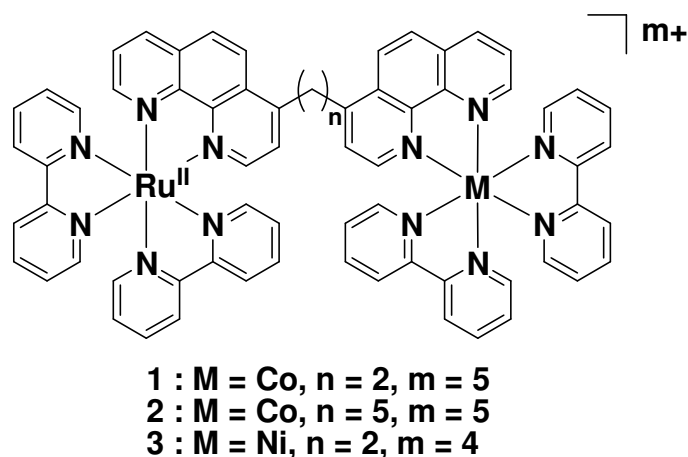


Schéma 11 : Représentation des composés hétérobinucléaires de Kasuga et *al.* [40].

Dans ces complexes, l'état excité du Ru^{II} réduit l'unité Co^{III} ou Ni^{II} , qui devient alors dans sa forme réduite active pour la réduction du CO_2 . Sous irradiation et en milieu DMF/ H_2O , la photogénération de CO et de H_2 a été observée avec ces deux types complexes. Cependant, il ne semble pas que la connexion des unités métalliques contribue réellement à une amélioration du processus catalytique de réduction du CO_2 , si ce n'est d'augmenter la sélectivité de photogénération CO/ H_2 .

II.3.c. Applications à la séparation de charge

Tous ces systèmes de photocatalyse rédox utilisent comme phénomène principal la séparation de charge intervenant suite au transfert d'électron avec un donneur ou un accepteur d'électron. En dehors de son application à la photocatalyse, ce phénomène a abondamment été étudié d'une manière plus fondamentale, un des objectifs étant d'obtenir des états de charges séparés présentant un temps de vie élevé [41]. Un moyen d'étudier ce phénomène est de synthétiser des molécules diades et triades dans lesquelles un photosensibilisateur est relié de manière covalente à un accepteur ou un donneur. Au cours de ces vingt dernières années, un grand nombre de molécules de ce type a été synthétisé et étudié. La majorité d'entre elles

comportent un motif $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ comme photosensibilisateur, une molécule organique comme donneur d'électron et une molécule organique ou un complexe métallique comme accepteur d'électron. Ces triades impliquent en général un nombre important d'étapes de synthèse, et les connexions entre les différents constituants peuvent être conjuguées ou non. Dans le cas des systèmes conjugués, le transfert d'électron intramoléculaire est très rapide [42].

Parmi les triades décrites dans la littérature, un exemple particulièrement significatif est celui du système qui comporte comme accepteur d'électron deux groupes naphthalène et comme donneur d'électron un complexe binucléaire de Mn [43]. Un temps de vie de séparation de charge élevé est observé en particulier à basse température (0,1 à 1 s et 600 μs à température ordinaire). Ceci serait dû à la forte énergie de réorganisation du complexe de manganèse (Schéma 12).

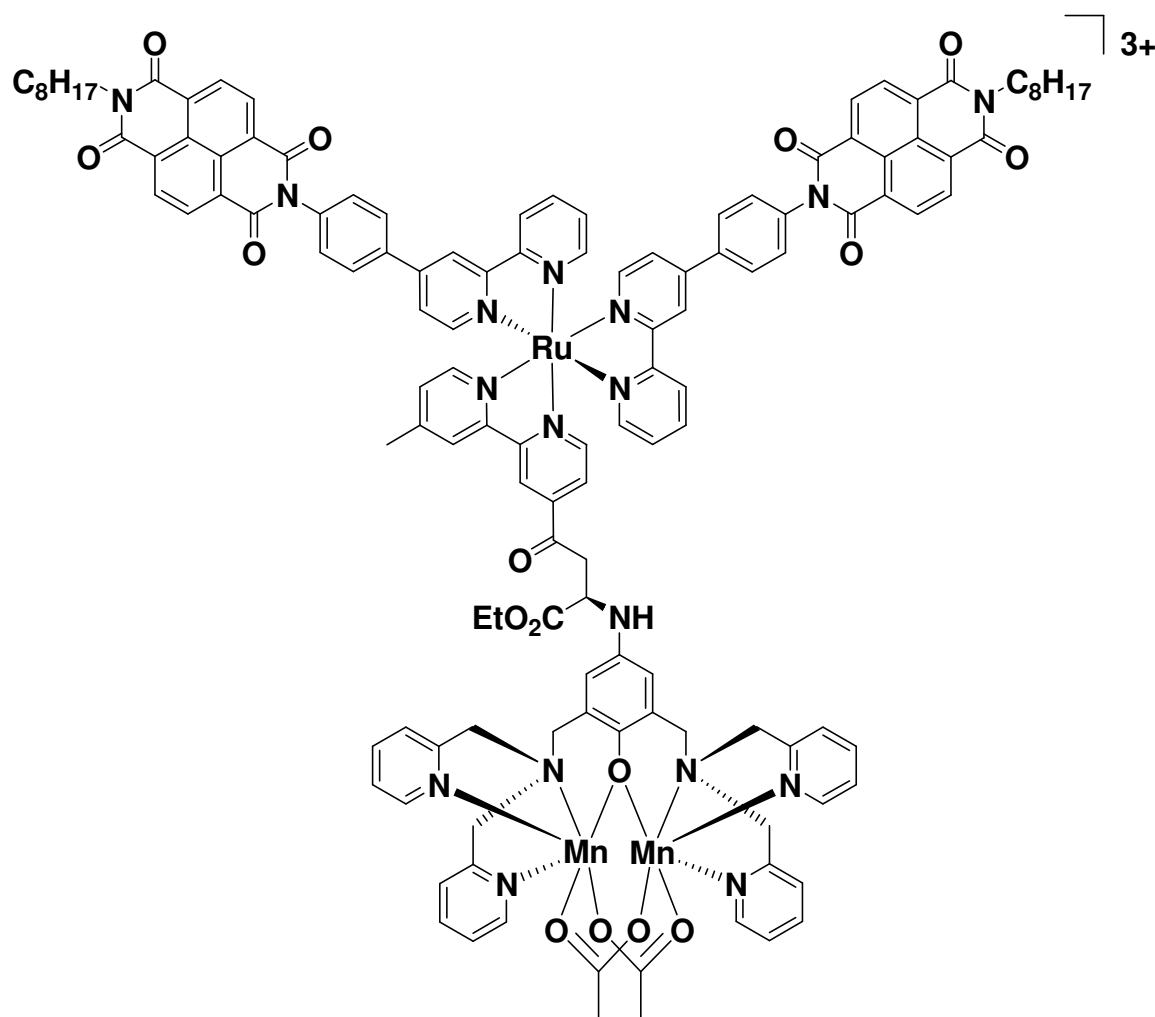


Schéma 12 : Exemple d'une triade comportant un complexe binucléaire de Mn.

Les composés associés au Rh^{III} ont également fait l'objet de recherches intéressantes sur les phénomènes de séparation de charge [44] (Schéma 13). L'intérêt de ces diades réside dans le temps de vie suffisamment long des états excités de chacune des deux unités des complexes qui résultent d'excitation à deux longueurs d'ondes différentes.

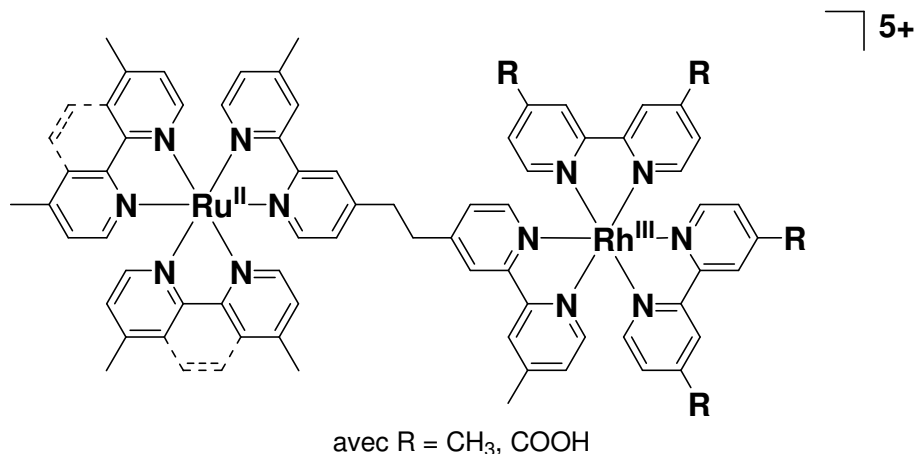


Schéma 13 : Complexes binucléaires de Ru^{II} et de Rh^{III} d'après [44].

De tels complexes peuvent subir jusqu'à quatre processus de désactivation différents : un par transfert d'électron de l'état excité du donneur $\text{Ru}^{\text{II}*}$, un par transfert d'électron vers l'accepteur à l'état excité, un processus par transfert d'énergie et un processus de recombinaison de charge. Les cinétiques des différents processus ont pu être quantifiées (Schéma 14).

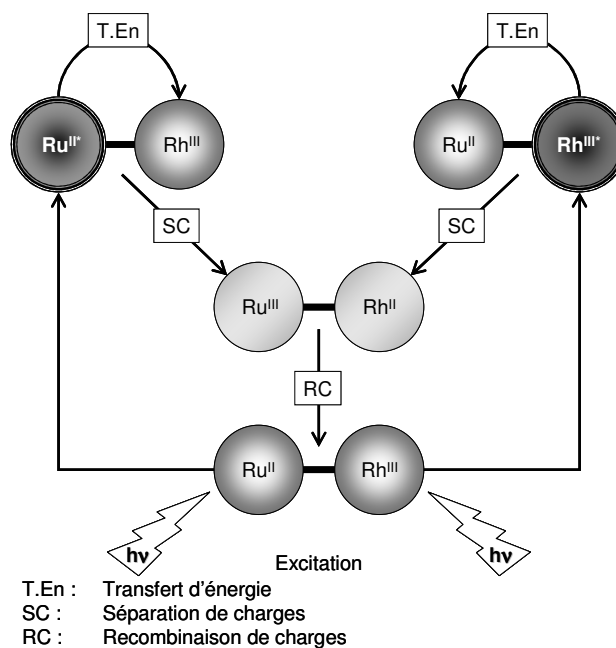


Schéma 14 : Comportement d'une diade Ru^{II} - Rh^{III} sous irradiation.

Ce type de molécules a permis de proposer un système plus élaboré d'hétérotriade. Le principe consiste à fixer de tels édifices sur des particules d'un matériau semi-conducteur tel que le TiO_2 . La fixation est rendue possible par substitutions des ligands par des groupes carboxyliques sur le complexe de rhodium (Schéma 13). Le principe de fonctionnement est représenté sur le schéma 15.

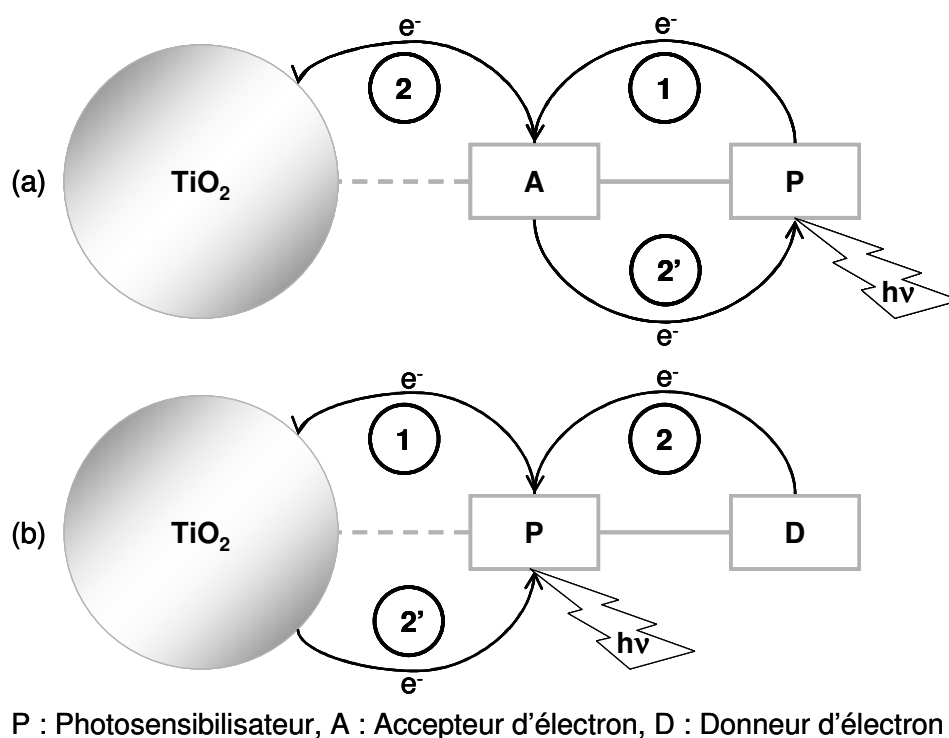


Schéma 15 : Principe de fonctionnement d'une hétérotriade : (a) le transfert d'électron photoinduit du photosensibilisateur P vers l'accepteur A (1) est suivi par l'injection de l'accepteur réduit dans la particule semi-conductrice de TiO_2 (2) ; (b) l'injection d'électron photoinduit du photosensibilisateur P dans la particule semi-conductrice (1) est suivie par la réduction du photosensibilisateur oxydé par le donneur d'électron D (2).

Dans le cas de complexe Ru-Rh, le système fonctionne suivant le mécanisme (a) (Schéma 15) [45]. Le mécanisme de type (b) a été étudié avec des systèmes de type TiO_2 - $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -phénylthiazine [46]. Ces études montrent qu'un concept propre de la chimie supramoléculaire (séparation de charge) peut être appliqué à des systèmes hétérosupramoléculaires mettant en jeu des matériaux semi-conducteurs nanocristallins. Bien que l'efficacité du courant photogénéré soit faible, ces exemples démontrent qu'il est possible de ralentir significativement le processus de recombinaison de charge entre l'électron injecté et le photosensibilisateur oxydé.

Références bibliographiques du Chapitre I

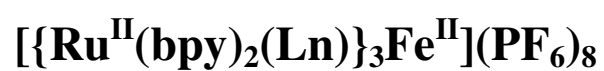
- [1] S. Fukuzumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **70**, 1.
- [2] N. Sutin et C. Creutz, *Adv. Chem. Ser.*, 1978, **168**, 1.
- [3] voir par exemple J. L. Brennan, T. E. Keyes, R. J. Förster, *Langmuir*, 2006, **22**, 10754.
- [4] H. D. Gafney et A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8238.
- [5] (a) J. Kiwi et M. Grätzel, *Angew. Chem.*, 1978, **17**, 860 ; (b) J. Kiwi et M. Grätzel., *Angew. Chem.*, 1979, **18**, 624.
- [6] (a) J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage et R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.*, 1979, **3**, 423 ; (b) J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage et R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.*, 1980, **4**, 355.
- [7] (a) J.-M. Lehn et J.-P. Sauvage, *Nouv. J. Chim.*, 1977, **1**, 449 ; (b) J.-P. Collin, J.-M. Lehn et R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.*, 1982, **6**, 405.
- [8] (a) K. Kalyanasundaram, J. Kiwi et M. Grätzel, *Helv. Chim Acta*, 1978, **61**, 2720 ; (b) A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller et H. Kagan, *Nouv. J. Chim.*, 1978, **2**, 547 ; (c) A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller et H. Kagan, *Nouv. J. Chim.*, 1980, **4**, 377 ; (d) J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage et R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.*, 1980, **4**, 623.
- [9] Pour une revue récente voir : J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, H. S. Lowry, T. H. Anderson et S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 7502.
- [10] H. Osawa, M.-A. Haga et K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4926.
- [11] S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolf, H. Friedrich, H. Görls, W. Henry et J. G. Vos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 6215.
- [12] L. Sun, B. Akermark et S. Ott, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 1653.
- [13] Y. Na, J. Pan, M. Wong et L. Sun, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 3813.
- [14] (a) J. Hawecker, J.-M. Lehn et R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983, **69**, 536 ; (b) J. Hawecker, J.-M. Lehn et R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta*, 1986, **69**, 1990 ; (c) K. Koike, H. Hori, M. Ishizuka, J. R. Westwell, K. Takeuchi, T. Ibutsuki, K. Enjouji, H. Konno, K. Sakamoto et O. Ishitani, *Organometallics*, 1997, **16**, 5724 ; (d) D. Walther, M. Ruben et S. Rau, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **182**, 67.
- [15] (a) H. Cano-Yelo et A. Deronzier, *Tetrahedron Lett.*, 1984, **25**, 5517 ; (b) H. Cano-Yelo et A. Deronzier, *Nouv. J. Chim.*, 1987, **11**, 479 ; (c) H. Cano-Yelo et A. Deronzier, *Nouv. J. Chim.*, 1987, **37**, 315.
- [16] (a) H. Cano-Yelo et A. Deronzier, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II.*, 1984, **6**, 1093 ; (b) H. Cano-Yelo et A. Deronzier, *J. Photochem.*, 1987, **37**, 315.

- [17] A. Macatangay, G. Y. Zheng, D. P. Rillema, D. C. Jackman et J. W. Merkert, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 6823.
- [18] M. Furue, N. Kuroda et S.-I. Nozakura, *Chem. Lett.*, 1986, **7**, 1209.
- [19] F. M. O'Reilly et J. M. Kelly, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 7206.
- [20] W. F. Wacholtz, R. A. Auerbach et R. H. Schmehl, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 2989.
- [21] A. Bouskila, B. Drahi, E. Amouyal, I. Sasaki et A. Gardemer, *Journal Of Photochemistry and photobiology A : Chemistry*, 2004, **163**, 381.
- [22] M. Furue, K. Maruyama, Y. Kanematsu, T. Kushida et M. Kamachi, *Coord. Chem. Rev.*, 1994, **132**, 201.
- [23] M. Furue, S. Kinochita, et T. Kushida, *Chem. Letters*, 1987, **12**, 2355.
- [24] M. Furue, T. Yoshitami, S. Kinoshita, T. Kushida, S. Nazakura et M. Kamachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1991, **64**, 1632.
- [25] R. H. Schmehl, R. A. Auerbach, W. F. Wacholtz, C. M. Elliott, R. A. Freitag et J. W. Merkert, *Inorg. Chem.* 1986, **25**, 2440.
- [26] S. L. Larson, S. M. Hendrickson, S. Ferrere, D. L. Derr et C. M. Elliott, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5881.
- [27] F. Lajolet, J. Chauvin, M.-N. Collomb, A. Deronzier, H. Laguitton-Pasquier, J.-C. Leprêtre, J.-C. Vial et B. Brasme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, **5**, 2520.
- [28] J. Lombard, S. Romain, S. Dumas, J. Chauvin, M.-N. Collomb, D. Daveloose, A. Deronzier et J.-C. Leprêtre, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, **16**, 3320.
- [29] B. Gholamkhas, H. Mametsuka, K. Koike, T. Tanabe, M. Furue et O. Ishitani, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 2326.
- [30] M. Furue, M. Naiki, Y. Kanematsu, T. Kushida et M. Kamachi, *Coord. Chem. Rev.*, 1991, **111**, 221.
- [31] T. H. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* 1959, **27**, 7.
- [32] L. D. Dexter, *J. Chem. Phys.* 1953, **21**, 838.
- [33] B. Gholamkhas, K. Nozaki et T. Ohno, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 9010.
- [34] (a) J. P. McEvoy, J. A. Gascon, V. S. Batista et G. W. Brudwig, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2005, **4**, 940 ; (b) E. M. Sproviero, J. A. Gascon, J. P. McEvoy, G. W. Brudwig et V. S. Batista, *Curr. Op. in Struct. Biol.*, 2007, **17**, 173.
- [35] L. Sun, H. Berglund, R. Davydov, T. Norrby, L. Hammarström, P. Korall, A. Börje, C. Philouze, K. Berg, A. Tran, M. Andersson, G. Stenhagen, J. Martensson, M. Almgren, S. Styring et B. Akermark, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 6996.

- [36] S. Romain, J.-C. Leprêtre, J. Chauvin, A. Deronzier et M.-N. Collomb, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 2735.
- [37] S. Romain, C. Baffert, S. Dumas, J. Chauvin, J. -C. Leprêtre, D. Daveloose, A. Deronzier et M. -N. Collomb, *Dalton Trans.*, 2006, **48**, 5691.
- [38] (a) A. I. Breikss et H. D. Abruña, *J. of Electroanal. Chem. and Int. Electrochem.*, 1986, **201**, 347 ; (b) T. Scheiring, A. Klein et W. Kaim, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1997, **12**, 2569 ; (c) H. M. Sung-Suh, D. S. Kim, C. W. Lee et S.-E. Park, *Appl. Organometal. Chem.*, 2000, **14**, 826.
- [39] S. Van Wallendael et D. P. Rillema, *Coord. Chem. Rev.*, 1991, **111**, 297.
- [40] N. Komatsuzaki, Y. Himeda, T. Hirose, H. Sugihara et K. Kasuga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1999, **72**, 725.
- [41] (a) G. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6852 ; (b) S. Chakraborty, T. J. Wadas, H. Hester, R. Schmehl et R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6865.
- [42] (a) F. Chaignon, E. Blart, H. Borgström, L. Hammarström et F. Odobel, *Actualité chimique*, 2006, **297**, 23 ; (b) F. Chaignon, E. Blart, H. Borgström, L. Hammarström et F. Odobel, *Chem. Commun.*, 2007, **1**, 64.
- [43] (a) M. Borgström, N. Shaikh, O. Johansson, M. F. Anderlund, S. Styring, B. Akermark, A. Magnuson et L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17504 ; (b) M. Falkenström, D. Johansson et L. Hammarström, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 741.
- [44] M. T. Indelli, C. A. Bignozzi, A. Harriman, J. R. Schoonover et F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**, 3768.
- [45] C. J. Kleverlaan, M. T. Indelli, C. A. Bignozzi, L. Pavanin, F. Scandola, G. M. Hasselman et G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 2840.
- [46] R. Argazzi, C. Bignozzi, T. A. Heimer, F. N. Castellano et T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 2591.

Chapitre II.

**Complexes hétérotétranucléaires de ruthénium et de fer
liés par des ligands Ln de type bis-bipyridiniques :**



Introduction

Comme nous l'avons vu dans le précédent chapitre, il existe de nombreux exemples de complexes hétérobimétalliques comportant une unité de type Ru^{II} -tris-bipyridine reliée de manière covalente à un complexe métallique. Les sous-unités Ru^{II} confèrent à ces complexes superstructurés des propriétés photoactivables intéressantes puisque ces complexes absorbent une partie importante du spectre visible et ont un temps de vie d'état excité suffisamment long pour envisager des réactions de transfert d'électron et de transfert d'énergie avec le complexe métallique voisin.

Dans ce contexte, des complexes hétérobinucléaires de Ru^{II} et de Fe^{II} , $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)(bpy)_2Fe^{II}]^{4+}$, ont déjà été étudiés au laboratoire [1]. Ils sont formés d'une sous-unité Ru^{II} -tris-bipyridine et d'une sous-unité Fe^{II} -tris-bipyridine reliées entre elles par une chaîne alkyle de longueur variable (ligand innocent) (Schéma 1). Il a été démontré que pour ces complexes, l'état excité des centres ruthénium se désactive par transfert d'énergie avec l'unité Fe^{II} -tris-bipyridine suivant un processus intermoléculaire. Cependant, ce processus de désactivation de l'état excité a pu être avantageusement court-circuité par l'utilisation d'un accepteur d'électron irréversible, le cation 4-bromophényl diazonium (ArN_2^+). Une réaction de transfert d'électron avec l'état excité du Ru^{II} conduit avec une bonne efficacité à la formation transitoire de l'espèce Ru^{III} très oxydante et permet de réaliser l'oxydation photoinduite de l'unité Fe^{II} en Fe^{III} . La poursuite de l'irradiation conduit à l'oxydation de l'unité Ru^{II} en Ru^{III} , permettant ainsi le stockage de deux équivalents oxydants par complexe.

Dans le but d'étendre l'étude de ces processus photoinduits à des systèmes plus complexes, nous avons synthétisé une nouvelle série de complexes hétérobimétalliques de Ru^{II} et de Fe^{II} : $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$, dans lesquels le complexe de Fe^{II} du type tris-bipyridine est relié à trois sous-unités $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ (Schéma 1). Une publication de Elliott et *Coll.* [2] présentait déjà quelques données photophysiques de ce type de complexe. Les complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ décrits dans cette étude (Ln : ligands bipyridines reliées par une chaîne alkyle pontante à n carbones ($n = 2, 3, 4, 5$) ou $(CH_2)_2S$, $(CH_2)_2O$ ou encore 1,3-diéthyl benzène, $bpy = 2,2'$ -bipyridine) étaient cependant seulement formés *in situ*. Dans ces conditions, la présence d'espèces $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$ non complexées au fer n'a pas permis de conclure définitivement sur les propriétés photophysiques des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$.

Ce chapitre présente la synthèse, la caractérisation des trois complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ ($n = 2, 4, 6$), l'étude de leurs principales propriétés rédox et photophysiques ainsi qu'une comparaison de ces dernières avec celles des composés binucléaires $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)(bpy)_2Fe^{II}]^{4+}$ évoqués ci-dessus. De plus, comme dans le cas des composés binucléaires, nous avons étudié le processus d'oxydation photoinduite des complexes tétranucléaires en présence d'un oxydant sacrificiel, ArN_2^+ .

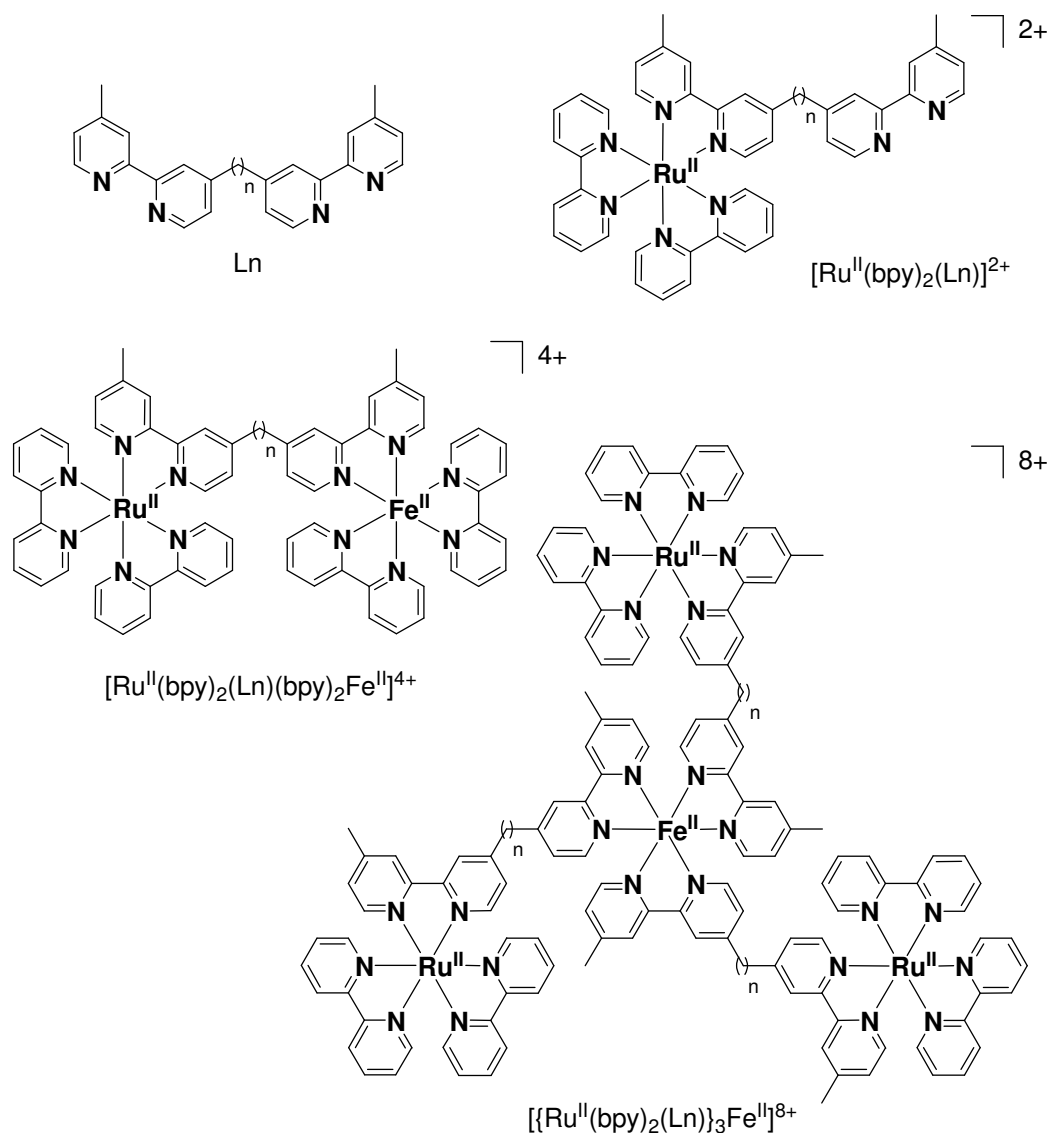


Schéma 1 : Représentation des ligands Ln et des complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$, $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)(bpy)_2Fe^{II}]^{4+}$, $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ ($n = 2, 4, 6$).

I. Synthèse des ligands Ln et des complexes

I.1. Synthèse des ligands Ln

Les ligands Ln utilisés dans le but de faire varier la distance intermétallique sont des ligands tétradentates, dont la synthèse effectuée au laboratoire, a déjà été décrite dans la littérature [1,3]. Ils sont formés de deux unités 4'-méthyl-2,2'-bipyridine reliées entre elles par une chaîne alkyle pontante (en position 4) à 2, 4 et 6 carbones (Schéma 1).

I.2. Synthèse des complexes précurseurs de $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)](PF_6)_2$

Les complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$ ont été synthétisés suivant un mode opératoire décrit dans la littérature [1], par addition de $Ru^{II}Cl_2(bpy)_2 \cdot 2H_2O$ sur le ligand Ln dans l'éthanol à reflux (Schéma 2).

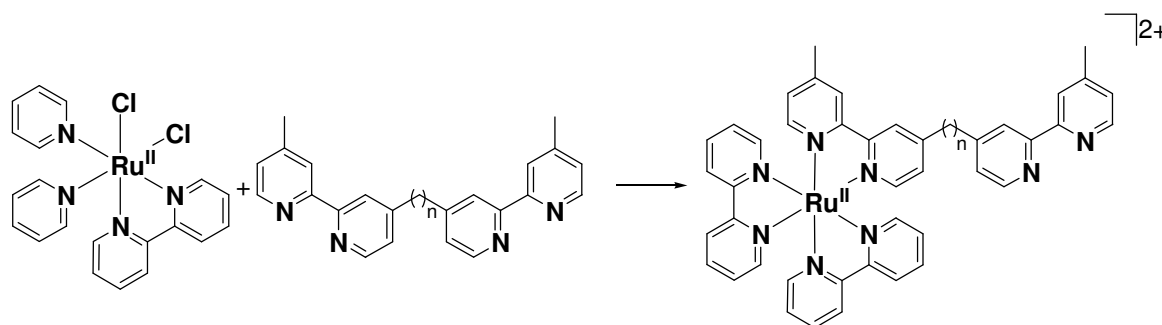


Schéma 2 : Synthèse des complexes de type $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$

Afin d'augmenter la solubilité des ces complexes en milieu organique, un échange d'anion est effectué en remplaçant les ions chlorure par PF_6^- . Après purification, les rendements obtenus, d'environ 50 % pour les trois complexes mononucléaires de ruthénium sont du même ordre de grandeur que ceux de la littérature pour des ligands de nature proche [4].

I.3. Synthèse des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}](PF_6)_8$

Les complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}](PF_6)_8$ sont synthétisés par addition de 3 équivalents molaires de $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$ sur 1,1 équivalent molaire de $Fe^{II}(ClO_4)_2 \cdot 8H_2O$ dans un mélange éthanol/eau à reflux (Schéma 3) [2]. La réaction est mise en évidence par le

passage de la couleur jaune-orange caractéristique du complexe de ruthénium initial à orange-rouge pour le composé final (rendements compris entre 20 et 45 %).

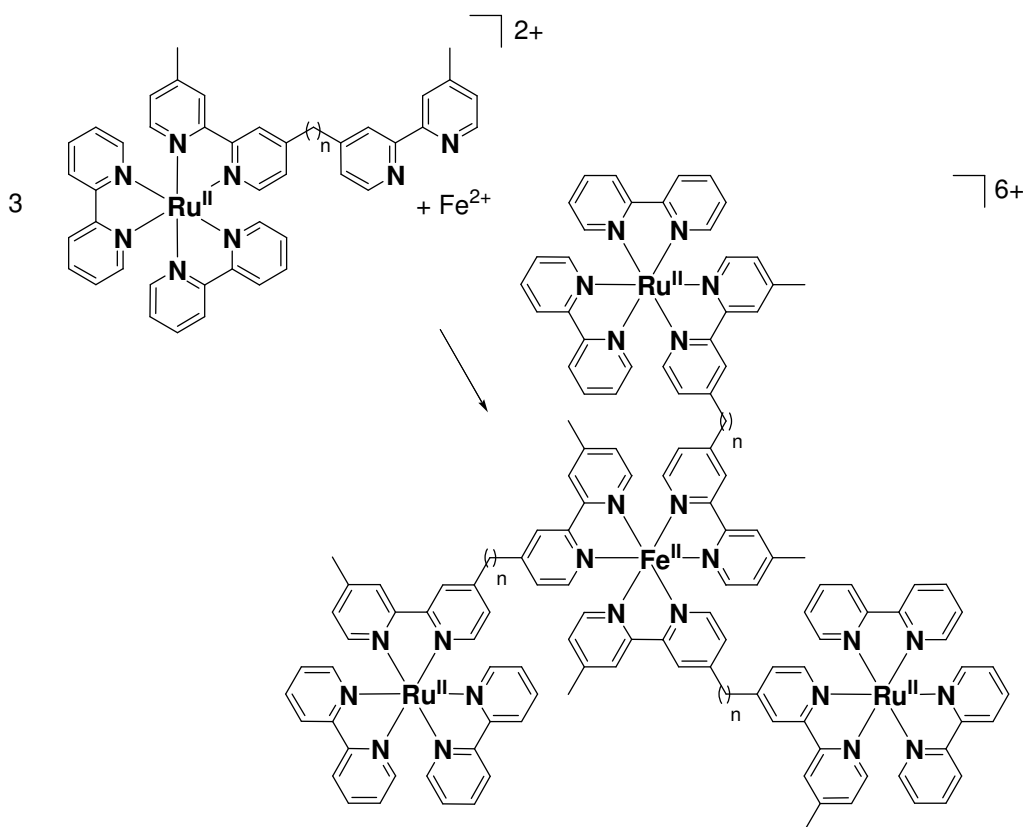


Schéma 3 : Synthèse des complexes hétérotétranucléaires $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$

La pureté de ces composés est vérifiée par électrochimie, spectroscopie UV-visible, electrospray ES-MS ainsi que par analyse élémentaire.

I.4. Stabilité des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$

Elliott et *coll.* [2] ont rapporté que la complexation d'unités $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$ par ajout d'ion Fe^{2+} *in situ* dans un milieu méthanol/eau (1:1) permet la formation des complexes tétranucléaires $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$. Ils ont également montré que ces complexes font l'objet d'un processus de dissociation dans ce milieu très polaire ($K_{asso} = 10^{13}$ - 10^{15}). En conséquence, la présence de $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$ non complexé conduit à l'observation d'un déclin de luminescence bi-exponentiel lors de la mesure du temps de vie de l'état excité de solutions de ces complexes. Dans ce déclin, la composante au temps court serait due à une désactivation de l'état excité des unités ruthénium « ligands » complexées au Fe^{II} tandis que la composante au temps long serait due à une désactivation de manière radiative des centres

ruthénium des complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$ libres. De plus, l'isolation de complexes tétranucléaires sous une forme pure n'a pas été possible dans cette étude [2].

Dans ce contexte, dans le but de déterminer les propriétés photophysiques de nos complexes tétranucléaires dans CH_3CN , nous avons tout d'abord vérifié leur stabilité dans ce solvant par spectroscopie UV-visible. Les spectres UV-visible de solution de complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ dans un domaine de concentration compris entre 10^{-4} et 10^{-7} M présentent des bandes d'absorption à 356, 396 (épaulement), 430 (épaulement), 454 et 530 nm (épaulement) correspondant à la superposition des absorbances des sous-unités Ru^{II} et Fe^{II} -tris-bipyridine dans leurs proportions respectives (Tableau 1). Il faut préciser que la longueur de la chaîne alkyle dans les différents complexes n'a que très peu d'influence sur les longueurs d'ondes des bandes d'absorption caractéristiques des différentes unités. Pour les 3 complexes tétranucléaires, la valeur du rapport des absorbances à 356, 454 et 530 nm ne varie pas de façon significative avec la concentration dans le domaine 10^{-4} à 10^{-7} M, ce qui traduit l'absence de dissociation dans ce solvant.

Tableau 1. Données d'absorption UV-visible des complexes $[Fe^{II}(dmbpy)_3]^{2+}$, $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ dans CH_3CN désoxygéné + 0,1 M Bu_4NClO_4 à 25 °C (dmbpy = 4,4' - diméthyl-2,2' - bipyridine).

Complexes	λ_{abs}/nm ($\epsilon/M^{-1} cm^{-1}$)
$[Fe^{II}(dmbpy)_3]^{2+}$	356 (7100) 395 ^a (4000) 494 ^a (7400) 528 (8000)
$[Fe^{III}(dmbpy)_3]^{3+}$	417 (2200)
$[Ru^{II}(bpy)_2(L2)]^{2+,[1]}$	354 ^a (5500) 396 ^a (5100) 430 ^a (10300) 454 (12000)
$[Ru^{II}(bpy)_2(L4)]^{2+,[1]}$	354 ^a (5500) 396 ^a (5200) 430 ^a (10700) 454 (12300)
$[Ru^{II}(bpy)_2(L6)]^{2+,[1]}$	354 ^a (5700) 396 ^a (5400) 430 ^a (11000) 454 (12700)
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(L2)\}_3Fe^{II}]^{8+}$	356 ^a (25000) 396 ^a (20500) 430 ^a (35000) 455 (40900) 530 ^a (9300)
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(L4)\}_3Fe^{II}]^{8+}$	356 ^a (26000) 396 ^a (21400) 430 ^a (36600) 454 (42500) 530 ^a (11800)
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(L6)\}_3Fe^{II}]^{8+}$	356 ^a (27300) 396 ^a (22200) 430 ^a (36600) 454 (42300) 530 ^a (12700)
^a épaulement	

La stœchiométrie du complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ a pu être mise en évidence dans CH_3CN par le suivi spectrophotométrique d'une solution de concentration connue en $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$ à laquelle est additionnée une solution de concentration connue en perchlorate de Fe^{II} (Figure 1). Le spectre d'absorption du composé $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$ présente des bandes d'absorption caractéristiques de ce composé à 354 (épaulement), 396 (épaulement), 430 (épaulement) et 454 nm [5]. L'ajout de Fe^{2+} entraîne l'apparition d'une

bande d'absorption à 530 nm et l'augmentation régulière de la bande à 356 nm, caractéristique de la formation de l'unité Fe^{II} tris-bipyridine (Figure 1A).

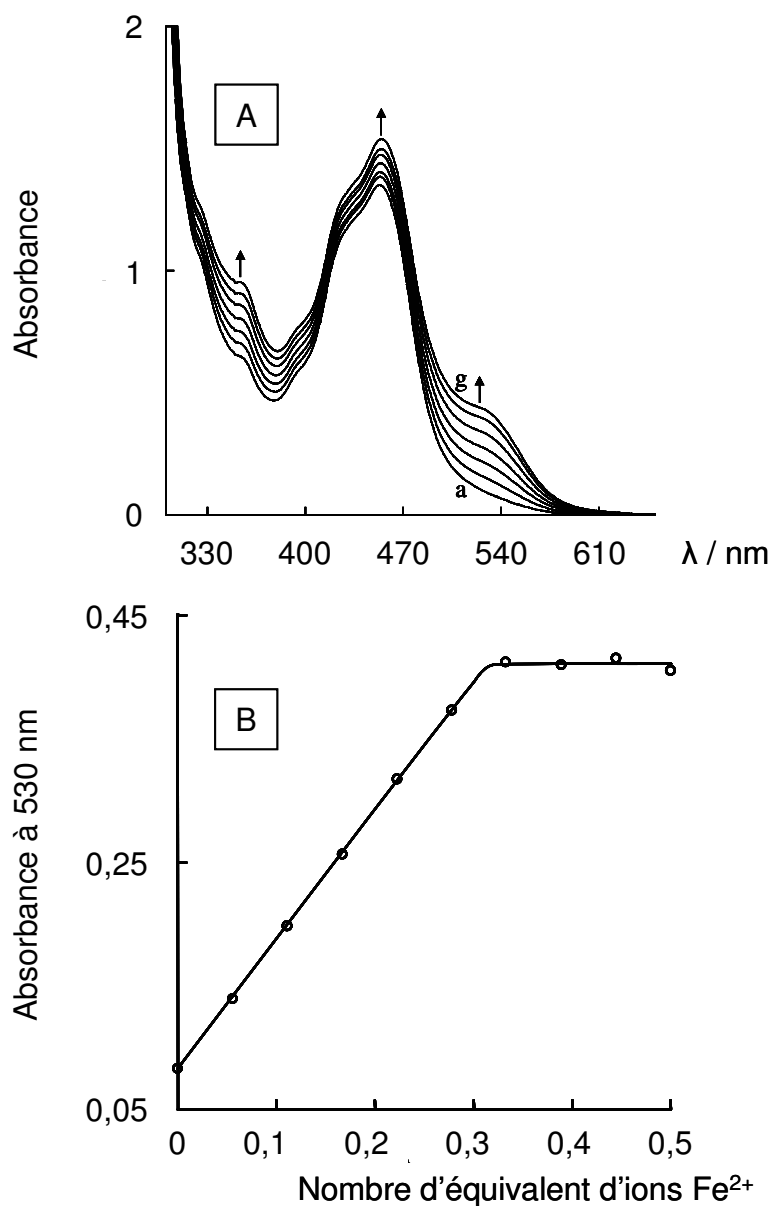


Figure 1. (A) Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution de $[Ru^{II}(bpy)_2(L4)]^{2+}$ (0.105 mM) dans $CH_3CN + 0.1 M Bu_4NClO_4$ au cours de l'addition de $Fe(ClO_4)_2 \cdot 8H_2O$: a) solution initiale, b) après addition de 0,055 équivalent de Fe^{2+} , (c) 0,11, (d) 0,167, (e) 0,22, (f) 0,28, (g) 0,33 et 0,5. (B) Evolution de l'absorbance à 530 nm ($l = 1$ cm).

La fin du dosage est mise en évidence par l'absence de modification spectroscopique après addition d'un excès d'ions Fe^{2+} . Pour tous les complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$, le dosage permet de mettre en évidence que la stœchiométrie du complexe final est égale à 1 Fe^{II} pour 3 $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$ (Figure 1B). Cependant, nous n'avons pas pu déterminer la valeur des constantes de complexation des différents complexes compte-tenu de la variation quasi-

linéaire de l'absorbance en fonction de la quantité de fer ajoutée avant l'équivalence. Toutefois, en considérant qu'à l'équivalence, moins de 2 % du fer n'est pas complexé (ordre de grandeur de l'erreur de lecture de l'absorbance), on peut estimer que la valeur de cette constante de complexation est supérieure à 10^{22} . Il faut noter que ces valeurs sont supérieures à celles déterminées par Elliott et Coll. (10^{15}) [2]. Cette plus grande stabilité de nos complexes est certainement due aux conditions de solvation moins dissociantes de l'acétonitrile comparée à celles du mélange eau-méthanol et on peut considérer que dans ce milieu la dissociation de nos complexes est négligeable (< 5%) pour une concentration supérieure à 10^{-7} M.

II. Etude électrochimique des complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$

Cette étude a été réalisée dans l'acétonitrile contenant 0,1 M en perchlorate de tétra-n-butyl ammonium (Bu_4NClO_4) et sous atmosphère inerte d'argon. Elle a pour but de déterminer les propriétés électrochimiques des complexes en s'intéressant particulièrement à l'influence de la longueur de la chaîne alkyle du ligand sur celles-ci. Avant d'aborder les propriétés électrochimiques des complexes tétranucléaires, nous rappellerons brièvement celles des complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$ [1]. Le tableau 2 rassemble les données électrochimiques de ces complexes de ruthénium, ainsi que celles du complexe $[Fe^{II}(dmbpy)_3]^{2+}$.

Tableau 2. Données électrochimiques des complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ dans CH_3CN désoxygéné + 0,1 M Bu_4NClO_4 sur électrode de platine à une vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} , ($E_{1/2}$ (V)/Ag/AgNO₃ 10^{-2} M (ΔE_p (mV)).

Complexes	Processus d'oxydation des centres métalliques		Processus de réduction		
	Fe ^{II} /Fe ^{III}	Ru ^{II} /Ru ^{III}	1	2	3
$[Fe^{II}(dmbpy)_3]^{2+}$	0,585 (60)	-	-1,775 (60)	-1,970 (70)	-2,195 (70)
$[Ru^{II}(bpy)_2(L2)]^{2+, [1]}$	-	0,912 (60)	-1,665 (50)	-1,855 (50)	-2,105 (50)
$[Ru^{II}(bpy)_2(L4)]^{2+, [1]}$	-	0,905 (60)	-1,665 (50)	-1,862 (50)	-2,115 (50)
$[Ru^{II}(bpy)_2(L6)]^{2+, [1]}$	-	0,905 (60)	-1,665 (50)	-1,865 (50)	-2,125 (50)
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(L2)\}_3Fe^{II}]^{8+}$	0,607 (60)	0,907 (60)	-1,687 (60)	-1,827 (80)	^a
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(L4)\}_3Fe^{II}]^{8+}$	0,588 (60)	0,905 (60)	-1,647 (70)	-1,806 (50)	^a
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(L6)\}_3Fe^{II}]^{8+}$	0,588 (60)	0,902 (60)	-1,658 (60)	-1,818 (70)	^a

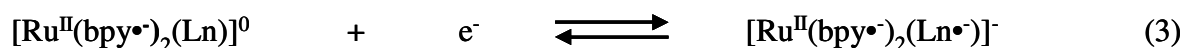
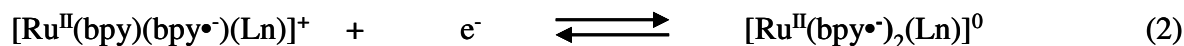
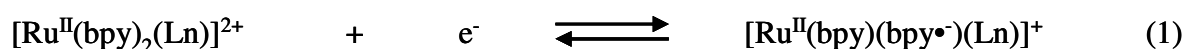
^a Ces valeurs ne peuvent pas être mesurées précisément puisque les pics de ces systèmes sont fortement déformés par des phénomènes d'adsorption (cf. texte).

II.1. Etude électrochimique des complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)](PF_6)_2$

Ces trois complexes ont un comportement électrochimique similaire, la longueur de la chaîne alkyle du ligand Ln n'ayant pas d'influence significative sur la valeur des potentiels des processus d'oxydation et de réduction ; la même remarque pourra être faite sur les complexes tétranucléaires $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ (Figure 2).

La courbe de voltammétrie cyclique (CV) des complexes, dans la région des potentiels positifs, présente un système d'oxydation réversible correspondant au couple Ru^{II}/Ru^{III} à $E_{1/2} \sim 0,91V$, valeur inférieure à celle du complexe $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ (0,97 V [1]). Cet écart est dû à la présence des groupements alkyle donneurs d'électrons portés par le ligand Ln.

Dans le domaine des potentiels négatifs, trois systèmes de réduction réversibles monoélectroniques sont observés, correspondant à la réduction des ligands bipyridine complexant le ruthénium (éqs. 1-3). A des potentiels plus négatifs, on détecte également un quatrième pic de réduction fortement distordu correspondant à la réduction monoélectronique de la bipyridine libre du ligand Ln.



II.2. Etude électrochimique des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}](PF_6)_8$

II.2.a. Etude de la réduction des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}](PF_6)_8$

Dans le domaine des potentiels négatifs, bien que les réductions successives monoélectroniques centrées sur les ligands bipyridine des complexes $[Fe^{II}(dmbpy)_3]^{2+}$ et $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$ soit clairement séparées d'environ 115-140 mV (Tableau 2), seuls trois systèmes de réduction successifs sont observés pour les trois complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}](PF_6)_8$ jusqu'à un potentiel de -2,20 V (Figure 2), comme dans le cas des complexes binucléaires $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)Fe^{II}(bpy)_2]^{4+}$ [1]. De plus, seul le premier système de réduction apparaît comme un système réversible ($E_{1/2} \sim -1,67$ V). Un important phénomène d'adsorption couplé au deuxième processus de réduction ($E_{1/2} \sim -1,82$ V) conduit à une distorsion importante du troisième processus de réduction ($E_{1/2} \sim -2,16$ V). Chaque système

de réduction correspond à l'échange total de 4 électrons correspondant à la réduction à 1 électron d'une unité bipyridine par centre métallique (éqs. 4-6).

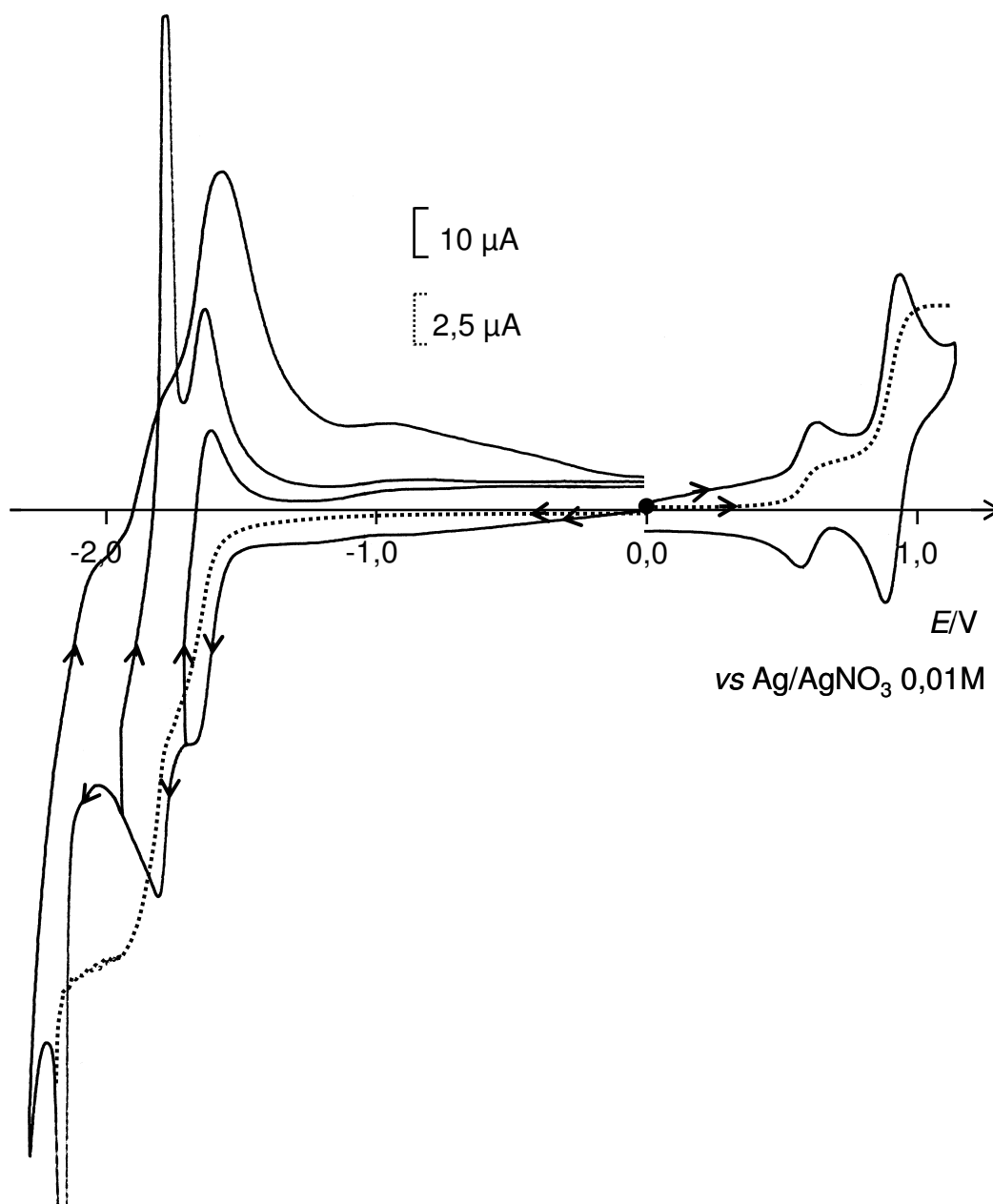
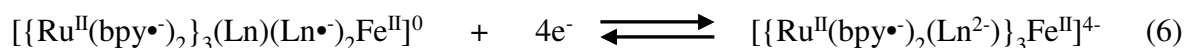
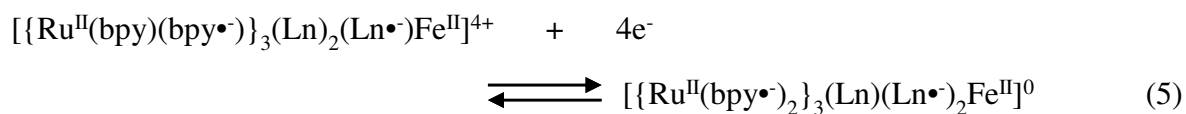


Figure 2. (—) Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,32 mM $[\{Ru^{II}(bpy)_2(L4)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ dans $CH_3CN + 0,1 M Bu_4NClO_4$ à une électrode de platine (diam. 5 mm), vitesse de balayage : $100 mVs^{-1}$; (----) Voltammétrie sur électrode à disque tournant de platine (diam. 1mm) $\omega = 600 t\cdot min^{-1}$, vitesse de balayage = $10 mVs^{-1}$.

L'échange de quatre électrons est confirmé par voltammétrie sur électrode tournante : en effet l'intensité de la première vague de réduction correspond à la somme des intensités des vagues d'oxydation (Figure 2). Le processus d'adsorption associé au deuxième processus de réduction peut s'expliquer par la formation de l'espèce $[\{Ru^{II}(bpy\bullet^-)_2\}_3(Ln)(Ln\bullet^-)_2Fe^{II}]^0$ globalement neutre (éq. 5) qui s'électrodépote à la surface de l'électrode et se désorbe soit par réoxydation lors du balayage retour (pic fin de réoxydation), soit lors du balayage à des potentiels plus négatifs englobant le troisième processus de réduction (éq. 6).

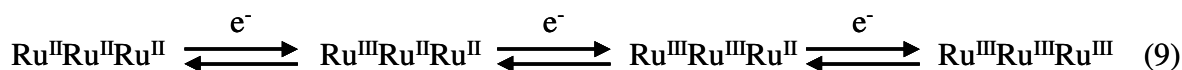
II.2.b. Etude de l'oxydation des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}](PF_6)_8$

En oxydation, la CV des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}](PF_6)_8$ (Figure 2) présente deux systèmes de pics réversibles à $E_{1/2} \sim 0,59$ V ($\Delta E_p = 60$ mV) et $\sim 0,90$ V ($\Delta E_p = 60$ mV) séparés d'environ 300 mV. Le premier signal est attribué à l'oxydation monoélectronique du Fe^{II} (éq. 7), le second à l'oxydation monoélectronique simultanée des trois Ru^{II} (éq. 8). En effet, les valeurs de potentiel des systèmes Fe^{II}/Fe^{III} et Ru^{II}/Ru^{III} sont proches de celles des complexes mononucléaires $[Fe^{II}(dmbpy)_3]^{2+}$ et $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$ [1] (Tableau 2), de plus les intensités relatives des signaux électrochimiques sont en accord avec la stœchiométrie 3/1 entre le Ru^{II} et le Fe^{II} dans les complexes tétranucléaires. On peut également remarquer que pour nos complexes les valeurs de ΔE_p sont proches de la valeur théorique d'un système monoélectronique.

Comme observé précédemment pour les complexes binucléaires $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)(bpy)_2Fe^{II}]^{4+}$ [1], les valeurs de $E_{1/2}$ des couples Fe^{II}/Fe^{III} et Ru^{II}/Ru^{III} diminuent légèrement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle (Tableau 2). Cette variation de la valeur de $E_{1/2}$ est due à un effet inductif donneur d'électron plus important dans le cas du ligand L6 comparé à L4, et L4 comparé à L2 [1].



D'autre part, le système rédox Ru^{II}/Ru^{III} implique un échange de 3 électrons pour les 3 unités ruthénium, ce processus d'oxydation est schématisé dans l'équation (9).



Les potentiels formels E_1^F , E_2^F et E_3^F ont pu être déterminés en ajustant les courbes de voltammétrie cyclique expérimentales des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ avec le modèle théorique (Figure 3) (Tableau 3). La notion de potentiel formel est explicitée en annexe.

Tableau 3. Potentiels d'oxydation (mV) de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ déterminés par ajustement des courbes de voltammétrie cyclique expérimentales.

Complexes	$E(\text{mV}) (\Delta E_p/\text{mV}) \text{ vs Ag/Ag}^+ (0,01 \text{ M})$				
	Fe^{II}/Fe^{III}	Ru^{II}/Ru^{III}	Ru^{II}/Ru^{III}	Ru^{II}/Ru^{III}	Ru^{II}/Ru^{III}
	$E_{1/2}$	E_f^1	E_f^2	E_f^3	$E_{1/2}^{\text{moy}} (\Delta E_f^{3-1})$
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(L2)\}_3Fe^{II}]^{8+}$	614	882±1	915±2	934±3	910 (58)
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(L4)\}_3Fe^{II}]^{8+}$	584	860±2	906±2	931±2	899 (71)
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(L6)\}_3Fe^{II}]^{8+}$	572	852±1	897±4	818±10	889 (66)

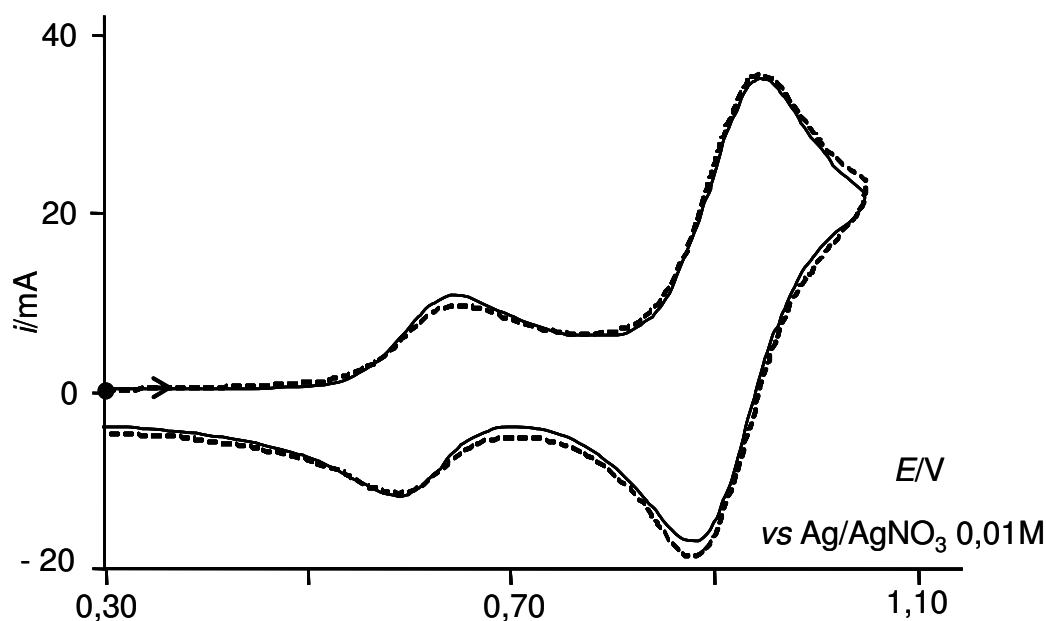


Figure 3. Courbe de voltammétrie cyclique d'une solution 0,14 mM de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(L4)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ dans $CH_3CN + 0,1 \text{ M Bu}_4NClO_4$ sur une électrode de platine (diam. 5mm), vitesse de balayage 200 mVs^{-1} (----) : courbe expérimentale, (—) : courbe ajustée.

Avec trois systèmes équivalents, on devrait avoir un signal d'allure nernstienne avec une différence entre les valeurs E_f extrêmes ($\Delta E_f^{3-1} = E_f^3 - E_f^1$) de 57 mV [6, 7]. En revanche, s'il

existe une connexion entre les trois unités ruthénium du complexe (conjugaison, changement de conformation de la molécule, phénomène de répulsion électrostatique...), la valeur de ΔE_f^{3-1} sera plus élevée. Cette étude nous montre qu'il existe une bonne corrélation entre les valeurs des $E_{1/2}$ mesurées expérimentalement et celles déterminées par simulation pour les trois complexes tétranucléaires, et que d'autre part, les systèmes répondent de manière nernstienne avec des valeurs de ΔE_f^{3-1} proches de la valeur théorique de 57 mV. En conséquence, on peut affirmer qu'il n'existe pas de connexion entre les différents sites ruthénium (Figure 3).

II.2.c. Stabilité des formes oxydées des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}](PF_6)_8$

Puisque la formation des espèces $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{III}]^{9+}$ et $[\{Ru^{III}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{III}]^{12+}$ est attendue au cours des processus de transfert d'électron photoinduits, la stabilité de ces espèces oxydées a été évaluée en effectuant des électrolyses. En prenant en compte la grande différence de potentiel entre les couples rédox Fe^{II}/Fe^{III} et Ru^{II}/Ru^{III} , $\Delta E_{1/2} = 296$ mV pour L2, 315 mV pour L4 et 317 mV pour L6, l'espèce de valence mixte $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{III}]^{9+}$ devrait être parfaitement stable. En effet, deux électrolyses exhaustives successives à 0,80 et 1,10 V conduisent respectivement à la formation des complexes partiellement oxydés $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{III}]^{9+}$ (consommation de 1 électron par molécule de complexe initial $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$) puis totalement oxydés $[\{Ru^{III}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{III}]^{12+}$ (consommation additionnelle de trois électrons). Ceci est illustré par l'évolution des spectres d'absorption UV-visible après ces deux électrolyses successives (Figure 4). Après électrolyse exhaustive à 0,80 V, on observe la disparition de la bande caractéristique de la sous-unité Fe^{II} -tris-bipyridine à 530 nm. Après électrolyse exhaustive à 1,10 V, les bandes d'absorption des unités Ru^{II} -tris-bipyridine disparaissent et sont remplacées par celles caractéristiques des unités Ru^{III} ($\lambda = 428$ nm ($\epsilon \sim 20000$ $M^{-1}cm^{-1}$) et 644 nm ($\epsilon \sim 4000$ $M^{-1}cm^{-1}$)) [1]. Les rendements de formation de ces deux espèces oxydées (respectivement 90 et 70 %) ont été évalués par comparaison de l'intensité des vagues obtenues par voltammétrie sur électrode tournante avant et après électrolyse (Figure 2). Les deux formes oxydées des complexes tétranucléaires sont stables à l'échelle de temps de l'électrolyse. Finalement, une électrolyse supplémentaire au potentiel imposé de 0,0 V (réduction des formes oxydées) consomme environ 4 électrons et permet la restitution des complexes initiaux (confirmée par CV et par spectroscopie UV-visible), ce qui atteste la haute réversibilité du processus.

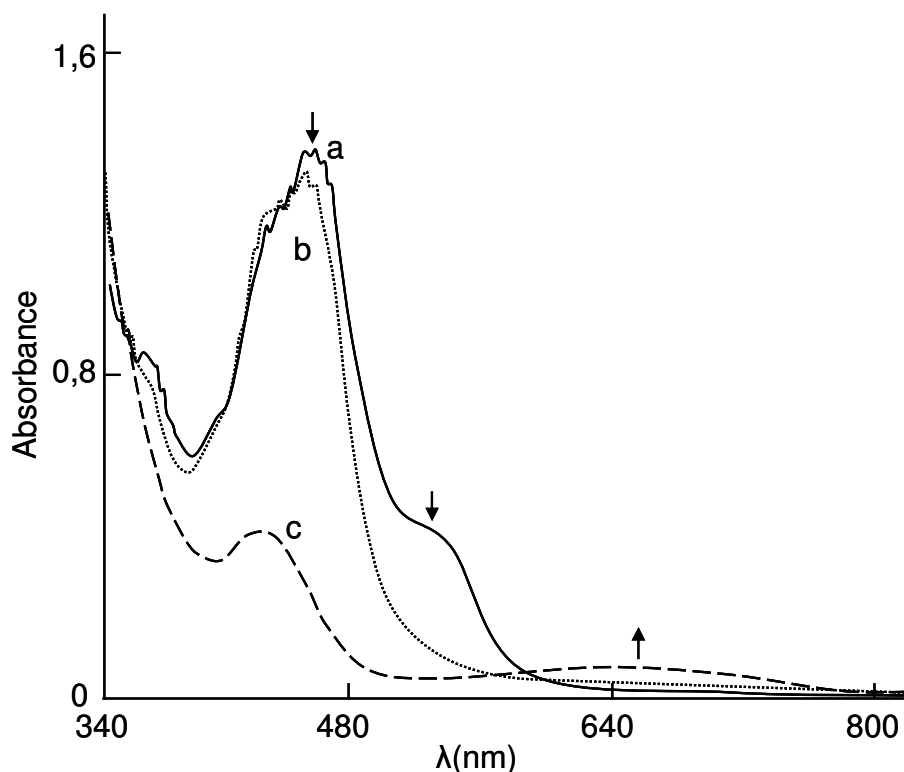


Figure 4. Spectre d'absorption UV-visible d'une solution 0,32 mM de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(L4)\}_3Fe^{II}](PF_6)_8$ dans $CH_3CN + 0,1 M Bu_4NClO_4$, (a) solution initiale, (b) après électrolyse exhaustive à 0,80 V, (c) après électrolyse exhaustive à 1,10 V ($l = 1 mm$).

II.3. Conclusion

Cette étude électrochimique montre que les complexes hétérotétranucléaires $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}](PF_6)_8$, sont stables à différents degrés d'oxydation à l'échelle de temps de l'électrolyse et que les sous-unités Ru^{III} -tris-bipyridine qui seront générées par voie photochimique pourront jouer un rôle d'oxydant vis-à-vis de la sous-unité complexe Fe^{II} puisque $E_{1/2} Ru^{II}/Ru^{III} > E_{1/2} Fe^{II}/Fe^{III}$.

III. Etude photophysique des complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$

III.1. Propriétés d'émission

La longueur d'onde d'émission ($\lambda_{\text{émis}}$), les temps de vie (τ) des états excités et les valeurs de rendements quantiques de luminescence (Φ_L) des complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$, $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ ainsi que du complexe de référence $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ sont reportés dans le tableau 4.

Tableau 4. Données photophysiques des complexes $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$, $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{6+}$, dans $CH_3CN + 0,1 M$ en Bu_4NClO_4 à température ambiante.

Complexes	τ_1 / ns (%) ^a	τ_2 / ns (%) ^a	k_q / s^{-1}	Φ	$\lambda_{\text{max}}^{\text{émis}} / nm$	$\Phi_{\text{ém}} / \Phi_0 / \%$ ^b
$[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$	-	870	-	0,062	603	-
$[Ru^{II}(bpy)_2(L2)]^{2+}$	-	1110	-	0,060	611	-
$[Ru^{II}(bpy)_2(L4)]^{2+}$	-	1120	-	0,054	612	-
$[Ru^{II}(bpy)_2(L6)]^{2+}$	-	1130	-	0,059	612	-
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(L2)\}_3Fe^{II}]^{6+}$	30 (71)	670 (29)	$3,2 \cdot 10^7$	$0,008^{[16]}$	612	13
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(L4)\}_3Fe^{II}]^{6+}$	33 (65)	816 (35)	$2,9 \cdot 10^7$	$0,005^{[16]}$	612	9,3
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(L6)\}_3Fe^{II}]^{6+}$	47 (91)	923 (9)	$2,0 \cdot 10^7$	$0,009^{[16]}$	612	15

^a L'intensité fractionnelle du déclin bi-exponentiel est définie comme suit :

$$x_i = \frac{A_i \cdot \tau_i}{\sum A_i \cdot \tau_i}$$

où A_i et τ_i sont les paramètres de la fonction d'ajustement bi-exponentielle (pré-facteur et temps de vie de luminescence).

^b $\Phi_{\text{ém}} / \Phi_0$ représente le rapport entre le rendement quantique de luminescence du complexe tétranucléaire $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{6+}$ et celui du complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$ correspondant.

Le déclin de luminescence observé pour les complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ évolue de manière bi-exponentielle, avec une composante de temps à l'échelle de la nanoseconde (τ_1) et avec une composante de temps plus longue (τ_2) à l'échelle de la microseconde. Dans le cas des composés $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$, le déclin de luminescence évolue de manière mono-exponentielle avec un temps de vie proche de celui du complexe de $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$.

Les spectres d'émission de tous ces composés sont typiques des spectres d'émission de l'état excité ³TCML des complexes de type $[Ru(bpy)_3]^{2+}$; néanmoins, dans le cas des complexes tétranucléaires, la présence du Fe^{II} au sein de la structure contribue à une forte

diminution du rendement quantique de luminescence (Φ), diminution d'un facteur d'environ 9 dans le cas de L4 et de 15 dans le cas de L6. Ces résultats indiquent que, de manière analogue à ce qui avait été observé pour les composés binucléaires $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)(bpy)_2Fe^{II}]^{4+}$, l'unité Fe^{II} -tris-bipyridine désactive l'état excité des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$.

Les temps de vie et les rendements quantiques de luminescence de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ sont indépendants de la concentration des échantillons (pour une gamme allant de 10^{-6} à $2 \cdot 10^{-5}$ M) ce qui atteste que, contrairement à ce qui avait été observé dans le cas des complexes binucléaires $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)(bpy)_2Fe^{II}]^{4+}$, un processus de transfert d'énergie par voie intermoléculaire n'est pas efficace dans ce cas. Ainsi donc, l'inhibition partielle de la luminescence des centres ruthénium est seulement due à une interaction intramoléculaire avec l'unité Fe^{II} -tris-bipyridine centrale. Ceci peut probablement s'expliquer par la structure même du complexe. En effet, l'environnement stérique de l'unité Fe^{II} -tris-bipyridine, qui est connectée à trois unités Ru^{II} -tris-bipyridine, est très encombré et rend donc la désactivation par voie intermoléculaire difficile.

Concernant le processus de désactivation (ou quenching) de l'état excité du Ru^{II} par le Fe^{II} , deux voies de désactivation sont possibles, une désactivation par transfert d'électron où l'on formerait transitoirement une espèce de type $Ru^{III} - Fe^I$ ou $Ru^I - Fe^{III}$, ou une voie de désactivation par transfert d'énergie du Ru^{II*} vers l'unité Fe^{II} .

La désactivation de l'état excité par transfert d'électron entre le Ru^{II} et le Fe^{II} peut être écartée puisque celui-ci serait endergonique d'environ 0,2 V. Cette valeur a été évaluée par différence du potentiel du couple Fe^{II}/Fe^{III} ($\sim 0,6$ V) et celui du couple Ru^{II*}/Ru^I (0,37 V) calculé à température ambiante par utilisation de l'équation de Rehm-Weller (10) :

$$E^{\circ}_{ox*} = E^{\circ}_{ox} + E \quad (10)$$

où E°_{ox} est le potentiel rédox formel du couple Ru^{III} (-1,67 V) et E la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental estimée à partir du spectre d'émission ($E = 2,04$ V) [8]. De même, si l'on considère la différence de potentiel des couples Fe^{II}/Fe^I et Ru^{III}/Ru^{II*} , ce transfert d'électron serait également endergonique (environ 0,45 V).

En conséquence, on peut raisonnablement déduire que le processus de désactivation de l'état excité du Ru^{II} emprunte une voie énergétique et intramoléculaire. Cette inhibition résulte d'un processus de transfert d'énergie (T. En.) comme cela a déjà été démontré dans le cas de complexes polypyridiniques de fer et de ruthénium [9-11] et qui est illustré par un recouvrement spectral du spectre d'émission de l'unité Ru^{II*} et du spectre d'absorption de l'unité Fe^{II} (Figure 5).

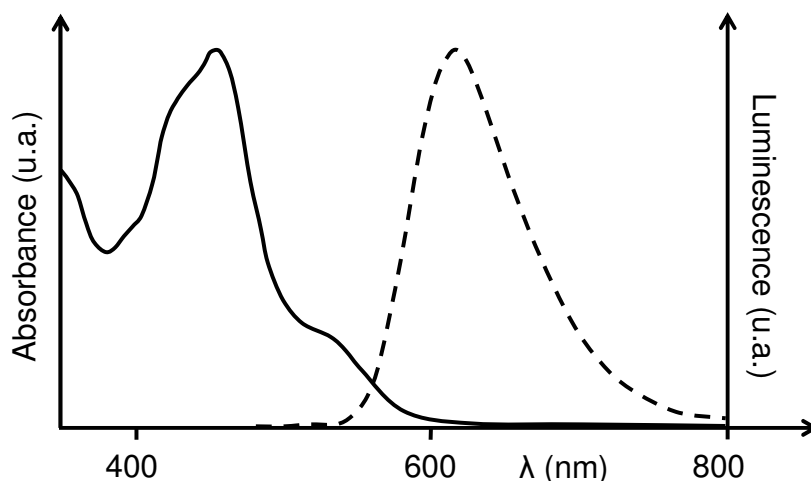


Figure 5. Illustration du recouvrement spectral entre le spectre d'absorption (—) et d'émission (- - -) des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$.

La constante de quenching intramoléculaire (k_q) (Tableau 4) a été déterminée à partir de l'équation (11), pour laquelle τ_1 correspond au déclin rapide attribué à l'espèce $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ et τ_2 au déclin lent qui serait dû à la présence de complexe de Ru non complexé par le Fe^{2+} , $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$.

$$k_q = \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \quad (11)$$

Le même ordre de grandeur de k_q ($2 \cdot 10^7 - 3,2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$) est obtenu pour les trois complexes, ce qui montre que l'efficacité du processus par transfert d'énergie (T. En.) n'est que très légèrement lié à la longueur de la chaîne aliphatique du ligand pontant Ln. Elliott et *Coll.* ont obtenu un ordre de grandeur similaire pour les valeurs des constantes k_q ($8 \cdot 10^6 - 197 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$) en milieu eau / méthanol, avec un effet de la longueur de la chaîne aliphatique bien plus marqué que dans le cas de nos complexes [2]. Ceci nous permet de suggérer que la nature du solvant a une influence sur le processus de désactivation. Cette influence du solvant est confirmée par le temps de vie plus faible mesuré dans le cas du complexe précurseur de Ru^{II} ($\tau = 356 \text{ ns}$ en solution aqueuse dans le cas de $[Ru^{II}(bpy)_2(L2)]^{2+}$ où $L2 =$ bipyridines reliées par une chaîne alkyle à 2 carbones) [2].

Le processus de transfert d'énergie électronique peut se dérouler selon deux mécanismes – Dexter (ou interaction par échange d'électron) [10] et Förster (ou interaction coulombienne) [11] – qui nécessitent le recouvrement spectral entre le spectre de luminescence du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur. Le mécanisme Dexter nécessite le contact entre le donneur et l'accepteur, tandis que le mécanisme Förster peut avoir lieu à une distance plus importante.

Pour le mécanisme Förster, la constante de transfert d'énergie peut être calculée en utilisant l'équation 12 :

$$k_{EET} = 1,25 \cdot 10^{17} \cdot \frac{\Phi_D}{n^4 \cdot \tau_D \cdot r^6} \cdot \int_0^{\infty} F_D(\bar{\nu}) \cdot \epsilon_A(\bar{\nu}) \cdot \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4} \quad (12)$$

dans laquelle Φ_D et τ_D sont respectivement le rendement quantique et la durée de vie du donneur (Ru^{II*}), r la distance séparant les deux centres métalliques Ru et Fe, n l'indice de réfraction du solvant et le terme intégrale représentant le recouvrement spectral de l'émission normalisée du donneur avec l'absorption de l'accepteur. Pour les trois complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$, la distance moyenne entre les ruthénium et le fer a été estimée comme étant comprise entre 12 à 14,5 Å, par comparaison avec des systèmes similaires contenant du manganèse à la place du fer, $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Mn^{II}]^{8+}$ [12]. Cela permet de déterminer, par application de l'équation 12, des constantes de transfert d'énergie de $1,2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ dans le cas de L2 à $3,9 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ dans le cas de L6. Ces valeurs sont sensiblement supérieures à celles déterminées expérimentalement avec l'équation 11, notamment pour L2, et ne sont pas en accord avec une interaction de type dipolaire. De plus, les seuls transferts d'énergie autorisés par interaction dipolaire sont ceux qui ont lieu sans changement de multiplicité de spin des deux composés. Dans le cas de nos complexes, l'état émissif du ruthénium a un fort caractère triplet tandis que dans l'état fondamental celui-ci est un singulet.

Le processus de désactivation a donc lieu plus vraisemblablement selon un processus de type Dexter, et donc par un recouvrement orbitalaire des unités Fe^{II} et Ru^{II*} dû au repliement de la molécule. D'autre part, ce processus peut être attesté par le fait que les valeurs obtenues pour k_q en fonction de la distance Ru-Fe suivent une loi de décroissance de type exponentiel en accord avec un processus de type Dexter [11]. Suivant cette théorie, la constante de transfert d'énergie k_{EET} s'écrit selon l'équation 13 :

$$k_{EET} \propto e^{-\beta r} \cdot \int_0^{\infty} F_D(\bar{\nu}) \cdot \epsilon_A(\bar{\nu}) \cdot d\bar{\nu} \quad (13)$$

où β est une constante, r la distance séparant les deux centres métalliques Ru et Fe, et le terme intégrale représentant le recouvrement spectral de l'émission normalisée du donneur avec l'absorption de l'accepteur.

L'évolution de $\ln(k_q) = f(r)$ est représentée sur la figure 6 et nous donne une valeur de β de l'ordre de $0,18 \text{ \AA}^{-1}$. Cette faible valeur atteste que la désactivation a lieu par repliement d'une unité Ru^{II*} sur l'unité Fe^{II} , plutôt que via le ligand (non-conjugué). D'autre part, une récente publication [13] sur les états excités du complexe $[Fe^{II}(bpy)_3]^{2+}$ a montré l'existence

d'un état excité de ce composé de type 3TCML . Puisqu'une désactivation de type Dexter nécessite une conservation des multiplicités de spin, il serait donc tout à fait envisageable de considérer une réaction de transfert d'énergie entre l'état 3TCML du Ru^{II} et l'état fondamental singulet du $[Fe^{II}(bpy)_3]^{2+}$ pour obtenir un état 3TCML du $[Fe^{II}(bpy)_3]^{2+}$ qui se désexcite rapidement vers un état excité haut spin $^5T_2 (t_{2g}^4 e_g^2)$ puis vers un état fondamental bas spin $^1A_1 (t_{2g}^6)$.

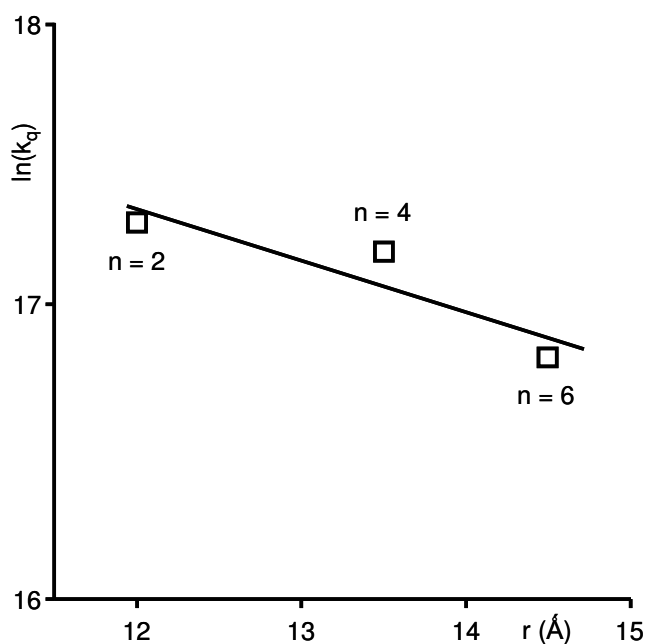


Figure 6. Evolution de k_q (constante de transfert d'énergie intramoléculaire) en fonction de la distance moyenne r , entre le Ru^{II} et Fe^{II} , dans les complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$.

Le comportement bi-exponentiel des déclin de luminescence pourrait être attribué à la relative cinétique de labilité de l'ion Fe^{2+} dans ces complexes. L'échange des ions Fe^{2+} avec des ligands polypyridiniques a déjà été mise en évidence auparavant dans des solutions aqueuses [14,15]. Bien que l'acétonitrile ait un effet chélatant bien moins important que celui de l'eau, le déclin bi-exponentiel observé pour ces complexes dans CH_3CN peut néanmoins être une conséquence de la labilité réversible d'un ion Fe^{2+} dans le complexe et suggérerait que l'échange cinétique durerait plus que les 30 ns du déclin de luminescence des complexes (Schéma 4).

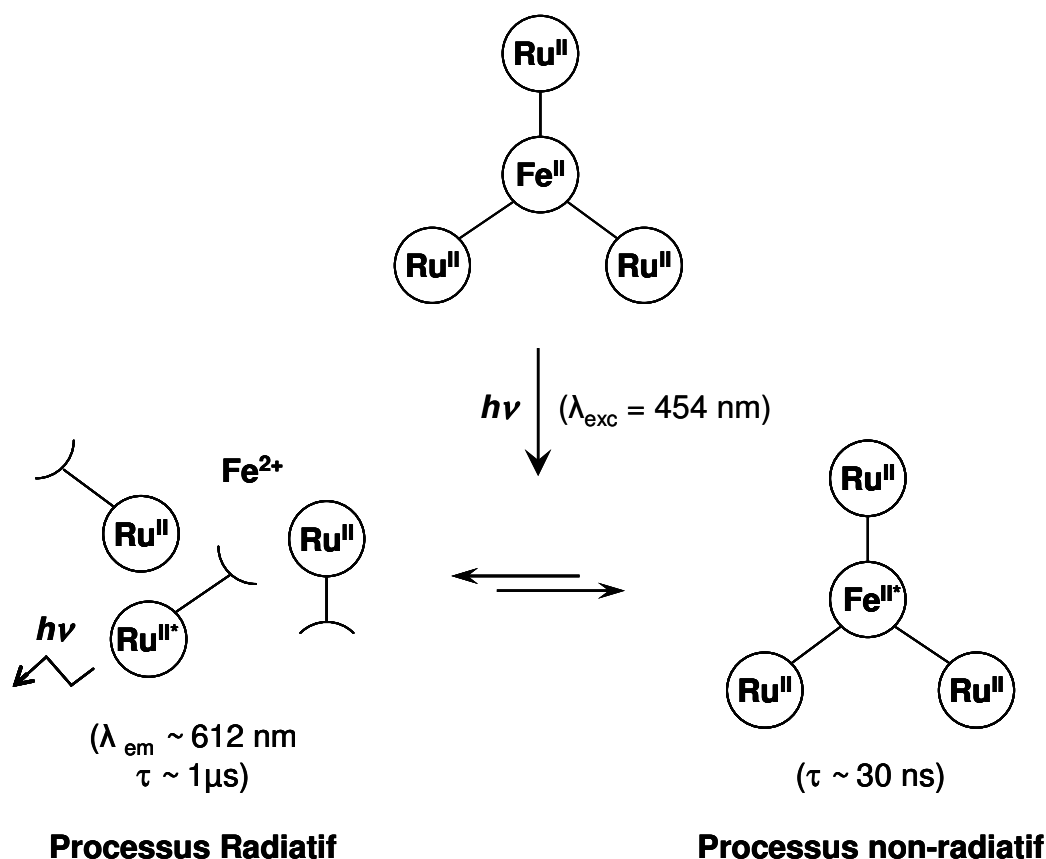
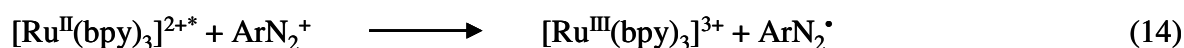


Schéma 4 : Comportement des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ sous excitation à 454 nm.

III.2. Photogénération de Ru^{III}

Il a été démontré antérieurement [1, 16, 17] que l'addition d'un accepteur d'électron irréversible tel que le tétrafluoroborate de 4-bromophényldiazonium (ArN_2^+, BF_4^-) à une solution du complexe $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ dans $CH_3CN + 0,1 \text{ M } Bu_4NClO_4$ permet la production efficace de l'espèce $[Ru^{III}(bpy)_3]^{3+}$ sous irradiation continue (rendement quantique de formation de 0,34). Cette formation quantitative de Ru^{III} a lieu car le $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ à l'état excité transfère un électron vers ArN_2^+ (éq.14). La réaction retour est fortement limitée par l'évolution rapide du sel de diazonium réduit [17, 18] (éq. 15).



D'autre part, dans le cas des complexes binucléaires $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)(bpy)_2Fe^{II}]^{4+}$, il a été démontré que ArN_2^+ réagit préférentiellement avec l'état excité $[Ru^{II*}(bpy)_2(Ln)]^{2+}$ pour court-circuiter avantageusement le transfert d'énergie entre l'unité Ru^{II*} et l'unité Fe^{II} [1].

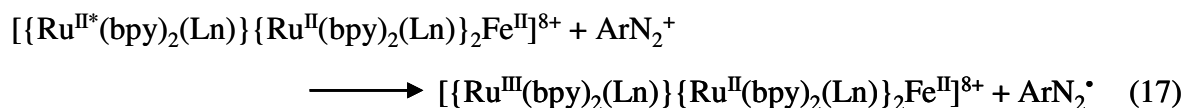
Pour les complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$, une photogénération efficace des espèces correspondantes de Ru^{III} est attendue (i.e. $[\{Ru^{III}(bpy)_2(Ln)\}\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_2Fe^{II}]^{9+}$). En effet, la désactivation des centres Ru^{II} à l'état excité dans les complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ par transfert d'énergie électronique est incomplète et le temps de vie τ_2 de l'état excité du Ru^{II*} suffisamment long ($\sim 1 \mu s$) pour permettre une réaction bimoléculaire de transfert d'électron avec un accepteur d'électron externe. De plus, le temps de vie de l'état excité de l'unité Fe^{II} est trop court ($< 1 ns$) pour envisager efficacement un transfert d'électron bimoléculaire avec ArN_2^+ [13, 18].

Dans le but de réaliser l'oxydation photoinduite des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$, ArN_2^+ a été ajouté à des solutions désoxygénées de complexes dans $CH_3CN + 0,1 M Bu_4NClO_4$. Puisque l'unité Ru^{III} joue le rôle d'oxydant vis-à-vis du Fe^{II} (voir électrochimie), l'irradiation d'une telle solution devrait conduire dans un premier temps à la formation de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{III}]^{9+}$ (Schéma 5). Dans un second temps, la formation des complexes sous la forme totalement oxydée, $[\{Ru^{III}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{III}]^{12+}$, est attendue, car ArN_2^+ est ajouté en excès.

La constante de quenching par transfert d'électron ($k_{T.EI.}$) de l'état excité de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ avec ArN_2^+ a été déterminée pour les trois complexes, à partir du tracé de l'équation de Stern-Volmer (éq. 16)

$$\tau_2 / \tau_{Ar} = 1 + k_{T.EI.} \cdot \tau_2 \cdot [ArN_2^+] \quad (16)$$

où τ_2 et τ_{Ar} représentent les valeurs des temps de vie (long) de luminescence des complexes respectivement sans et avec une concentration variable de ArN_2^+ et k_{ET} la constante de la réaction de transfert d'électron (éq. 17).



Le tracé des équations de Stern-Volmer est linéaire pour chacun des trois complexes (Figure 7), ce qui indique que le transfert d'électron à lieu via une simple réaction bimoléculaire, (i.e. seul un centre Ru^{II*} réagit à chaque fois avec un ArN_2^+).

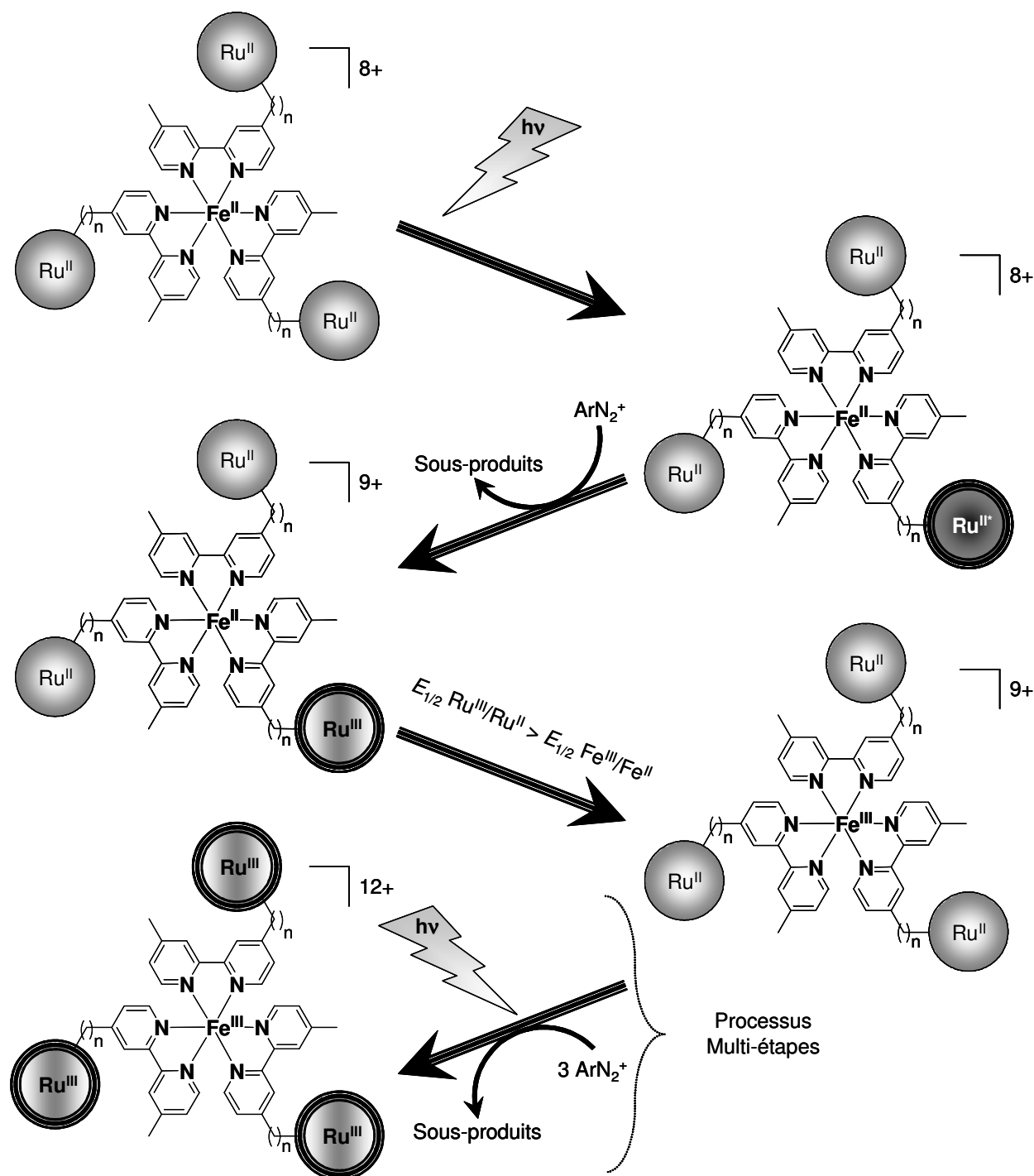


Schéma 5: Représentation schématique du mécanisme d'oxydation photoinduite de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ en présence d'un accepteur d'électron irréversible externe.

Les valeurs de $k_{T.EI.}$ obtenues pour les complexes tétranucléaires $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ ($> 10^9 M^{-1}s^{-1}$) dépendent peu de la distance Ru-Fe et sont environ 10 fois plus élevées que les valeurs de k_{ET} déterminées dans le cas des complexes binucléaires $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)Fe^{II}(bpy)_2]^{4+}$ (Tableau 5).

Ce quenching par transfert d'électron, significativement plus rapide dans le cas des complexes tétranucléaires, est vraisemblablement dû à l'efficacité moins importante du processus compétitif de désactivation par transfert d'énergie par le centre Fe^{2+} . Il est néanmoins assez délicat de comparer les constantes de transfert d'énergie entre ces deux familles de composés puisque, dans le cas des composés tétranucléaires, le transfert d'énergie est purement intramoléculaire, tandis que dans le cas des composés binucléaires il a lieu également par voie intermoléculaire.

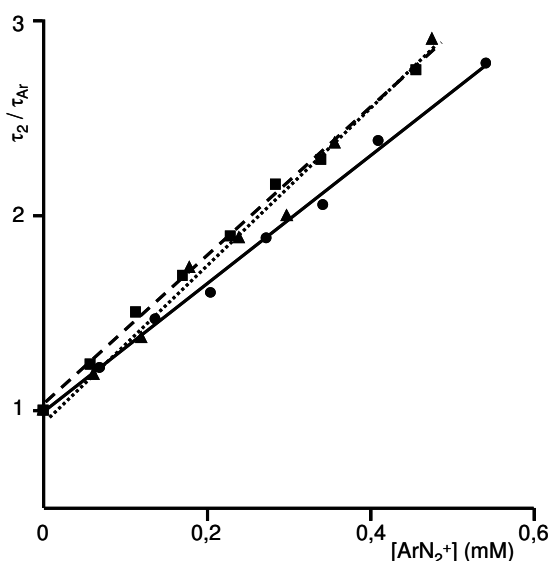


Figure 7. Tracé des équations de Stern-Volmer pour $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ 0,01 mM, dans $CH_3CN + 0,1 M Bu_4NClO_4$ avec ArN_2^+ (0 \rightarrow 0,6 mM) pour $n = 2$ (-■-), $n = 4$ (-●-) et $n = 6$ (---▲---).

Tableau 5. Constante de transfert d'électron $k_{T,EL}$ pour $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)(bpy)_2Fe^{II}]^{4+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ à température ambiante dans CH_3CN désaéré + 0,1 M Bu_4NClO_4 , en présence de concentration variable en ArN_2^+ .

Complexes	$k_{T,EL}$ ($M^{-1} s^{-1}$)
$[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$, [17]	$2,6 \cdot 10^{10}$
$[Ru^{II}(bpy)_2(L2)(bpy)_2Fe^{II}]^{4+}$, [11]	$3,7 \cdot 10^8$
$[Ru^{II}(bpy)_2(L4)(bpy)_2Fe^{II}]^{4+}$, [11]	$5,3 \cdot 10^8$
$[Ru^{II}(bpy)_2(L6)(bpy)_2Fe^{II}]^{4+}$, [11]	$6,4 \cdot 10^8$
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(L2)\}_3Fe^{II}]^{8+}$	$3,6 \cdot 10^9$
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(L4)\}_3Fe^{II}]^{8+}$	$3,2 \cdot 10^9$
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(L6)\}_3Fe^{II}]^{8+}$	$4,0 \cdot 10^9$

IV. Oxydation photoinduite des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$

Le processus d'oxydation photoinduite est résumé dans le schéma 5. Il se déroule selon une succession d'étapes rédox. Sous l'action de la lumière et en présence du sel de diazonium, dans un premier temps, le complexe $[\{Ru^{III}(bpy)_2(Ln)\}\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_2Fe^{II}]^{9+}$ est photogénéré. Comme nous l'avons observé dans la partie électrochimie, le Ru^{III} est un bon oxydant du Fe^{II} et permet d'obtenir très rapidement le complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{III}]^{9+}$. Puis ce dernier, à son tour, peut être engagé dans un processus d'oxydation photoinduite pour conduire finalement à la forme totalement oxydée du complexe $[\{Ru^{III}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{III}]^{12+}$. Compte tenu que chacune de ces formes oxydées a été caractérisée par spectroscopie (λ_{max} et ϵ déterminés au cours de l'étude électrochimique), un suivi de l'irradiation par spectroscopie d'absorption UV-visible va nous permettre de vérifier le phénomène d'oxydation photoinduite, de quantifier les produits formés, et de déterminer les constantes cinétiques des deux étapes principales de ce processus global. Cette étude ayant été menée en présence d'un excès de ArN_2^+ , sa concentration durant le processus de photooxydation pourra par la suite être considérée comme constante.

IV.1. Suivi spectroscopique de l'oxydation photoinduite

La photogénération successive des espèces partiellement et totalement oxydées, $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{III}]^{9+}$ et $[\{Ru^{III}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{III}]^{12+}$ a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible (Figure 8). Des solutions contenant $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ (0,03 – 0,04 mM) en présence d'un excès de ArN_2^+ (15 mM) dans $CH_3CN + 0,1 M Bu_4NClO_4$ ont été irradiées avec une lampe à mercure moyenne pression (250 W). Au cours de l'irradiation, deux changements successifs du spectre d'absorption sont observés. Dans une première étape, la bande caractéristique de l'unité Fe^{II} à 530 nm décroît régulièrement jusqu'à totale disparition et ceci est en accord avec la formation de l'espèce partiellement oxydée $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{III}]^{9+}$ via le passage par l'espèce photogénérée transitoirement, Ru^{III} oxydant l'unité Fe^{II} (Figure 8, spectres a-d)). Dans une deuxième étape, l'irradiation permet la formation de $[\{Ru^{III}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{III}]^{12+}$ qui est mis en évidence par la décroissance des bandes des unités Ru^{II} à environ 455 nm et par l'apparition conjointe de deux nouvelles bandes à 428 et 644 nm typiques des espèces Ru^{III} (Figure 8, spectres d-g). Les spectres obtenus après ces deux étapes sont très proches de ceux obtenus après les électrolyses

exhaustives à 0,80 V puis 1,10 V (Figure 4), indiquant ainsi que ces espèces oxydées sont produites avec des rendement similaires.

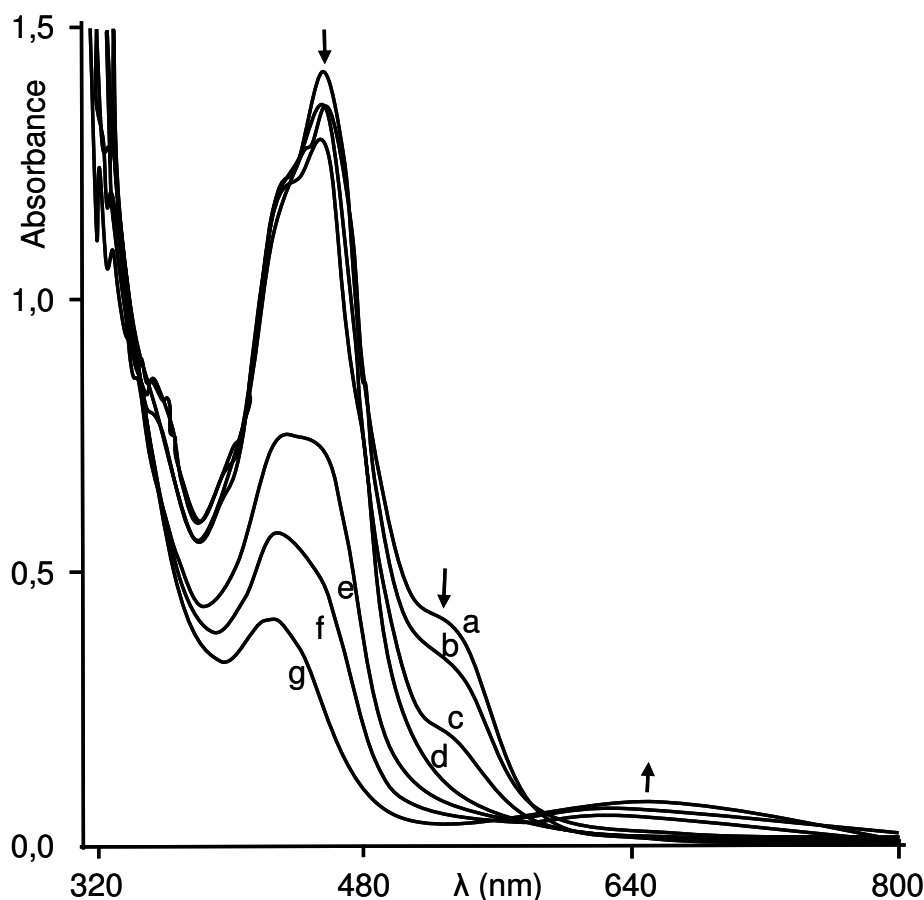


Figure 8 : Evolution spectrale d'un mélange de $[\{Ru(bpy)_2(L6)\}_3Fe]^{8+}$ (0,032 mM) et de ArN_2^+ (15 mM) sous irradiation visible, (a) solution initiale, (b) 3 s, (c) 12 s, (d) 24 s, (e) 120 s, (f) 220 s, (g) 700 s, $l = 1$ cm.

IV.2. Aspects cinétiques

D'un point de vue cinétique, on peut considérer que, au cours de la première étape, la concentration des espèces Ru^{II} et Ru^{III} est constante puisque l'accepteur d'électron sacrificiel est présent en large excès. Ainsi, la loi cinétique de l'étape d'oxydation photoinduite de l'unité Fe^{II} -tris-bipyridine peut être, comme nous l'avons auparavant évoqué, une loi cinétique de pseudo-premier ordre [1] que l'on peut approximer à l'équation 18, où $[Ru^{II}_3-Fe^{II}]$ représente la concentration des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ en solution.

$$v = k \cdot [Ru^{II}_3-Fe^{II}] \cdot [ArN_2^+] = k_{Fe} \cdot [Fe^{II}] = - d[Fe^{II}]/dt \quad (18)$$

De manière similaire, au cours de la seconde étape menant à la formation de $[\{Ru^{III}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{III}]^{12+}$, une équation de pseudo-premier ordre est également obtenue (éq. 19).

$$v = k' \cdot [Ru^{II}_3-Fe^{III}] \cdot [ArN_2^+] = k_{Ru} \cdot [Ru^{II}] = -d[Ru^{II}]/dt \quad (19)$$

Ces deux étapes d'oxydation ont été suivies par l'évolution de l'absorbance respectivement à 530 nm (première étape d'oxydation) et 454 nm (seconde étape) en fonction du temps d'irradiation. Dans chacun de ces cas, la variation d'absorbance a été ajustée par une courbe mono-exponentielle (Figure 9), ce qui est en accord avec les équations cinétiques précédemment énoncées. Cela nous a permis de déterminer des constantes de formation de Fe^{III} et Ru^{III} (k_{Fe} et k_{Ru}) pour les trois complexes hétérotétranucléaires (Tableau 6).

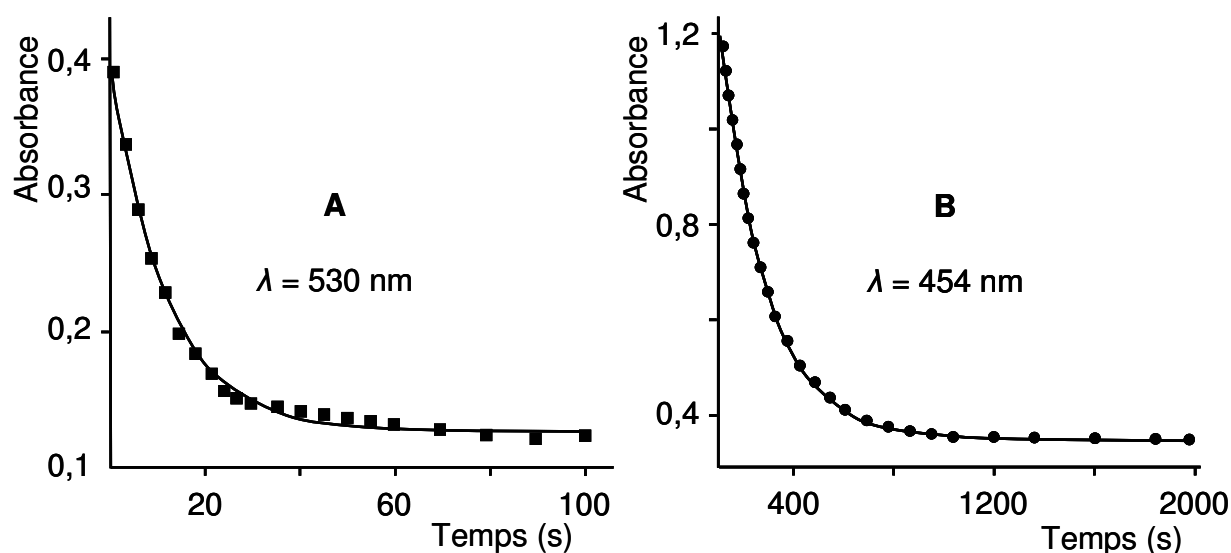


Figure 9. Evolution de l'absorbance à 530 nm (A) et 454 nm (B) en fonction du temps d'irradiation pour $[\{Ru^{II}(bpy)_2(L6)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ (0,032 mM) dans $CH_3CN + 0,1$ M Bu_4NClO_4 , en présence d' ArN_2^+ (15 mM) ($l = 1$ cm). Les lignes en gras correspondent à l'ajustement par une fonction mono-exponentielle. Les paramètres d'ajustement k_{Fe} et k_{Ru} sont donnés dans le tableau 6.

Il semble que la vitesse d'oxydation des deux centres métalliques Fe^{II} et Ru^{II} dépende de la nature du ligand pontant et que l'efficacité du processus photoinduit augmente avec la longueur de la chaîne alkyle, l'oxydation de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(L6)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ étant deux fois plus rapide que celle de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(L2)\}_3Fe^{II}]^{8+}$.

Tableau 6. Constantes apparentes de vitesse d'oxydation des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ en présence d'un large excès de ArN_2^+ dans $CH_3CN + 0,1 M Bu_4NClO_4$ à température ambiante.

Complexes	$k_{Fe} (s^{-1})$	$k_{Ru} (s^{-1})$	k_{Fe} / k_{Ru}
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(L2)\}_3Fe^{II}]^{8+}$	$5,4 \cdot 10^{-2} \pm 0,8 \times 10^{-2}$	$4,99 \cdot 10^{-3} \pm 4 \times 10^{-5}$	1100
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(L4)\}_3Fe^{II}]^{8+}$	$8,4 \cdot 10^{-2} \pm 0,6 \times 10^{-2}$	$6,63 \cdot 10^{-3} \pm 6 \times 10^{-5}$	1300
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(L6)\}_3Fe^{II}]^{8+}$	$11,7 \cdot 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-2}$	$12,24 \cdot 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-5}$	1000

Ce résultat particulier ne peut pas être expliqué complètement par nos résultats photophysiques ou électrochimiques car :

- i) Bien que le $\Delta E_{1/2}$ entre les couples rédox Fe^{II}/Fe^{III} et Ru^{II}/Ru^{III} augmente légèrement avec la distance Ru-Fe (de 296 mV pour L2 à 317 mV pour L6), ces écarts $\Delta E_{1/2}$ sont trop grands pour contribuer au contrôle de l'efficacité du processus de transfert d'électron entre Ru^{III} et Fe^{II} .
- ii) $k_{T,EL}$, la constante cinétique de transfert d'électron entre Ru^{II*} et ArN_2^+ , est peu différente pour les trois composés $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ (Tableau 5).

Deux processus peuvent régir l'efficacité globale des deux étapes d'oxydation. Le premier concerne la photogénération des espèces Ru^{III} . Ce processus requiert le contact entre deux espèces cationiques (i.e. ArN_2^+ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$) et implique un phénomène de répulsion électrostatique qui serait beaucoup plus important dans le cas du complexe avec la plus petite distance Ru-Fe, $[\{Ru^{II}(bpy)_2(L2)\}_3Fe^{II}]^{8+}$, que pour $[\{Ru^{II}(bpy)_2(L6)\}_3Fe^{II}]^{8+}$. Néanmoins, puisque les valeurs de constantes de transfert d'électron entre les Ru^{II*} et le sel de diazonium sont similaires pour les trois complexes tétranucléaires (cf partie photophysique), le phénomène de répulsion électrostatique ne peut pas être le seul mis en jeu dans la dépendance de la distance Ru-Fe dans le processus de photooxydation comme cela a été auparavant évoqué pour les complexes binucléaires $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)(bpy)_2Fe^{II}]^{4+}$ [1]. Le second processus envisagé concerne l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} . Puisque le transfert d'électron est intramoléculaire, il requiert le repliement du complexe et dans le but d'oxyder l'unité Fe^{II} en Fe^{III} , le repliement d'une des unités Ru^{II} sur l'unité centrale Fe^{II} serait nécessaire. En considérant que la flexibilité de la chaîne alkyle du ligand pontant augmente avec sa longueur, le contact entre Ru^{III} et Fe^{II} serait favorisé dans le cas de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(L6)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ tandis que pour $[\{Ru^{II}(bpy)_2(L2)\}_3Fe^{II}]^{8+}$, il serait plus difficile. En revanche, en ce qui concerne le processus d'oxydation photoinduite des unités ruthénium, il est plus difficile de conclure, car même si le processus mis en jeu est purement intermoléculaire, on constate également une influence de la longueur de la chaîne, avec un

rapport relativement constant k_{Fe} / k_{Ru} (~ 1000) (Tableau 6). Enfin, le rendement quantique de formation de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{III}]^{9+}$ (Φ_F) a été déterminé dans CH_3CN (voir partie expérimentale). Il a été trouvé égal à 0,22 pour le système le plus efficace (i. e. $[\{Ru(bpy)_2(L6)\}_3Fe^{II}]^{8+}$).

Conclusion

Ce chapitre décrit la synthèse, l'étude des propriétés électrochimiques et photochimiques d'une série de complexes hétérobimétalliques tétranucléaires de Ru^{II} et Fe^{II} , $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$. L'examen de leurs propriétés photophysiques a permis de mettre en évidence un transfert d'énergie partiel de l'état excité des unités Ru^{II} -tris-bipyridine vers l'unité Fe^{II} -tris-bipyridine. Ce transfert d'énergie a lieu selon un processus purement intramoléculaire, à la différence de ce qui a été observé pour les complexes binucléaires correspondants $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)(bpy)_2Fe^{II}]^{4+}$. Ceci est la conséquence de la présence des trois unités Ru^{II} qui empêchent le contact d'un centre Fe^{II} avec les sous-unités Ru^{II} d'un complexe tétranucléaire voisin et, de ce fait, un transfert d'énergie intermoléculaire.

La constante de vitesse de ce processus n'est pas clairement reliée à la longueur de la chaîne aliphatique du ligand pontant. Ce processus de transfert d'énergie peut être facilement court-circuité en présence d'un accepteur d'électron irréversible externe par un processus de transfert d'électron, qui conduit, avec des rendements élevés, à l'oxydation photoinduite de la sous-unité Fe^{II} des complexes tétranucléaires ($\Phi_F = 0,22$) suivie de celle des trois unités Ru^{II} . Quatre équivalents d'oxydant par complexe sont donc ainsi stockés.

Références bibliographiques du Chapitre II

- [1] F. Lafalet, J. Chauvin, M.-N. Collomb, A. Deronzier, H. Laguitton-Pasquier, J.-C. Leprêtre, J. C. Vial et B. Brasme, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 2520.
- [2] R. H. Schmehl, R. A. Auerbach, W. F. Wacholtz, C. M. Elliott, R. A. Freitag et J. W. Merkert, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 2440.
- [3] S. Ferrere et C. M. Elliott, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 5818.
- [4] C. M. Elliott, D. L. Derr, D. V. Martynshov et M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 11714.
- [5] B. Durham, Jonhatan V. Casper, J. K. Nagle et T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 4803.
- [6] A. E. Kaifer et M. Gómez-Kaifer, *Ed. WILEY-VCH Weinheim (Germany)*, 1999, 89.
- [7] J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard et F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 4248.
- [8] voir par exemple J. L. Brennan, T.E. Keyes et R.J. Förster, *Langmuir*. 2006, **22**, 10754.
- [9] S. Baitalik, X. Y. Wang et R. Schmehl, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 16304.
- [10] T. H. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* 1959, **27**, 7.
- [11] L. D. Dexter, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 838.
- [12] S. Romain, C. Baffert, S. Dumas, J. Chauvin, J.-C. Leprêtre, D. Daveloose, A. Deronzier et M.-N. Collomb, *Dalton Trans.*, 2006, **48**, 5691.
- [13] W. Gawelda, A. Cannizzo, V.-T. Pharm, F. van Mourik, C. Bressler et M. Chergui, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8199.
- [14] R. Hogg et R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, 1962, 341.
- [15] R. H. Holyer, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle et R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.* 1966, **5**, 622.
- [16] H. Cano-Yelo et A. Deronzier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1984, **80**, 3011.
- [17] H. Laguitton-Pasquier, A. Martre et A. Deronzier, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 4801.
- [18] C. Creutz, M. Chou, T. Netzel, M. Okumura et N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 1309.

Chapitre III.

**Complexe hétérotrinucléaire de ruthénium et de fer lié par
un ligand de type bipyridine-terpyridine :**



Introduction

Au chapitre précédent, nous avons abordé l'étude de complexes hétéropolynucléaires de Ru^{II} et de Fe^{II} à ligand bis-bipyridine. Cette étude a montré que, bien que la connexion d'une unité complexe de Fe^{II} à une unité complexe Ru^{II} contribue à une forte diminution de la luminescence de ce complexe, il est possible de réaliser un transfert d'électron photoinduit en utilisant un accepteur d'électron irréversible. Ainsi, ce transfert d'électron a permis l'oxydation totale des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$, permettant ainsi le stockage de 4 équivalents d'oxydant [1].

Dans le but d'étudier, de manière plus approfondie, les processus d'oxydation photoinduits, nous avons synthétisé un nouveau complexe trinucéaire de Ru^{II} et de Fe^{II} , $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy\text{-}terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ (Schéma 1), obtenu par coordination de Fe^{2+} avec la terpyridine libre du complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy\text{-}terpy)]^{2+}$ récemment préparé au laboratoire [2]. Le ligand hétéroditopique $bpy\text{-}terpy$ présente des propriétés de coordination dissymétrique dans lequel une bipyridine (bidentate) est reliée à une terpyridine (tridentate).

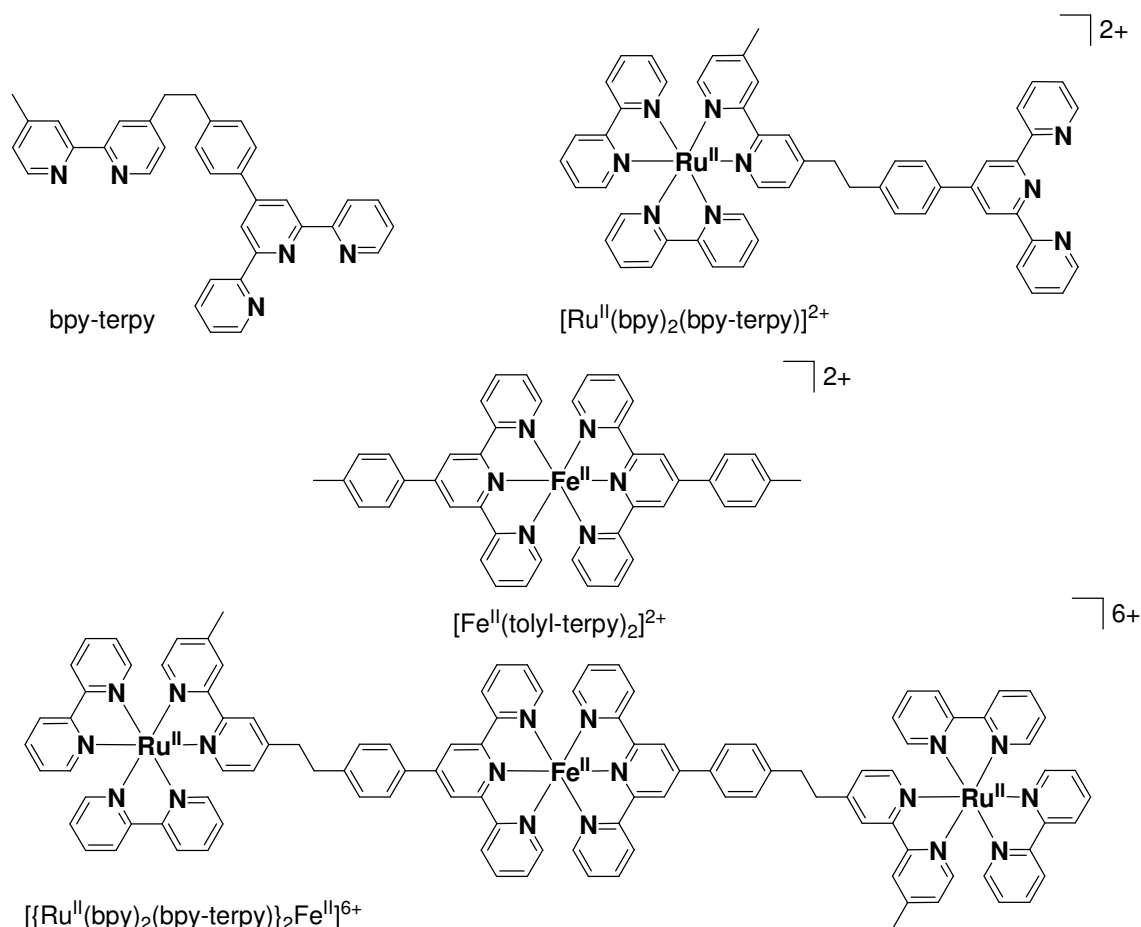


Schéma 1 : Représentation du ligand $bpy\text{-}terpy$ et des complexes $[Fe^{II}(tolyl\text{-}terpy)_2]^{2+}$, $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy\text{-}terpy)]^{2+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy\text{-}terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$.

Dans la littérature, il existe peu d'exemples d'unité $[Fe^{II}(tolyl\text{-}terpy)_2]^{2+}$ reliée à une unité complexe de type $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ [3,4] (Schéma 2). La nature tridentate de la partie terpyridine du ligand, qui donne au système une géométrie plus planaire que les séries déjà étudiées [1,5], va permettre d'évaluer l'influence de la géométrie de la molécule sur les processus de transferts d'énergie.

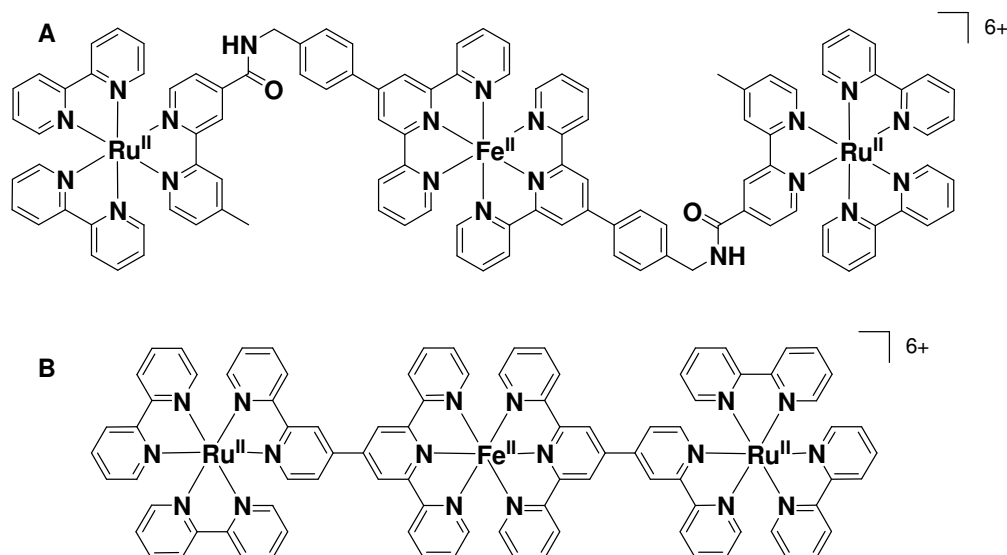


Schéma 2 : Représentation de complexes trinucéaires de Ru^{II} et de Fe^{II} : A [3] et B [4].

L'étude de ce complexe est présentée de manière analogue à celle des complexes tétranucéaires (Chapitre II), en abordant tout d'abord la préparation du complexe, puis l'étude de ses propriétés électrochimiques et photophysiques dans CH_3CN . La possibilité de réaliser un transfert d'électron photoinduit par utilisation d'un sel de diazonium sera étudiée, ainsi que dans le cas d'un mélange de complexes $[Fe^{II}(tolyl\text{-}terpy)_2]^{2+}$ et $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ en proportion 5/1 (Ru^{II} en quantité catalytique).

I. Synthèse des composés

I.1. Synthèse du ligand bpy-terpy et du complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$

Le ligand bpy-terpy et le complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ ont été synthétisés selon un mode opératoire déjà décrit dans la littérature [2]. Le complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ est obtenu par addition d'un équivalent molaire du complexe précurseur $[Ru^{II}(bpy)_2Cl_2]$ à une solution du ligand bpy-terpy dans l'éthanol à reflux (Schéma 3).

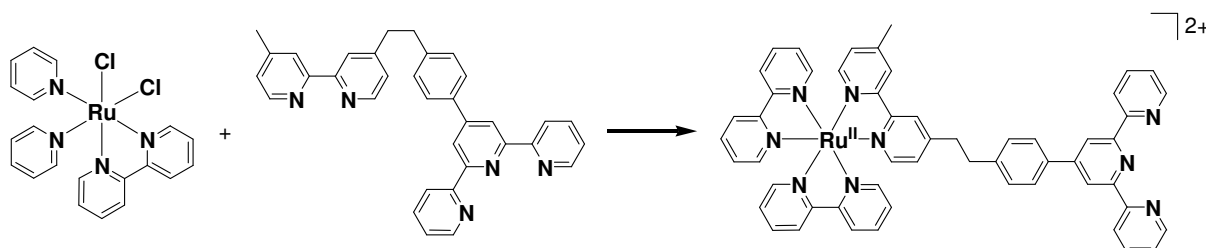


Schéma 3 : Synthèse de $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$

I.2. Synthèse du complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$

Ce complexe a été synthétisé par addition de deux équivalents molaires du complexe précurseur $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ à une solution de $Fe^{II}(SO_4) \cdot 7H_2O$ dans un mélange eau/éthanol à reflux (Schéma 4).

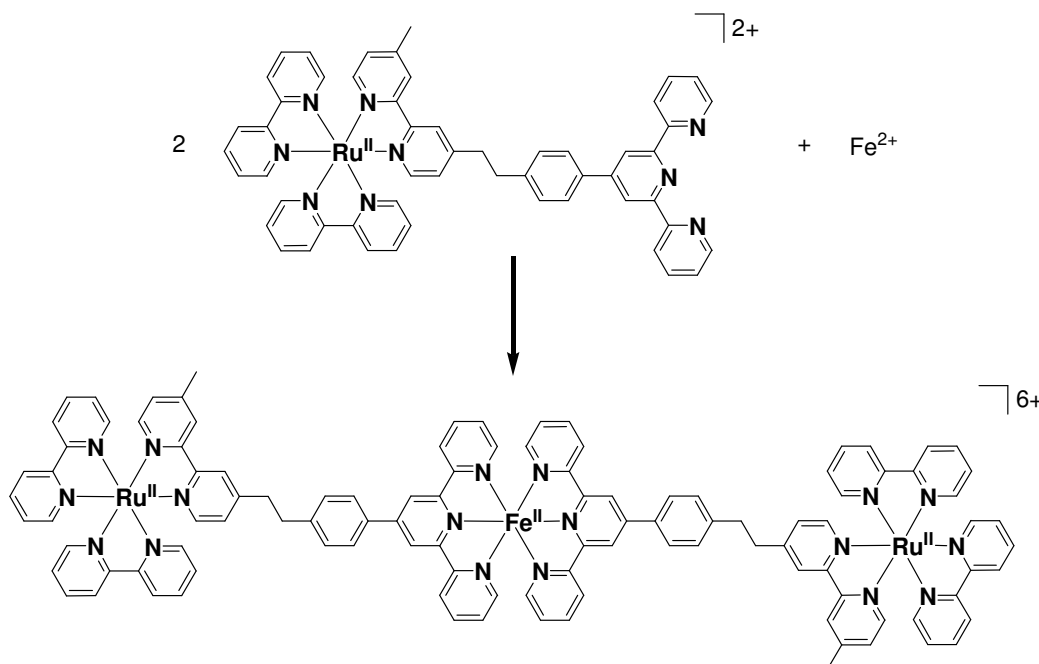


Schéma 4 : Synthèse du complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$

Après retour à la température ambiante et ajout de KPF_6 , le complexe précipite et a pu être isolé avec un rendement de 30 % (cf. partie expérimentale). La pureté de ce complexe a pu être mise en évidence par analyse élémentaire, spectroscopies UV-visible et IR, ainsi que par électrochimie.

II. Etude électrochimique des complexes $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$, $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$

Avant de présenter les propriétés électrochimiques du complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ dans CH_3CN , nous allons tout d'abord réexaminer celles des complexes mononucléaires $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ et $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ ainsi que la stabilité des formes oxydées correspondantes dans ce solvant. Les tableaux 1 et 2 rassemblent les données électrochimiques et de spectroscopiques d'absorption UV-visible de ces complexes.

Tableau 1. Potentiels rédox dans CH_3CN désoxygéné + 0,1 M Bu_4NClO_4 des complexes $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$, $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$; vitesse de balayage 100 $mV s^{-1}$. $E_{1/2}(V)$ ($\Delta E_p/mV$) vs Ag/Ag^+ ($AgNO_3$ 0,01 M dans CH_3CN + 0,1 M Bu_4NClO_4)

Complexes	Processus d'oxydation des centres métalliques		Processus de réduction			
	Fe^{II}/Fe^{III}	Ru^{II}/Ru^{III}	1	2	3	4
$[Fe(tolyl-terpy)_2]^{2+,a}$	0,76 (60)	-	-1,54 (60)	-1,65 (60)	-2,30 (90)	-2,50 ^b
$[Ru(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+,c}$	-	0,92 (60)	-1,67 (60)	-1,87 (70)	-2,13 (70)	-2,37 (80)
$[\{Ru(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe]^{6+}$	0,76 (60)	0,92 (60)	-1,54 (60)	-1,66 (60)	-1,85 (60)	-2,17 (110) ^d

^a Les propriétés électrochimiques de ce complexe ont été étudiées dans CH_3CN + 0,05 M Bu_4NPF_6 en raison de la faible solubilité de $[Fe^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}$ en présence de ClO_4^- .

^b Cette valeur ne peut pas être précisément déterminée en raison de la proximité de la réduction du solvant.

^c Référence [2].

^d Cette valeur ne peut pas être précisément déterminée puisque ce système est fortement distordu du fait de l'adsorption du produit de réduction à la surface de l'électrode.

Tableau 2. Données d'absorption UV-visible dans CH_3CN des complexes $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$, $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$.

Complexes	$\lambda_{max}^{abs} / nm (\epsilon M^{-1}cm^{-1})$
$[Fe(tolyl-terpy)_2]^{2+}$	285 (68200), 310 ^a (60400), 320 (62800), 364 ^a (8100), 494 ^a (7600), 525 ^a (1100), 567 (25900), 625 ^a (2700)
$[Ru(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+,b}$	257 (57800), 288 (96700), 326 ^a (21900), 354 ^a (6400), 430 ^a (12000), 455 (14300)
$[\{Ru(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe]^{6+}$	257 (99600), 286 (215600), 318 ^a (85000), 356 (24800), 430 ^a (26500), 455 (32000), 568 (26000)

^a épaulement
^b Référence [2].

II.1. Propriétés électrochimiques de $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$

La courbe de voltammétrie cyclique du complexe précurseur de ruthénium présente, dans le domaine des potentiels positifs, un système monoélectronique et réversible associé au couple Ru^{III}/Ru^{II} à $E_{1/2} = 0,92 V$ ($\Delta E_p = 60 mV$) (éq. 1).

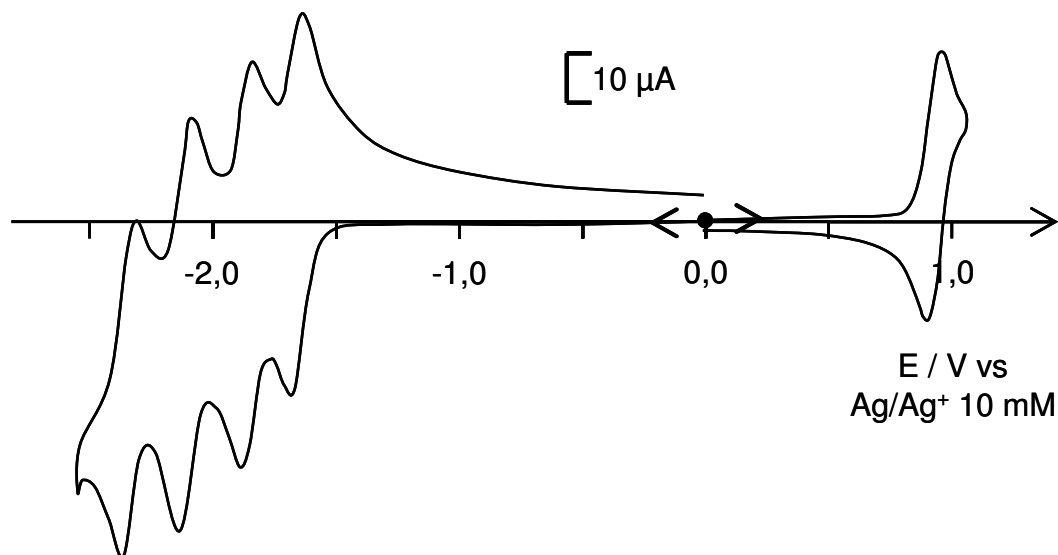
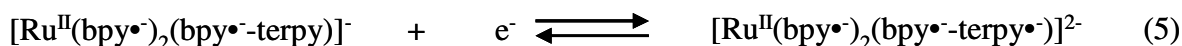
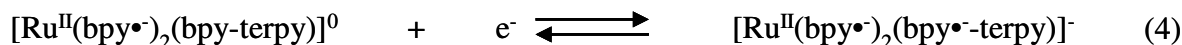
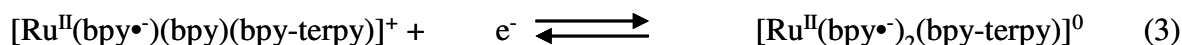
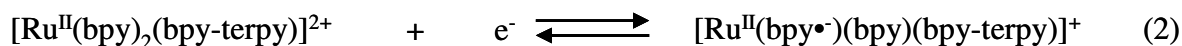


Figure 1. Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,77 mM de $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ dans $CH_3CN + 0,1 M Bu_4NClO_4$ sur électrode de Pt (diam. 5 mm), $v = 100 mV.s^{-1}$.

Dans le domaine des potentiels négatifs, quatre systèmes de pics réversibles sont observés. Ils correspondent à la réduction monoélectronique et successive des ligands. Les trois premiers systèmes sont associés aux bipyridines, le suivant à la terpyridine libre (éqs. 2-5) [2].



A des potentiels plus négatifs ($E_{1/2} = -2,60$ V), on observe également le système associé à la deuxième réduction de la terpyridine dont l'allure est altérée par la proximité de la réduction du solvant (non montré sur la figure 2, éq. 6) [2].



L'oxydation au potentiel contrôlé de 1,20 V de $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ conduit au complexe où le ruthénium est au degré d'oxydation +III après le passage d'un électron par molécule. Cette transformation est suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible.

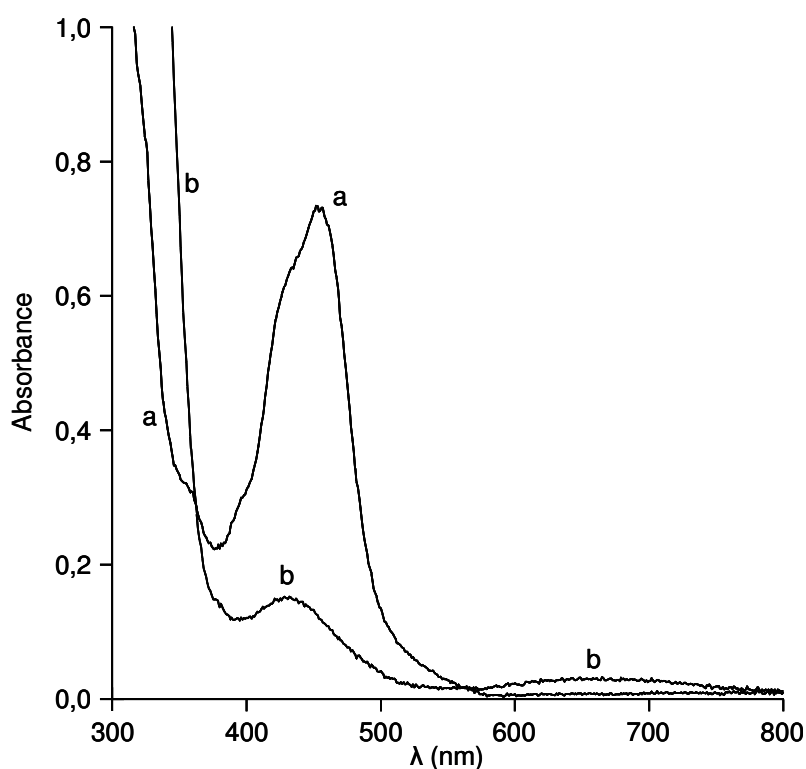


Figure 2. Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ 0,5 mM dans $CH_3CN + 0,1$ M Bu_4NClO_4 , (a) solution initiale, (b) après oxydation exhaustive de la solution à 1,20 V, $l = 1$ mm.

L'oxydation entraîne la disparition de la bande TCML $Ru^{II} \rightarrow bpy$ (Tableau 2) à 454 nm au profit de l'apparition de deux bandes moins intenses à $\lambda_{max} = 430$ nm ($\epsilon = 3000 M^{-1}.cm^{-1}$) et 660 nm ($\epsilon = 600 M^{-1}.cm^{-1}$). Un rendement quasi-quantitatif (97 %) a pu être estimé pour la formation de l'espèce $[Ru^{III}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{3+}$ par comparaison des intensités des vagues voltampérométriques des tracés sur électrode tournante avant et après électrolyse. Il est important de préciser que, dans ces conditions expérimentales, le complexe oxydé est stable à l'échelle de temps de l'électrolyse (quelques heures).

II.2. Propriétés électrochimiques de $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$

Comme précédemment décrit [6], la courbe de voltammétrie cyclique du complexe de $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ présente, dans le domaine des potentiels positifs, un système monoélectronique et réversible associé au couple Fe^{II}/Fe^{III} à $E_{1/2} = 0,76$ V ($\Delta E_p = 60$ mV).

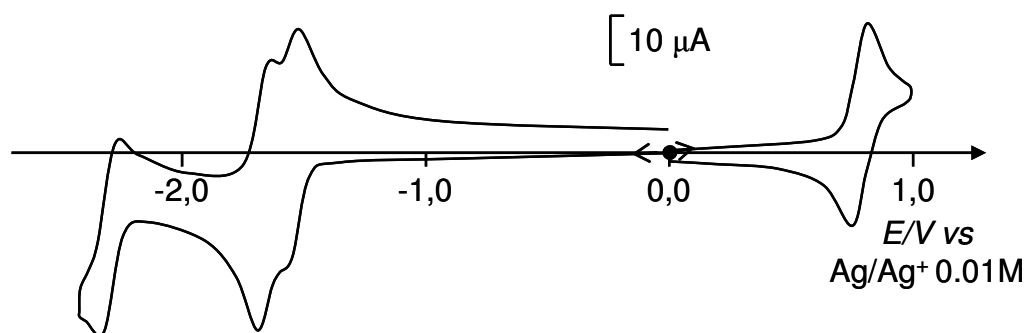
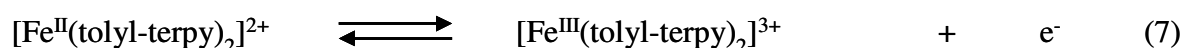
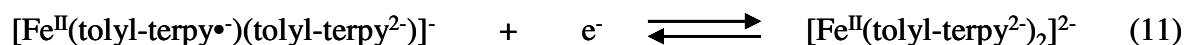
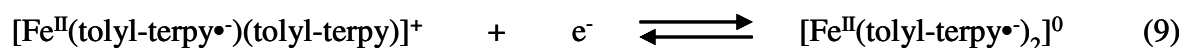


Figure 3. Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,46 mM de $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ dans $CH_3CN + 0,05$ M Bu_4NPF_6 sur électrode de Pt (diam. 5 mm), $v = 100$ mV.s⁻¹.

Dans le domaine des potentiels négatifs, 4 systèmes de pics réversibles sont observés, ils correspondent à la première et à la deuxième réduction monoélectronique des ligands tolyl-terpyridine (éqs. 8-11). L'allure de la vague de réduction du quatrième système est altérée par la proximité de la réduction du solvant (non représenté sur la Figure 3) [6].



L'oxydation à 0,84 V de $[Fe^{II}(tolyl\text{-}terpy)_2]^{2+}$ conduit au complexe où le fer est au degré d'oxydation +III après le passage d'un électron par molécule avec un rendement de l'ordre de 97 %. La formation de $[Fe^{III}(tolyl\text{-}terpy)_2]^{3+}$, suivie par spectroscopie UV-visible (Figure 4), entraîne la disparition de la bande TCML à $\lambda = 567$ nm au profit de l'apparition d'une bande intense à 393 nm ($\epsilon = 26300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) et d'une bande de plus faible intensité à 640 nm ($\epsilon = 2600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

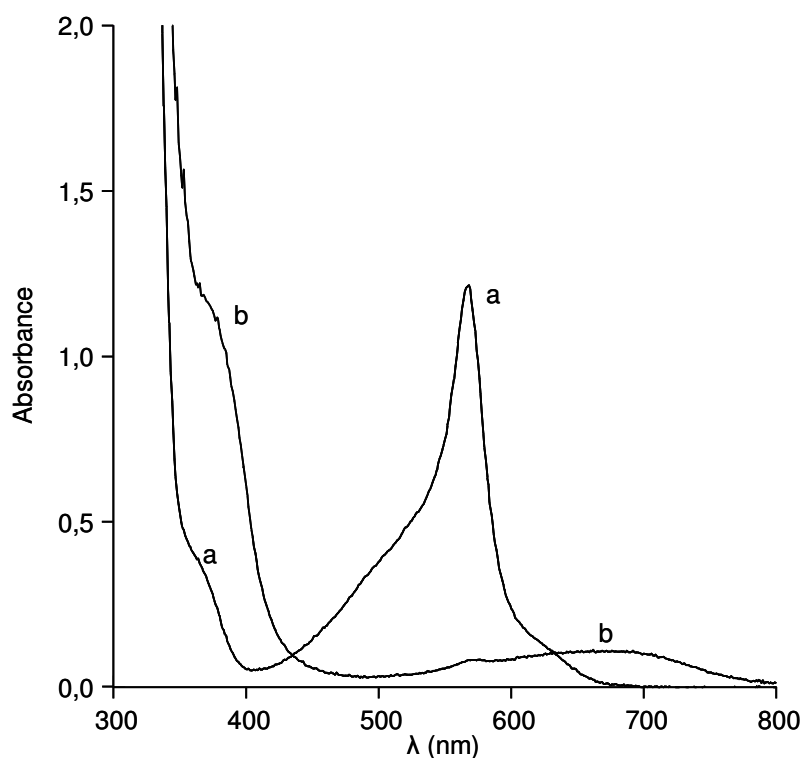


Figure 4 . Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de $[Fe^{II}(tolyl\text{-}terpy)_2]^{2+}$ 0,46 mM dans $CH_3CN + 0,05 \text{ M } Bu_4NPF_6$, (a) solution initiale, (b) après oxydation exhaustive de la solution à 0,84 V (1 électron consommé), $l = 1 \text{ mm}$.

II.3. Propriétés électrochimiques de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy\text{-}terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$

Dans le domaine des potentiels positifs, la courbe de voltammétrie cyclique du complexe hétérotrinucléaire (Figure 5) correspond exactement à la superposition de

l'électroactivité des sous-unités $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ et $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$, en tenant compte de leurs proportions respectives dans le complexe.

En effet, deux systèmes réversibles à $E_{1/2} = 0,76$ V ($\Delta E_p = 60$ mV) et à $E_{1/2} = 0,92$ V ($\Delta E_p = 50$ mV) sont observés. Les potentiels de ces systèmes, identiques à ceux des complexes $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ et $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$, sont aisément attribués aux couples rédox Fe^{II}/Fe^{III} (éq. 12) et Ru^{II}/Ru^{III} (éq. 13), respectivement [1,6].



Ces deux systèmes d'oxydation sont séparés de 160 mV, ce qui démontre l'absence de « connexion » électronique entre les centres métalliques. De plus, les tracés des courbes voltampérométriques sur électrode à disque tournant confirment la pureté du complexe ainsi que l'absence de phénomènes de dissociation dans CH_3CN , car l'intensité de la vague Ru^{II}/Ru^{III} est bien deux fois supérieure à celle de la vague Fe^{II}/Fe^{III} , ce qui est en accord avec la stœchiométrie Ru/Fe de 2/1 (Figure 5B). Dans le domaine des potentiels négatifs, trois systèmes de réductions réversibles centrés sur les ligands sont observés (Figure 5A). Ces processus de réduction peuvent également être identifiés grâce à la comparaison avec les valeurs de potentiels des complexes parents.

Le premier système de pics, situé à $E_{1/2} = -1,54$ V, est attribué à la première réduction d'un ligand terpyridine d'une sous-unité Fe^{II} (éq. 14). Le deuxième à $E_{1/2} = -1,66$ V, est associé à la première réduction de la deuxième terpyridine (un électron échangé) ainsi qu'à la réduction d'une bipyridine par centre Ru^{II} (deux électrons échangés) (éq. 15). Le troisième système, observé à $E_{1/2} = -1,85$ V, est assez distordu en raison de phénomènes d'adsorption et correspond à la réduction de la deuxième bipyridine des deux sous-unités Ru^{II} . La comparaison des intensités des vagues des tracés sur électrode tournante est en accord avec le nombre d'électrons échangés pour chaque processus de réduction (1/3/2) (Figure 5B). Enfin, le quatrième système observé à $E_{1/2} = -2,17$ V correspond à la deuxième réduction d'un ligand terpyridine (éq. 17).

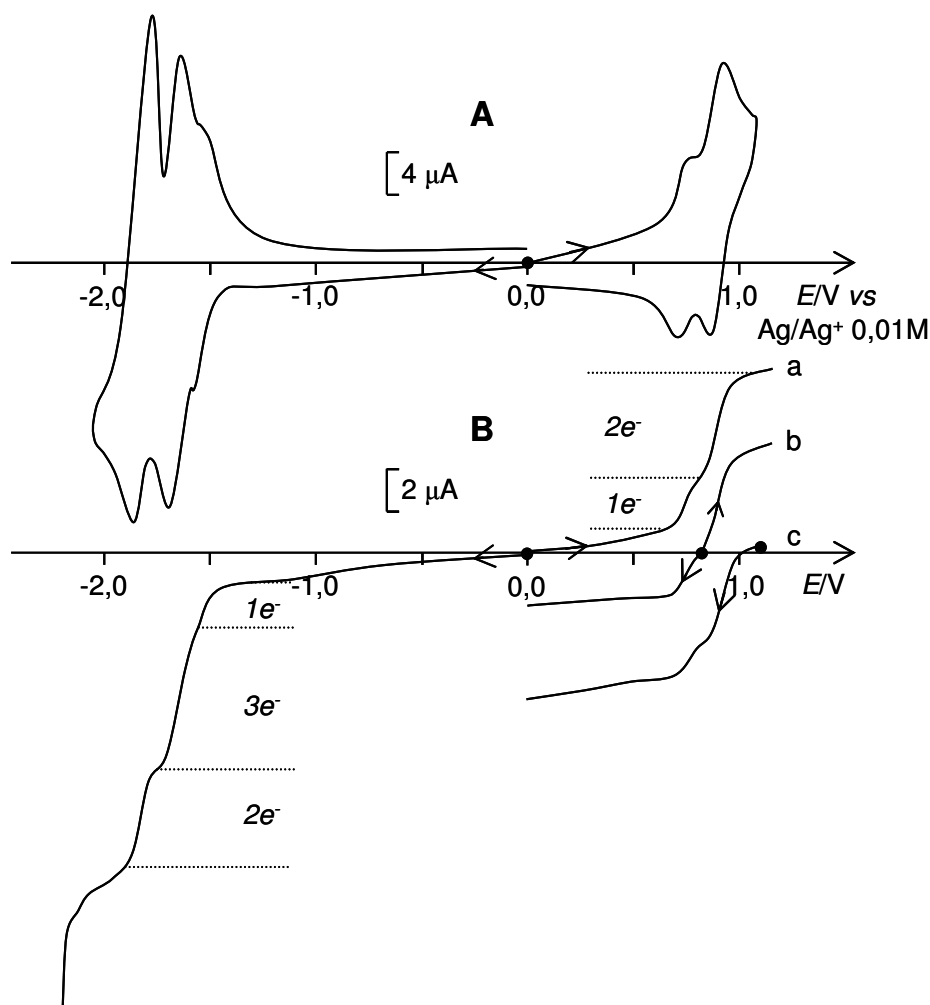
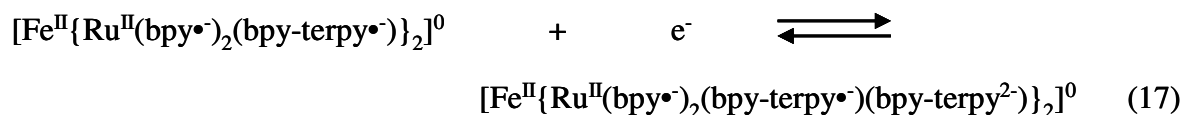
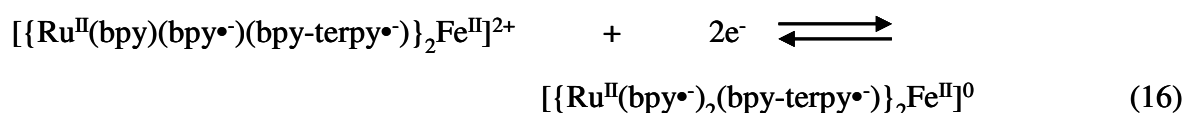
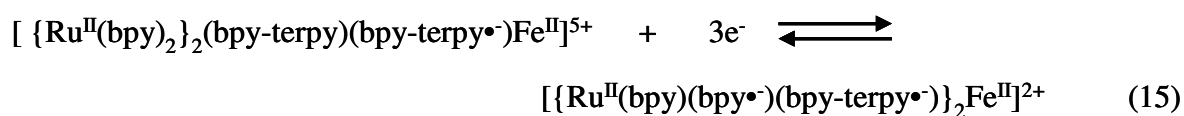
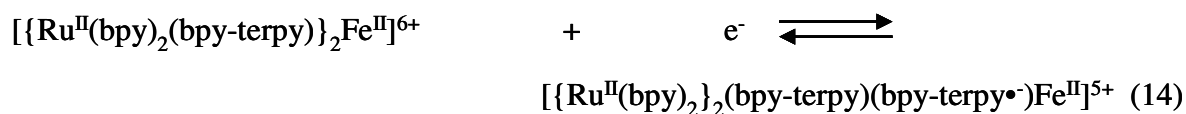


Figure 5. (A) Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,19 mM de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ dans $CH_3CN + 0.1 M Bu_4NClO_4$ à une électrode de platine (diam. 5mm) ; $v : 100 mV s^{-1}$. (B) Voltammogrammes à une électrode à disque tournant de platine (diam. 2 mm); vitesse de rotation $\omega = 600 t \cdot min^{-1}$, $v : 10 mV s^{-1}$; (a) solution initiale, (b) après électrolyse exhaustive à 0,84 V, (c) après électrolyse exhaustive à 1,20 V.



Par analogie avec le comportement électrochimique des complexes $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ et $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$, les électrolyses en oxydation devraient conduire, avec des rendements relativement importants, dans un premier temps à l'espèce $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{III}]^{7+}$ puis à l'espèce $[\{Ru^{III}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{III}]^{9+}$. La stabilité de ces espèces a été évaluée au cours d'électrolyses exhaustives. Deux électrolyses exhaustives à 0,84 V et 1,10 V consomment respectivement un et deux électrons par molécule de complexe initial et conduisent à la formation des espèces $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{III}]^{7+}$ et $[\{Ru^{III}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{III}]^{9+}$. Les tracés sur électrode tournante (Figure 5B) montrent que ces deux espèces oxydées sont obtenues avec un rendement de 95 % et 90 % respectivement.

Etant donné l'importante différence de potentiel entre les processus rédox Fe^{II}/Fe^{III} et Ru^{II}/Ru^{III} , l'espèce à valence mixte $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{III}]^{7+}$ est parfaitement stable. Ces deux espèces ont été identifiées par leurs spectres d'absorption UV-visible (Figure 6).

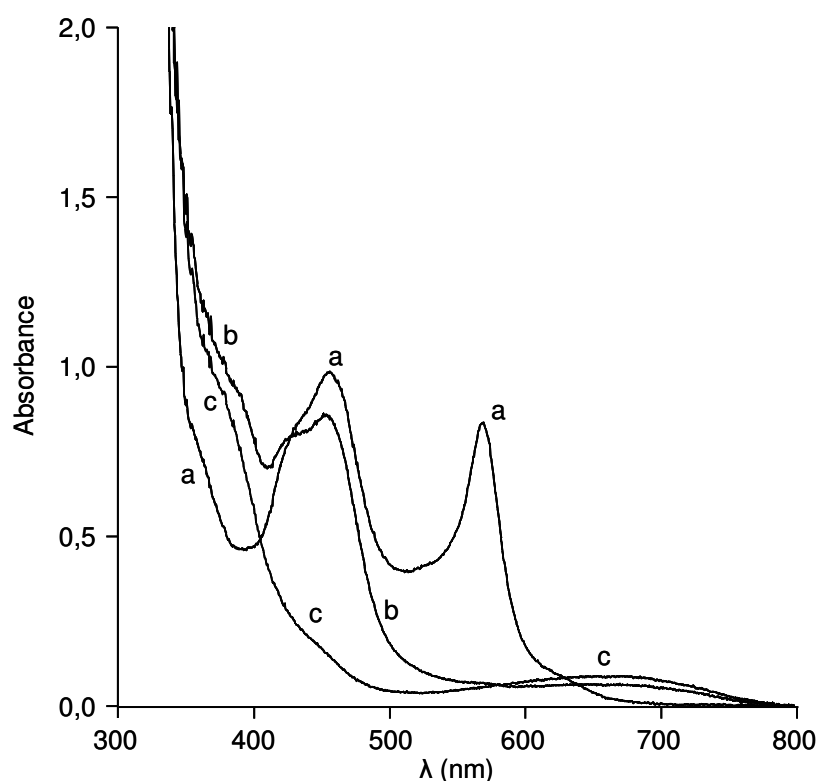


Figure 6. Evolution des spectres UV-visible d'une solution 0,16 mM de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ dans $CH_3CN + 0,1 M Bu_4NClO_4$, (a) solution initiale, (b) après électrolyse à 0,84 V, (c) après électrolyse à 1,10 V, $l = 2 mm$.

Le spectre d'absorption du complexe initial $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{2+}$ correspond à la superposition de ceux des sous-unités Ru et Fe dans leurs proportions respectives (Tableau 2). Les deux bandes centrées à 455 nm et 568 nm sont attribuées respectivement aux TCML Ru^{II}

→ bpy et Fe^{II} → terpy. Après la consommation d'un électron à 0,84 V, la bande d'absorption initiale de l'unité $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ à 568 nm disparaît, au profit de l'apparition d'un épaulement à 390 nm ($\epsilon \sim 30100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) et d'une bande de plus faible intensité centrée à 670 nm et ceci concorde avec les données spectroscopiques de l'unité Fe^{III} . La faible diminution d'intensité de la bande d'absorption des unités Ru^{II} ($\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$) est due à une plus faible absorbance de l'unité $[Fe^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}$ en comparaison avec celle de l'unité Fe^{II} dans ce domaine de longueur d'onde.

III. Etude Photophysique

III.1. Propriétés d'émission

La longueur d'onde d'émission ($\lambda_{\text{émis}}$) et les valeurs des rendements quantiques de luminescence (Φ_L) des complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ sont reportées dans le tableau 3.

Tableau 3. Longueurs d'ondes maximales ($\lambda_{\text{max}}^{\text{émi}}$) et rendement quantique (ϕ_{em}) de luminescence des complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$, $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ en solution dans CH_3CN désoxygéné + 0,1 M Bu_4NClO_4 à 298 K.

Complexes	$\lambda_{\text{max}}^{\text{émi}} / \text{nm}$	ϕ_{em}
$[Ru(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+,[1]}$	609	0,054
$[\{Ru(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe]^{6+}$	611	0,0007

Le spectre d'émission du complexe $[\{Ru(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe]^{6+}$ est typique du spectre d'émission de l'état excité 3TCML des complexes de type $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, bien que son intensité d'émission soit fortement diminuée comparée à celle de $[Ru(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$. En effet, elle ne représente que 1,3 % de l'intensité du complexe $[Ru(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$, cette valeur étant calculée en faisant le rapport des rendements quantiques de luminescence. Ce comportement est attribué à une forte inhibition de la luminescence des centres Ru^{II} due à la présence de l'unité Fe^{II} centrale. De manière analogue aux complexes tétranucléaires $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ (Cf. Chapitre II), cette inhibition est due à un processus de transfert d'énergie (T.En.) déjà rencontré pour des systèmes polypyridiniques [1,5,7-10] et illustré par le large recouvrement spectral entre le spectre d'émission du Ru^{II*} et celui d'absorption de l'unité Fe^{II} (Figure 7).

En effet, le processus par transfert d'électron peut là aussi être écarté puisqu'il serait endothermique de 0,39 V dans le cas de la formation de l'espèce transitoire $Ru^{III}-Fe^I$ (0,30 V si l'espèce transitoire est Ru^I-Fe^{III}). Cette valeur est calculée par application de l'équation de Rhem-Weller (Cf. Chapitre II) [11].

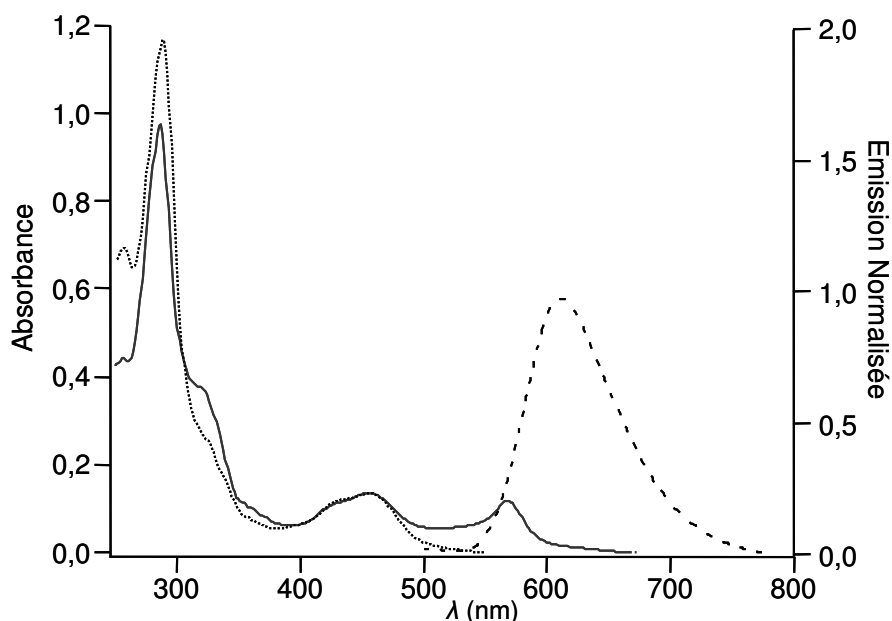


Figure 7. Spectres d'absorption UV-visible de $[\{Ru(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe]^{6+}$ (—) et $[Ru(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ (.....), spectre d'émission normalisé de $[\{Ru(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe]^{6+}$ (- -) dans CH_3CN désoxygéné à température ambiante.

Pour comprendre les raisons du transfert d'énergie, nous avons tout d'abord étudié le processus de désactivation (quenching) qui se produit dans un mélange de complexes $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ et $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$. Le transfert d'énergie peut avoir lieu selon différents processus qui peuvent en partie être identifiés par des mesures de rendement quantique et de durée de vie de l'état excité du donneur ($[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+*}$) en fonction d'une concentration variable en accepteur ($[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$). Un quenching dynamique implique une rencontre collisionnelle entre le donneur dans son état excité et l'accepteur, et donc le temps de vie (τ_0) et le rendement quantique de luminescence (Φ_0) sont inversement proportionnels à la concentration en accepteur. Au contraire, un quenching statique ou radiatif implique une diminution du rendement quantique de luminescence lorsque la concentration en accepteur augmente sans modification du temps de vie d'émission du donneur à l'état excité. De plus, un quenching statique induit une modification du spectre d'absorption électronique du mélange Donneur + Accepteur (par formation d'un complexe de transfert de charge Donneur-

Accepteur) qui n'est pas la somme des spectres du donneur et de l'accepteur pris séparément, ce qui n'est pas le cas ici.

Les équations de Stern-Volmer pour Φ_0/Φ et τ_0/τ ont été tracées pour des concentrations croissantes de $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$, suivant les équations 18 et 19.

$$\tau_0 / \tau = 1 + k_{q1} \cdot \tau_2 \cdot [[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}] \quad (18)$$

$$\Phi_0 / \Phi = 1 + k_{q2} \cdot \tau_2 \cdot [[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}] \quad (19)$$

où Φ_0 , Φ , τ_0 , τ_2 sont respectivement les rendements quantiques de luminescence et les temps de vie du complexe $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ sans et avec des concentrations variables de $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$, $k_{q1,2}$ représente la constante de vitesse de transfert d'énergie ($\tau_0 = 0,870 \mu s$ [12]). Les deux droites obtenues permettent la détermination des deux constantes de quenching $k_{q1} = 4,6 \cdot 10^9 M^{-1} s^{-1}$ et $k_{q2} = 11,5 \cdot 10^9 M^{-1} s^{-1}$ (Figure 8).

On observe que k_{q1} et k_{q2} ne sont pas strictement identiques (k_{q2} est 2,5 fois supérieur à k_{q1}). La différence entre ces deux valeurs peut venir du fait que le processus mis en jeu ne peut pas être considéré comme un quenching purement dynamique. Un mécanisme additionnel de transfert d'énergie radiatif où la luminescence de $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ est simplement réabsorbée par le $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ doit aussi se produire.

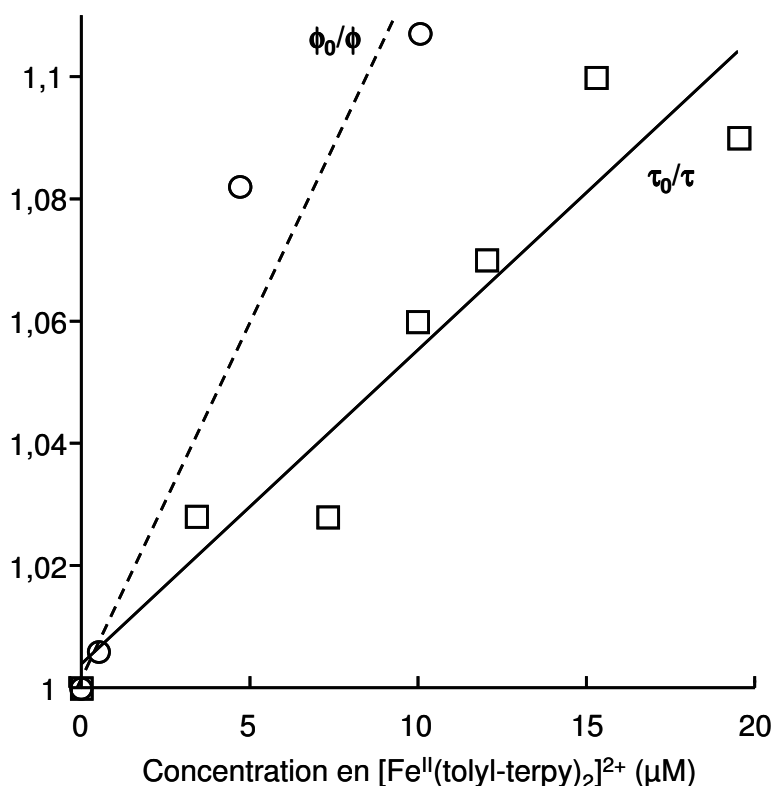


Figure 8. Tracés des équations de Stern-Volmer pour une solution 0,13 mM de $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ dans CH_3CN désoufflé + 0,1 M Bu_4NClO_4 en fonction de la concentration en $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$.

De manière similaire, dans le cas du complexe hétérotrinucléaire, les deux processus de quenching ont également lieu (quenching dynamique et quenching radiatif). Comme il a été montré dans le cas des complexes hétérotétranucléaires $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$, le temps de vie de luminescence de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ est décrit par une double-exponentielle, reflétant ainsi la contribution des centres Ru^{II} désactivés et non-désactivés. La composante au temps court du déclin (6 ns), qui est attribuée au quenching par transfert d'énergie, représente environ 92% de l'intensité totale du déclin (Tableau 4). La composante au temps long du déclin est assez proche de celle de $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ ($\tau_0 = 0,997 \mu s$ [1]) et peut être attribuée à un centre Ru^{II*} non désactivé. Le temps de vie et le rendement quantique de luminescence de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ sont constants quelle que soit la concentration pour une gamme de 0,002 à 0,015 mM, ce qui signifie que la désactivation de la luminescence est seulement due à un processus intramoléculaire. Un comportement similaire a déjà été observé dans le cas d'un complexe trinuéaire Ru^{II}/Fe^{II} (2 : 1) dont le ligand de type bipyridine-terpyridine est constitué d'une bipyridine reliée à un tolyl-terpyridine via une fonction amide (Schéma 2A) et dans lequel le transfert d'énergie ne désactive pas complètement l'état excité [3].

Tableau 4. Temps de vie des centres Ru^{II} désactivés (τ_1) et non-désactivés (τ_2) déterminés dans CH_3CN désoxygéné + 0,1 M Bu_4NClO_4 à 298 K. k_q est la constante de quenching par transfert d'énergie déterminée d'après l'équation (20). Φ_{em} le rendement quantique d'émission du complexe.

Complexes	$\tau_1 / ns (\%)^a$	$\tau_2 / ns (\%)^a$	k_q / s^{-1}	Φ_{em}	$\Phi_{em}/\Phi_0 (\%)^b$
$[\{Ru(bpy)_2(L2)\}_3Fe]^{8+}$	30 (71)	670 (29)	$3,2 \cdot 10^7$	0,008 ^[1]	13
$[Ru(bpy)_2(L2)Fe(bpy)_2]^{4+}$	11 (81)	640 (19)	$8,9 \cdot 10^7$	0,022 ^[5]	37
$[\{Ru(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe]^{6+}$	6 (92)	785 (8)	$1,6 \cdot 10^8$	0,0007	1,3

^a L'intensité fractionnelle du déclin bi-exponentiel est définie comme suit :

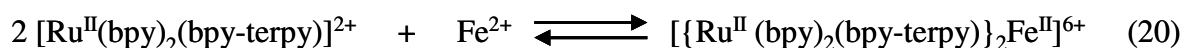
$$x_i = \frac{A_i \cdot \tau_i}{\sum A_i \cdot \tau_i}$$

où A_i et τ_i sont les paramètres de la fonction d'ajustement bi-exponentielle (pré-facteur et temps de vie de luminescence). ($A_1 \cdot \exp(-t_1/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-t_2/\tau_2)$)

^b Φ_{em}/Φ_0 représente le rapport entre le rendement quantique de luminescence du complexe polynucléaire de Ru^{II} et de Fe^{II} et celui du complexe précurseur de Ru^{II} correspondant.

Ce quenching incomplet est attribué à une décomplexation permanente de l'ion Fe^{2+} dans ce complexe trinuéaire à faible concentration pour les mesures de luminescence dans CH_3CN . Dans le but de vérifier que cette décomplexation n'a pas lieu, un large excès de

$Fe(ClO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (jusqu'à 60 équivalents molaires) est ajouté à une solution de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ 0,01 mM dans CH_3CN . L'ion Fe^{2+} ne désactive pas la luminescence de l'unité $[Ru(bpy)_3]^{2+*}$ par transfert d'électron ou d'énergie, les seuls changements dans les propriétés de luminescence de la solution ne seraient dus qu'à la complexation de Fe^{II} avec la terpyridine libre de $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ présent en solution. Le spectre UV-visible et le rendement quantique de luminescence ne sont pas modifiés après addition de Fe^{2+} , cela indique qu'il n'y a pas de décoordination du Fe^{2+} pour une concentration de 10^{-5} M de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ dans CH_3CN . De plus, l'irradiation continue d'une solution de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ dans CH_3CN avec une lampe Xénon ne conduit à aucun changement du spectre UV-visible (Figure 10), indiquant que la photogénération directe, ou la formation via un processus de transfert d'énergie à partir de Ru^{II*} , vers des états excités localisés sur la sous-unité Fe^{II} ne conduit pas à un phénomène de décomplexation permanente. Comme dans le cas des composés tétranucléaires, le comportement bi-exponentiel du déclin de luminescence peut être attribué aux cinétiques relatives de labilité de l'ion Fe^{2+} dans $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ et de luminescence du complexe [13, 14]. Le déclin bi-exponentiel observé pour ce complexe indiquerait que lorsque le pulse laser vient exciter l'échantillon, la majeure partie (92 %) du complexe se trouve sous la forme $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$, tandis que 8 % sont constitués de $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ libre. La recombinaison de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ suivant l'équation (20) nécessiterait environ 785 ns.



La constante de transfert d'énergie a été déterminée comme suit (éq. 21) :

$$k_q = \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \quad (21)$$

où τ_1 et τ_2 représentent respectivement la composante au temps court et au temps long du déclin bi-exponentiel du complexe.

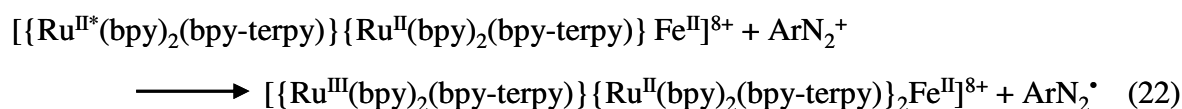
La comparaison des données photophysiques avec celles des complexes ruthénium-fer présentés au chapitre II met en évidence les points suivants :

L'unité $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ est un accepteur d'énergie significativement plus efficace que son équivalent bipyridine. Par exemple, le composé trinuélaire $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ a un rendement quantique de luminescence ϕ_{em} environ 30 fois plus petit que celui du composé binuélaire $[Ru^{II}(bpy)_2L2(bpy)_2Fe^{II}]^{4+}$, bien que la constante de quenching k_q soit 2 fois plus grande pour $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ que pour $[Ru^{II}(bpy)_2L2(bpy)_2Fe^{II}]^{4+}$ (Tableau 4). Cela semble donc indiquer que le quenching radiatif est plus efficace pour des composés à ligand terpyridine que pour des composés à ligands bipyridine. La principale origine de cette différence provient du fait que le recouvrement spectral du spectre d'émission de Ru^{II*} avec le spectre d'absorption de la sous-unité Fe^{II} est bien plus important dans le cas du complexe terpyridinique puisque la longueur d'onde d'absorption est décalée vers des longueurs d'ondes plus élevées et les coefficients d'absorption molaire sont plus importants (λ_{max}^{abs}/nm ($\epsilon / M^{-1}cm^{-1}$) = 568 (26000) et 516 (8600) pour $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ et $[Ru^{II}(bpy)_2L2(bpy)_2Fe^{II}]^{4+}$ respectivement). Ces résultats peuvent également être interprétés en considérant que le ligand terpyridine substitué par une unité $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ est un ligand plus fortement chélatant de l'ion Fe^{2+} que le ligand bipyridine. Dans une solution de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$, le centre $[Ru(bpy)_3]^{2+*}$ non désactivé représente seulement 8 % de l'intensité totale du déclin de luminescence tandis qu'il représente entre 20 et 30 % dans le cas des complexes superstructurés à base de ligand bis-bipyridine binuélaire $[Ru^{II}(bpy)_2L2(bpy)_2Fe^{II}]^{4+}$ et tétranuélaire $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$. A l'inverse, la durée de vie τ_2 pour $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ est significativement plus longue que pour $[Ru^{II}(bpy)_2L2(bpy)_2Fe^{II}]^{4+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$, ce qui indique que la recoordination de Fe^{2+} libre au ligand tridentate est plus lente qu'au ligand bidentate.

III.2. Photogénération de Ru^{III}

Le principe de la photogénération du Ru^{III} est le même que celui exposé au chapitre II, et consiste toujours en l'addition d'un accepteur d'électron irréversible (le tétrafluoroborate de 4-bromophényldiazonium ($ArN_2^+BF_4^-$)) à une solution de complexe, ce qui permet la production efficace de l'unité $[Ru^{III}(bpy)_3]^{3+}$ sous irradiation continue (rendement quantique de formation de 0,34). Pour ce complexe trinuélaire, par analogie avec les complexes

précédemment étudiés, l'état excité du Ru^{II} devrait réagir préférentiellement avec ArN_2^+ par transfert d'électron (T.El.) plutôt que par transfert d'énergie (T.En.) avec l'unité Fe^{II} . La constante $k_{T.El.}$ de ce quenching par transfert électronique (éq. 22) a été déterminée à partir de l'équation de Stern-Volmer en mesurant l'évolution au temps long τ_2 et le rendement quantique Φ des solutions en fonction des concentrations variables en ArN_2^+ .



Le tracé de l'équation de Stern-Volmer est linéaire et la constante $k_{T.El.}$ déterminée est de l'ordre de $4 \cdot 10^9 M^{-1}s^{-1}$ pour les deux tracés précités. Il faut rappeler qu'une constante de $2 \cdot 10^9 s^{-1}$ a été déterminée dans le cas du quenching de $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ par ArN_2^+ [15]. La valeur importante obtenue montre que la photogénération de l'espèce Ru^{III} dans notre milieu est également très efficace, et ce, malgré la désactivation rapide et importante de l'unité Ru^{II*} due à la présence de l'unité Fe^{II} . Ainsi donc comme observé dans le cas des complexes binucléaires et tétranucléaires [1, 5], il est possible de court-circuiter avantageusement le transfert d'énergie dans le but de réaliser une oxydation photoinduite quantitative du complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$.

IV. Oxydation photoinduite du complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$

IV.1. Principe

Le principe de l'oxydation photoinduite de ce complexe, analogue à celui des complexes tétranucléaires $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$, est résumé dans le schéma 5.

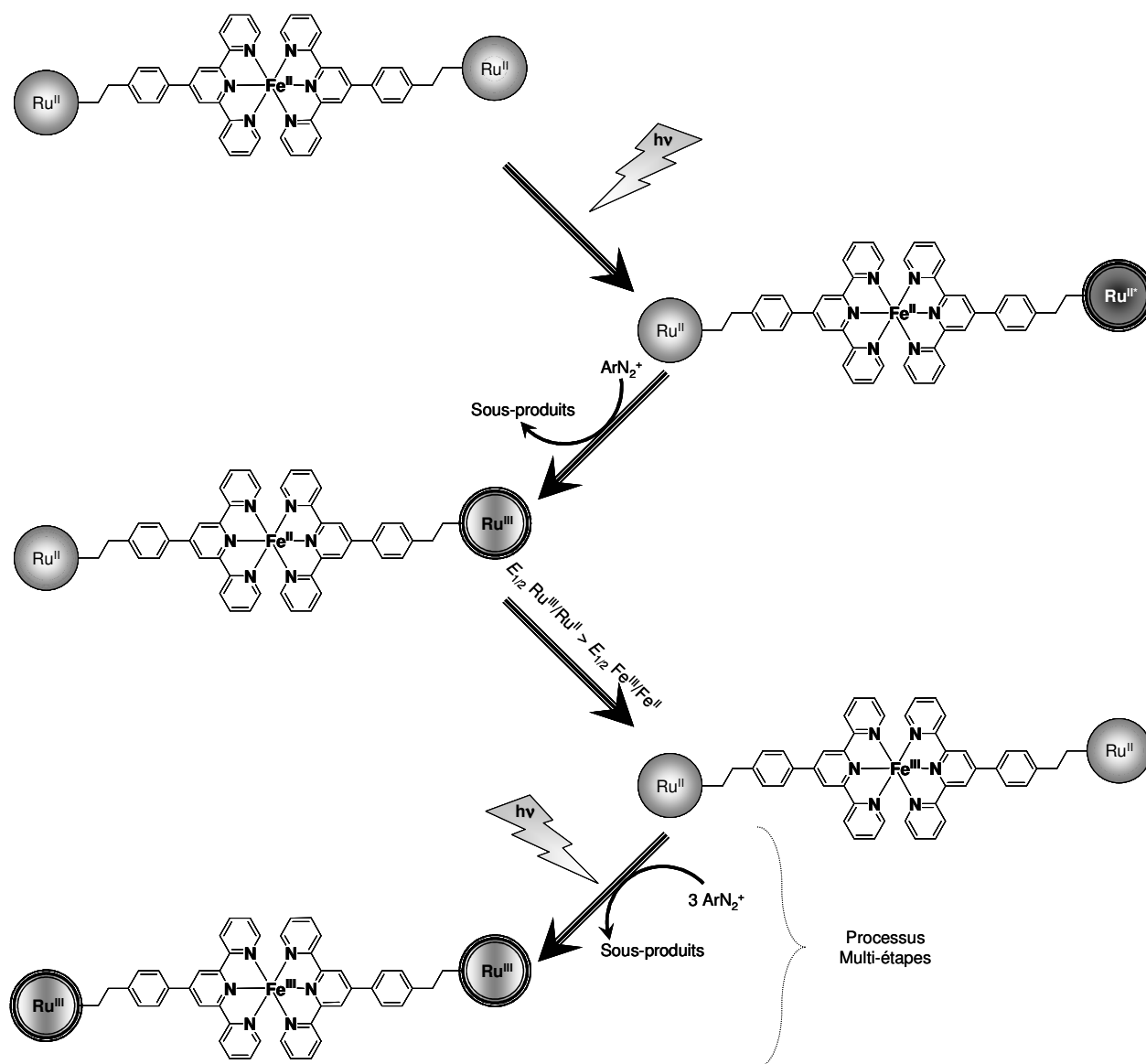


Schéma 5 : Représentation schématique du mécanisme d'oxydation photoinduite de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ en présence d'un accepteur d'électron irréversible externe.

IV.2. Suivi spectroscopique de l'oxydation photoinduite

Des solutions désoxygénées du complexe trinucéaire (0,052 mM), en présence d'un excès de sel de diazonium (15 mM) dans $CH_3CN + 0,1 M Bu_4NClO_4$, ont été irradiées avec d'une lampe Xénon dont les longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm, ont été sélectionnées à l'aide d'un filtre. L'étude a également été menée sur un mélange comportant la même concentration en fer mais avec seulement 20 % de ruthénium, afin d'observer le caractère photocatalytique de l'unité tris-bipyridiniques de Ru^{II} .

La formation photoinduite des espèces oxydées $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{III}]^{7+}$ et $[\{Ru^{III}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{III}]^{9+}$ a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible. Au cours de l'irradiation, deux changements successifs du spectre d'absorption électronique de la solution sont observés (Figure 9).

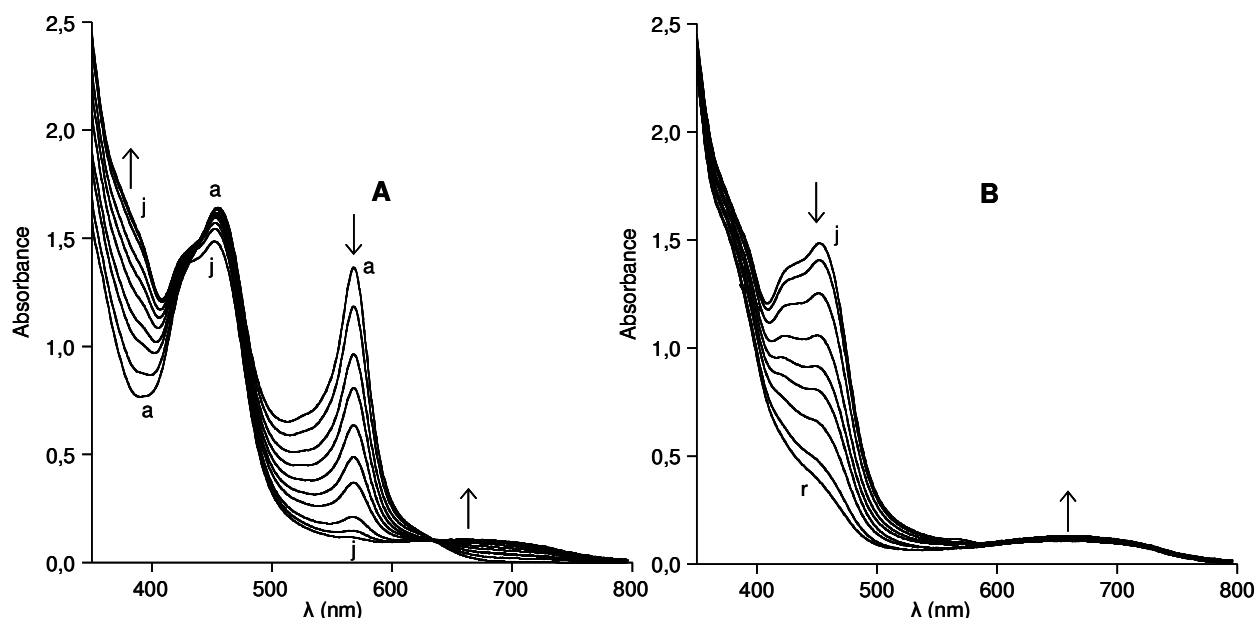


Figure 9. Evolution des spectres d'absorption UV-visible d'un mélange de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ (0,052 mM) et de ArN_2^+ (15 mM) sous irradiation visible, puissance de l'irradiation : 4,5 mW à 450 nm. (A) Photogénération de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{III}]^{7+}$, (a) spectre initial, (b) après 1 min 30 s, (c) 2 min 30 s, (d) 3 min 10 s, (e) 3 min 50 s, (f) 4 min 30 s, (g) 5 min 10 s, (h) 6 min 30 s, (i) 7 min 30 s, (j) 8 min 50s. (B) Photogénération de $[\{Ru^{III}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{III}]^{9+}$, (j) spectre d'absorption après 8 min 50s d'irradiation, (k) 10 min 20 s, (l) 13 min 20 s, (m) 17 min 40 s, (n) 23 min 20 s, (o) 26 min 40 s, (p) 33 min 20 s, (q) 47 min, (r) 68 min 40 s, $l = 1$ cm.

Dans un premier temps (Figure 9A), en accord avec la formation de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{III}]^{7+}$ par l'intermédiaire des espèces Ru^{III} photogénérées transitoirement, la bande à 568 nm de l'unité Fe^{II} diminue progressivement jusqu'à disparaître totalement, au profit de l'apparition progressive d'un épaulement vers 390 nm et d'une bande centrée à 670 nm, caractéristiques de l'espèce Fe^{III} . La formation complète de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{III}]^{7+}$ est obtenue après 9 minutes d'irradiation. Ceci confirme l'efficacité du processus d'oxydation photoinduit du complexe trinucéaire comme le laissait prévoir la valeur du potentiel du couple Fe^{II}/Fe^{III} inférieure à celle du couple Ru^{II}/Ru^{III} (Tableau 1). La poursuite de l'irradiation induit, dans un second temps, la formation du complexe totalement oxydé $[\{Ru^{III}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{III}]^{9+}$ (Figure 9B). Comme attendu, cette transformation s'accompagne de la disparition de la bande des unités Ru^{II} centrée à 455 nm, ainsi que de

l'apparition d'un épaulement à 430 nm et d'une légère augmentation de la bande centrée à 660 nm (due à la transition LMCT de l'unité $[Ru^{III}(bpy)_3]^{3+}$).

Les spectres d'absorption obtenus après ces deux étapes sont identiques à ceux obtenus après des électrolyses exhaustives d'une solution de complexe trinuéculaire à 0,84 V puis 1,10 V (Figure 9) indiquant que ces espèces oxydées sont produites quasi-quantitativement par oxydation photoinduite.

IV.3. Aspects Cinétiques

La cinétique d'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} est représentée sur la figure 10, dans le cas du complexe trinuéculaire + ArN_2^+ (courbe c), ainsi que dans le cas d'un mélange des sous-unités séparées en rapport 1/5 + ArN_2^+ (courbe b). Ces deux courbes sont à comparer avec celle illustrant la stabilité du complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ dans les mêmes conditions d'irradiation en absence de ArN_2^+ (courbe a). Pour les courbes b et c, le déclin de l'absorbance normalisée à 568 nm est quasiment superposable et peut être ajusté par une fonction mono-exponentielle comme dans le cas des complexes tétranucléaires. Ceci traduit une cinétique d'oxydation de pseudo-premier ordre. Les constantes de vitesse ainsi calculées sont de $2,9 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ pour $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ et $2,3 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ pour le mélange de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et de $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ en rapport 1 / 5.

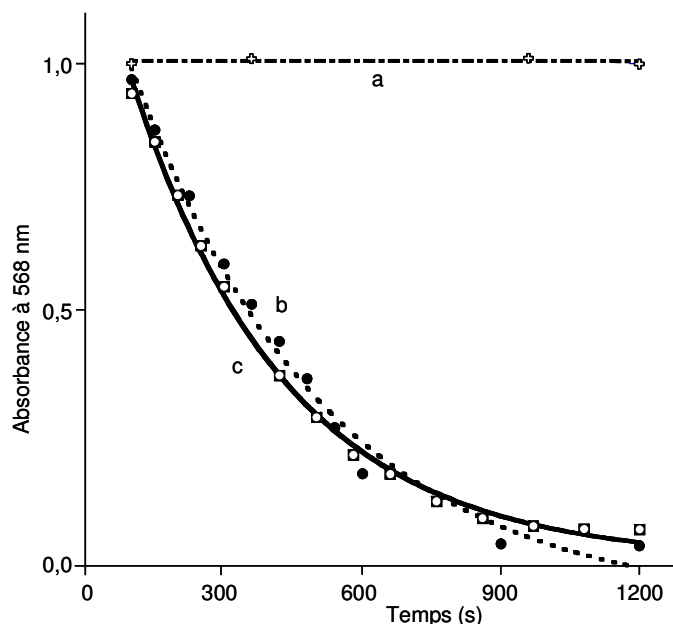


Figure 10. Evolution de l'absorbance normalisée à 568 nm sous irradiation visible dans $CH_3CN + 0,1 M Bu_4NClO_4$ pour : (a) $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ (0,051 mM), (b) un mélange de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (0,010 mM) et de $[Fe^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ (0,053 mM) + ArN_2^+ (15 mM), (c) $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ (0,052 mM) + ArN_2^+ (15 mM).

La concentration du $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ n'a pas d'influence significative sur la cinétique de l'oxydation photoinduite du Fe^{II} puisqu'il peut être considéré comme une entité photocatalytique. Les constantes de la cinétique de premier ordre sont similaires pour les deux systèmes, ce qui prouve que ArN_2^+ désactive efficacement l'état excité de l'unité. Ces valeurs sont également du même ordre que celles obtenues avec les complexes de type bis-bipyridiniques (de l'ordre de $0,5 - 4,5 \cdot 10^{-2} M^{-1}s^{-1}$ et mesurée dans les mêmes conditions, Cf. partie expérimentale). Le processus global d'oxydation est indépendant de la structure des complexes bimétalliques puisque il est gouverné par le transfert d'électron rapide du Ru^{II*} vers ArN_2^+ .

Le rendement quantique de formation de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy\text{-}terpy)\}_2Fe^{III}]^{7+}$ (ϕ_F) déterminé dans CH_3CN (Cf partie expérimentale) est égal à 0,11 ; cette valeur est un peu plus faible que celle déterminée dans le cas du composé tétranucléaire $[\{Ru^{II}(bpy)_2(L6)\}_3Fe^{II}]^{8+}$, ce qui peut sans doute s'expliquer par la forte désactivation de l'état excité du Ru^{II*} par l'unité Fe^{II} centrale comme nous l'avons déjà évoqué dans la partie III de ce chapitre.

Conclusion

Ce chapitre décrit la synthèse et les propriétés du complexe trinuéaire $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy\text{-}terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$. Nous avons vu au cours de cette étude que le transfert d'énergie de l'état excité 3TCML des centres Ru^{II} -tris-bipyridine vers l'unité Fe^{II} -bis-terpyridine est très efficace. Ce transfert se produit par un processus purement intramoléculaire à la différence de ce qui a été observé pour les complexes binucléaires $[Ru^{II}(bpy)_2(Ln)(bpy)_2Fe^{II}]^{4+}$ où Ln est un ligand pontant bis-bipyridine. Ceci est la conséquence d'un recouvrement plus important du spectre d'émission de la sous unité $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ avec le spectre d'absorption de la sous-unité $[Fe^{II}(tolyl\text{-}terpy)_2]^{2+}$. La structure du ligand pontant intervient également avec une plus grande linéarité du ligand $bpy\text{-}terpy$ qui promeut le transfert d'énergie électronique. Bien que ce transfert d'énergie soit beaucoup plus efficace que celui observé pour les complexes binucléaires ou tétranucléaires $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$, il peut être également court-circuité en présence d'un accepteur d'électron irréversible externe, par un processus de transfert d'électron qui conduit à l'oxydation quantitative de la sous-unité Fe^{II} avec une constante de vitesse similaire à celle observée pour les complexes Fe^{II} - Ru^{II} à Ligand Ln .

Enfin, les caractéristiques rédox réversibles de ces centres métalliques suggèrent que ce complexe trinuélaire sera un candidat idéal pour des dispositifs de stockage de l'énergie. Une extension de ce travail sera développée dans le chapitre V par l'utilisation d'un ligand hétéroditopique contenant une unité bipyridine reliée à deux unités terpyridine permettant la construction de polymères de coordination photoactivables auto-assemblés, à structure organisée alternant des unités Fe^{II} et Ru^{II} .

Références bibliographiques du Chapitre III

- [1] J. Lombard, S. Romain, S. Dumas, J. Chauvin, M.-N. Collomb, D. Daveloose, A. Deronzier et J.-C. Leprêtre, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, **16**, 3320
- [2] B. Galland, D. Limosin, H. Laguitton-Pasquier et A. Deronzier, *Inorg. Chem. Comm.* 2002, **5**, 5.
- [3] H. Wolpher, P. Huang, M. Borgström, J. Bergquist, S. Styring, L. Sun et B. Akermark, *Catalysis Today*, 2004, **98**, 529.
- [4] E. C. Constable, E. Figgemeier, C. E. Housecroft, J. Olsson et Y. C. Zimmermann, *Dalton Trans.*, 2004, **13**, 1918.
- [5] F. Lafalet, J. Chauvin, M.-N. Collomb, A. Deronzier, H. Laguitton-Pasquier, J.-C. Leprêtre, J.-C. Vial et B. Brasme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, **5**, 2520.
- [6] G. R. Newkome, T. J. Cho, C. N. Moorefield, P. P. Mohapatra et L. A. Godinez, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 1493.
- [7] R. H. Schmehl, R. A. Auerbach, W. F. Wacholtz, C. M. Elliott, R. A. Freitag et J. W. Merkert, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 2440.
- [8] S. L. Larson, S. M. Hendrickson, S. Ferrere, D. L. Derr et C. M. Elliott, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5881.
- [9] C. Creutz, M. Chou, T. Netzel, M. Okumura et N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 1309.
- [10] S. Baitalik, X. Y. Wang et R. Schmehl, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 16304.
- [11] par exemple J. L. Brennan, T. E. Keyes et R. J. Förster, *Langmuir*, 2006, **22**, 10754.
- [12] J. V. Caspar et T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 5583.
- [13] R. Hogg et R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, 1962, 341.
- [14] R. H. Holyer, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle et R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 622.
- [15] H. Laguitton-Pasquier, A. Martre et A. Deronzier, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 4801.

Chapitre IV.

**Complexes hétérotrinucléaires de ruthénium et de cobalt
liés par un ligand de type bipyridine-terpyridine :**



Introduction

Au chapitre précédent nous avons présenté l'étude d'un composé trinuécléaire de ruthénium et de fer à ligand pontant bpy-terpy qui a montré que la présence du complexe de fer au sein de la structure induisait une forte diminution de l'intensité de la luminescence du complexe de Ru^{II} . Cependant, malgré ce fort processus de désactivation des unités Ru^{II} à l'état excité, il était néanmoins possible de réaliser une oxydation photoinduite du complexe par ajout d'un accepteur d'électron irréversible en excès et ainsi de stocker jusqu'à trois équivalents oxydants.

Dans le but d'étudier d'autres stratégies de transferts d'électrons photoinduits à l'aide de complexes hétéronucléaires, nous avons synthétisé un complexe hétérotrinuécléaire de ruthénium (II) et de cobalt (II), $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$ (Schéma 1) formé par la complexation d'ions Co^{2+} au ligand terpyridine libre du complexe précurseur $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$.

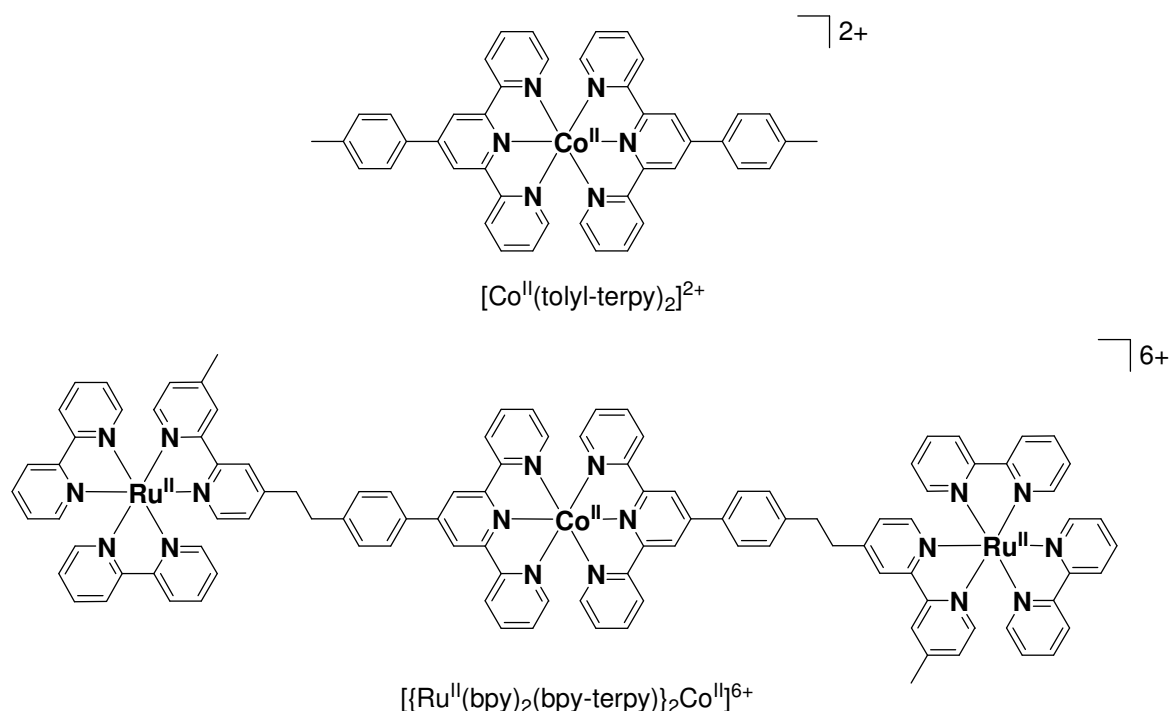


Schéma 1: Représentation des complexes $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$.

Les complexes bis-terpyridiniques de cobalt ont la particularité de présenter un couple rédox parfaitement réversible Co^{II}/Co^{III} localisé à un potentiel proche de 0 V (vs $Ag/Ag^+ + 10^{-2}$ M dans CH_3CN [1]). Ainsi, selon que ce complexe est utilisé dans sa forme Co^{II} ou Co^{III} , il

est à priori possible d'envisager deux types de réactions photoinduites. En effet, compte tenu de la faible valeur de ce potentiel, les espèces Co^{II} et Co^{III} peuvent toutes deux désactiver l'état excité du Ru^{II} par transfert d'électron. Ainsi, un cycle photocatalytique oxydant dans lequel une unité complexe $[Co^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}$ subit une réduction photoinduite et permet la photogénération de l'espèce Ru^{III} , peut être espéré. Le retour de l'unité ruthénium à son degré d'oxydation initial (Ru^{II}) devrait être assuré par l'utilisation d'un donneur d'électron irréversible en excès (Schéma 2).

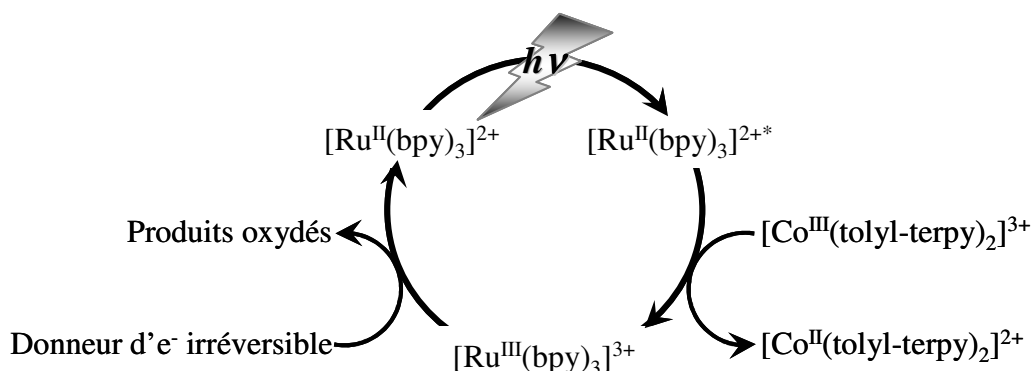


Schéma 2 : Cycle photocatalytique oxydant envisagé entre l'unité complexe $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ et l'unité complexe $[Co^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}$.

Un cycle photocatalytique symétrique peut également être envisagé, dans lequel la première étape implique la désactivation de l'état excité $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+*}$, par l'espèce $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$, en espèce $[Ru^I(bpy)_3]^+$. Cette dernière est ramenée à son état d'oxydation initial (Ru^{II}) par l'utilisation d'un accepteur d'électron irréversible (Schéma 3).

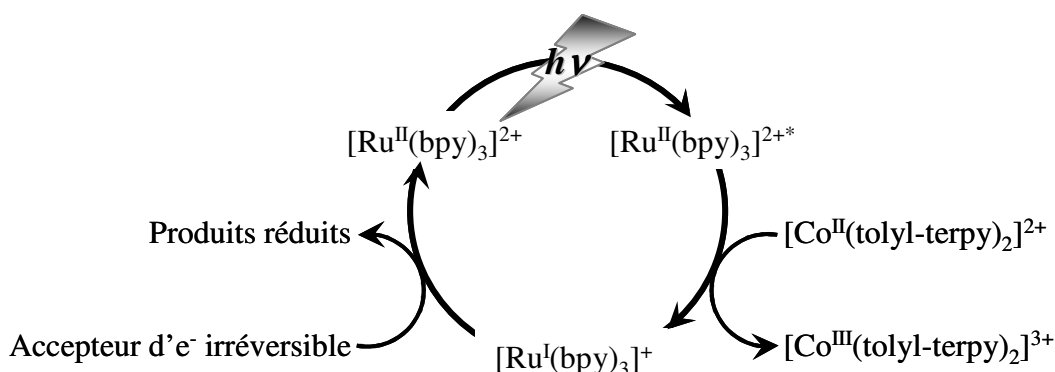


Schéma 3 : Cycle photocatalytique réducteur envisagé entre l'unité complexe $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ et l'unité complexe $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$.

Il existe dans la littérature peu d'études relatives à l'inhibition de $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+*}$ par des complexes polypyridiniques de cobalt. Ces études se limitent essentiellement aux complexes du Co^{III} en milieu aqueux [2-6] (Cf. Chapitre I). Le processus de désactivation est diffusionnel et il s'effectue par transfert d'électron pour conduire aux espèces Ru^{III} et Co^{II} . La réaction inverse est plus lente et elle est concurrencée par la relaxation rapide de l'état excité par l'intermédiaire d'une série de configuration différente de celui-ci et dû à l'interaction des deux autres centres métalliques.

Des mélanges de $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ et de complexes polypyridiniques de Co^{II} ont été utilisés pour photocatalyser la réduction de l'eau et du O_2 en milieu hydroorganique en présence d'un donneur d'électron irréversible. Cependant, les mécanismes photocatalytiques n'ont pas été déterminés avec précision et, en général, le complexe de cobalt est préparé *in situ* par addition d'un sel de cobalt à une solution contenant la bipyridine libre.

Par ailleurs, il existe quelques d'exemples de complexes hétérobimétalliques dans lesquels les deux entités Ru^{II} et Co^{III} sont connectées par un ligand pontant conjugué [7-11] ou non [12, 13] (voir quelques exemples de structures dans le schéma 4). Dans ces superstructures, le transfert d'électron photoinduit entre le Ru^{II*} et le Co^{III} est également observé. Cependant, pour aucun de ces systèmes le court-circuit de la réaction inverse pour produire un cycle photocatalytique n'a été envisagé, de même que l'utilisation de ces complexes sous la forme réduite Co^{II} , excepté celui utilisé pour réduire le CO_2 [14] comme indiqué dans le chapitre I.

Dans ce chapitre, après avoir étudié le comportement électrochimique, spectroscopique et photophysique du complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$ et de sa forme oxydée, nous présenterons quelques essais de leur utilisation en cycle photocatalytique.

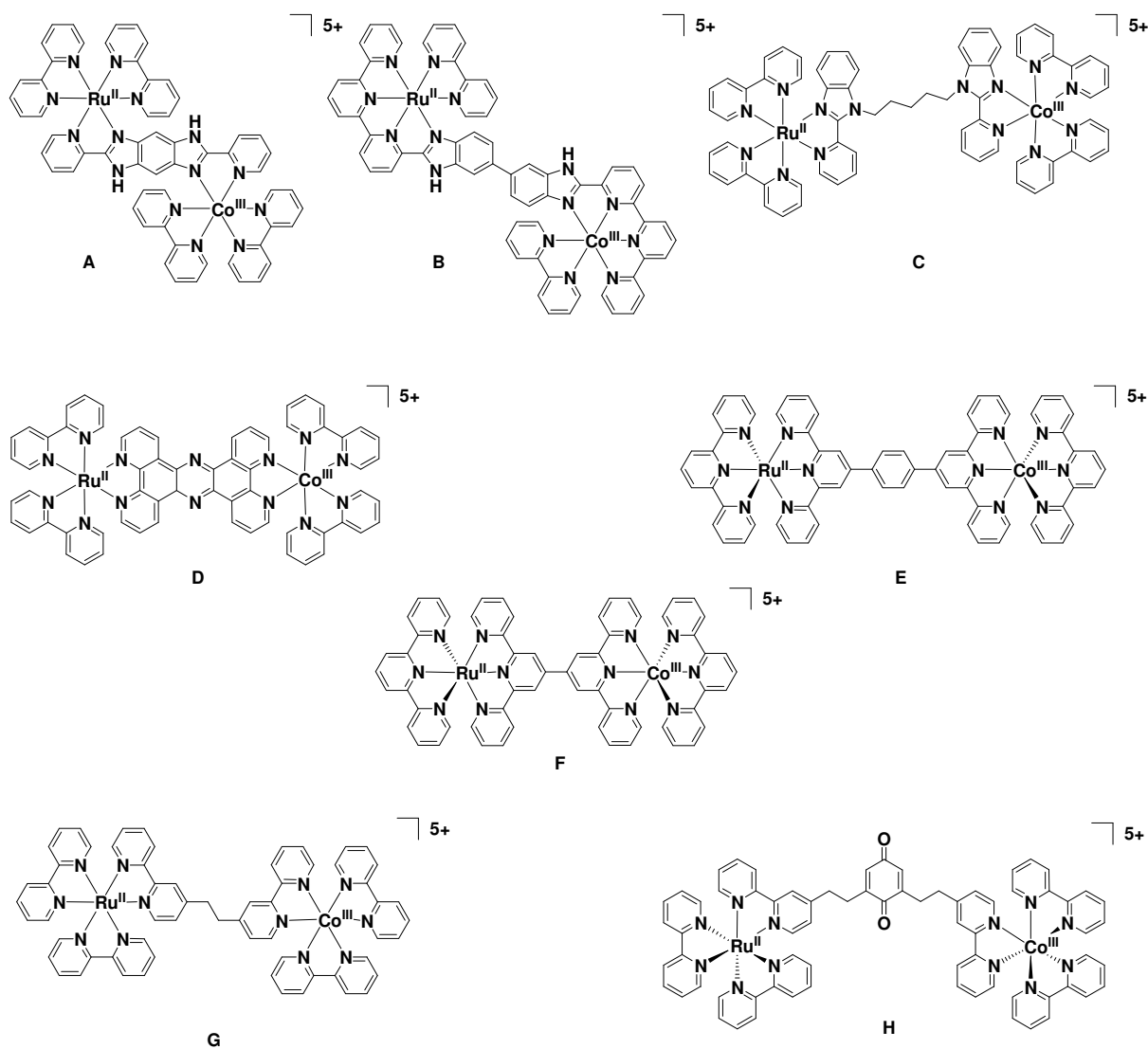


Schéma 4 : Quelques exemples de complexes hétérobinucléaires de Ru^{II} et de Co^{III} issus de la littérature, A-C [7, 8], D-F [9-11], G [12] et H [13].

I. Synthèse des composés

I.1. Complexe hétérotrinucléaire de Co^{II} , $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$

Ce complexe a été synthétisé par addition de deux équivalents molaires de complexe précurseur $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ (Cf. Chapitre III) [15] à une solution de $Co^{II}(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$ dans le méthanol à reflux (Schéma 5).

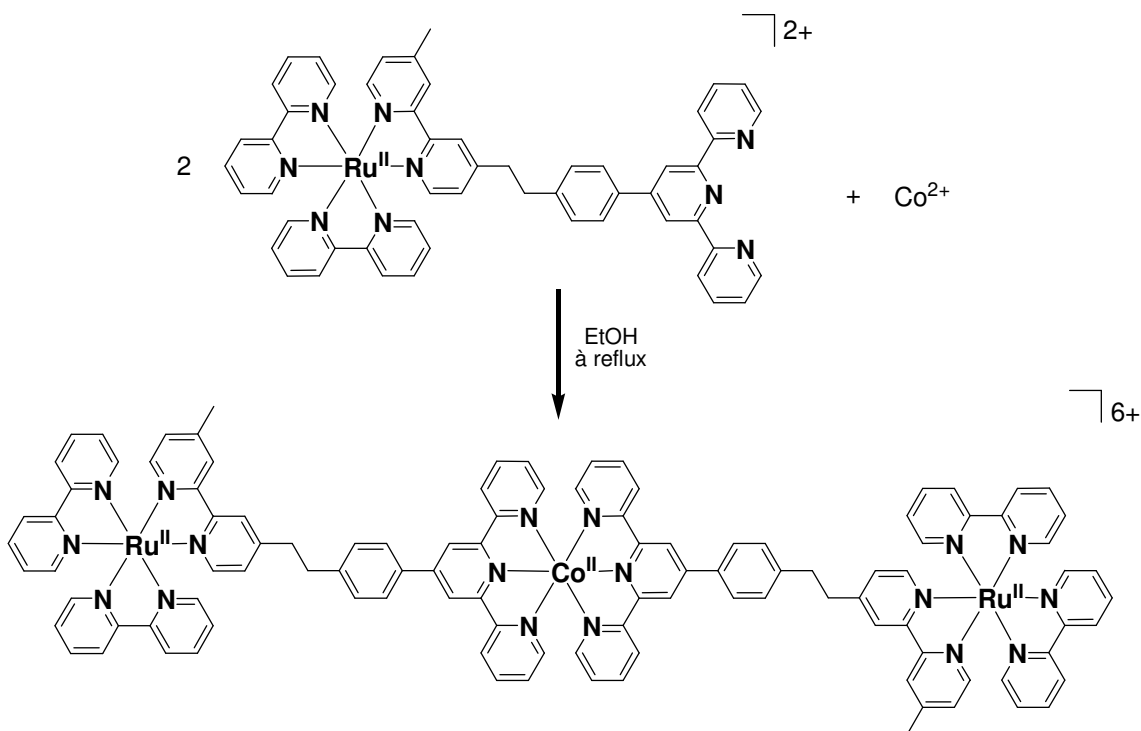


Schéma 5 : Synthèse du complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$

Après retour à la température ambiante et évaporation du maximum de méthanol (90%), une solution aqueuse saturée de KPF_6 est ajoutée jusqu'à précipitation totale du complexe. Celui-ci a pu être isolé avec un rendement de 94 % (Cf. partie expérimentale) et sa pureté a été mise en évidence par analyse élémentaire, spectroscopies UV-visible et IR, ainsi que par électrochimie.

I.2. Complexe hétérotrinuéaire de Co^{III} , $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$

Nous avons réalisé plusieurs tentatives de synthèse du complexe de Co^{III} , soit par ajout d'un sel de Co^{3+} au complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$, soit par oxydation chimique du complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$. Ces tentatives se sont avérées infructueuses car les composés isolés n'étaient pas purs. Par conséquent, toutes les études photophysiques et photochimiques ont été réalisées à partir d'échantillons préparés par oxydation électrochimique de solutions du complexe hétérotrinuéaire de Co^{II} dans CH_3CN .

II. Propriétés électrochimiques

Avant de présenter les propriétés électrochimiques du complexe hétérotrinucléaire de Co^{II} , nous avons réexaminé celles du complexe parent $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$, celles de $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ ayant été rappelées au chapitre III.

Les données électrochimiques et spectroscopiques d'absorption UV-Visible des complexes $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$, $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$ sont regroupées dans les tableaux 1 et 2, respectivement.

Tableau 1. Potentiels rédox dans CH_3CN désoxygéné + 0,1 M Bu_4NClO_4 des complexes $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$, $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$; vitesse de balayage : 100 mV s^{-1} . $E_{1/2}(V)$ ($\Delta E_p/mV$) vs Ag/Ag^+ ($AgNO_3$ 0,01 M dans CH_3CN + 0,1 M Bu_4NClO_4)

Complexes	Processus d'oxydation des centres métalliques		Réduction du Co^{II}	Processus de réduction centrés sur les ligands			
	Co^{II}/Co^{III}	Ru^{II}/Ru^{III}	Co^I/Co^{II}	1	2	3	4
$[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+,a}$	-0,06 (70)	-	-1,06 (70)	-1,90 (60)	-2,26 (50)		
$[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+,b}$	-	0,92 (60)		-1,67 (60)	-1,87 (70)	-2,13 (70)	-2,37 (80)
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+,c}$	-0,06 (50)	0,91 (60)	-1,07 (60)	-1,67 (60)	-1,84 (60)	-2,13 (120) ^c	

^a Les propriétés électrochimiques de ce complexe ont été étudiées dans CH_3CN + 0,05 M Bu_4NBF_4 en raison de la faible solubilité de $[Co^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}$ en présence de ClO_4^- .

^b Référence [15].

^c Cette valeur ne peut pas être précisément déterminée puisque ce pic est fortement distordu par l'adsorption du produit de réduction à la surface de l'électrode.

Tableau 2. Données spectrophotométriques d'absorption UV-visible dans CH_3CN des complexes $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$, $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$.

Complexes	λ_{max}^{abs} / nm ($\epsilon M^{-1}cm^{-1}$)
$[Co(tolyl-terpy)_2]^{2+}$	315 (51000), 415 (3100), 444 (2700), 480 (2400), 513 (2700) 560 ^a (600)
$[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+,b}$	326 ^a (21900), 354 ^a (6400), 430 ^a (12000), 455 (14300)
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+,c}$	320 ^a (77000), 358 ^a (26600), 393 ^a (16000), 423 ^a (26000), 454 (31200) 513 ^a (4500)

^a épaulement

^b Référence [15].

II.1. Propriétés électrochimiques de $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$

La courbe de voltammétrie cyclique du complexe $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ (Figure 1) présente en oxydation un système monoélectronique et réversible associé au couple Co^{II}/Co^{III} à $E_{1/2} = -0,06$ V ($\Delta E_p = 60$ mV) [1].

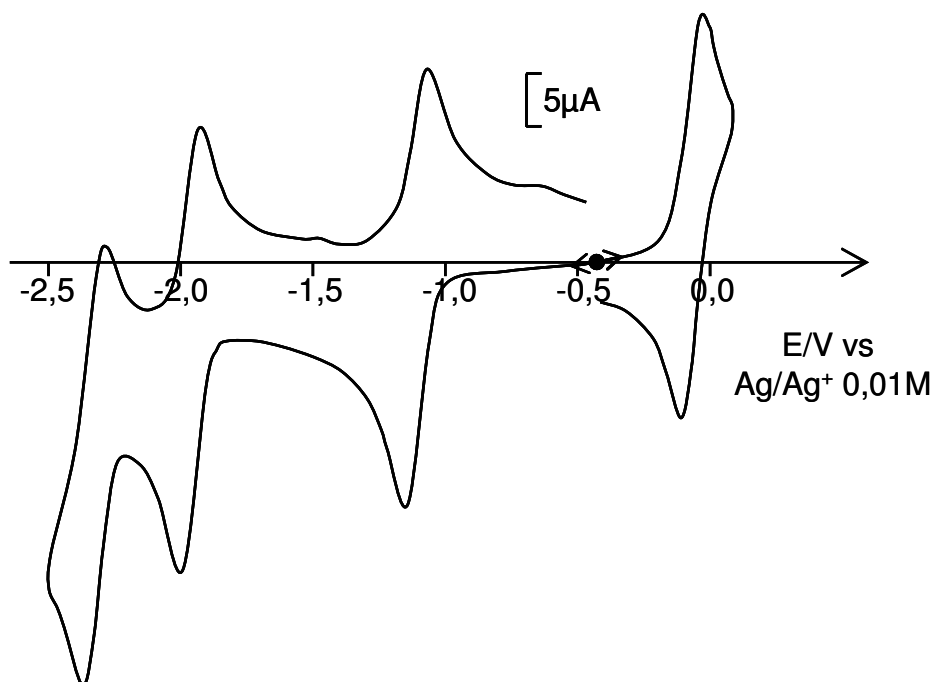
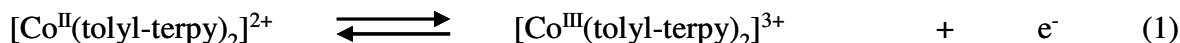
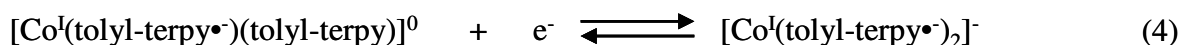
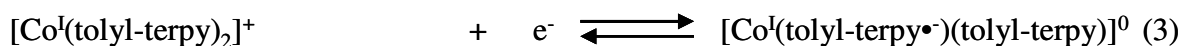
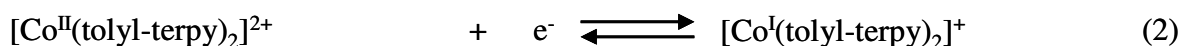


Figure 1. Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,27 mM de $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ dans $CH_3CN + 0,05$ M Bu_4NBF_4 sur électrode de Pt (diam. 5 mm), $v = 100$ $mV \cdot s^{-1}$.

En réduction, trois systèmes de pics réversibles sont observés : ils correspondent, pour le premier, à la réduction monoélectronique de Co^{II} en Co^I à $-1,06$ V ($\Delta E_p = 70$ mV). A des potentiels plus négatifs, on observe les réductions monoélectroniques successives des ligands tolyl-terpyridine.



L'oxydation exhaustive à 0,2 V de la solution conduit quantitativement au complexe où le cobalt est au degré d'oxydation III après le passage d'un électron par molécule. Cette

transformation est caractérisée par spectroscopie UV-Visible. Le spectre initial de la solution présente une bande d'absorption (d-d (${}^4T_2 \rightarrow {}^2E$) [12]) caractéristique du complexe $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ à 513 nm ($\epsilon = 2700 M^{-1}.cm^{-1}$) ainsi qu'une succession d'épaulement entre 400 et 500 nm de coefficient d'absorption moléculaire du même ordre de grandeur [9] (Figure 2).

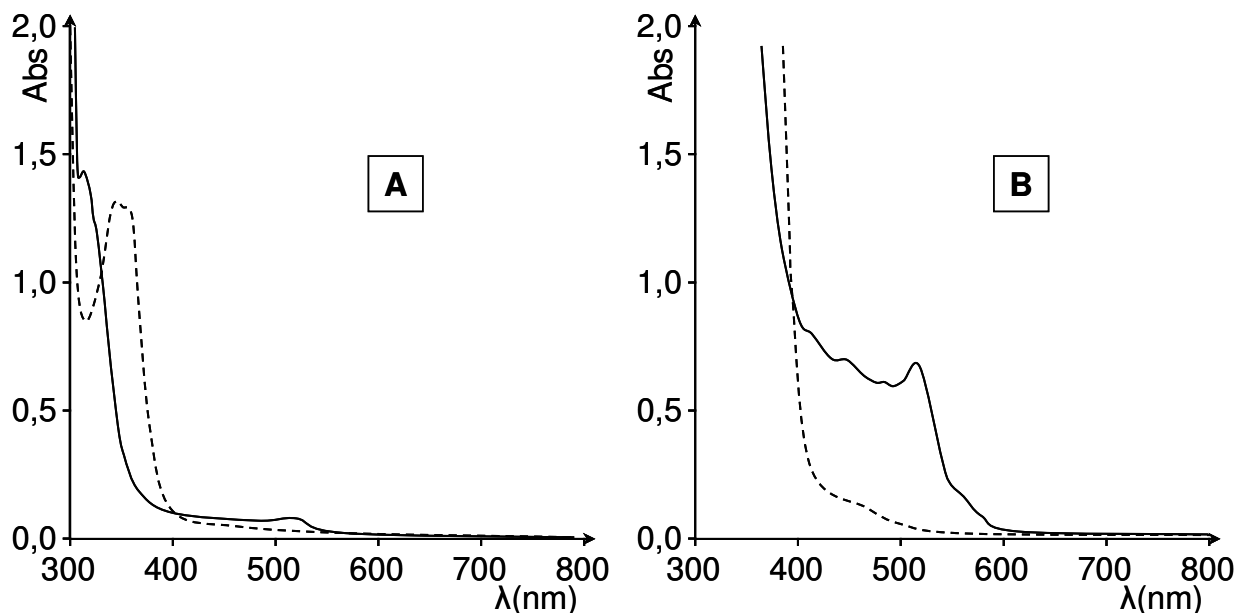


Figure 2. Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ 0,27 mM dans $CH_3CN + 0,05 M Bu_4NBF_4$ au cours d'une électrolyse, (—) solution initiale, (---) après oxydation exhaustive de la solution à $E = 0,2 V$. (A : $l = 1mm$; B : $l = 1cm$).

Après passage d'un électron par molécule, la bande à 513 nm disparaît, au profit de l'apparition d'une bande de plus forte intensité à $\lambda = 350 nm$ ($\epsilon \sim 47000 M^{-1}.cm^{-1}$) attribuée au complexe $[Co^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}$ (transition $d \rightarrow \pi^*$ des ligands terpyridiniques) [11].

II.2. Propriétés électrochimiques de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$

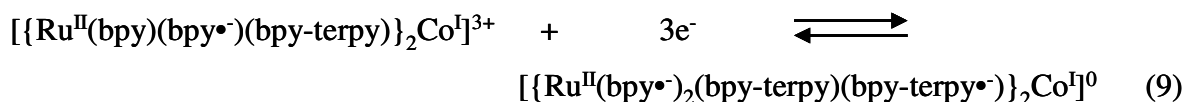
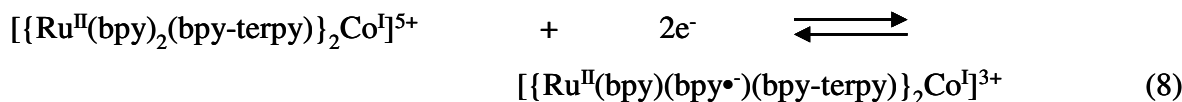
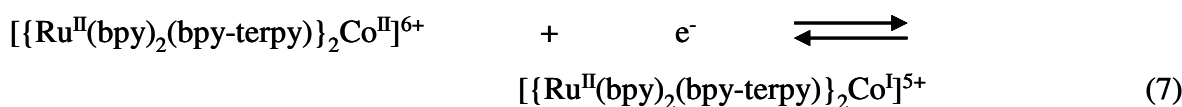
En oxydation, la courbe de voltammétrie cyclique du complexe hétérotrinucléaire correspond exactement à la superposition de l'électroactivité des sous-unités $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ et $[Co^{II}(terpy-tolyl)_2]^{2+}$, en tenant compte de leurs proportions respectives dans le complexe (deux pour un) (Figure 3A).

En effet, deux systèmes réversibles à $E_{1/2} = -0,06 V$ ($\Delta E_p = 50 mV$) et à $E_{1/2} = 0,91 V$ ($\Delta E_p = 60 mV$) sont observés. Le premier est associé à l'oxydation de la sous-unité cobalt

(Co^{II} en Co^{III}) (éq. 5). Le second correspond à l'oxydation monoélectronique et réversible des deux sous-unités ruthénium (Ru^{II} en Ru^{III}) (éq. 6).



L'attribution de ces systèmes a été réalisée par comparaison avec les valeurs des potentiels des complexes parents $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ et $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ (voir Tableau 1). En réduction, trois systèmes de pics sont observés. Le premier est attribué à la réduction de la sous-unité cobalt (Co^{II} en Co^I) à -1,07 V ($\Delta E_p = 60$ mV) et à des potentiels plus négatifs, on observe les pics de réduction centrés sur les ligands. La comparaison des intensités des vagues des tracés sur électrode tournante a permis la détermination du nombre d'électrons échangés (1/2/3) (Figure 3B). A $E_{1/2} = -1,67$ V ($\Delta E_p = 60$ mV) on observe la réduction simultanée de deux bipyridines (une par centre ruthénium) tandis qu'à -1,84 V ($\Delta E_p = 60$ mV) on observe la réduction simultanée des autres bipyridines ainsi qu'à celle d'une terpyridine (éq. 9).



Par analogie avec le comportement électrochimique des complexes $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ et $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$, des électrolyses exhaustives successives en oxydation devraient conduire avec des rendements quasi-quantitatifs dans un premier temps à l'espèce $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$ puis à l'espèce $[\{Ru^{III}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{9+}$. Ceci a été vérifié par le suivi de ces électrolyses par spectroscopie d'absorption.

Le spectre d'absorption du complexe trinuéculaire initial $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$ correspond à la superposition des absorbances des sous-unités Ru et Co dans leur proportions respectives. La bande centrée à 454 nm ($\epsilon = 31200$ M⁻¹cm⁻¹) est attribuée à la bande TCML $Ru^{II} \rightarrow bpy$ et un épaulement à 513 nm de faible intensité ($\epsilon = 4500$ M⁻¹cm⁻¹) correspond à la bande caractéristique de la sous-unité complexe de Co^{II} .

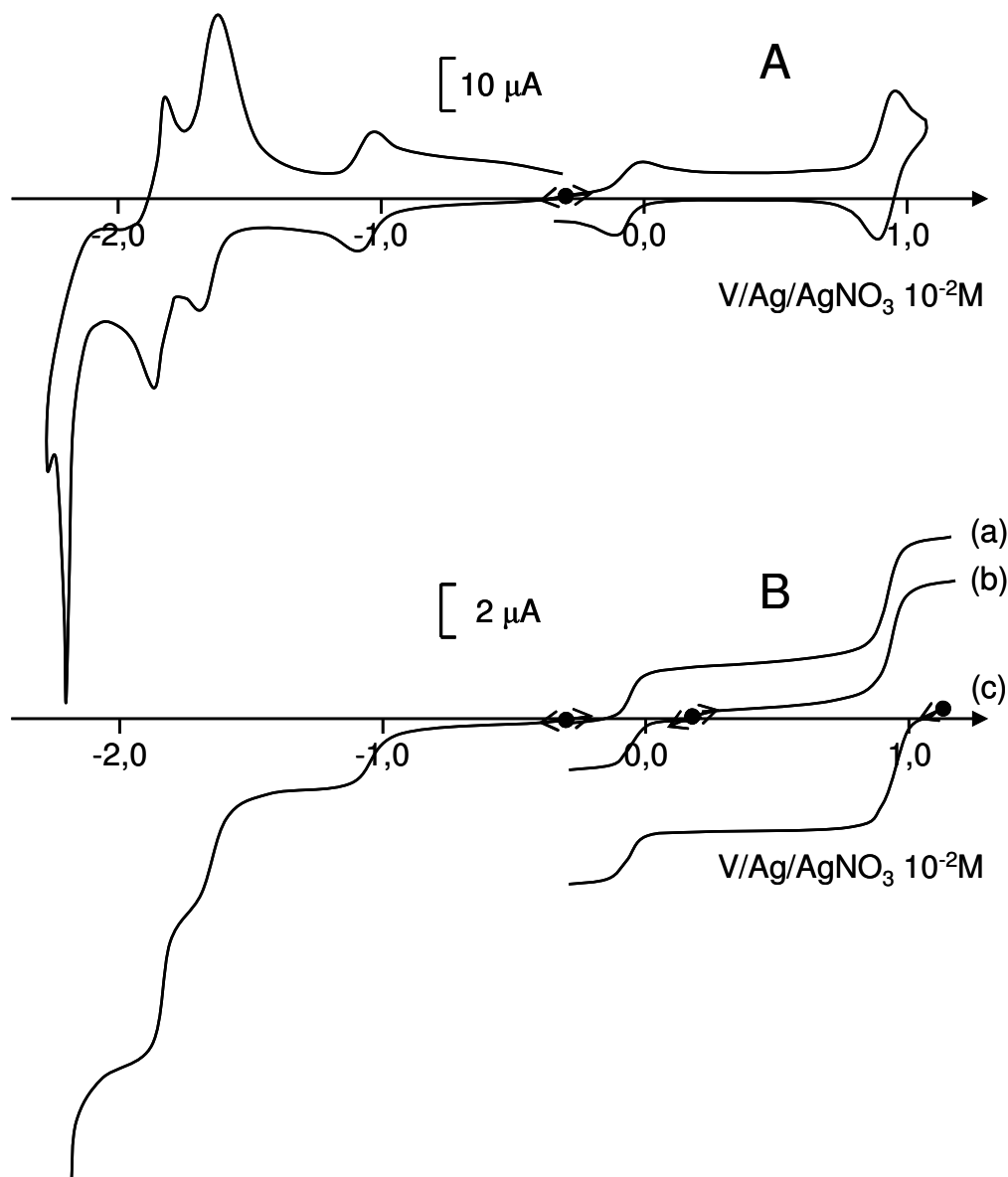


Figure 3. A : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,15 mM de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$ dans $CH_3CN + 0,1 M Bu_4NClO_4$ sur électrode de Pt (diam. 5 mm), $v = 100 mV.s^{-1}$. B : Courbes de voltammétrie à l'électrode tournante de platine, $\omega = 600 t.min^{-1}$, (a) : initiale, (b) : après électrolyse à 0,20 V, (c) : après électrolyse à 1,10 V (diam. 2mm)

Après la consommation d'un électron par molécule à 0,20 V, l'épaule à 513 nm disparaît au profit de l'apparition d'une bande de très forte intensité à 350 nm ($\epsilon \sim 75000 M^{-1}cm^{-1}$) due à la formation de l'espèce $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$ qui est obtenue avec un rendement quasi-quantitatif (92 %). La disparition du Co^{II} au profit du Co^{III} entraîne aussi une légère diminution de l'intensité de la bande caractéristique du Ru^{II} à 454 nm. Ceci est dû au fait que l'absorption du Co^{II} est nettement plus intense que celle du Co^{III} dans cette région (Figure 4). Après le passage de deux électrons supplémentaires (électrolyse à 1,10 V), on observe la diminution de la bande caractéristique du Ru^{II} au profit de l'apparition de deux bandes de plus faibles intensités attribuées à l'unité Ru^{III} ($\lambda = 670 nm, \epsilon = 2100M^{-1}cm^{-1}$ et $\lambda =$

434 nm, $\epsilon = 7600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ; l'espèce $[\{Ru^{III}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{9+}$ est ainsi obtenue avec un rendement de 88 %.

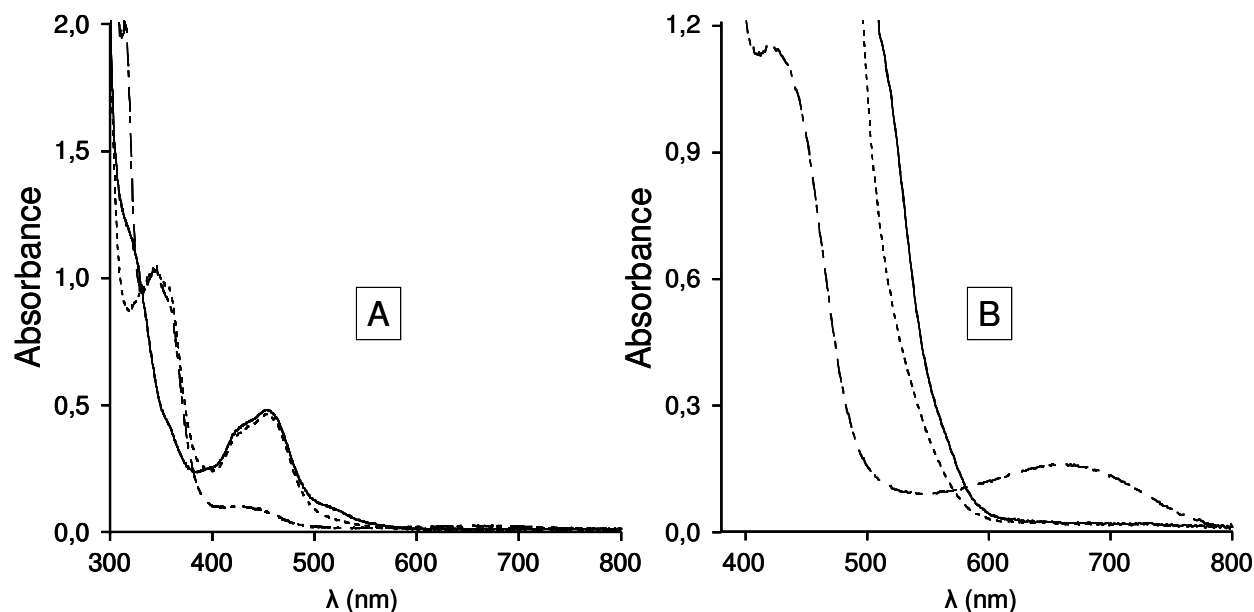


Figure 4. Evolution au cours d'une électrolyse des spectres UV-visible d'une solution 0,15 mM de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$ dans $CH_3CN + 0,1 \text{ M } Bu_4NClO_4$, (—) solution initiale, (----) après électrolyse à 0,2 V et le passage d'un électron, (-.-.-) après électrolyse à 1,10 V et le passage de deux électrons supplémentaires, (A) $l = 1 \text{ mm}$; (B) $l = 1 \text{ cm}$).

III. Etude photophysique des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$

III.1. Propriétés d'émission

Puisque le transfert d'électron photoinduit envisagé dans le cas de ce complexe trinucéaire consiste en la réduction de l'unité Co^{III} (Schéma 2), nous avons réalisé l'étude photophysique des complexes trinucéaires sous leur forme Co^{II} et Co^{III} (ce dernier étant généré par électrolyse exhaustive à 0,2 V d'une solution de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$ dans $CH_3CN + 0,1 \text{ M } Bu_4NClO_4$). Les longueurs d'onde d'émission ($\lambda_{émis}$) et les valeurs des rendements quantiques de luminescence (Φ_L) des complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$, $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$ sont reportées dans le tableau 3. Les spectres d'émission des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$ sont typiques des spectres d'émission de l'état excité

3TCML des complexes de type $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, bien que les intensités soient fortement diminuées par rapport à celle de $[Ru(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ (Figure 5).

Tableau 3. Longueurs d'ondes maximales (λ_{max}^{emi}) et rendement quantique (Φ_{em}) de luminescence des complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$, $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$ en solution dans CH_3CN désoxygéné + 0,1 M Bu_4NClO_4 à 298 K.

Complexes	λ_{max}^{emi} / nm	λ_{em}	$\Phi_{em}/\Phi_0 (\%)^a$
$[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+,[14]}$	609	0,054	100
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$	611	0,0054	10
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$	611	0,0073	14

^a Φ_{em}/Φ_0 représente le rapport entre le rendement quantique de luminescence des complexes trinuécléaires et celui du complexe précurseur de Ru^{II} correspondant.

En effet, elles ne représentent que 10 % et 14 % respectivement de l'intensité de luminescence du complexe de $[Ru(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$, ces valeurs étant déterminées par le rapport des rendements quantiques de luminescence. Ce comportement est donc dû à une forte inhibition de la luminescence des centres Ru^{II} par l'unité Co. Contrairement à ce qui avait été observé pour le complexe trinuécléaire de fer, où seul un transfert d'énergie (T.En.) est responsable de la faible intensité de luminescence de ce complexe (Cf. Chapitre III), la désactivation de la luminescence par un mécanisme de transfert d'électron (T.El.) est ici fortement probable comme cela a déjà été rapporté pour d'autres complexes (voir [12] par exemple).

En effet, en appliquant l'équation de Rhem-Weller, comme aux chapitres précédents, et en considérant les potentiels des couples Ru^{II*}/Ru^{III} (-1,21 V) et Co^{II}/Co^{III} (-0,06 V), on constate que le transfert d'électron de l'espèce Ru^{II} à l'état excité vers l'espèce Co^{III} est fortement exergonique (-1,15 V). De même, le transfert d'électron photoinduit entre l'espèce Ru^{II*} et l'espèce Co^{II} est thermodynamiquement permis (-0,14 V si l'on considère la formation d'une espèce transitoire $Ru^{III}-Co^I$ et -0,43 V dans le cas d'une espèce Ru^I-Co^{III}).

Cependant, en addition à ce processus de transfert électronique, une désactivation par T.En. ne peut pas être complètement exclue compte tenu d'un recouvrement spectral non négligeable du spectre d'absorption de Co^{II} et du spectre d'émission normalisé de Ru^{II} . Ce recouvrement est toutefois nettement plus faible que pour le complexe trinuécléaire de fer, étant donné la faible absorption de l'unité Co^{II} (ϵ de l'ordre de $1000 M^{-1}cm^{-1}$ à 567 nm pour

les deux complexes) comparativement à celle de l'unité Fe^{II} dans le complexe trinuécléaire correspondant ($\epsilon = 26000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 567 nm) (Figure 5).

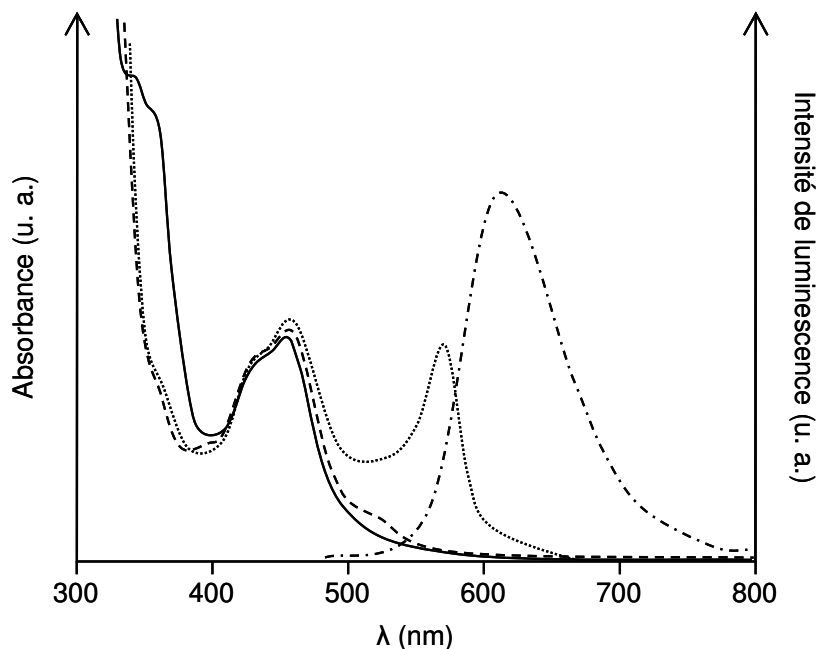


Figure 5. Spectre d'absorption UV-visible de $[\{Ru(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe]^{6+}$ (.....), de $[\{Ru(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co]^{6+}$ (- - - -), de $[\{Ru(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co]^{7+}$ (—) et spectre d'émission de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2M^{n+}]^{(4+n)+}$ (- · - ·) ($M = Fe$ ($n = 2$); $M = Co$ ($n = 2$ ou 3)) dans CH_3CN désoxygéné à température ambiante.

Il est à noter également que le recouvrement semble plus important dans le cas de l'espèce Co^{II} puisque cette unité absorbe à 513 nm (Cf. Tableau 2 et Figure 5). Néanmoins, en ce qui concerne plus particulièrement le système $[\{Ru(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$, le faible recouvrement spectral et le transfert d'électron fortement exergonique avec le Ru^{II*} nous permettent de considérer le processus par T.En. comme négligeable devant le processus par T.El. comme cela a été rapporté précédemment par Ohno et *al.* dans le cas d'un mélange de $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ et de $[Co^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}$ [6]. Enfin, la raison de ce quenching incomplet dans ces complexes trinuécléaires est là aussi difficile à interpréter bien qu'il puisse être dû, comme dans le cas du complexe trinuécléaire de fer (Cf. Chapitre III), à la labilité des ions Co^{III} et Co^{II} . Il faut toutefois noter que dans le cas du complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(L2)(bpy)_2Co^{III}]^{5+}$ (Figure 2G), les auteurs [12] ont également rapporté que ce type de complexe possédait une luminescence rémanente d'environ 5 % qu'ils ont attribuée à la présence d'une impureté du type $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$. De même, en ce qui concerne les complexes Ru-Co pontés par des ligands bis-phénantroline [14] ou ceux rappelés dans l'introduction [11], il a été constaté un quenching

partiel de l'état excité du $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+*}$ (30 % à 50 %). L'origine de cette désactivation partielle, non élucidée, serait une décomplexation du centre Co^{III} sous irradiation [16-18].

III.2. Etude des mélanges de $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ + $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ et $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ + $[Co^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}$

Avant d'aborder les réactions photoinduites dans les complexes trinuécléaires, nous avons étudié le comportement de solutions contenant des mélanges $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ et $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$, puis $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ et $[Co^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}$. Les relations de Stern-Volmer, Φ_0/Φ et τ_0/τ , ont été tracées pour des concentrations croissantes de $[Co^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}$, suivant les équations 10 et 11 et sont toutes deux linéaires. Ces tracés (Figure 6) permettent de calculer une constante de quenching de $k_{q1} = 3,9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ et de $k_{q2} = 9,1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ respectivement.

$$\tau_0 / \tau = 1 + k_{q1} \cdot \tau \cdot [[Co^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}] \quad (10)$$

$$\Phi_0 / \Phi = 1 + k_{q2} \cdot \tau \cdot [[Co^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}] \quad (11)$$

où Φ_0 , Φ , τ_0 , τ sont respectivement les rendements quantiques de luminescence et le temps de vie du complexe $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ en absence et en présence de concentrations variables de $[Co^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}$ ($\tau_0 = 0,870 \text{ } \mu\text{s}$ [19]). Ces valeurs, proches de celles de la diffusion, montrent que l'espèce Co^{III} désactive fortement l'état excité du Ru^{II*} comme cela a été observé en milieu aqueux [3-6]. Une étude similaire a été menée pour des concentrations croissantes de $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$, et un traitement analogue a permis d'observer la linéarité des équations 10 et 11 pour ce système et d'obtenir des constantes de quenching respectivement de $k_{q1} = 1,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $k_{q2} = 8,7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, montrant ainsi que le complexe de Co^{II} est lui aussi un excellent inhibiteur (Figure 6).

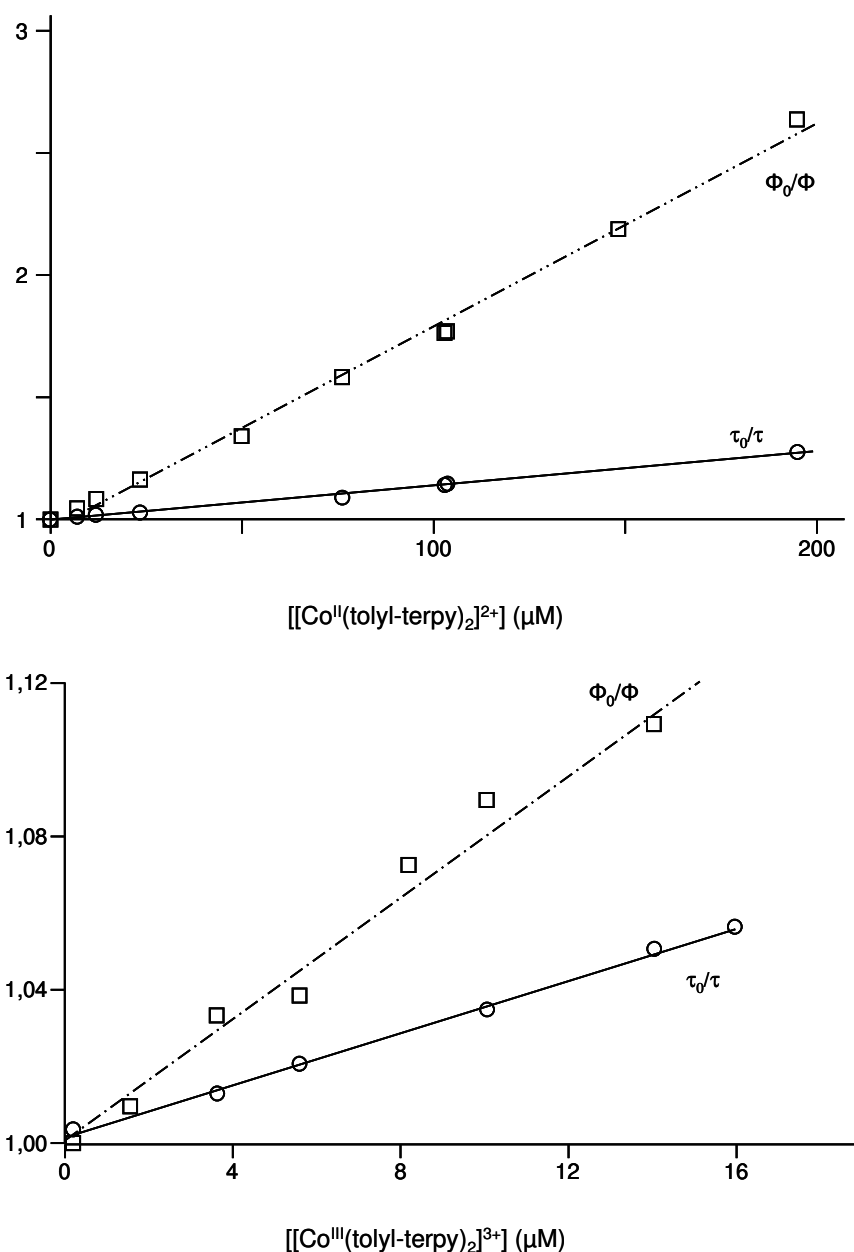


Figure 6. Tracés de l'équation de Stern-Volmer pour une solution de $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ 0,13 mM dans CH_3CN désoxygéné + 0,1 M Bu_4NClO_4 et différentes concentrations en $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ et $[Co^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}$.

III.3. Temps de vie de luminescence des complexes trinuécléaires de cobalt

Le temps de vie de luminescence des complexes $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$ est décrit par une évolution en double-exponentielle, reflétant ainsi la contribution des centres Ru^{II} désactivés et non-désactivés (Tableau 4). De même que précédemment, nous n'avons pas observé d'influence de la concentration sur les

propriétés photophysiques de ces complexes, ce qui nous a permis de conclure que la voie de désactivation de l'état excité du complexe de Ru^{II} a lieu selon un processus intramoléculaire. La constante de quenching a été déterminée comme précédemment (éq. 12) :

$$k_q = \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \quad (12)$$

où τ_1 et τ_2 représentent respectivement la composante au temps court et au temps long du déclin bi-exponentiel des composés $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+*}$ et $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+*}$.

Tableau 4. Temps de vie des centres Ru^{II} désactivés (τ_1) et non-désactivés (τ_2) déterminés dans CH_3CN désoxygéné + 0,1 M Bu_4NClO_4 à 298 K. k_q est la constante de quenching intramoléculaire déterminée d'après l'équation (12).

Complexes	τ_1 / ns (%) ^a	τ_2 / ns (%) ^a	k_q / s ⁻¹
$[\{Ru(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe]^{6+}$	6 (92)	785 (8)	$1,6 \cdot 10^8$
$[\{Ru(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co]^{6+}$	23 (90)	855 (10)	$4,2 \cdot 10^7$
$[\{Ru(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co]^{7+}$	17 (71)	889 (29)	$5,8 \cdot 10^7$

^a L'intensité fractionnelle du déclin bi-exponentiel est défini comme suit :

$$x_i = \frac{A_i \cdot \tau_i}{\sum A_i \cdot \tau_i}$$

où A_i et τ_i sont les paramètres de la fonction d'ajustement bi-exponentielle (pré-facteur et temps de vie de luminescence $A_1 \cdot \exp(-k_1/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-k_2/\tau_2)$).

La comparaison avec le complexe trinuéculaire de fer montre que l'extinction de luminescence du Ru^{II*} est moins efficace dans le cas des complexes de cobalt. De plus, l'ion Co^{II} dans le complexe bis-terpyridine semble moins labile que dans son état d'oxydation +III. En effet, pour le complexe de Co^{II} , le temps long τ_2 ne représente que 10 % du déclin (contre 29 % dans le cas de Co^{III}) montrant ainsi que peu de complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ libre se trouve en solution. Ce résultat est surprenant dans la mesure où les complexes de Co^{III} à ligands terpyridiniques devraient, à priori, être plus inertes avec le Co^{III} du fait de leur configuration électronique t_{2g}^6 [20].

IV. Réduction photoinduite du complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$

IV.1. Principe et généralités

Dans le cas du complexe hétérotrinucléaire $Ru^{II}-Co^{III}$, l'unité Co^{III} se réduit avec l'état excité du complexe de Ru^{II} . Toutefois, ce type de réaction implique la formation d'un état transitoire $Ru^{III}-Co^{II}$ instable du fait des valeurs de potentiel rédox respectives des couples Ru^{III}/Ru^{II} (0,91 V) et Co^{III}/Co^{II} (- 0,06 V). L'emploi d'un donneur d'électron irréversible est donc nécessaire pour régénérer la partie ruthénium à son état d'oxydation initial et éviter la réaction retour de réoxydation de Co^{II} (« Back Electron Transfer » BET) (Schéma 6). Bien que le choix d'un accepteur d'électron irréversible dans le cas de l'oxydation photoinduite des composés tétranucléaires $[\{Ru^{II}(bpy)_2(Ln)\}_3Fe^{II}]^{8+}$ (Chapitre II) et trinucléaires $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ (Chapitre III) de ruthénium et de fer ait été facilité par les études antérieures menées au laboratoire [21], il n'en a pas été de même en ce qui concerne le choix du donneur. Nos premiers choix se sont portés sur des amines tertiaires telles que la triéthylamine et la tripropylamine qui ont déjà été utilisées dans la littérature [22]. En effet, celles-ci possèdent un potentiel de l'ordre de 0,6 et 0,4 V/Ag/Ag⁺ respectivement. Leur oxydation à un électron conduit au radical NR_3^{*+} qui évolue de manière irréversible en réagissant avec les traces d'eau dans le milieu ou en se combinant avec les molécules de solvant (CH_3CN) [23]. Nous avons en premier lieu étudié le comportement du complexe de Co^{III} en présence d'un excès de donneur, dans l'obscurité, en suivant l'évolution de l'absorbance à 513 nm (bande caractéristique TCML du complexe Co^{II} -bis-terpyridine). Ces premières études ont montré qu'une réaction entre l'espèce Co^{III} et ces amines se produisait, car en seulement 20 minutes, plus de 15 % du Co^{III} était réduit en Co^{II} dans le cas de la triéthylamine. La figure 7 présente une étude comparative de la réduction thermique de l'espèce Co^{III} par les différents donneurs d'électrons. On constate que l'espèce Co^{III} est capable d'oxyder thermiquement les deux amines d'une manière très efficace, ce qui proscrit leur utilisation dans un cycle photocatalytique tel que celui envisagé. Dans l'objectif de trouver un donneur d'électron irréversible qui ne réagisse pas directement avec le complexe sous sa forme Co^{III} , nous avons alors porté notre choix sur des phosphines tertiaires. En effet, Ohno *et al.* ont montré que les phosphines de type Z_3P sont de bons donneurs irréversibles monoélectroniques ($Z = Ph$ et/ou O-Alkyl), le radical cation ainsi formé Z_3P^{*+} réagissant ensuite avec les traces d'eau du milieu [24] (éq. 13).

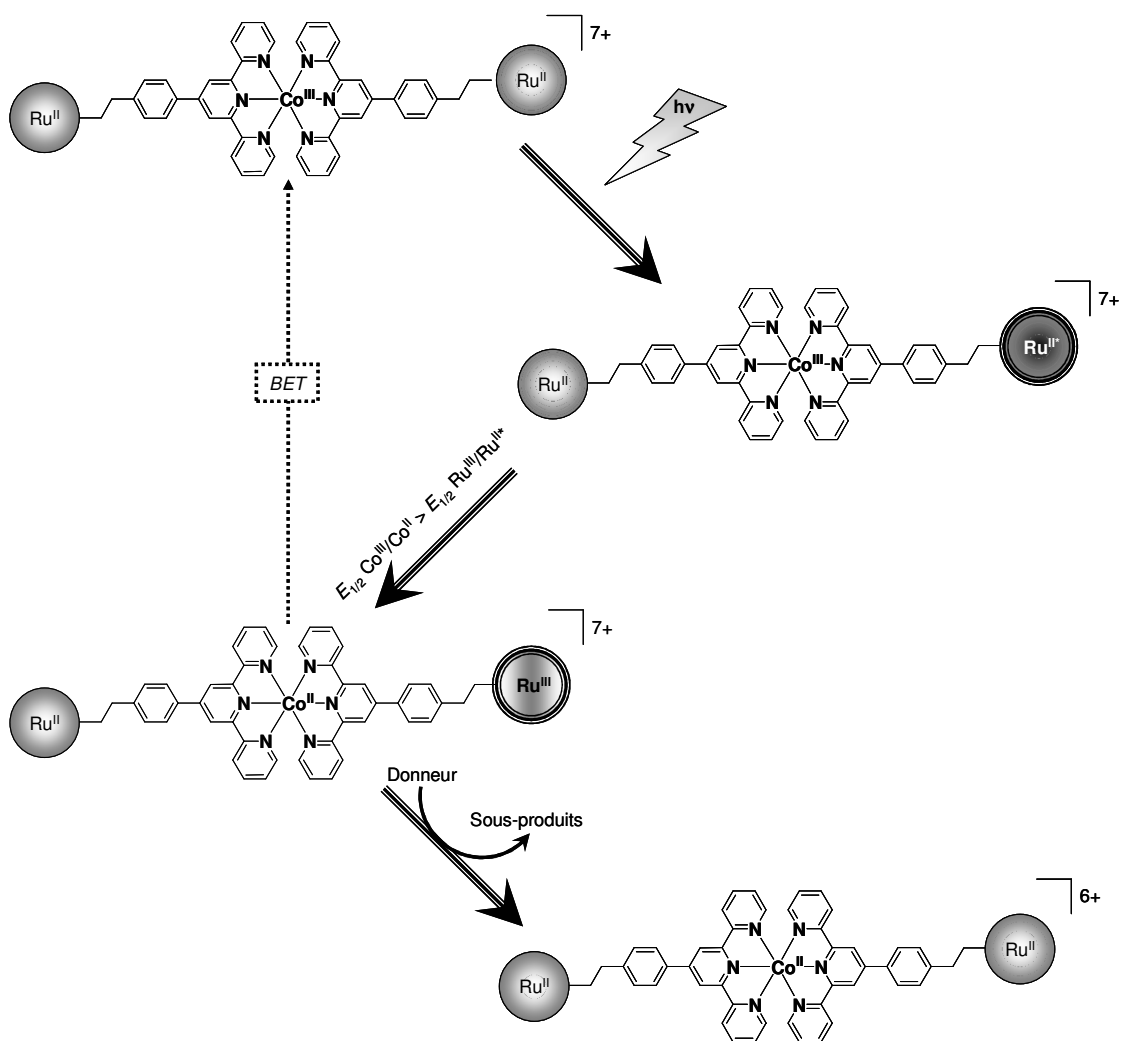


Schéma 6 : Représentation du processus de réduction photoinduite quantitative du complexe trinucéaire $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$.

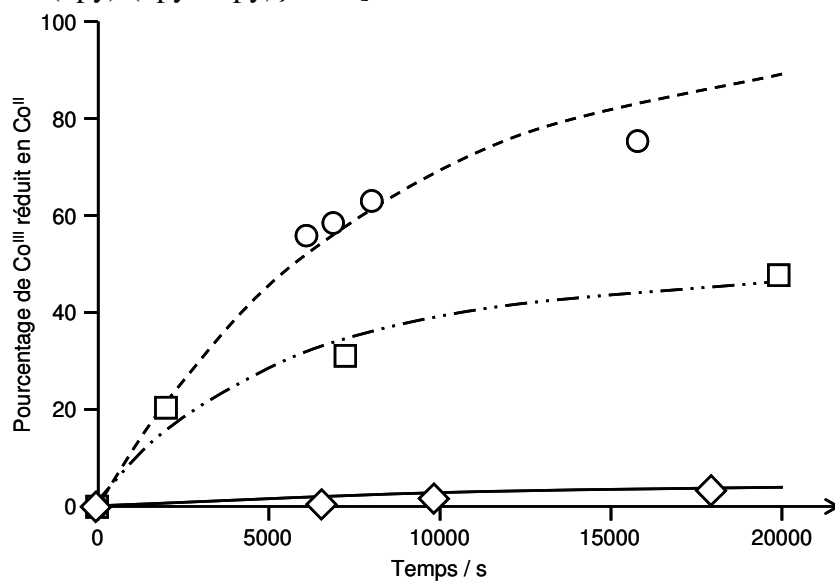
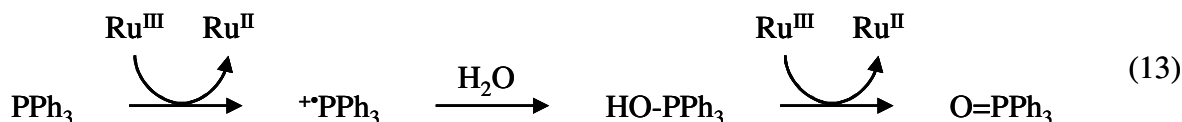


Figure 7. Evolution du pourcentage $[Co^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}$ réduit en $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ dans une solution contenant $[Co^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}$ (~ 0,2mM) + D (15 mM) dans l'obscurité ($-\diamond-$: D = Triphénylphosphine, $(-\circ-)$ D = Triéthylamine, $-\square-$ D = Tripropylamine)

Nous avons donc utilisé la triphénylphosphine (PPh_3) dont le potentiel et le caractère irréversible de son oxydation correspondent aux exigences requises dans le cas du cycle de réduction photoinduite. En effet, son potentiel d'oxydation (de 0,91 V_{/Ag/Ag+}) est compris entre les potentiels des couples Ru^{II}/Ru^{III} et Ru^I/Ru^{II*} , ce qui permet à la fois d'éviter la réaction retour de réoxydation du Co^{II} ainsi que l'inhibition de Ru^{II*} par transfert d'électron pour former Ru^I . De plus, PPh_3 n'absorbe pas dans le domaine visible et ne réagit pratiquement pas avec l'espèce Co^{III} par transfert d'électron (Figure 7).



Des études réalisées sur des mélanges contenant $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ (~ 0,02 mM), $[Co^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}$ et la triphénylphosphine en excès (15 mM) montrent cependant que le processus de réduction photoinduite est beaucoup plus lent comparativement aux études réalisées avec les autres donneurs. Ainsi, seulement 20 % du complexe $[Co^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}$ sont réduits en Co^{II} avec PPh_3 contre 96 % dans le cas de NEt_3 et 85% dans le cas de NPr_3 après dix minutes d'irradiation.

La PPh_3 sera donc introduite en très large excès dans le milieu afin de concurrencer efficacement la réaction retour. Il faut rappeler que dans le cas des systèmes polypyridiniques comportant les complexes de Ru^{II} et Co^{III} , il a été montré que le transfert d'électron retour entre Co^{II} et Ru^{III} est moins rapide et moins efficace que le transfert direct de Ru^{II*} vers le complexe de Co^{III} [6]. Ce résultat est à priori une indication favorable pour l'utilisation d'un donneur d'électron irréversible externe chargé de réagir avec l'unité Ru^{III} transitoirement générée, de manière à « piéger » l'espèce Co^{II} .

IV.2. Suivi de la réduction photoinduite par spectroscopie UV-visible

Des solutions désoxygénées contenant le complexe trinucéaire (0,17 mM) en présence d'un excès de triphénylphosphine (15 mM) dans $CH_3CN + 0,1 M Bu_4NClO_4$, ont été irradiées à l'aide d'une lampe Xénon (conditions expérimentales similaires à celles employées dans le cas du transfert d'électron photoinduit pour le complexe trinucéaire de Fer Chapitre III). On observe bien la diminution de la bande d'absorption de l'unité Co^{III} à 350 nm (maximum) ainsi qu'une augmentation de l'absorbance à 513 nm due à la formation du Co^{II} (Figure 8).

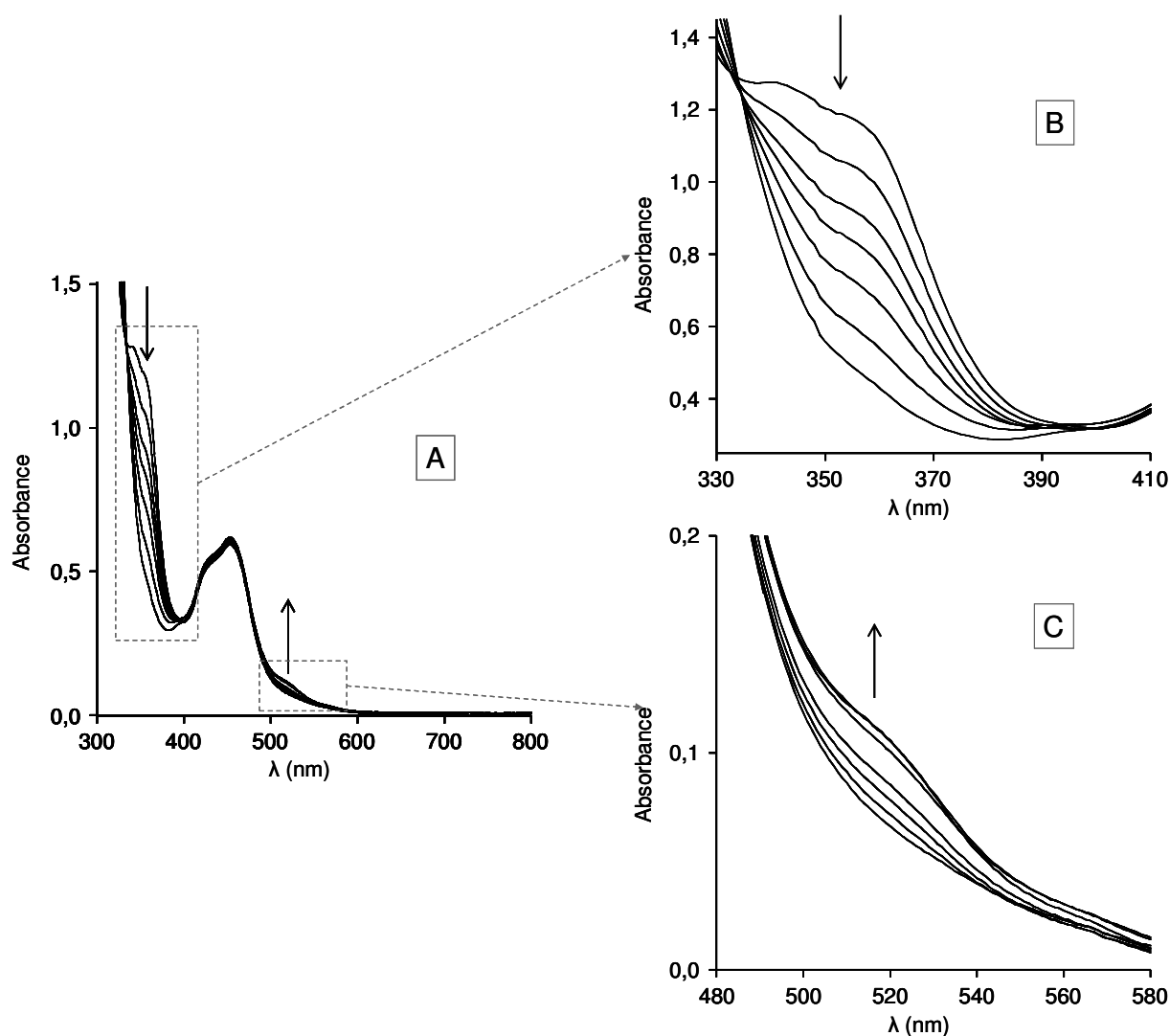


Figure 8. Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$ (0,17 mM) + PPh_3 (15 mM) dans CH_3CN + 0,1M NBu_4ClO_4 après différents temps d'irradiation, (a) = 0 s, (b) = 48 min, (c) 1 h 55 min, (d) 2h 58 min, (e) 4 h 59 min, (f) 9 h 29 min, (g) 14 h 37 min, $l = 1$ cm.

De manière analogue à ce que nous avons présenté au cours des deux chapitres précédents, nous avons déterminé la cinétique de réduction photoinduite du Co^{III} dans le complexe trinucéaire. Celle-ci se déroule également selon une cinétique du premier ordre. Cela est vérifié par le tracé de l'évolution mono-exponentielle de l'absorbance de la solution à 350 nm et 513 nm (Figure 9). Etant donné que la stratégie de transfert d'électron photoinduit est différente dans le cas du complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$ et dans celui du complexe trinucéaire de fer $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$, il est difficile de comparer ces deux processus.

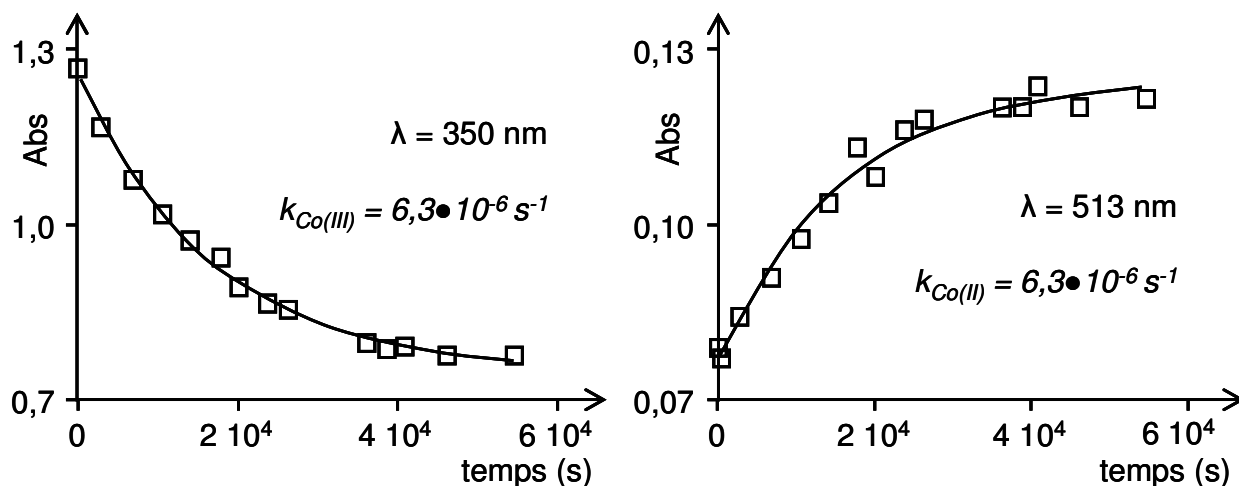


Figure 9. Evolution de l'absorbance du complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$ (0,17 mM) en présence de PPh_3 (15 mM), à 513 nm et 350 nm, dans $CH_3CN + 0,1M$ en Bu_4NClO_4 .

D'une manière générale, on constate que la cinétique de réduction photoinduite du complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$ est plus lente puisqu'il faut environ 60 fois plus de temps pour réduire la totalité de l'unité Co^{III} que pour oxyder l'unité Fe^{II} dans $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ (Tableau 5).

Tableau 5. Données cinétiques des cycles d'oxydation photoinduite du complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$ et de réduction photoinduite du complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$.

Complexe	Temps total d'oxydation/de réduction du métal central	Constante de vitesse
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Fe^{II}]^{6+}$	environ 15 minutes	$(2,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} s^{-1}$
$[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{III}]^{7+}$	environ 15 heures	$(6,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} s^{-1}$

Cette lenteur peut s'expliquer par les mêmes raisons que celles évoquées au cours de l'étude photophysique. La photogénération de l'espèce Ru^{III} , par réaction de Ru^{II*} avec l'espèce Co^{III} , implique la formation d'un état transitoire $Ru^{III}-Co^{II}$ pouvant subir une réaction inverse intramoléculaire efficace, difficile à court-circuiter par la réaction intermoléculaire de Ru^{III} avec PPh_3 , la réaction chimique responsable de l'irréversibilité du système n'étant pas très rapide. Il est à noter que les valeurs des constantes cinétiques de réduction de Co^{III} et de formation de Co^{II} sont identiques ($6,3 \cdot 10^{-6} s^{-1}$) (Figure 9), ce qui est cohérent avec le fait que le complexe ne se dégrade pas au cours de l'irradiation, comme le laissait supposer la présence du point isobestique à 335 nm.

V. Oxydation photoinduite d'un mélange de $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ et de $[Co^{II}(tolyl-terpy)_3]^{2+}$

Comme nous l'avons mentionné en introduction, un cycle photocatalytique réducteur est également envisageable entre les complexes $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ et $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ (Schéma 2). L'oxydant sacrificiel que nous avons envisagé pour régénérer le photosensibilisateur dans son état initial est un sel de sulfonium, le $((Tolyl)(Me)_2S^+BF_4^-$ ($= SR_3^+BF_4^-$). Le potentiel de réduction de cette espèce se situe vers $-1,74$ V/Ag/Ag⁺ et en milieu aprotique, les composés issus de la réduction sont connus pour se scinder en sulfures et en radicaux aryles ou alkyles qui vont réagir rapidement avec les constituants du milieu tels que l'eau résiduelle, l'acétonitrile et l'électrolyte support [25]. Le suivi spectroscopique d'une étude préliminaire d'irradiation d'un mélange de $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ et de $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ en proportion (1 : 1) en présence de (SR_3^+) en excès (15 mM) a montré qu'un transfert d'électron se produit avec la formation de l'espèce $[Co^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}$. En effet, au cours de l'irradiation, la bande caractéristique du Co^{II} à 513 nm diminue au profit de l'apparition d'une bande vers 350 nm caractéristique du Co^{III} (Figure 10).

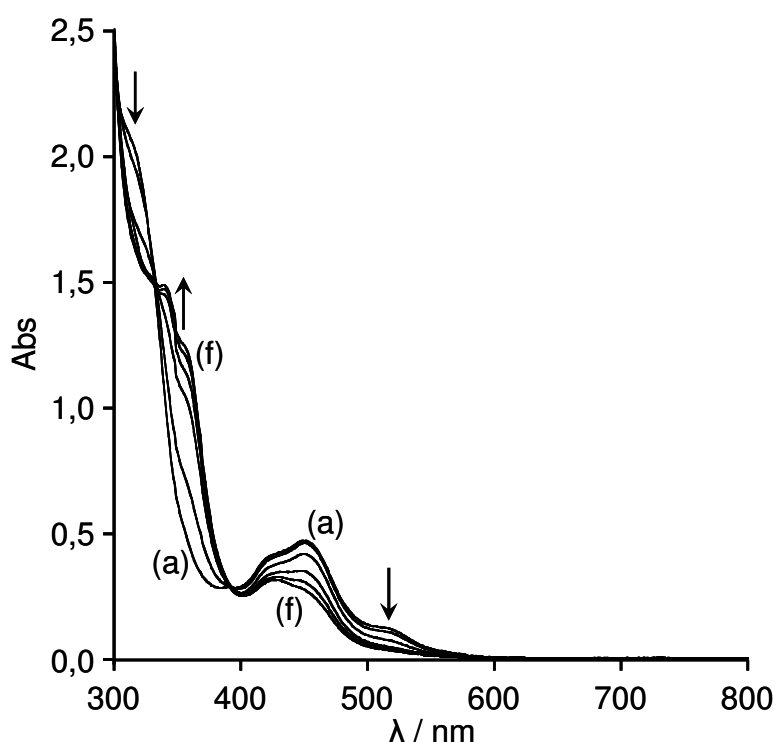


Figure 10. Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de $[Co^{II}(tolyl-terpy)_2]^{2+}$ 0,03 mM + $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ 0,03 mM + SR_3^+ 15mM dans CH_3CN après différents temps d'irradiation, (a) = 0 min, (b) = 1 h 15 min, (c) 3 h 55 min, (d) 5 h 30 min, (e) 6 h 30 min, (f) 8 h 30 min, $l = 1$ cm.

Ce premier résultat est encourageant et ce système devra être envisagé avec le complexe $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$.

Conclusion

Dans de ce chapitre, nous avons montré qu'un cycle photocatalytique dans lequel l'espèce Ru^{III} est photogénérée via une réaction par transfert d'électron entre Ru^{II*} et un accepteur d'électron connecté au photosensibilisateur, ici l'unité complexe de $[Co^{III}(tolyl-terpy)_2]^{3+}$, est possible. Toutefois, cette réaction photocatalytique est lente puisqu'il faut environ une quinzaine d'heures pour réduire totalement l'unité Co^{III} . Ceci est dû au fait que le donneur d'électron utilisé ici ne possède pas une irréversibilité suffisante (cinétique lente de la réaction chimique suivant l'oxydation de PPh_3) pour concurrencer efficacement la réaction retour et rendre le processus global plus rapide. D'autres donneurs irréversibles devront être testés pour rendre ce processus intéressant. Nous avons également réalisé une étude préliminaire qui permet d'envisager l'oxydation photoinduite de l'espèce Co^{II} , c'est-à-dire un cycle photocatalytique réducteur. Cette étude, réalisée sur une solution contenant un mélange des complexes $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ et $[Co^{II}(tolyl-terpy)_3]^{2+}$ en quantité stœchiométrique et en présence d'un accepteur d'électron irréversible (un sel de sulfonium), devra être poursuivie avec le complexe trinuéculaire $[\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2Co^{II}]^{6+}$.

Références Bibliographiques du Chapitre IV

- [1] J. Chambers, B. Eaves, D. Parker, R. Claxton, P.S. Ray et S.J. Slattery, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 2400.
- [2] R. Berkoff, K. Krist et H.D. Gafney, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 1.
- [3] K. Krist et H.D. Gafney, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 951.
- [4] D. Sandrini, M.T. Gandolfi, M. Martin et V. Balzani, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3017.
- [5] Md. J. Uddin, A. Yoshimura et T. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1999, **72**, 989.
- [6] A. Yoshimura, Md. J. Uddin, N. Amasaki et T. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 10846.
- [7] A. Yoshimura, K. Nozaki, N. Ikeda et T. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 7521.
- [8] A. Yoshimura, K. Nozaki, N. Ikeda et T. Ohno, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 1630.
- [9] H. Torieda, A. Yoshimura, K. Nozaki, S. Sakai et T. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 11034.
- [10] A. Yoshimura, H. Torieda et T. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2149.
- [11] H. Torieda, K. Nozaki, A. Yoshimura et T. Ohno, *J. Phys. Chem.*, 2004, **22**, 4819.
- [12] X. Song, Y. Lei, S. Wallental, M. Perkovic, D. Jackman, J. Endicott et P. Rillema, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 3225.
- [13] H. Borgström, O. Johansson, R. Lomoth, H.B. Blandin, S. Wallin, L. Sun, B. Akermark et L. Hammarström, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 5173.
- [14] N. Komatsuzaki, Y. Himeda, T. Hirose, H. Sugihara et K. Kasuga, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1999, **72**, 725.
- [15] B. Galland, D. Limosin, H. Laguitton-Pasquier et A. Deronzier, *Inorg. Chem. Comm.*, 2002, **5**, 5.
- [16] C. V. Krishnan et N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 2141.
- [17] R. Ziessel, J. Haweker et J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, 1986, **69**, 1065.
- [18] C. V. Krishnan, B.S. Brunshwig, C. Creutz et N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 2005.
- [19] J. V. Caspar et T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 5583.
- [20] R. Prasad et D.B. Scaife, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, **84**, 373.
- [21] J. Lombard, S. Romain, S. Dumas, J. Chauvin, M.-N. Collomb, D. Daveloose, A. Deronzier et J.-C. Leprêtre, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, **16**, 3320.
- [22] P.J. Delaive, B. P. Sullivan, T. J. Meyer et D.G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 4007.

- [23] P. J. Delaive, T. K. Foreman, C. Giannotti et D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 5627.
- [24] S. Yasui, K. Itoh, M. Tsujimoto et A. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2002, **75**, 1311.
- [25] A. Staško, P. Raptá, V. Berzova, O. Nuyken et R. Vogel, *Tetrahedron*, 1993, **49**, 10917.

Chapitre V.

Polymères de coordination de Ru^{II} et de Fe^{II} de type



Introduction

Comme évoqué dans l'introduction générale, un autre aspect des recherches présentées dans ce manuscrit concerne l'élaboration de polymères multifonctionnels nanostructurés photoactivables. Les complexes hétérobimétalliques photoactivables précédemment présentés, de dimensions finies, peuvent très bien être considérés comme des complexes modèles de structures de dimension plus importante basés sur la mise au point de « briques moléculaires » constituées d'une unité de type Ru-tris-bipyridine reliée de manière covalente non pas à un mais à deux groupements terpyridine. L'interaction d'un ion métallique avec ces groupements terpyridine « libres » devrait permettre de conduire à la formation de polymères de coordination par un processus d'auto-assemblage. Avant d'aborder cette étude, une brève étude bibliographique sur les polymères de coordination élaborés à l'aide de ligands bis-terpyridine sera présentée. Deux revues récentes [1, 2] sont consacrées à ce type de polymères.

I. Polymères de coordination à ligands bis-terpyridine : étude bibliographique

I.1. Définition des polymères de coordination

Si le terme « polymère de coordination » est abondamment utilisé dans la littérature, il est cependant défini différemment dans le domaine de la chimie inorganique et dans celui de la chimie supramoléculaire [1]. Les chimistes inorganiciens les définissent comme un réseau de monomères à 1, 2, ou 3 dimensions. Ce sont en grande majorité des réseaux cristallins à l'état solide qui se fragmentent partiellement en solution. Dans le domaine de la chimie supramoléculaire, cette définition est plus précise et est apparentée à la chimie macromoléculaire. Dans ce cas, le polymère de coordination est une entité construite par une approche supramoléculaire via la coordination du métal qui constitue le squelette du polymère, puisque la polymérisation est assurée via l'interaction du métal avec le ligand. Cette interaction doit être suffisamment forte pour conserver la chaîne polymère en solution ; de plus, ces composés devraient posséder des propriétés caractéristiques des polymères (par exemple la viscosité) comparée à celles du monomère.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux polymères de coordination à une dimension (1D), construits par l'alternance d'ions métalliques et de ligands organiques, les polymères à ligands bis-terpyridine se situant dans cette catégorie (Schéma 1).

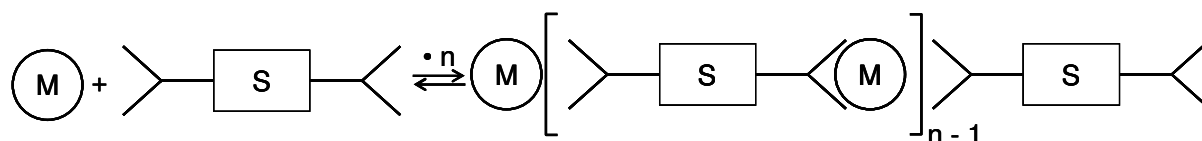


Schéma 1 : Processus d'auto-assemblage M = Ion métallique, S = Espaceur entre les deux sites de complexation.

I.2. Les polymères de coordination à ligands terpyridine

Les complexes à ligand terpyridine sont des outils particulièrement performants pour la construction de ces architectures supramoléculaires puisque ces ligands sont capables de former directement des complexes stables avec une grande variété d'ions métalliques (Ru, Fe, Zn, Ir, Cd...) [1-4]. La complexation de un ou deux ligands 2,2':6',2''- terpyridine (terpy) conduit à un complexe métallique et, dans la majorité des cas, à un complexe bis-terpyridine à géométrie de coordination octaédrique. Ces complexes ont des propriétés magnétiques, photophysiques et électrochimiques distinctes selon la nature du métal complexé (Schéma 2).

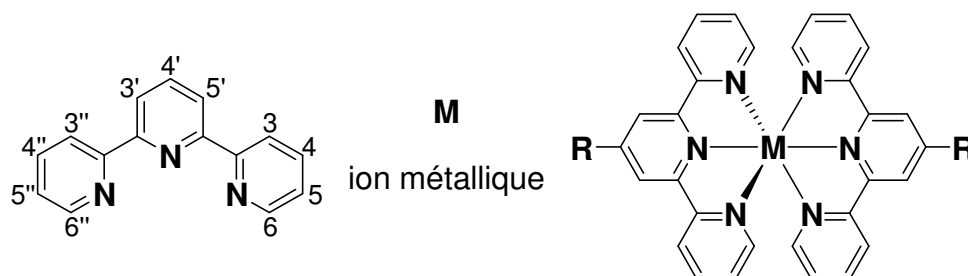


Schéma 2 : 2,2':6',2''-terpyridine ; complexe métallique bis-terpyridine fonctionnalisé en position 4' (les charges et les anions sont omis pour simplification).

Les récentes avancées dans la synthèse de terpyridines fonctionnalisées ont ouvert de nouvelles possibilités pour l'introduction de complexes métalliques dans des polymères et sur des surfaces. En particulier l'utilisation, par exemple, de réaction de substitution avec des produits commerciaux tels que la 4'-chloro-terpyridine, la 4'-hydroxy-terpyridine ou la 4'-4(p-méthylphényl)-terpyridine permet de synthétiser des ligands bis-terpyridine connectés par un espaceur. Ainsi dès la fin des années 90, ces ligands ont été utilisés pour construire des polymères de coordination auto-assemblés par addition d'un ion métallique (Schéma 3).

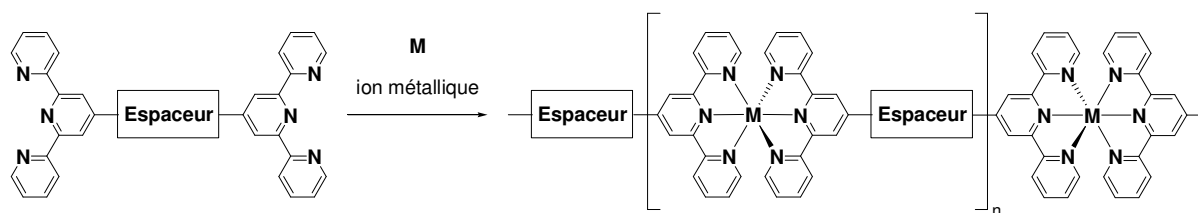


Schéma 3 : Polymères de complexes métalliques bis-terpyridine élaborés par auto-assemblage (les charges et les anions sont omis pour simplification).

Cependant, les études encore peu nombreuses sont principalement consacrées à des polymères de coordination utilisant le fer (II), le ruthénium (II) et le zinc (II) comme « colle métallique » [1, 2]. Les complexes bis-terpyridine de fer (II) et de ruthénium (II) possèdent des constantes d'association élevées, et la réversibilité est seulement obtenue dans le cas du fer par chauffage. Suivant la rigidité, la conjugaison ou la longueur du groupement espaceur, différentes architectures supramoléculaires ont été obtenues avec ces métaux, comme des polymères avec des degrés de polymérisation divers allant de 9 à 100 ou de petits macrocycles. Les schémas 4 et 5 présentent les principaux types de ligands utilisés et quelques structures associées.

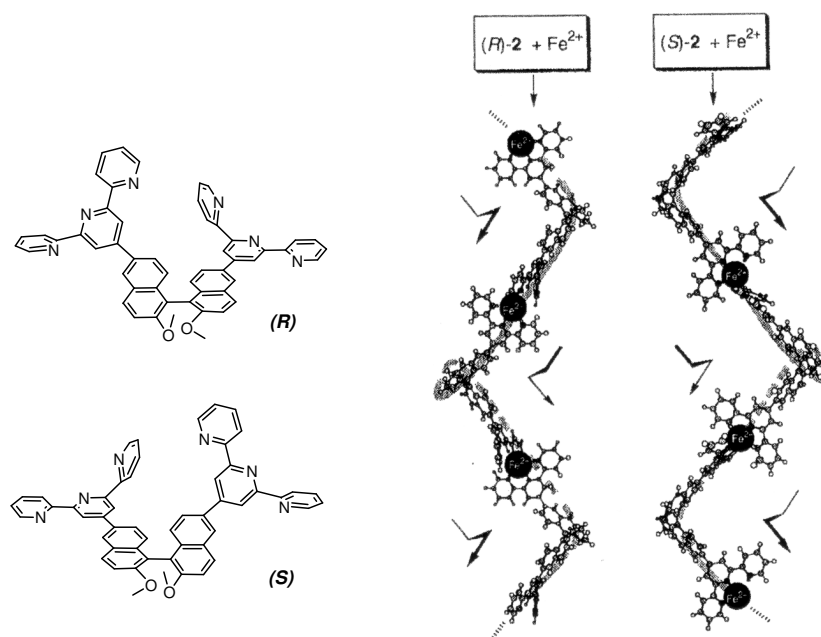


Schéma 4 : Ligands énantiomères et polymères de complexes de fer (II) bis-terpyridine chiraux associés (les charges et les anions sont omis) [5].

Les polymères élaborés à l'aide de ces ligands sont généralement solubles dans les solvants organiques et insolubles dans l'eau et le méthanol. Leur formation est principalement mise en évidence en spectroscopie d'absorption UV-visible par la présence de bandes de transfert de charge intenses du métal vers le ligand (TCML) dans le visible correspondant à la

formation des unités $[M^{II}(\text{terpy})_2]^{2+}$. La résonance magnétique nucléaire (RMN ^1H), les spectrométries de masse MALDI-TOF et ESI ainsi que le dichroïsme circulaire pour les systèmes chiraux s'avèrent être également des outils précieux de caractérisation. Le poids moléculaire et la polydispersité peuvent être estimés par chromatographie par perméation de gel (GPC).

Des polymères de coordination énantiomères [5] ou des auto-assemblages chiraux [6] ont été obtenus respectivement par complexation du fer (II) avec des ligands énantiomères (Schéma 4) ou des ligands bis-terpyridine possédant une chiralité inhérente (Schémas 5A et B). Les polymères élaborés à l'aide des ligands A et B ont pu être déposés à la surface d'une électrode (réalisation d'électrodes modifiées (EM)) par la technique de « spin-coating ». Des propriétés spectroélectrochimiques intéressantes (changement de couleur réversible par oxydation puis réduction, de bleu-violet intense (Fe(II)) à transparent (Fe(III)) et une grande stabilité par cyclage entre ces deux états rédox) font de ces films des candidats attractifs pour des matériaux électrochromes. De plus, les réactions rédox multiélectroniques de ces polymères de coordination peuvent s'avérer utiles pour le développement de systèmes catalytiques asymétriques.

Les espaceurs rigides (ligands D et E) conduisent à la synthèse de polymères rigides de fer (II) avec un degré de polymérisation élevé, solubles uniquement dans le cas du ligand D [7, 8]. Un ligand non rigide di(éthylène glycol) (ligand G) ou hexane-di-terpyridine (ligand H) complexé au fer (II) peut également conduire à la formation de petits macrocycles 3+3 et 4+4 par chauffage (structures I), après une métallo-polymérisation à température ambiante [9, 10].

Les métallopolymères contenant le ruthénium (II) comme centre métallique élaborés à l'aide des ligands A, C et F présentent des propriétés photophysiques particulières dues à leurs propriétés de luminescence [11-13]. Des études photophysiques détaillées de certains de ces polymères photo- et électro-activables (ligands A et C) en solution mettent en évidence un temps de vie de luminescence à température ambiante significativement plus long pour le polymère à ligand conjugué C (1 ns) comparé à celui du polymère à ligand non-conjugué A (0,36 ns) [11].

Les polymères de Fe(II) avec les ligands A et B et de Ru(II) avec les ligands A et C ont également pu être adsorbés à la surface d'une électrode par balayage répétitif de potentiel sur les systèmes de réduction centrés sur les ligands. Cependant, ces films se dissolvent par cyclage ultérieur sur le système d'oxydation Fe(II)/Fe(III). Les électrodes modifiées avec le Ru(II) semblent plus stables [6, 11].

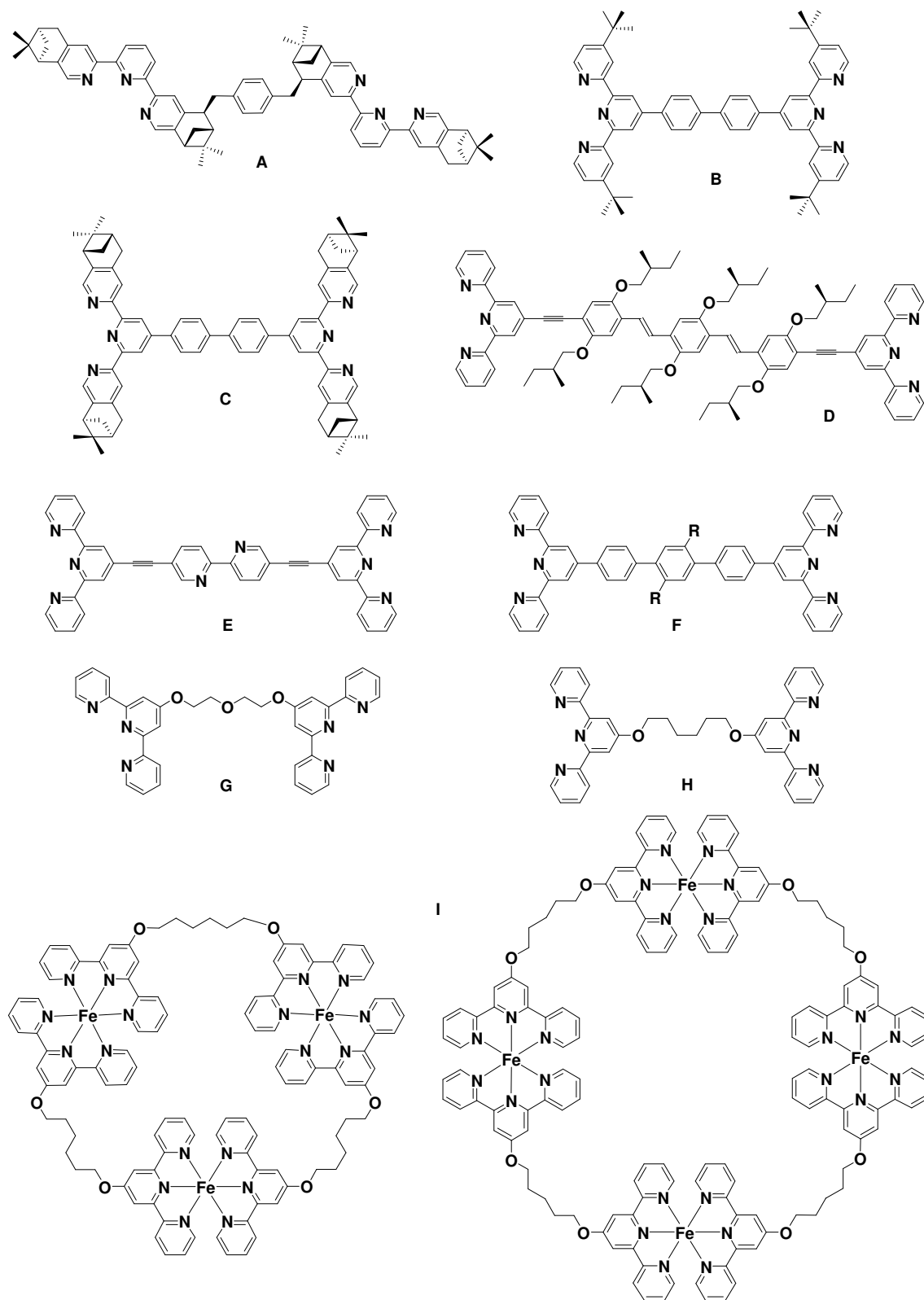


Schéma 5 : Ligands bis-terpyridine utilisés pour la complexation du fer(II) et du ruthénium(II) et structures macrocycles 3+3 et 4+4 [1, 2].

Quelques exemples de structures de métallo-polymères contenant le zinc(II) peuvent être mentionnés. Un fluorophore organique a été incorporé dans des polymères de coordination en employant un espaceur pérylène bisimide [14] (Schéma 6). Des études thermodynamiques de complexation entre les terpyridines et la série des ions de métaux de transition révèlent que le Zn^{2+} fournit une complexation réversible combinée avec une constante d'association élevée, donc, cet ion métallique est bien adapté pour la construction de structures polymériques étendues réversibles. Un autre avantage de Zn^{2+} est qu'il n'interfère pas avec la fluorescence du pérylène bisimide, donc des polymères de coordination fortement luminescents peuvent être réalisés.

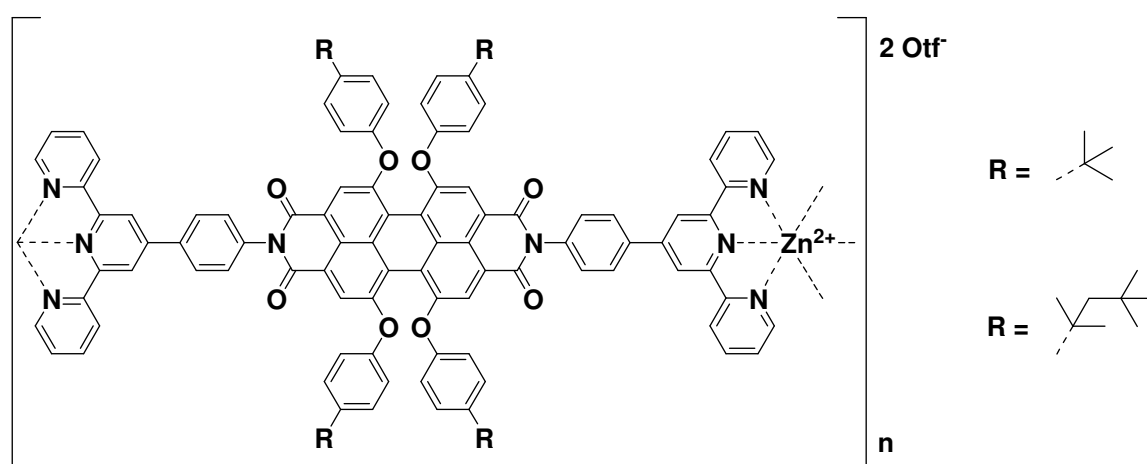


Schéma 6 : Polymère de coordination zinc-terpyridine contenant un fluorophore pérylène bisimide.

Une large gamme de ligands terpyridine ditopique électro- et photoactifs (Schéma 7) et leurs polymères de coordination ont récemment été étudiés [15]. Comme pour les pérylènes bisimide (Schéma 6), les propriétés de fluorescence du ligand sont également maintenues après coordination des ions Zn^{2+} . La fabrication de diodes organiques émettant de la lumière à partir de tels matériaux a été obtenue par exemple pour deux polymères de Zn^{2+} basés sur les ligands espaceurs **a** et **i**.

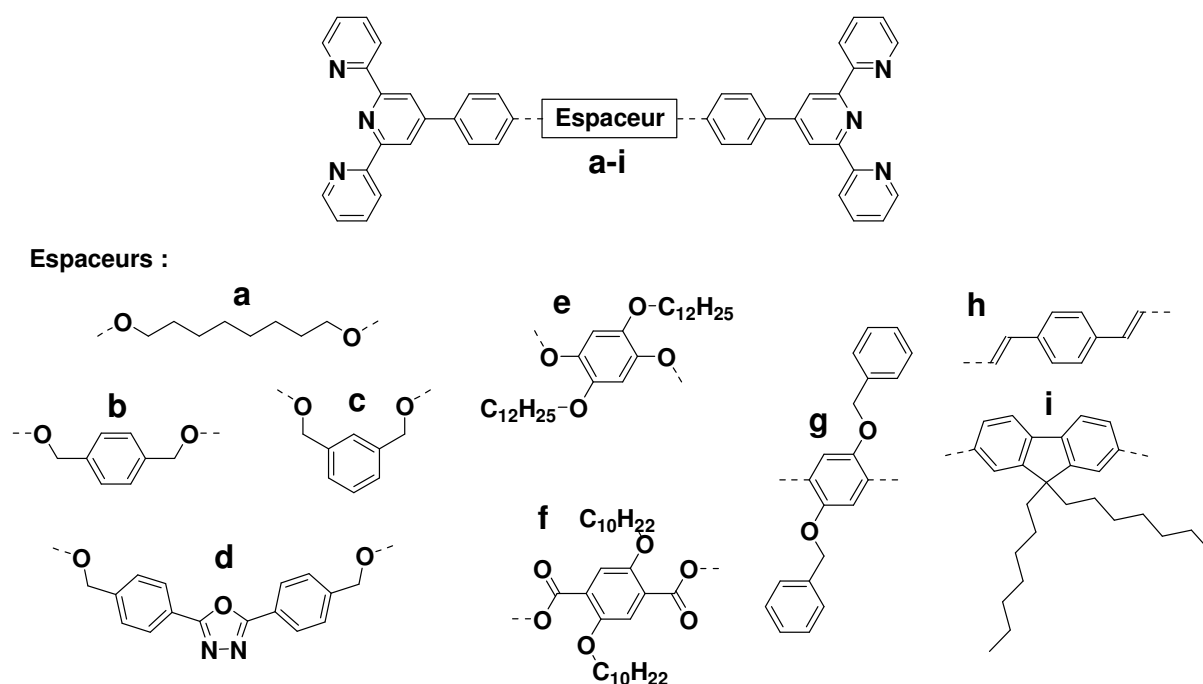


Schéma 7 : Ligands terpyridine utilisés pour la synthèse des polymères de coordination de Zn^{2+}

II. Résultats expérimentaux : polymères de coordination de Ru^{II} et de Fe^{II} de type $\{[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}^{\text{II}}]_n\}^{4n+}$

II.1. Introduction

L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre est la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés physicochimiques de nouvelles architectures organisées basées sur des polymères de coordination auto-assemblés multifonctionnels en vue de leur application à des dispositifs pouvant être activés à l'échelle nanométrique. Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique précédente, ce domaine, encore peu exploré, ouvre de vastes perspectives d'application. L'originalité de notre étude repose sur l'élaboration de polymères de coordination, à base de deux ligands terpyridine reliés à un ligand bipyridine, qui font intervenir la coordination conjointe de deux métaux différents (Schéma 8) alors que les polymères de ce type décrits dans la littérature sont principalement monométalliques [1, 2].

Le ligand bipyridine complexé par du ruthénium confère à la structure les propriétés photorédox du complexe de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Les deux ligands terpyridine quant à eux permettent la formation du polymère par complexation avec un autre métal M.

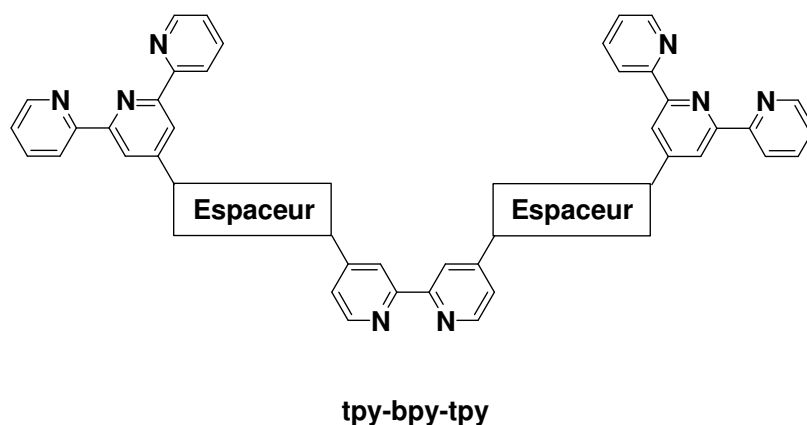


Schéma 8 : Représentation d'un ligand hétéroditopique de type bipyridine-bis-terpyridine

Notre laboratoire a récemment mis au point la synthèse d'un ligand hétéroditopique de ce type constitué d'une bipyridine reliée de manière covalente et symétrique à deux ligands terpyridine (ligand tpy-bpy-tpy = A) [16]. La coordination du site bipyridine par le ruthénium à partir du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ a également conduit à l'isolation du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{A})]^{2+}$ (Schéma 9).

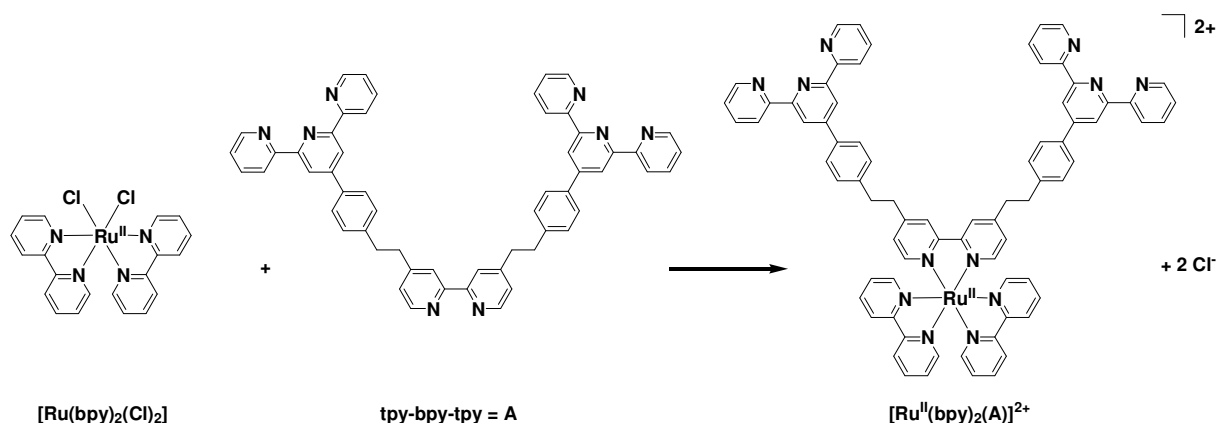


Schéma 9 : Synthèse de la brique moléculaire photosensible.

L'étude développée dans ce chapitre consiste à utiliser cette brique moléculaire de ruthénium et à en synthétiser d'autres du même type, en faisant varier la nature de l'espaceur entre le ligand bipyridine et les ligands terpyridine, pour la construction de polymères par coordination des deux sites terpyridine par un autre ion métallique électroactif, le Fe^{2+} . Les polymères obtenus seront donc multifonctionnels, avec des propriétés électro- et photoactivables.

A notre connaissance, avec ce type de ligand hétéroditopique, seuls quelques exemples d'assemblages bimétalliques supramoléculaires Ru/M (M = Os, Zn, Fe, Ir, Au) de petites

tailles (binucléaires et heptanucléaires) [3] (Cf. Chapitre I) et des complexes trinucléaires à double hélice Fe/Cu et Zn/Cu ont été élaborés [17, 18].

Ce chapitre suit sensiblement le même plan que les chapitres précédents. Dans un premier temps sera présentée la synthèse des ligands et des complexes de ruthénium précurseurs ainsi que celle des polymères de ruthénium-fer. Dans un second temps, nous nous intéresserons à leurs propriétés électrochimiques ainsi qu'à l'élaboration d'électrodes modifiées (EM) par électrodéposition dans le cas des polymères. Ensuite viendra l'étude photophysique de ces complexes en solution. Pour terminer, nous nous intéresserons au phénomène de transferts d'électrons photoinduits dans les polymères sous irradiation en présence d'un accepteur d'électron irréversible, suivant un processus analogue à celui présenté aux chapitres II et III. Ces études sont préliminaires et nécessiteront d'être approfondies, en particulier en ce qui concerne la caractérisation des polymères. En effet, bien que le degré de polymérisation n'ait pas encore été déterminé, nous utilisons cependant le terme de « polymère » pour désigner ces macromolécules.

II.2. Synthèse

Bien que la synthèse du ligand A et du complexe de Ru^{II} correspondant représentés sur le Schéma 9 ait déjà fait l'objet d'une publication [16], celle-ci est délicate et donne de très faibles rendements. Ceci est dû en partie à la faible solubilité du ligand, ainsi qu'à la nécessité de purifications successives, obligatoires pour obtenir des produits très purs indispensables aux études photophysiques. Aussi avons nous exploré d'autres méthodes de synthèse de ce type de ligands. Pour pallier aux problèmes de solubilité rencontrés, la stratégie que nous avons choisie a été de construire les ligands hétéroditopiques à partir d'un complexe de ruthénium de type [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ dont l'une des bipyridines a été préalablement fonctionnalisée en position 4 et 4'. La présence de contre-anions PF₆⁻ rend ces complexes extrêmement solubles dans les solvants organiques usuels.

Deux types de bipyridines ont été utilisées : la 4,4'-dihydroxy-2,2'-bipyridine et la 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine qui sont synthétisées suivant les procédures publiées dans la littérature [19, 20]. Les fragments terpyridiniques adéquats pour réagir avec ces bpy (4'-*p*-bromobenzyl-2,2':6',2''-terpyridine et 4'-*p*-phénol-2,2':6',2''-terpyridine respectivement) ont été synthétisés au laboratoire par Bruno Galland suivant des procédures également publiées [21, 22].

Enfin un troisième complexe a été synthétisé, dans lequel le précurseur ruthénium comporte deux bipyridines substituées aux positions 4 et 4' par des groupements isopropyle ester.

Les différents composés synthétisés sont représentés dans le Schéma 10. Cette famille de composés nous permettra de comparer leurs données physicochimiques en prenant en compte les effets donneurs et attracteurs de l'espaceur et des substituants des bipyridines.

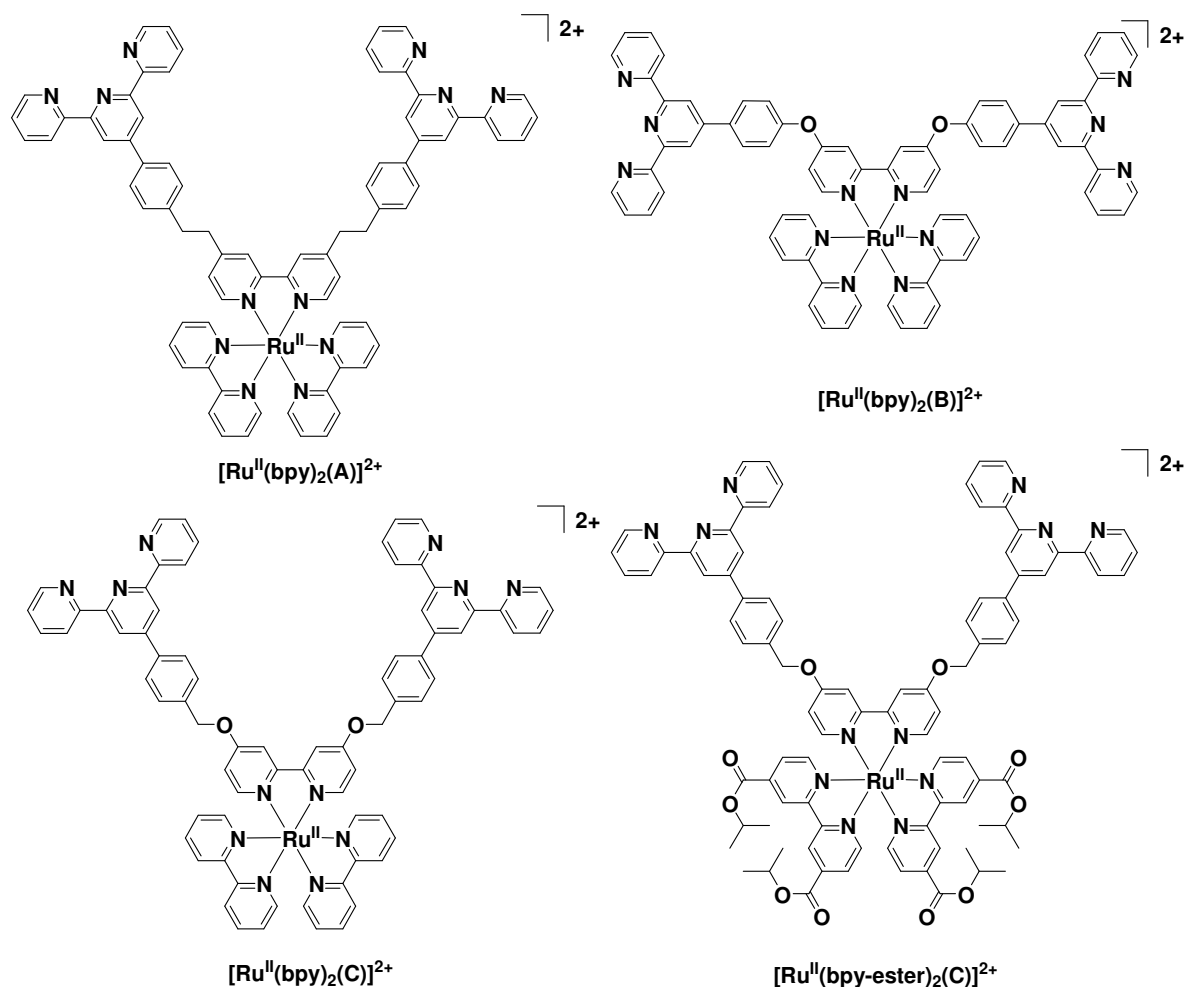


Schéma 10: Représentation schématique des complexes de ruthénium (II) précurseurs des polymères.

II.2.1. Synthèse du complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(B)]^{2+}$

La synthèse de ce complexe est inspirée des travaux du groupe de Constable [21]. Elle est réalisée par réaction de 2 équivalents molaires 4'-*p*-phénol-2,2':6',2''-terpyridine sur le complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(Br-bpy-Br)]^{2+}$ en présence d'un excès de K_2CO_3 dans l'acétonitrile à reflux pendant 3 h (Schéma 11). Après purification, ce complexe est obtenu avec un

rendement de 69%. Il est important de noter que cette réaction est possible dans des conditions relativement douces grâce à la présence du ruthénium coordonné sur la dibromobipyridine. Celui-ci joue le rôle de groupement attracteur et appauvrit la liaison C—Br ce qui rend la substitution plus aisée.

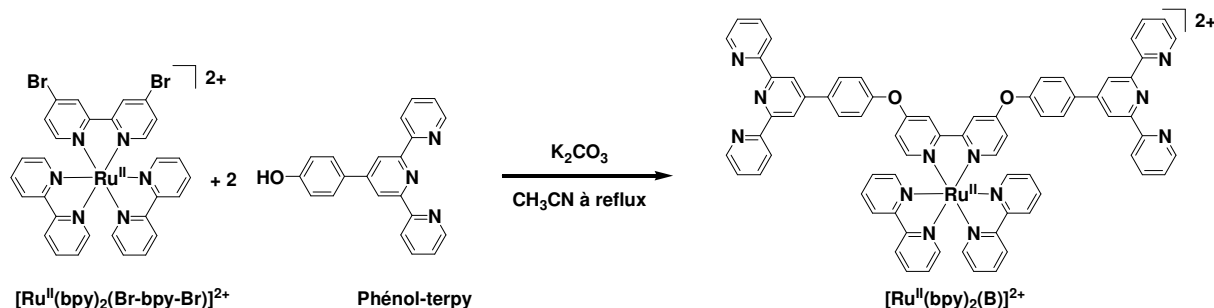


Schéma 11 : Synthèse du complexe $[Ru(bpy)_2(B)]^{2+}$

II.2.2. Synthèse du complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(C)]^{2+}$

Ce complexe est synthétisé par addition de deux équivalents molaires de 4'-p-bromotolyl-2,2':6',2''-terpyridine sur le complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(HO-bpy-OH)]^{2+}$ dans les conditions classiques de synthèse d'éthers de Williamson (Schéma 12). Après purification, il est obtenu avec un rendement de 75 %.

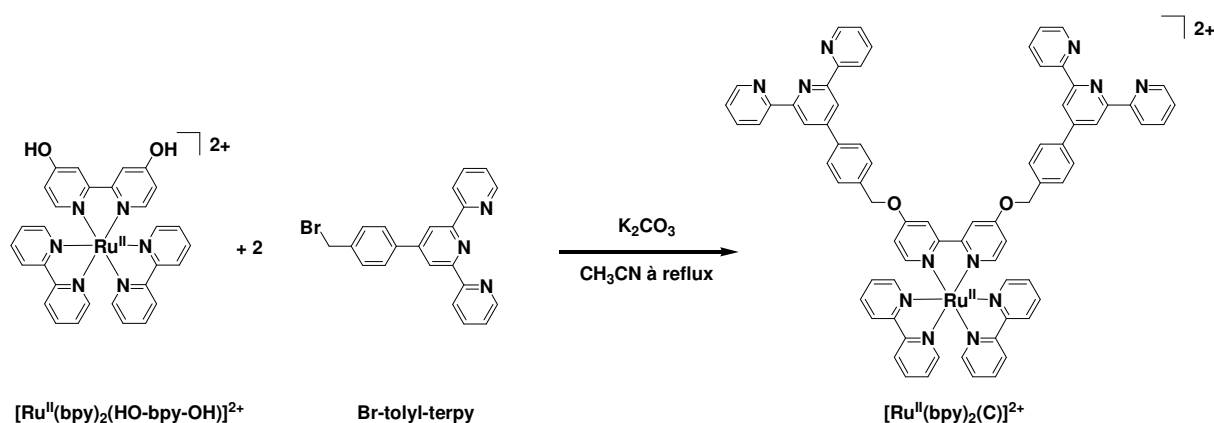


Schéma 12 : Synthèse du complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(C)]^{2+}$

II.2.3. Synthèse du complexe $[Ru^{II}(bpy-ester)_2(C)]^{2+}$

Il est possible d'oxyder la 4,4'-diméthyl-bipyridine en diacide correspondant. Une réaction classique d'estérification permet d'obtenir le ligand disubstitué (bpy-ester). Le complexe $[Ru(bpy-ester)_2Cl_2]$ est synthétisé selon les procédures habituelles à partir de $RuCl_3$ (Cf. partie expérimentale). La coordination de la 4,4'-dihydroxy-2,2'-bipyridine donne accès

au complexe $[\text{Ru}(\text{bpy-ester})_2(\text{HO-bpy-OH})]^{2+}$. La dernière étape est réalisée dans des conditions tout à fait analogues à celles du mode opératoire décrit en II.2.2. Après purification, le complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy-ester})_2(\text{C})]^{2+}$ est obtenu avec un rendement de 71 %.

II.2.4. Synthèse des polymères $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}]_n^{4n+}$

Les quatre complexes présentés dans le schéma 10 ont été utilisés pour la synthèse des polymères $[\{\text{Ru}(\text{L})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}\}_n]^{4n+}$ (L = bpy, bpy-ester). Ceux-ci sont obtenus par addition d'un équivalent d'ion Fe^{2+} à une solution de complexe $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{tpy-bpy-tpy})]^{2+}$. Le processus de formation des polymères a lieu par auto-assemblage, par coordination du Fe^{2+} aux ligands terpyridine du complexe de ruthénium à température ambiante (Schéma 13).

Ces polymères sont formés *in situ* dans l'acétonitrile par addition de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ils ont également été isolés à partir des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{B})]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{C})]^{2+}$ par réaction d'un excès $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans un mélange acétone-eau puis précipités par ajout d'une solution saturée de KPF_6 .

Ces polymères ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption UV-Visible, ^1H -RMN et par électrochimie.

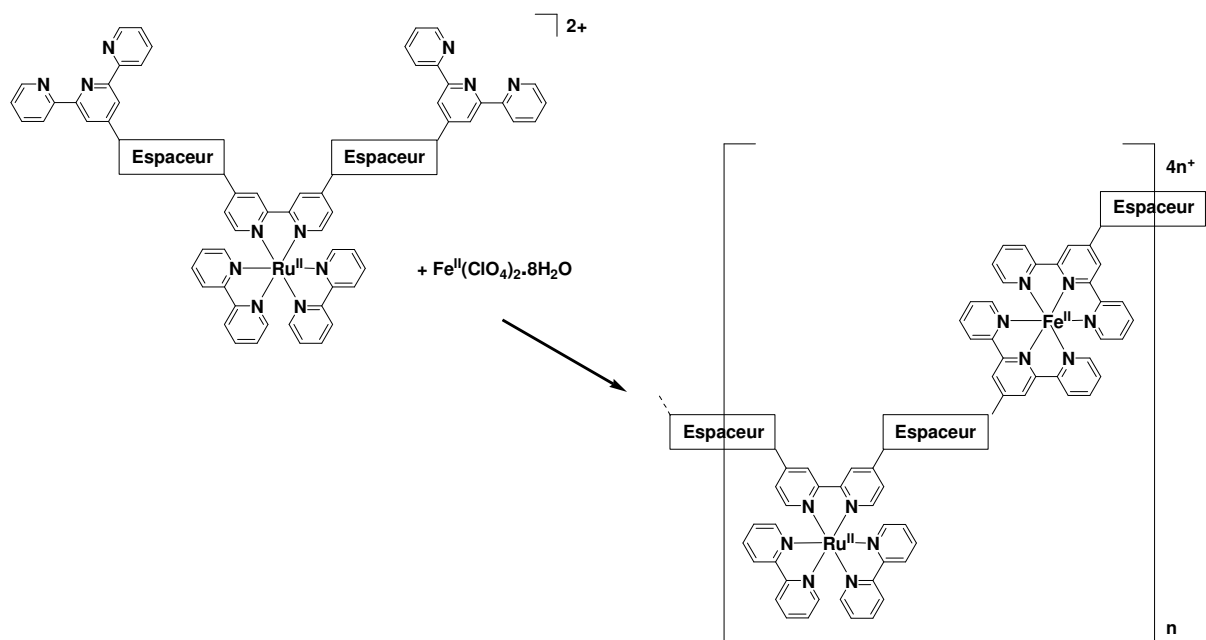


Schéma 13 : Formation des polymères de coordination de Ru et de Fe par auto-assemblage.

II.3. Etude électrochimique

II.3.1. Propriétés électrochimiques des complexes $[Ru^{II}(L)_2(tpy-bpy-tpy)]^{2+}$ ($L = bpy, bpy-ester$; $tpy-bpy-tpy = A - C$)

Le tableau 1 rassemble les données électrochimiques de ces complexes.

Tableau 1. Caractéristiques électrochimiques des complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ et $[Ru^{II}(L)_2(tpy-bpy-tpy)]^{2+}$ dans CH_3CN désoxygéné + Bu_4NClO_4 0,1M. Les potentiels sont exprimés par rapport à la référence $Ag/AgNO_3$ 0,01M.

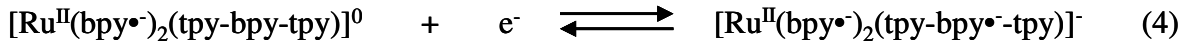
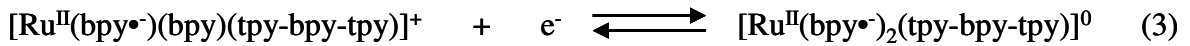
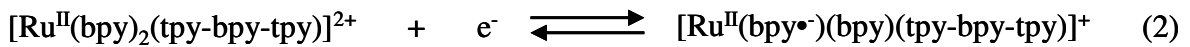
Complexes	Processus d'oxydation Ru^{II}/Ru^{III}	Processus de réduction centrés sur les ligands					
		$E_{1/2}/V$ ($\Delta E_p/mV$)					
		$E_{1/2}/V$ ($\Delta E_p/mV$)	1 ^{ère}	2 ^{ème}	3 ^{ème}	4 ^{ème}	5 ^{ème}
$[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+, [16]}$	0,94 (70)	-1,67 (60)	-1,86 (70)	-2,12 (70)	-2,35 (80)	-2,60 (100)	
$[Ru^{II}(bpy)_2(A)]^{2+}$	0,92 (70)	-1,67 (60)	-1,87 (70)	-2,19 (100)	-2,39 (100)	-2,64 (120)	
$[Ru^{II}(bpy)_2(B)]^{2+}$	0,89 (80)	-1,64 (70)	-1,81 (80)	-2,12 (80)	-2,39 (110) ^a	-2,64 (90)	
$[Ru^{II}(bpy)_2(C)]^{2+}$	0,87 (60)	-1,69 (50)	-1,78 (80)	-2,12 (80)	-2,39 (100)	-2,70 (190)	
$[Ru^{II}(bpy-ester)_2(C)]^{2+}$	1,06 (60)	-1,08 (60)	-1,23 (60)	-1,64 (60)	-1,78 (60)	-2,22 (60)	- 2,35 (100)

II.3.1.a. Complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(tpy-bpy-tpy)]^{2+}$ ($tpy-bpy-tpy = A - C$)

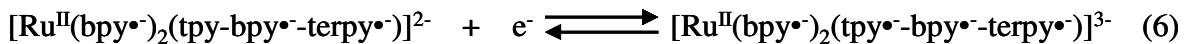
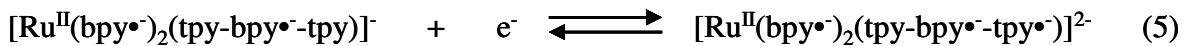
Dans le domaine des potentiels positifs, le comportement électrochimique des différents complexes de ruthénium est similaire quelle que soit la nature du ligand hétéroditopique (Figures 1-3). La courbe de voltammétrie cyclique présente un unique système d'oxydation associé au couple Ru^{II}/Ru^{III} vers $E_{1/2} = 0,9$ V (éq. 1). Les faibles différences de potentiel entre les trois composés, $[Ru^{II}(bpy)_2(A)]^{2+}$ (0,92 V), $[Ru^{II}(bpy)_2(B)]^{2+}$ (0,89 V) et $[Ru^{II}(bpy)_2(C)]^{2+}$ (0,87 V) sont liées à la nature des espaceurs utilisés pour la connexion de la bipyridine aux terpyridines.



Dans le domaine des potentiels négatifs, cinq systèmes de réductions centrés sur les ligands sont observés. Bien que l'allure de ces systèmes diffère selon les complexes, ils se situent à des potentiels similaires. Nous avons pu attribuer ces pics par comparaison avec les potentiels des complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{A})]^{2+}$ et $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$ [16]. Les trois premiers systèmes réversibles correspondent à la réduction monoélectronique des unités bipyridine (éqs. 2-4).



A des potentiels plus négatifs, on assiste à la réduction monoélectronique et successive de chacune des terpyridines libres ($E_{1/2} = -2,39$ V et $\sim -2,67$ V) (éqs. 5-6).



A la différence du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$ qui présente quatre systèmes de réductions réversibles successifs (Cf. Chapitre III), un phénomène d'adsorption couplé au deuxième processus de réduction pour les complexes à ligands A et B, conduit à une distorsion importante de ce deuxième système et du troisième système de réduction.

Le processus d'adsorption associé à ce deuxième processus s'explique par la formation de l'espèce globalement neutre, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy}^{\bullet})_2(\text{tpy-bpy-tpy})]^0$ (éq. 3), qui s'électrodépote à la surface de l'électrode puis se désorbe soit par réoxydation lors du balayage retour (pic fin de réoxydation), soit lors d'un balayage à des potentiels plus négatifs englobant le troisième processus de réduction (pic fin de réduction). Pour le complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})]^{2+}$, le pic de désorption se situe entre le deuxième et le troisième pic de réduction et ces deux systèmes apparaissent, de ce fait, réversibles.

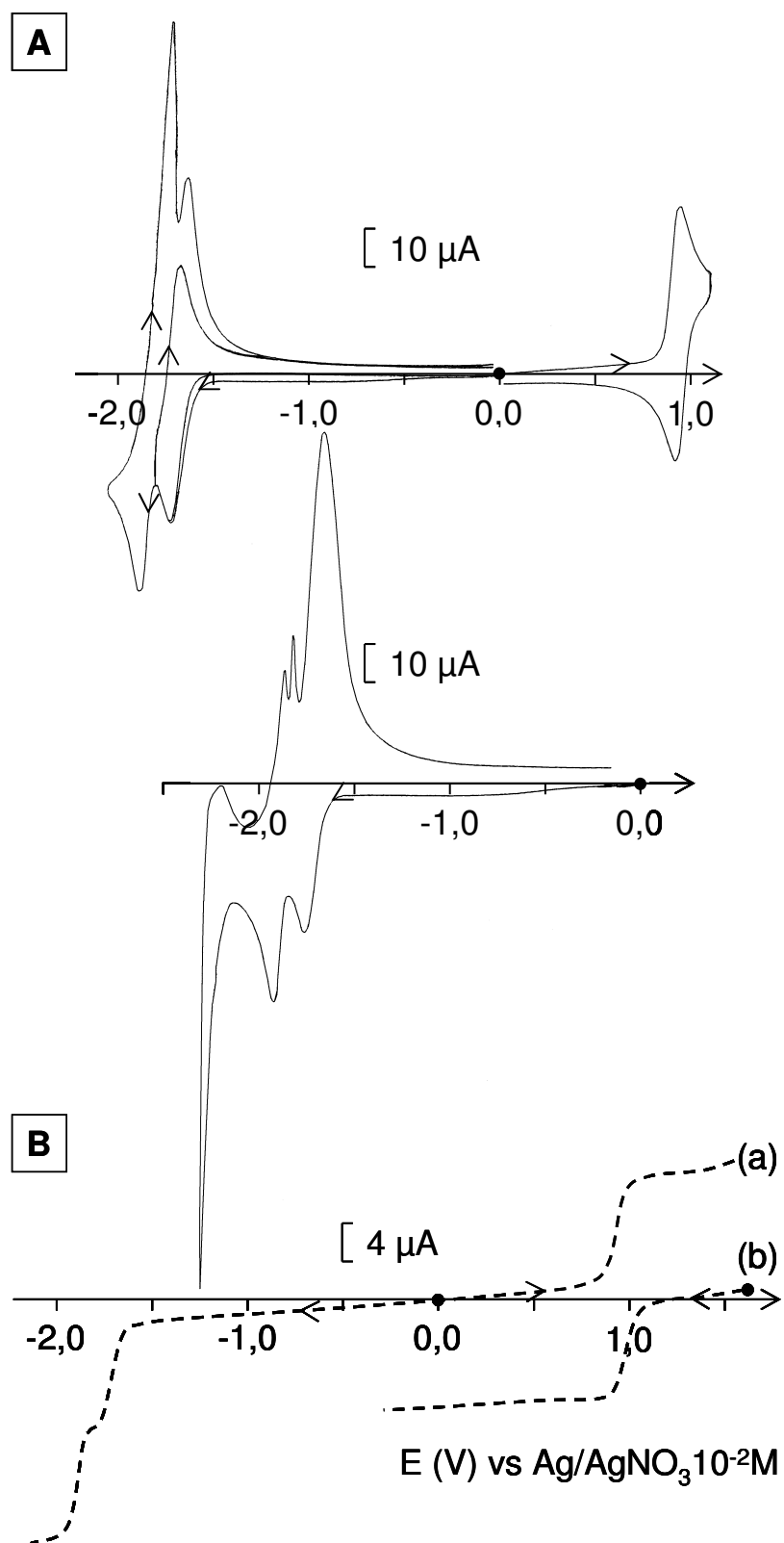


Figure 1. A) Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,96 mM de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{A})]^{2+}$ dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M}$ en Bu_4NClO_4 sur électrode de platine (diam. 5mm), $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; B) Voltammogrammes sur électrode tournante de platine (diam. 2mm) $\omega = 600 \text{ t}\cdot\text{min}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (a) solution initiale, (b) après électrolyse à 1,10 V.

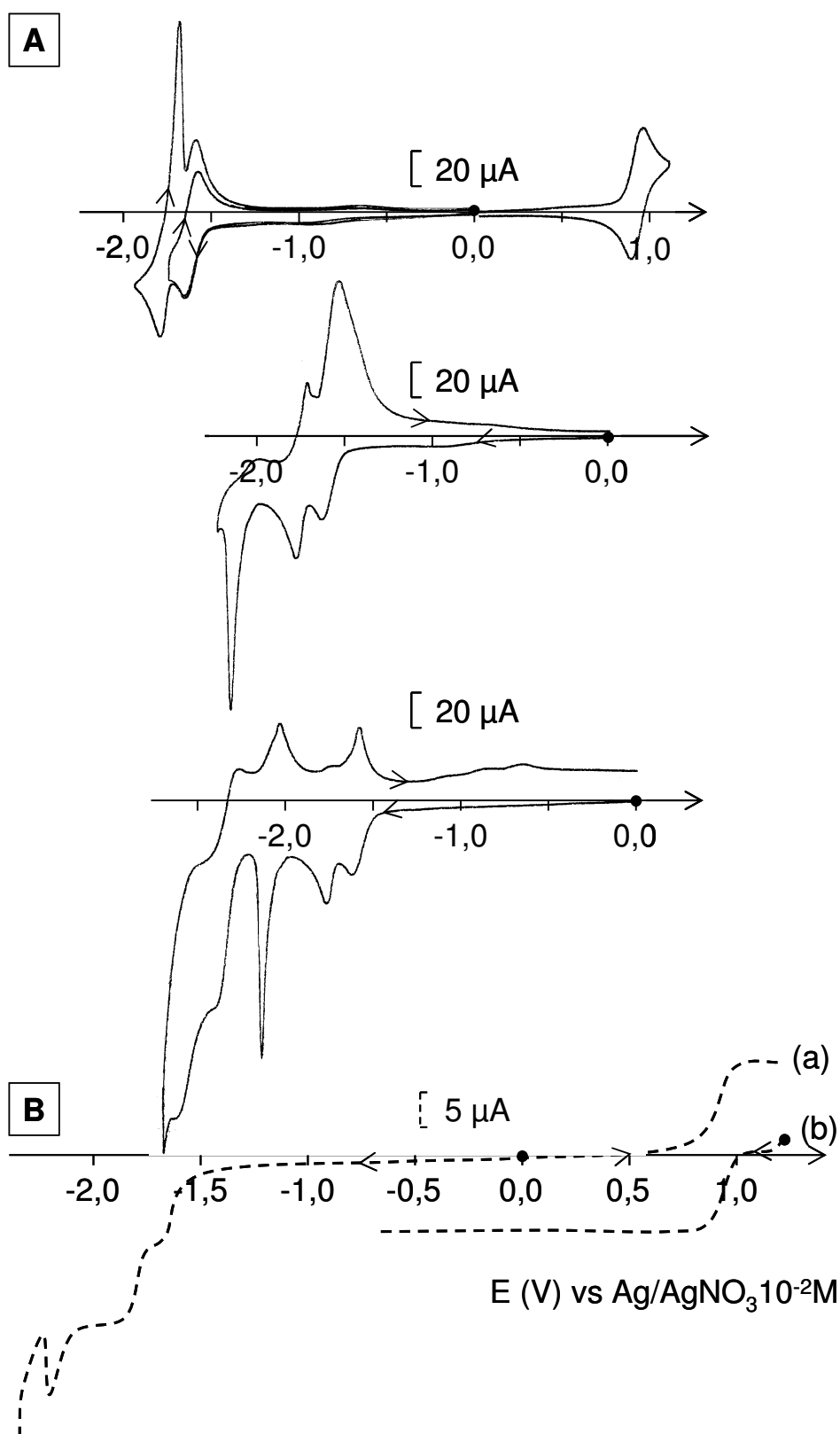


Figure 2. A) Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,48 mM de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})]^{2+}$ dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,05 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$, sur électrode de platine (diam. 5mm), $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; B : Voltammogrammes sur électrode tournante de platine (diam. 2mm), $\omega = 600 \text{ t}\cdot\text{min}^{-1}$, $\nu = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (a) solution initiale, (b) après électrolyse à 1,10 V.

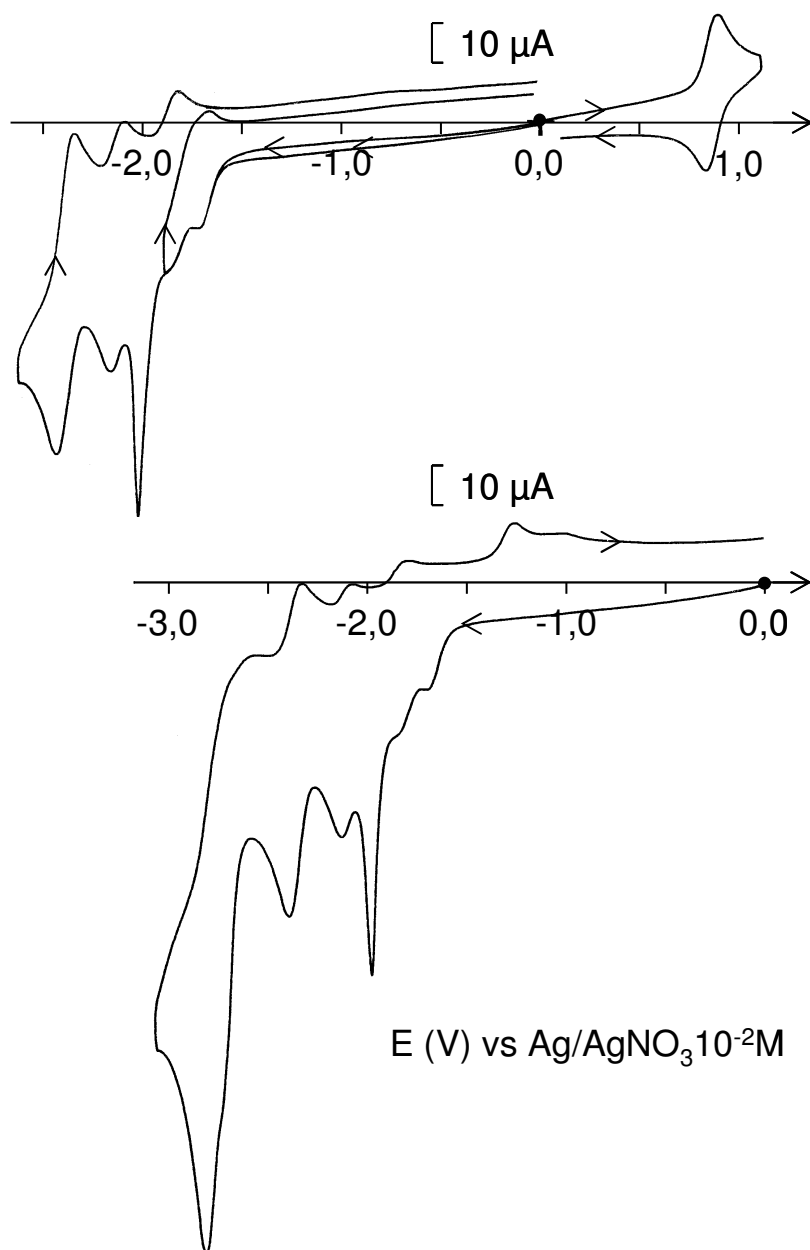
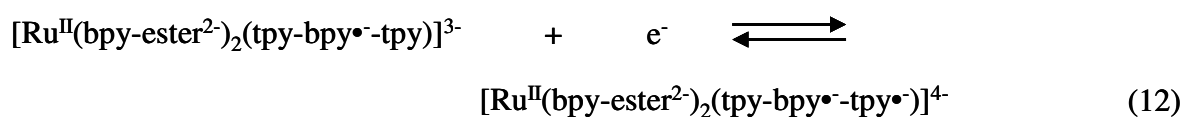
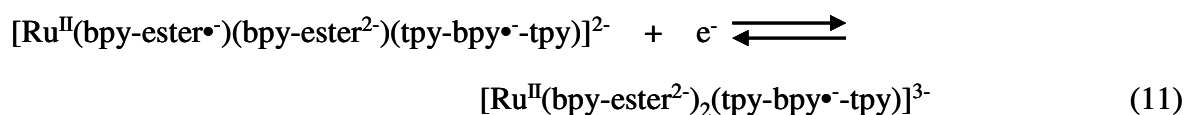
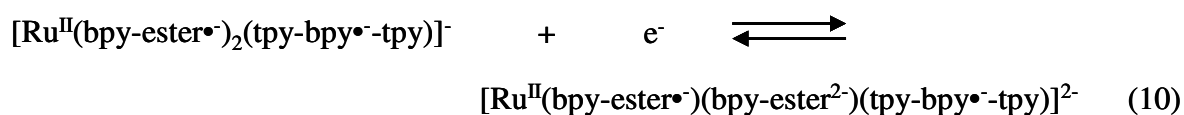
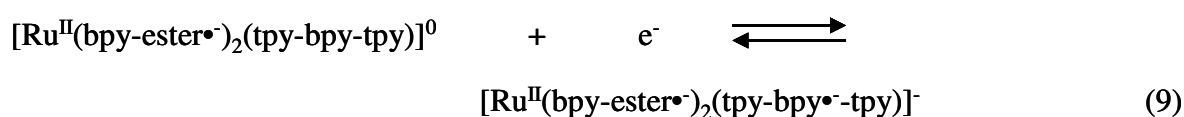
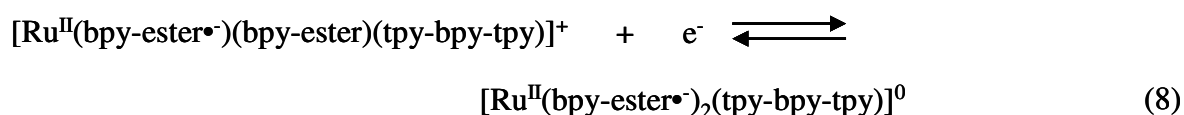
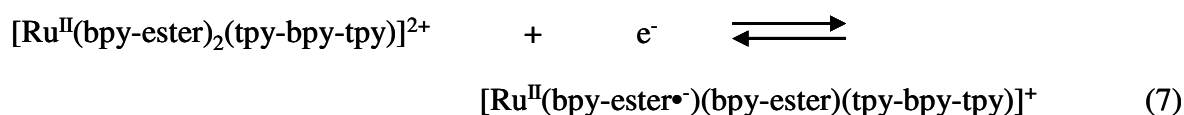


Figure 3. Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 1,08 mM de $[Ru^{II}(bpy)_2(C)]^{2+}$ dans $CH_3CN + 0,1 M Bu_4NClO_4$ sur électrode de carbone vitreux (diam. 3 mm), $v = 100 mV \cdot s^{-1}$.

II.3.1.b. Complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy-ester})_2(\text{C})]^{2+}$

La présence des deux substituants isopropylester sur chaque bipyridine entraîne un déplacement vers les potentiels positifs des systèmes d'oxydation et de réduction par rapport aux complexes contenant les ligands bipyridines non substitués. Ce déplacement est en accord avec la propriété « attracteur d'électron » des substituants ester. Ainsi, le potentiel du système d'oxydation réversible correspondant au couple $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ de $E_{1/2} = 1,06 \text{ V}$ se trouve donc décalé de 140 mV par rapport à celui du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{A})]^{2+}$ ($E_{1/2} = 0,92 \text{ V}$) et ce décalage atteint 190 mV pour $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})]^{2+}$ ($E_{1/2} = 0,87 \text{ V}$) (Figure 4).

De même, en réduction, ces deux unités bipyridines substituées sont plus facilement réductibles ($E_{1/2} = -1,08$ et $-1,23 \text{ V}$) (éqs. 7, 8). A plus bas potentiel (balayage jusqu'à $-2,5 \text{ V}$), quatre systèmes de réduction additionnels sont observés ($E_{1/2} = -1,64, -1,78, -2,20$ et $-2,35 \text{ V}$) (Tableau 1), le premier et le troisième étant déformés par des phénomènes d'adsorption. Par comparaison avec les autres composés présentés dans ce chapitre, le système à $E_{1/2} = -1,64 \text{ V}$ peut être attribué à la réduction de la bipyridine du ligand C (éq. 9) et les systèmes à $-1,78$ et $-2,20 \text{ V}$ à la deuxième réduction des ligands bpy-ester (éqs. 10, 11). Le dernier système à $E_{1/2} = -2,35 \text{ V}$ pourrait correspondre à la première réduction d'une terpyridine libre (éq. 12).



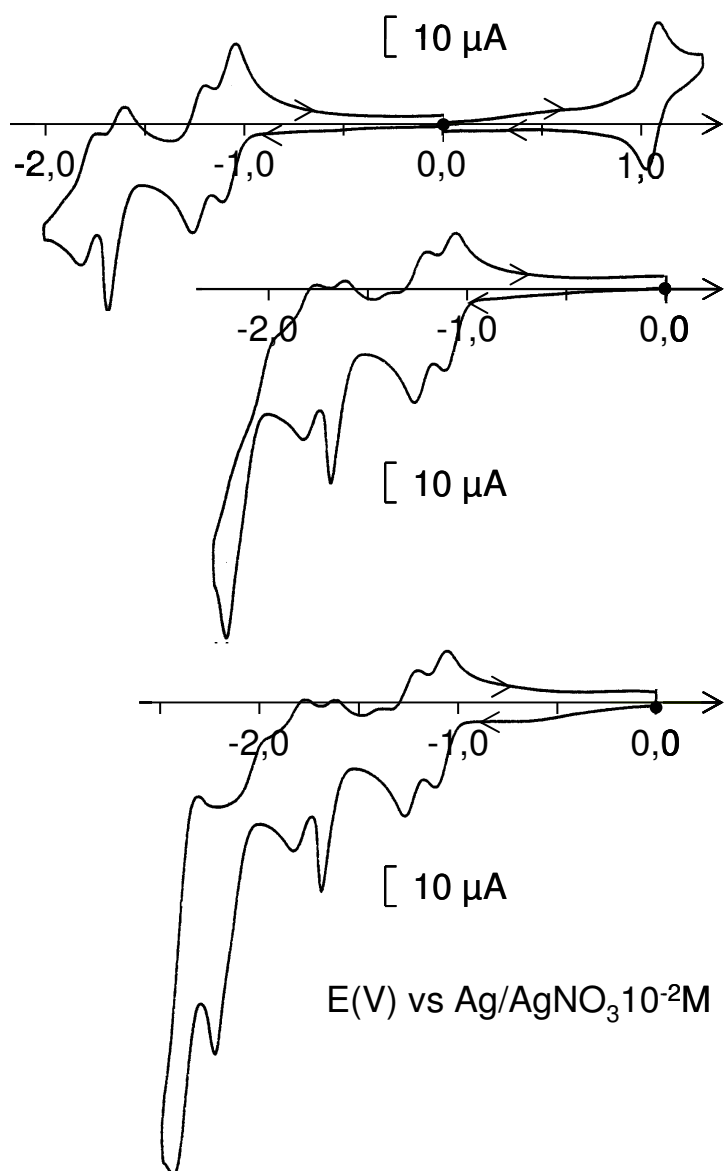


Figure 4. Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 1,06 mM de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy-ester})_2(\text{C})]^{2+}$ dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$ sur électrode de Pt (diam. 5 mm), $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

II.3.1.c. Spectres UV-visible des composés $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{tpy-bpy-tpy})]^{2+}$

Les composés $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})]^{2+}$ (tpy-bpy-tpy = A, B et C) (Schéma 10) présentent des spectres d'absorption UV-visible similaires à celui du composé $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$ (Cf. Chapitre III) avec la bande caractéristique TCML du Ru^{II} centrée vers 460 nm et d'intensité proche (ϵ de 12000 à 15000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (Tableau 2, Figure 5).

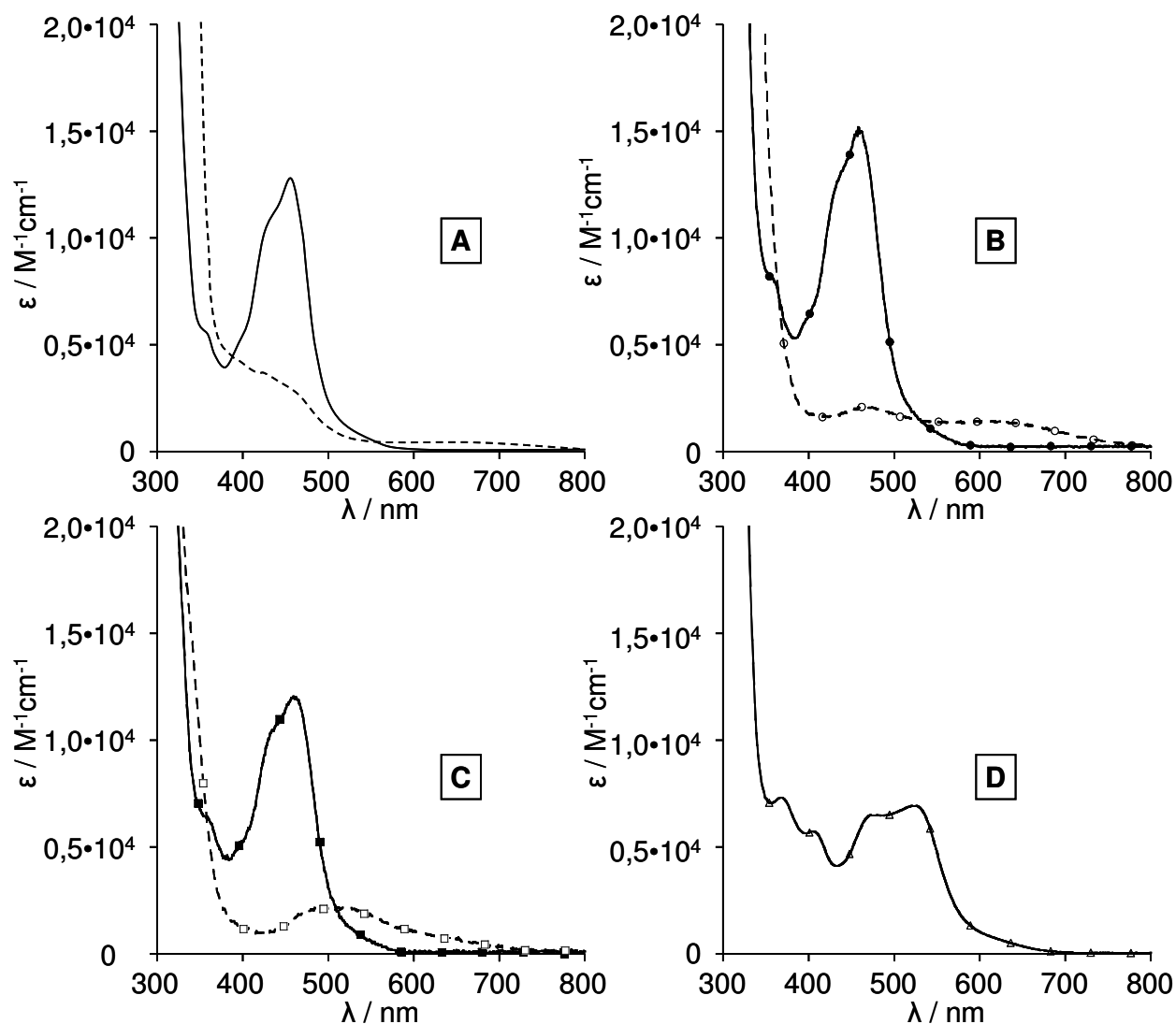


Figure 5. Représentation des spectres d'absorption dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$ des composés $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{tpy-bpy-tpy})]^{2+}$ (—) spectre initial, (---) après électrolyse à 1,20 V (A, B et C) ; A) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{A})]^{2+}$; B) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})]^{2+}$; C) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})]^{2+}$; D) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy-ester})_2(\text{C})]^{2+}$.

La stabilité des espèces $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})]^{3+}$ a été évaluée par une électrolyse à 1,10 V. Cette électrolyse, qui consomme un électron par molécule, entraîne la disparition de la bande caractéristique du Ru^{II} vers 460 nm au profit de l'apparition de bandes moins intenses attribuables à l'espèce Ru^{III} entre 400 et 700 nm (ϵ de l'ordre de $3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Dans chacun de ces cas, l'espèce Ru^{III} est obtenue avec un rendement de plus de 80 % qui a été estimé par comparaison des intensités des vagues sur électrode tournante avant et après électrolyse.

Tableau 2. Données spectroscopiques d'absorption UV-visible des complexes de ruthénium

Complexes	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm} (\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{A})]^{2+}$ ^[16]	356 ^a (5600) 438 ^a (11100) 455 (12900)
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})]^{2+}$	207 ^a (116000) 249 (91300) 285 (121000) 320 ^a (27500) 356 (8300) 434 ^a (12900) 459 (15200)
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})]^{2+}$	207 ^a (100700) 227 (70500) 253 (84300) 285(116000) 320 ^a (21100) 356 (6600) 430 ^a (10000) 460 (11900)
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy-ester})_2(\text{C})]^{2+}$	210 ^a (104000) 254 (98300) 285 (109100) 301 ^a (94000) 367 ^a (68000) 407 ^a (5300) 471 ^a (6500) 521 (6900)
^a épaulement	

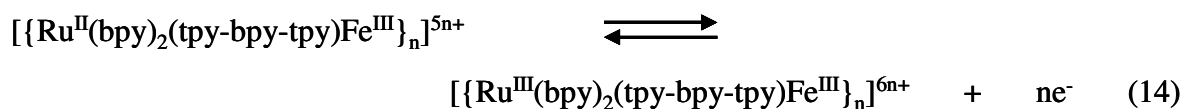
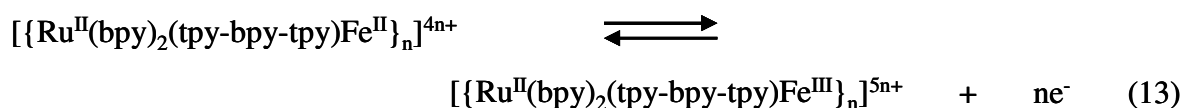
Pour le composé $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy-ester})_2(\text{C})]^{2+}$, l'électrolyse exhaustive de la solution n'a pas été réalisée. Toutefois, nous pouvons remarquer que le spectre d'absorption initial est très différent de celui des autres complexes : les bandes d'absorption sont déplacées vers des longueurs d'ondes plus élevées en accord avec la présence des substituants ester avec un coefficient d'absorption molaire pour la bande TCML à $\lambda_{\text{max}} = 521 \text{ nm}$ beaucoup plus faible ($\epsilon = 6500 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) [23].

II.3.2. Propriétés électrochimiques des polymères $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ ($\text{L} = \text{bpy}$, bpy-ester)

II.3.2.a. Polymères $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$

L'étude des propriétés électrochimiques a été réalisée sur les polymères isolés ou préparés *in situ*. Dans les deux cas, la même électroactivité est observée. Les figures 6-8A présentent les CV des trois complexes. Dans le domaine des potentiels positifs, deux systèmes réversibles sont observés à $E_{1/2} = 0,75/0,77 \text{ V}$ et $0,85/0,92 \text{ V}$ (Tableau 3). Le premier est attribuable à l'oxydation de la sous-unité Fe^{II} tandis que le second est attribuable à l'oxydation de l'unité Ru^{II} (éqs. 13,14). Selon la nature du pont entre les deux unités bpy et terpy, on constate que l'écart des potentiels entre ces deux systèmes est plus ou moins marqué. Ainsi, dans le cas du polymère avec le ligand A, cet écart est de 150 mV, contre 120 mV pour B et 80 mV pour C. On peut noter que le potentiel du couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ varie peu avec la nature du ligand ($0,76 \text{ V} \pm 0,01 \text{ V}$), contrairement au potentiel du couple $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ qui subit

l'effet électronique du pont ($E_{1/2} = 0,90$ V pour A (liaison par $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$), $E_{1/2} = 0,89$ V pour B ($-\text{O}-$) et $E_{1/2} = 0,85$ V pour C ($-\text{O}-\text{CH}_2-$)).



Dans le domaine des potentiels négatifs, la courbe de voltammétrie cyclique des trois complexes présente une succession de systèmes de réduction plus ou moins réversibles. Par comparaison avec l'électroactivité du complexe hétérotrinucléaire de Ru^{II} et de Fe^{II} $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2\text{Fe}^{\text{II}}]^{6+}$, nous avons pu attribuer les cinq premiers pics de réduction (Tableau 3). Le premier système observé à $\sim -1,50$ V correspond à la réduction monoélectronique d'une unité terpyridine complexée au Fe^{II} (éq. 15). Le deuxième système est attribué à la réduction simultanée d'une bipyridine portée par le Ru^{II} (et non connectée à la terpyridine) et de celle de l'autre terpyridine complexée au Fe^{II} ($E_{1/2} \sim -1,64$ V) (éq. 16). Le troisième système est associé à la réduction de la deuxième bipyridine non liée aux terpyridines ($E_{1/2} \sim -1,81$ V) (éq. 17). Le quatrième système ($E_{1/2} \sim -2,16$ V) correspond à la réduction de la bipyridine du ligand hétéroditopique (éq. 18). Enfin le cinquième système correspond à la deuxième réduction d'une terpyridine (éq. 19). Le nombre d'électrons échangé est vérifié dans le cas du composé $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ pour les trois premiers systèmes par comparaison des intensités des vagues sur électrode tournante (1/2/1).

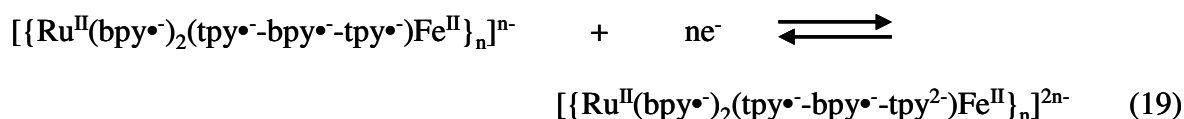
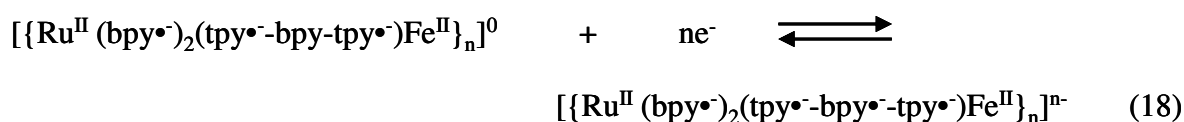
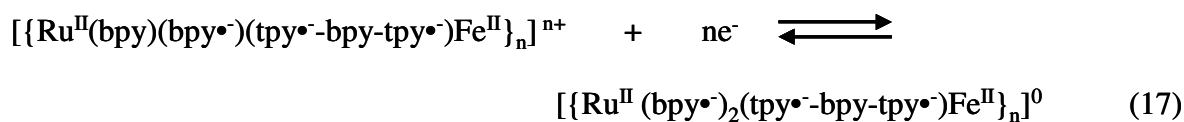
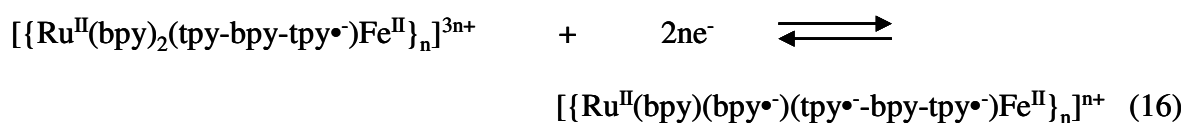
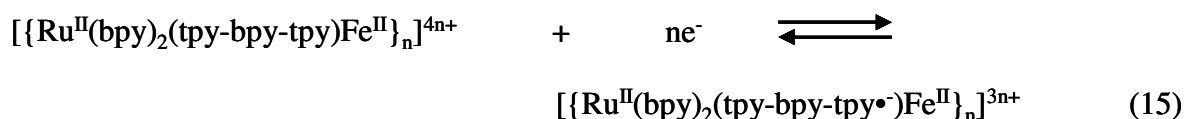


Tableau 3. Données électrochimiques du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tolyl-terpy})_2]^{2+}$, des complexes de Ru^{II} à ligands bpy-terpy et tpy-bpy-tpy et des complexes et polymères de $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ correspondants dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$.

Complexes	Processus d'oxydation des centres métalliques		Processus de réduction centrés sur les ligands				
	$E_{1/2} / \text{V} (\Delta E_p / \text{mV})$		$E_{1/2} / \text{V} (\Delta E_p / \text{mV})$				
	$\text{Ru}^{\text{II}} / \text{Ru}^{\text{III}}$	$\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$					
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tolyl-terpy})_2]^{2+}$		0,76	-1,54	-1,65			-2,30
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+, \text{a}}$	0,94			-1,67	-1,86	-2,12	
$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2\text{Fe}^{\text{II}}]^{6+}$	0,92 (60)	0,77 (50)	-1,52 (60)	-1,66 (90)	-1,85 (60)	-2,17 (110)	
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{A})]^{2+, \text{a}}$	0,92			-1,67	-1,87	-2,19	
$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{A})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$	0,90 (20)	0,75 (40)	-1,55 (80)	-1,66 (60)	-1,85 (50)	-2,20	-2,34
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})]^{2+, \text{a}}$	0,89			-1,64	-1,81	-2,12	
$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$	0,89 (80)	0,77 (60)	-1,49 (30)	-1,63 (90)	-1,78 (80)	-2,13	n.d.
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})]^{2+, \text{a}}$	0,87			-1,69	-1,78	-2,12	
$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$	0,85 (60)	0,77 (50)	-1,54 (110)	-1,62 (70)	-1,84 (60)	-2,12	-2,30

n.d. : non déterminé.

^a pour ces complexes, seuls les potentiels de réduction des ligands bpy sont donnés.

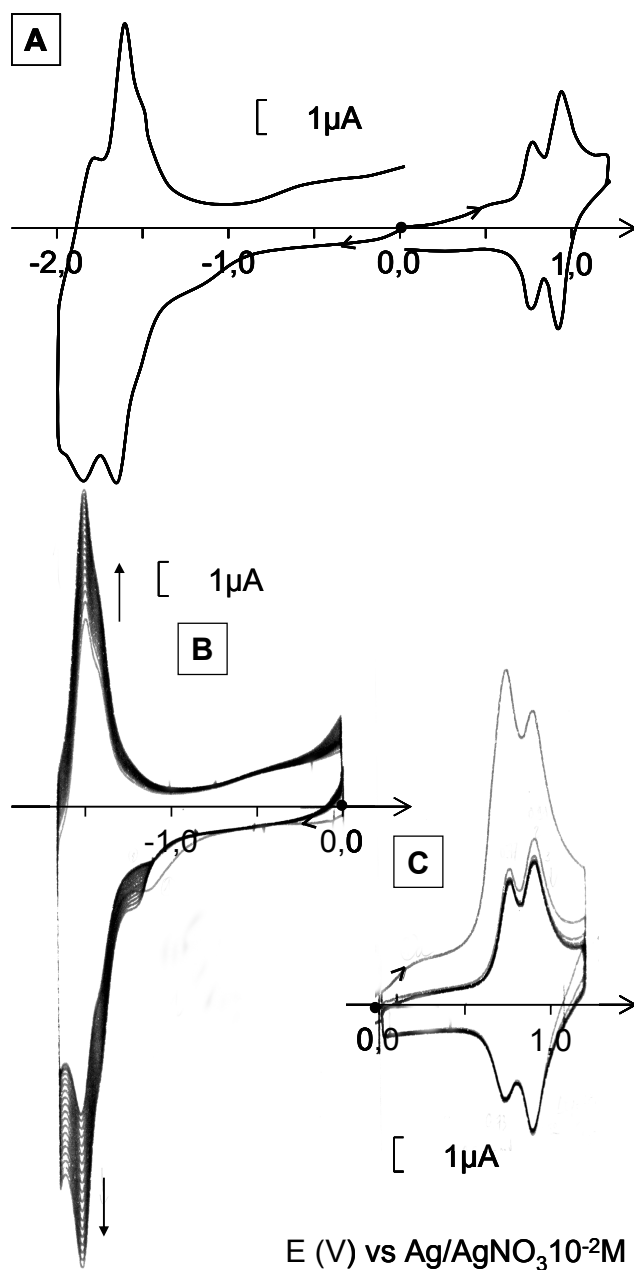


Figure 6. (A) Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,34 mM de $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{A})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ formé *in situ* dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$ sur électrode de Pt (diam. 5mm) ; (B) Préparation d'une EM de poly/ $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{A})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ sur Pt (diam. 5mm) par balayages de potentiel entre 0 et -1,7 V (20 cycles) de la solution (A) ; (C) Après transfert de l'EM préparée en (B) dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$; $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

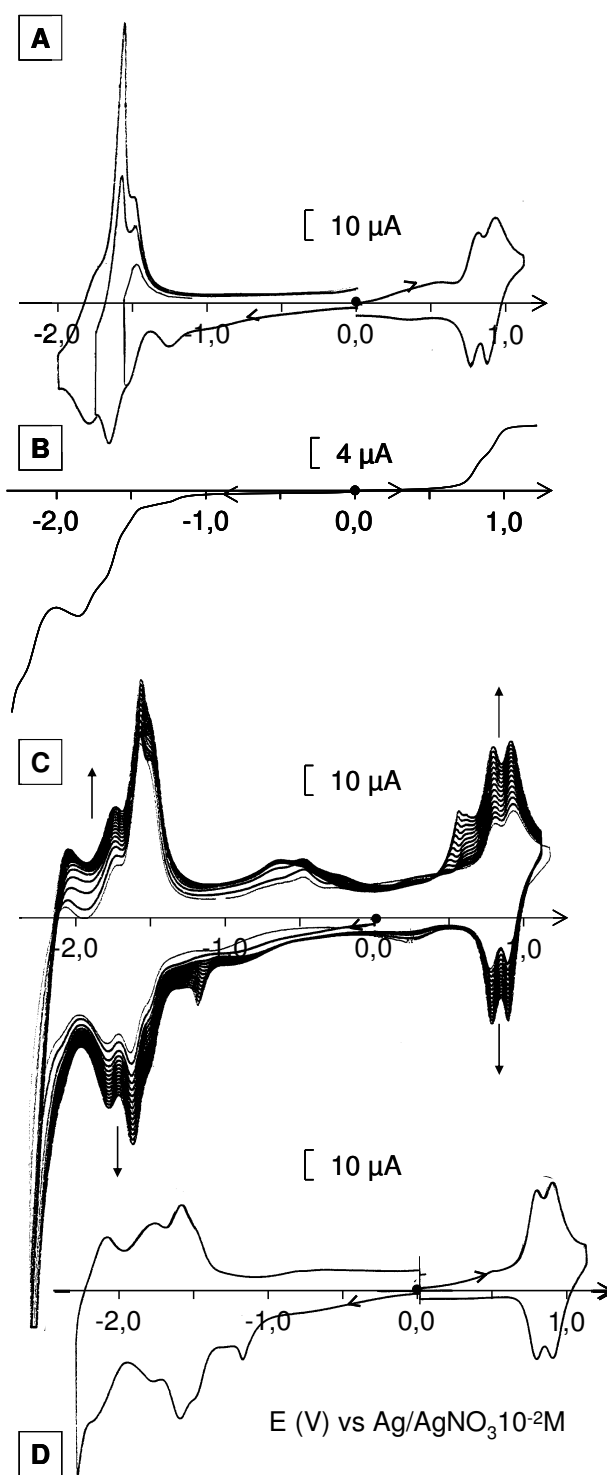


Figure 7. (A) Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,46 mM de $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$ sur électrode de Pt (diam. 5mm), $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (B) Voltampérogramme sur électrode tournante de Pt (diam. 2mm), $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $\omega = 600 \text{ t}\cdot\text{min}^{-1}$; (C) Préparation d'une EM de poly/ $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ sur Pt (diam. 5mm) par cyclages $0 \rightarrow -2,3 \rightarrow +1,1 \rightarrow 0 \text{ V}$ (15 cycles), $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (D) Après transfert de l'EM préparée en (C) dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$; $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

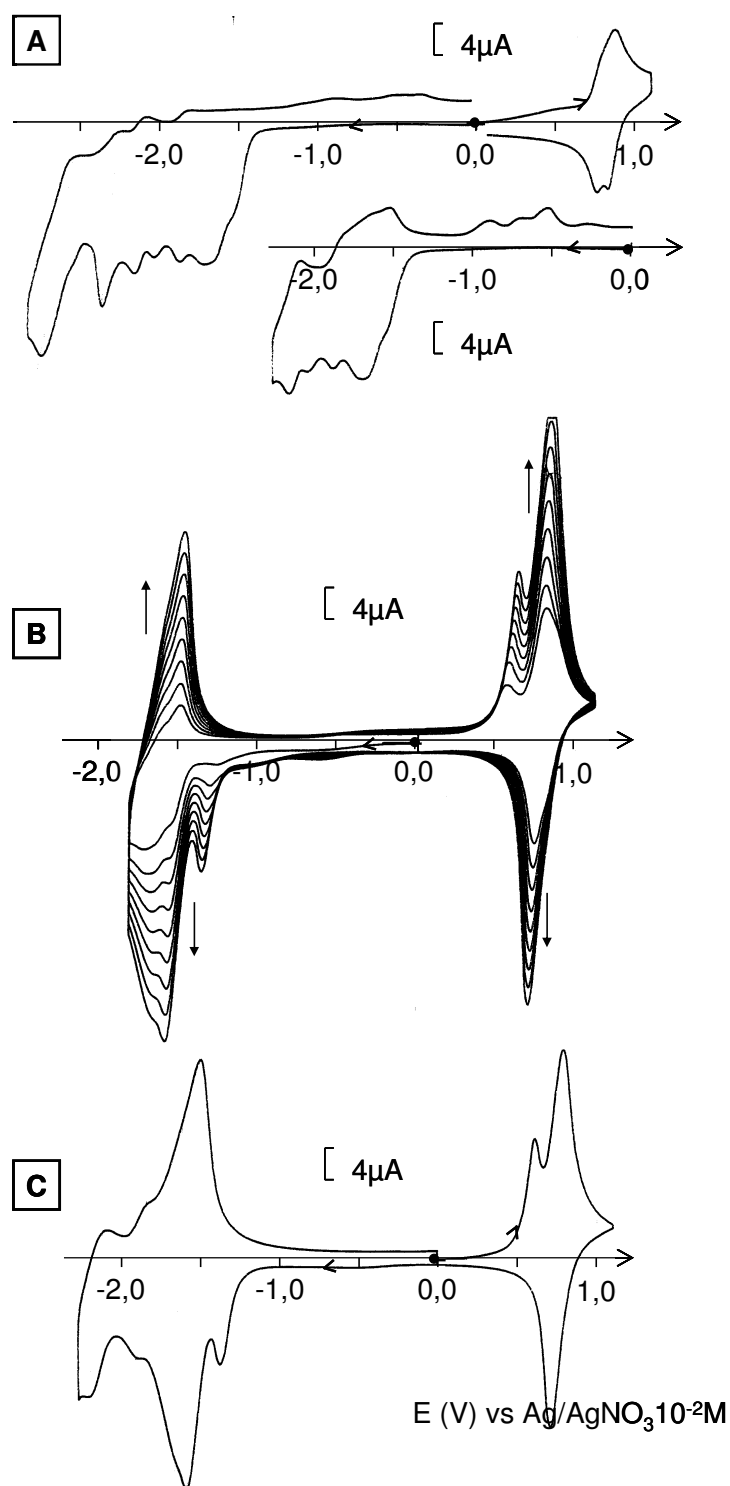


Figure 8. (A) Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,57 mM de $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$ sur électrode de Pt (diam. 5mm) ; vitesse de balayage : $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (B) Préparation d'une EM de poly/ $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ sur Pt (diam. 5mm) par cyclage $0 \rightarrow -1,8 \rightarrow +1,1 \rightarrow 0 \text{ V}$ (9 cycles) ; (C) Après transfert de l'EM préparée en (B) dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$; $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

II.3.2.b. Elaboration d'électrodes modifiées à partir des polymères $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$

La particularité des polymères de coordination $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}\}_n]^{4n+}$ est leur facilité à s'adsorber à la surface d'une électrode par un processus d'électrodéposition des formes réduites. Ceci nous a permis d'élaborer des électrodes modifiées de ces polymères sous forme de films minces électroactifs.

La déposition des films sur électrode se produit lors de balayages répétitifs de potentiels sur les systèmes de réduction centrés sur les ligands (sur électrodes de platine ou de carbone vitreux). L'efficacité de l'électrodéposition dépend du domaine de potentiel utilisé, celui-ci étant variable selon les polymères. Les figures 6B, 7C, 8B montrent la formation de films dans les conditions optimales pour les trois polymères avec un domaine de potentiel incluant les deux premiers systèmes de réduction pour les composés à ligands A et C et les quatre premiers systèmes pour le composé à ligand B. L'intensité des systèmes augmente régulièrement au cours des balayages répétitifs de potentiels traduisant la croissance d'un film électroactif de $\text{poly}/[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}\}_n]^{4n+}$ à la surface de l'électrode. Si le domaine de potentiel inclut les systèmes d'oxydation centrés sur les métaux ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$), l'efficacité du processus d'adsorption est maintenue (Figure 7C, 8B). Ceci traduit l'excellente stabilité de ces films qui ne se redissolvent pas par réoxydation. En revanche, notons que lorsque les balayages répétitifs se limitent aux systèmes d'oxydation réversibles centrés sur les métaux ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$), aucune déposition de film à la surface de l'électrode n'est observée.

Après transfert dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$, les électrodes modifiées de $\text{poly}/[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}\}_n]^{4n+}$ présentent bien l'électroactivité des sous-unités Fe et Ru. Les potentiels des différents systèmes sont très proches de ceux obtenus en solution pour les polymères solubles. Sur électrode de platine, quatre systèmes réversibles correspondant aux quatre premières réductions centrées sur les ligands sont observés (éqs. 15-18). Les deux systèmes d'oxydation successifs $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ sont également visibles pour les composés à ligands A et B (Figures 6C, 7D) tandis que pour le composé à ligand C (Figure 8C), ces deux systèmes ne sont pas distinguables à cause de leur plus faible différence de potentiel (en solution $\Delta E_{1/2} = 80 \text{ mV}$).

Ces électrodes modifiées présentent une excellente stabilité par balayages répétitifs de potentiels sur les systèmes d'oxydation (de 0 à 1,0 V), comparable à celle de polymères de coordination élaborés par électrodéposition à partir d'un mélange de Fe^{3+} et de ligand bis-

bipyridine Ln [24]. En effet, une légère perte d'électroactivité est observée après le 1^{er} cycle puis l'intensité des signaux d'oxydation diminue d'environ 10-15 % après 20 cycles ultérieurs.

Il est à noter également que ce phénomène d'électrodéposition par balayages répétitifs de potentiels en réduction ne se produit pas dans le cas des complexes mononucléaires $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})]^{2+}$ et trinucéaire $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2\text{Fe}]^{6+}$. Pour les polymères, il est très certainement une conséquence de leur structure macromoléculaire moins soluble.

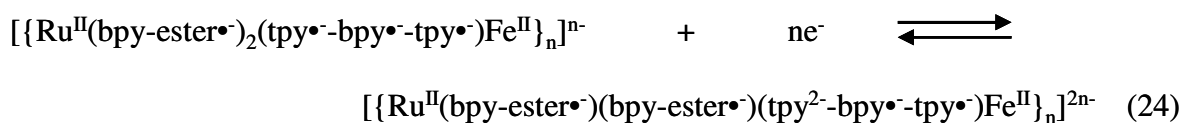
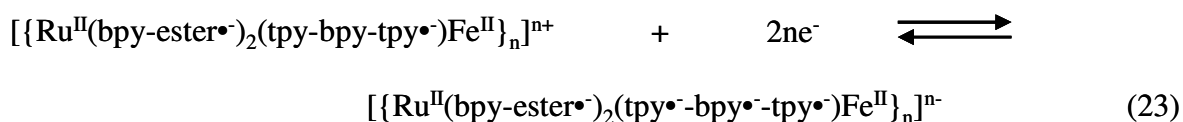
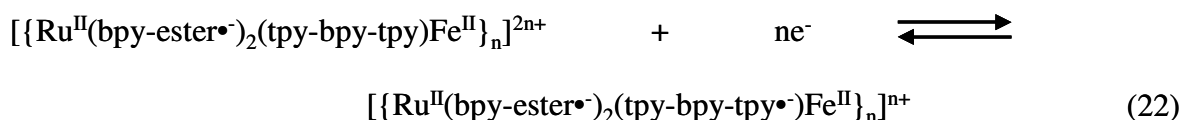
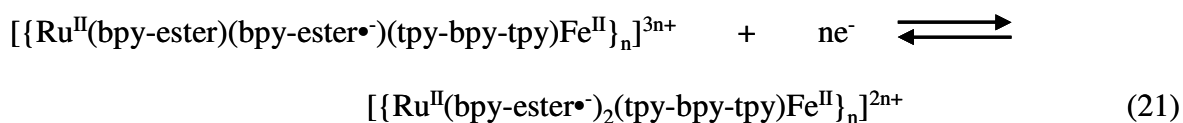
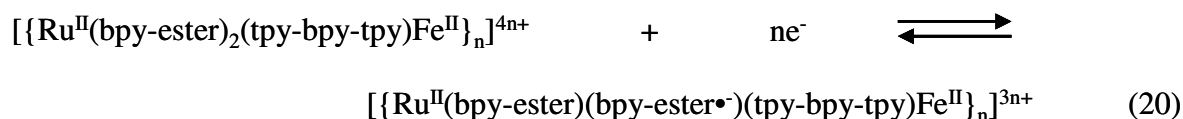
II.3.2.c. Polymère $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy-ester})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$

Ce polymère a uniquement été préparé *in situ* par addition d'un équivalent de Fe^{2+} dans une solution du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy-ester})_2(\text{C})]^{2+}$. La courbe de voltammétrie cyclique obtenue met néanmoins en évidence un léger excès de Fe^{2+} avec la présence d'un système de réduction large vers -0,5 V (Figure 9). Dans le domaine des potentiels positifs, les deux systèmes d'oxydation des métaux sont localisés à $E_{1/2} = 0,79$ V ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$) et $E_{1/2} = 1,05$ V ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$) (Tableau 4), soit un écart de potentiel égal à 260 mV. Le potentiel du couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ subit également l'effet attracteur d'électron des substituants ester car il est supérieur de 30 mV par rapport à celui des polymères $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ ($E_{1/2} \sim 0,76$ V). Dans le domaine des potentiels négatifs, cinq systèmes réversibles de réduction sont observés. Par comparaison avec les potentiels des complexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tolyl-terpy})_2]^{2+}$ et $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})]^{2+}$ (Tableau 4), ces systèmes ont été aisément attribués : les deux premiers à $E_{1/2} = -1,09$ V et à $E_{1/2} = -1,24$ V correspondent à la réduction des ligands bpy-ester (éqs. 20, 21), le 3^{ème} système à $E_{1/2} = -1,49$ V à la réduction d'une unité terpyridine complexée au Fe^{II} (éq. 22) et le quatrième à $E_{1/2} = -1,67$ V à la réduction simultanée de la bipyridine du ligand C (éq. 23) et à la deuxième terpyridine complexée au Fe^{II} . Enfin le cinquième système à $E_{1/2} = -1,81$ V est attribué à la 2^{ème} réduction d'un ligand bpy-ester (éq. 24).

Tableau 4. Données électrochimiques des complexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tolyl-terpy})_2]^{2+}$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy-ester})_2(\text{C})]^{2+}$ et du polymère correspondant dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$.

Complexes	Processus d'oxydation des centres métalliques		Processus de réduction centrés sur les ligands		
	$E_{1/2} / V(\Delta E_p / \text{mV})$		$E_{1/2} / V(\Delta E_p / \text{mV})$		
	$\text{Ru}^{\text{II}} / \text{Ru}^{\text{III}}$	$\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$			
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tolyl-terpy})_2]^{2+}$		0,76	-1,54	-1,65	-2,30
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy-ester})_2(\text{C})]^{2+}$ ^a	1,06		-1,08	-1,23	-1,64 -1,78
$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy-ester})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$	1,05	0,79	-1,09	-1,24	-1,49 -1,67 -1,81
	(60)	(50)	(60)	(120)	(60) (60) (100)

^a pour ces complexes, seuls les potentiels de réduction des ligands bpy-ester sont donnés.



Contrairement aux polymères $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$, le polymère $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy-ester})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ ne s'électrodépose pas à la surface de l'électrode par balayages répétitifs de potentiels de réduction (Figure 9B). Cela peut être expliqué par la présence des groupes ester isopropyliques qui augmentent la solubilité du polymère en milieu organique empêchant son électroprécipitation.

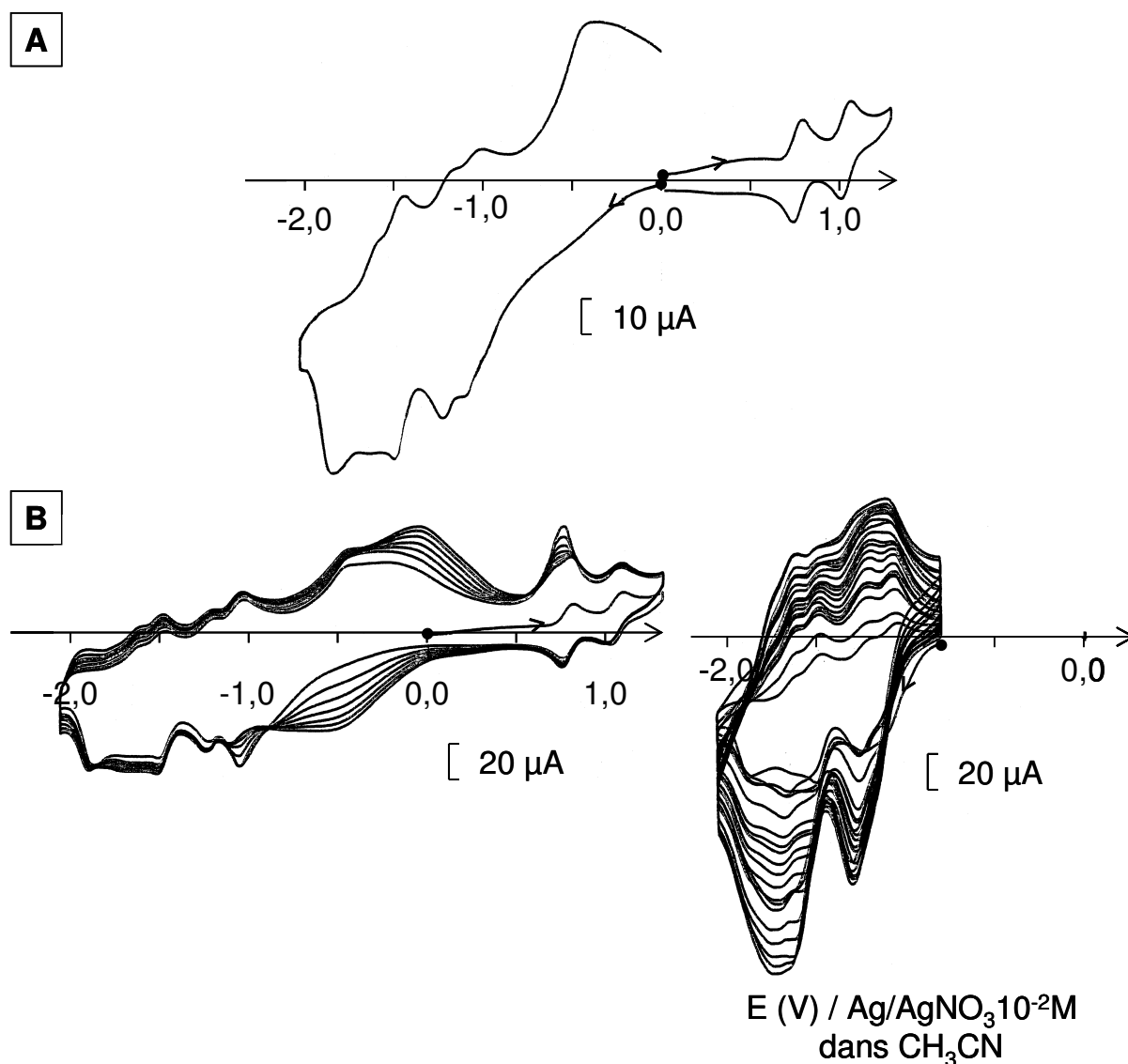


Figure 9. (A) Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 1,06 mM de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy-ester})_2(\text{C})]^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ (1,06 mM) sur électrode de Pt (diam. 5mm) dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$; (B) Balayages répétitifs de potentiels en réduction; $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

II.3.2.d. Spectres UV-visible des polymères $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$

Les spectres d'absorption des polymères correspondent à la superposition des spectres des unités Ru^{II} et Fe^{II} (Figure 10). Ainsi sont observées les bandes caractéristiques TCML $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{bpy}$ vers 460 nm ($\text{L} = \text{bpy}$) ou 527 nm ($\text{L} = \text{bpy-ester}$) ainsi que la TCML $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{tpy}$ vers 567 nm. Le rapport des absorbances pour ces deux bandes est en accord avec la stœchiométrie du monomère théorique, c'est-à-dire 1 Ru^{II} pour 1 Fe^{II} (Tableau 5). Si l'on compare maintenant les spectres d'absorption des polymères $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ formés *in situ* ou isolés (Figure 10B et C), on constate pour ce composé à ligand C un léger défaut de fer. Ceci met en évidence la difficulté de préparer des polymères *in situ*

puisque'elle nécessite l'addition exacte d'un équivalent de Fe^{2+} , tandis que lorsque les polymères sont isolés, le Fe^{2+} est ajouté en excès.

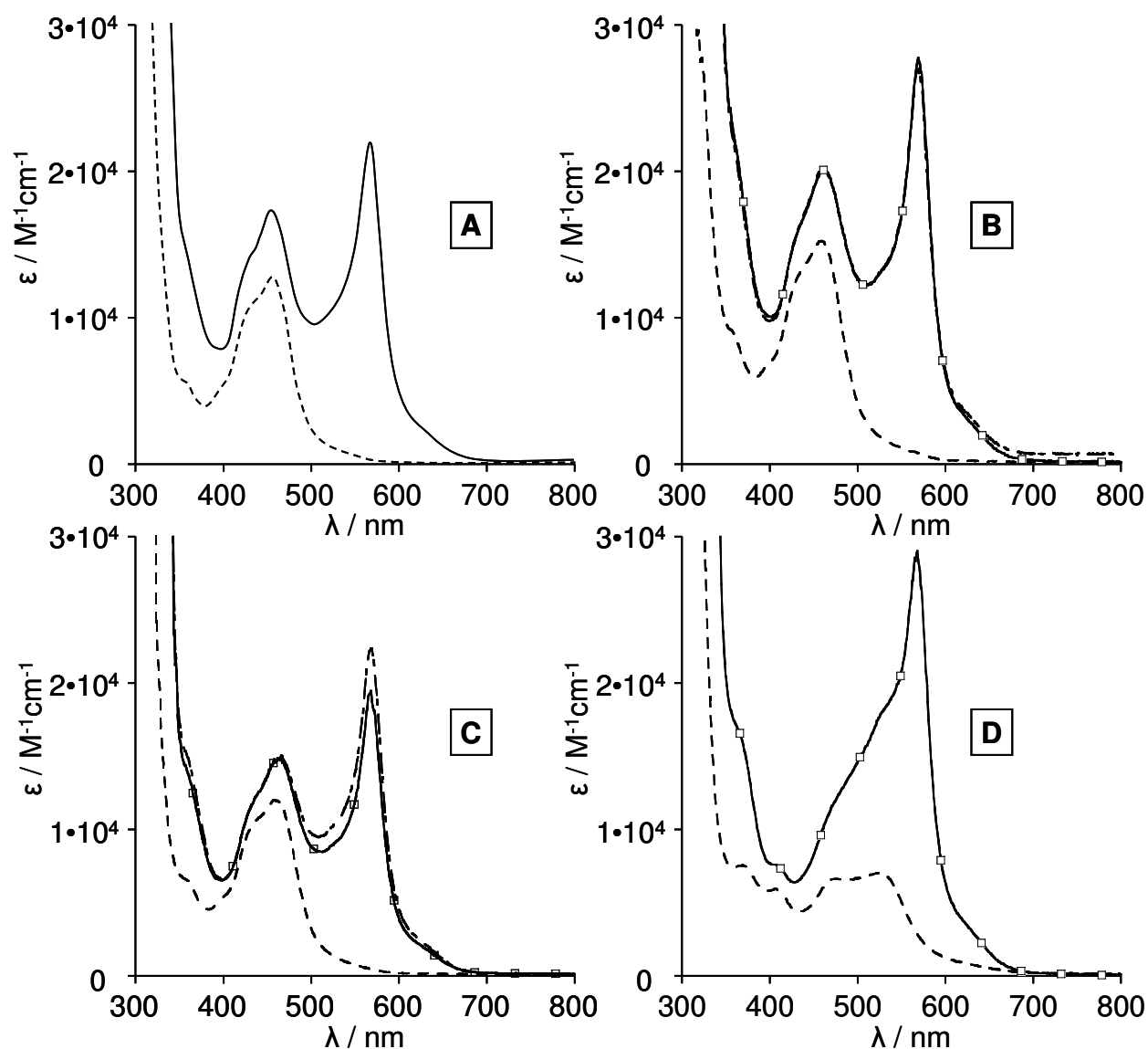


Figure 10. Spectres d'absorption dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$ des complexes $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{tpy-bpy-tpy})]^{2+}$ (----) et des polymères $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ (—, formés *in situ*) (-.-.-, isolés) ; (A) $\text{L} = \text{bpy}$, $\text{tpy-bpy-tpy} = \text{A}$; (B) $\text{L} = \text{bpy}$, $\text{tpy-bpy-tpy} = \text{B}$; (C) $\text{L} = \text{bpy}$, $\text{tpy-bpy-tpy} = \text{C}$; (D) $\text{L} = \text{bpy-ester}$, $\text{tpy-bpy-tpy} = \text{C}$.

Tableau 5. Données d'absorption UV-visible des polymères dans CH₃CN + 0,1 M Bu₄NClO₄

Complexes	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm} (\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$
$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{A})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$	356 ^a (15200) 438 ^a (14500) 456 (17200) 568 (21200)
$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ <i>in situ</i>	360 ^a (22100) 436 ^a (16400) 462 (20100) 525 ^a (13000) 569 (27800)
$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ isolé	220 ^a (130000) 387 (156000) 320 ^a (79400) 360 ^a (22700) 436 ^a (16800) 462 (20100) 525 ^a (13000) 569 (26800)
$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ <i>in situ</i>	230 ^a (84000) 287 (115000) 322 ^a (58000) 350 ^a (21500) 360 ^a (17600) 436 ^a (12400) 465 (14800) 525 ^a (9600) 567 (19300)
$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ isolé	350 ^a (17300) 360 ^a (14800) 436 ^a (12100) 465 (14800) 525 ^a (10200) 567 (22200)
$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy-ester})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$	225 ^a (126300) 260 ^a (82500) 287 (144500) 300 (146300) 340 ^a (43500) 370 ^a (17100) 408 ^a (8500) 439 ^a (7600) 470 ^a (12000) 527 ^a (18200) 567 (28800) 620 ^a (3900)
^a Epaulement	

II.3.2.e. Electrolyses exhaustives

La stabilité des formes oxydées de ces polymères en solution n'a été vérifiée que sur le polymère $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ isolé. Par analogie avec le comportement des complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})]^{2+}$ et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tolyl-terpy})_2]^{2+}$, les électrolyses devraient conduire avec des rendements relativement importants dans un premier temps à l'espèce $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{III}}\}_n]^{5n+}$ puis à l'espèce $[\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{III}}\}_n]^{6n+}$. Nous avons donc tout d'abord réalisé l'oxydation quantitative du Fe^{II} à un potentiel de 0,86 V (1 électron consommé / Fe^{II}). Au cours de cette électrolyse, la bande caractéristique de l'unité Fe^{II} à 569 nm disparaît au profit de l'apparition d'un épaulement à 391 nm (20000 M⁻¹cm⁻¹) et d'une bande de plus faible intensité à 671 nm (Figure 11) et ceci est en accord avec les données spectroscopiques de l'unité Fe^{III}. La légère diminution de la bande caractéristique du ruthénium centrée à 462 nm, est due au recouvrement des deux bandes d'absorption des deux unités métalliques comme précisé au chapitre III.

Une électrolyse à 1,2 V permet, après le passage d'un électron par molécule, d'obtenir le polymère sous sa forme totalement oxydée. Cette transformation s'accompagne de la diminution de la bande caractéristique du Ru^{II} à 462 nm au profit de l'apparition de deux bandes moins intenses attribuables à l'espèce Ru^{III} à 462 (6000 M⁻¹cm⁻¹) et à 639 nm (3600 M⁻¹cm⁻¹).

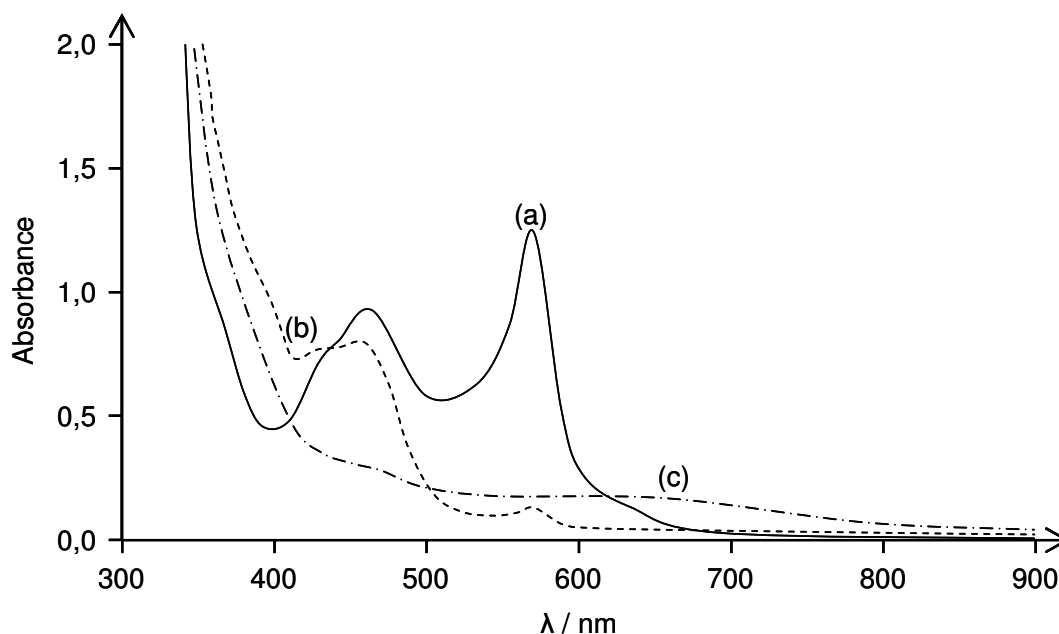


Figure 11. Spectres d'absorption UV-Visible d'une solution de 0,48 mM de $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$ (a) spectre initial (b) après électrolyse exhaustive à 0,86 V, (c) après électrolyse exhaustive à 1,2 V.

III. Etude photophysique

Cette étude regroupe les résultats et les interprétations préliminaires relatives aux complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})]^{2+}$ et à leurs polymères associés $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ (avec tpy-bpy-tpy = A, B, C).

III.1. Propriétés d'émission

Les longueurs d'onde d'émission ($\lambda_{\text{émis}}$) et les valeurs de rendements quantiques de luminescence (Φ_{L}) des complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})]^{2+}$, du complexe $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2\text{Fe}^{\text{II}}]^{6+}$ et des polymères $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ sont reportées dans le tableau 6. Le spectre d'émission des polymères $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ est typique des spectres d'émission de l'état excité ${}^3\text{TCML}$ des complexes de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, bien que leur intensité d'émission soit fortement diminuée comparée à celle de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})]^{2+}$. En effet, elle représente moins de 5 % de l'intensité des complexes précurseurs $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})]^{2+}$, cette valeur étant calculée en faisant le rapport des rendements quantiques de luminescence. Ce comportement est dû à une forte inhibition de la luminescence des centres Ru^{II} par l'unité Fe^{II} comme pour le

complexe trinuéaire de fer décrit au chapitre III. Il est à noter que les polymères $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ et $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ ont un rapport Φ_{em}/Φ_0 très proche de celui obtenu pour le complexe trinuéaire $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2\text{Fe}^{\text{II}}]^{6+}$. La valeur de ce rapport, plus élevée pour le polymère $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{A})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ (préparé *in situ* et non isolé), est sans doute attribuable à une complexation non totale par les ions Fe^{2+} des terpyridines du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{A})]^{2+}$.

Tableau 6. Longueurs d'ondes maximales ($\lambda_{\text{max}}^{\text{émi}}$) et rendement quantique (ϕ_{em}) de luminescence des complexes de Ru^{II} précurseurs et des polymères correspondants en solution dans CH_3CN désoxygénée + 0,1 M Bu_4NClO_4 solution à 298 K.

Complexes	$\lambda_{\text{max}}^{\text{émi}} / \text{nm}$	Φ_{em}	$\Phi_{em}/\Phi_0 (\%)^a$
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+,[16]}$	609	0,054	-
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{A})]^{2+}$	612	0,061	-
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})]^{2+}$	618	0,050	-
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})]^{2+}$	623	0,042	-
$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2\text{Fe}^{\text{II}}]^{6+}$	611	0,0007	1,3
$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{A})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ <i>in situ</i>	606	0,0027	4,4
$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ isolé	618	0,0006	1,2
$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ <i>in situ</i>	623	0,0005	1,3

^a Φ_{em}/Φ_0 représente le rapport entre le rendement quantique de luminescence du complexe polynucléaire de Ru^{II} et de Fe^{II} et celui du complexe précurseur de Ru^{II} correspondant.

Expérimentalement, nous avons observé que pour de faibles concentrations en $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})]^{2+}$ (de l'ordre de 0,01 mM), l'ajout d'un sel de Fe^{2+} en excès ne conduit pas nécessairement à la formation quantitative du polymère correspondant. En ce qui concerne les composés précurseurs de ruthénium $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})]^{2+}$, on constate assez peu de différence du comportement photophysique par rapport à celui de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$ avec des rendements quantiques de luminescence assez proche allant de 0,042 à 0,061.

De manière analogue aux complexes trinuéaires modèles $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2\text{Fe}^{\text{II}}]^{6+}$ (Cf. Chapitre III), l'inhibition de la luminescence de l'espèce $\text{Ru}^{\text{II}*}$ par l'espèce Fe^{II} est due à un processus de transfert d'énergie (T. En.) comme déjà démontré pour des systèmes polypyridiniques [25-31] et est illustré par le large recouvrement spectral entre le

spectre d'émission du $\text{Ru}^{\text{II}*}$ et celui d'absorption de l'unité Fe^{II} (Figure 12). Le processus par transfert d'électron peut là aussi être écarté puisqu'il serait endothermique, de l'ordre de 0,39 V dans le cas de la formation d'une espèce transitoire $\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{I}}$ (0,41 V si l'espèce transitoire est $\text{Ru}^{\text{I}}-\text{Fe}^{\text{III}}$) [32].

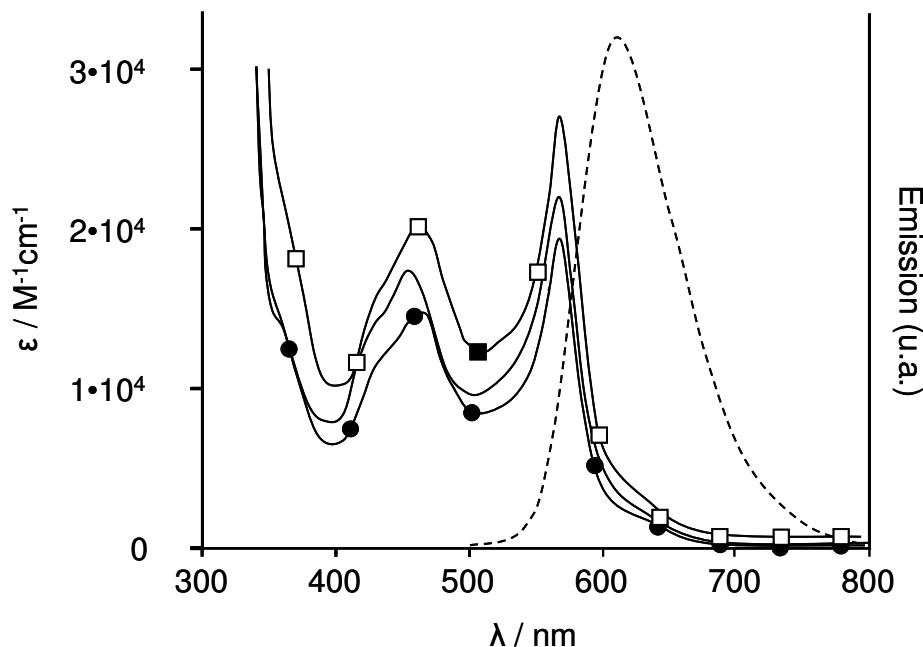


Figure 12. Spectres d'absorption UV-visible de $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{A})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ (—), de $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ (—□—) et de $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ (—●—); spectre d'émission normalisé de $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ (- - ·) dans CH_3CN désoxygéné à température ambiante.

Par ailleurs, comme dans le cas des composés tétranucléaires et trinucléaires $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ (Cf. Chapitres II et III), le déclin de luminescence de ces polymères a un comportement bi-exponentiel (Tableau 7) et peut être attribué aux cinétiques relatives de labilité de l'ion Fe^{2+} dans $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ et de luminescence du complexe [33, 34]. Cependant, ces résultats restent à confirmer par des études complémentaires car ces premiers résultats montrent un pourcentage très élevé de complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})]^{2+}$ libre pour les composés à ligands A et B (34 et 49 % respectivement), ce qui est contradictoire du moins pour le composé à ligand B, avec les mesures de rendement quantique.

Tableau 7. Temps de vie des centres Ru^{II} désactivés (τ_1) et non-désactivés (τ_2) déterminés dans CH₃CN désoxygéné + 0,1 M Bu₄NClO₄ à 298 K.

Complexes	τ_1 / ns (%) ^a	τ_2 / ns (%) ^a	k_q / s ⁻¹ . ^b
[Ru ^{II} (bpy) ₂ (bpy-terpy)] ²⁺ , ^[16]	-	1200	-
[Ru ^{II} (bpy) ₂ (A)] ²⁺	-	979	-
[Ru ^{II} (bpy) ₂ (B)] ²⁺	-	725	-
[Ru ^{II} (bpy) ₂ (C)] ²⁺	-	990	-
[{Ru(bpy) ₂ (bpy-terpy)} ₂ Fe] ⁶⁺	6 (92)	785 (8)	1,6 10 ⁸
[{Ru ^{II} (bpy) ₂ (A)Fe ^{II} }] _n ⁴ⁿ⁺ <i>in situ</i>	30 (51)	610 (49)	3,2 10 ⁷
[{Ru ^{II} (bpy) ₂ (B)Fe ^{II} }] _n ⁴ⁿ⁺ isolé	12 (66)	660 (34)	3,2 10 ⁷
[{Ru ^{II} (bpy) ₂ (C)Fe ^{II} }] _n ⁴ⁿ⁺ <i>in situ</i>	8 (95)	449 (5)	1,2 10 ⁸

^a L'intensité fractionnelle du déclin bi-exponentiel est définie comme suit :

$$x_i = \frac{A_i \cdot \tau_i}{\sum A_i \cdot \tau_i}$$

où A_i et τ_i sont les paramètres de la fonction d'ajustement bi-exponentielle (pré-facteur et temps de vie de luminescence). ($A_1 \cdot \exp(-t_1/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-t_2/\tau_2)$)

^b La constante de transfert d'énergie a été déterminée de manière analogue aux chapitres précédents c'est-à-dire :

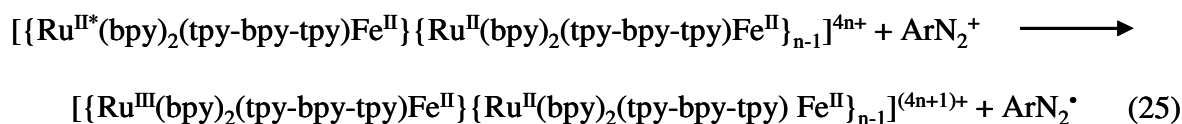
$$k_q = \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2}$$

où τ_1 et τ_2 représentent respectivement la composante au temps court et au temps long du déclin bi-exponentiel du complexe.

III.2. Photogénération de l'espèce Ru^{III}

Le principe de la photogénération du Ru^{III} est identique à celui exposé aux chapitres II et III, et consiste en l'addition d'un accepteur d'électron irréversible (le tétrafluoroborate de 4-bromophényldiazonium (ArN₂⁺BF₄⁻)) à une solution de polymère permettant de photoproduire l'espèce [Ru^{III}(bpy)₃]³⁺. Pour ces polymères et par analogie avec les complexes précédemment étudiés, il est attendu que l'état excité du Ru^{II} devrait réagir préférentiellement avec ArN₂⁺ par transfert d'électron (T.El.) plutôt que par transfert d'énergie (T.En.) avec l'unité Fe^{II}.

Une étude photophysique du type Stern-Volmer des différents polymères en solution en présence de ArN_2^+ devrait permettre de déterminer les constantes de transfert électronique relatif à la réaction représentée dans l'équation (25).



IV. Oxydation photoinduite des polymères en solution $[\{ \text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}^{\text{II}} \}_n]^{4n+}$

Cette étude n'a été réalisée que sur les polymères $[\{ \text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}} \}_n]^{4n+}$ et $[\{ \text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}} \}_n]^{4n+}$ sous forme isolée.

IV.1. Suivi spectroscopique de l'oxydation photoinduite

Des solutions désoxygénées contenant le polymère en présence d'un excès de sel de diazonium (15 mM) dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$, ont été irradiées à l'aide d'une lampe Xénon dont les longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm ont été sélectionnées à l'aide d'un filtre.

La formation photoinduite des espèces oxydées $[\{ \text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}^{\text{III}} \}_n]^{5n+}$ et $[\{ \text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{tpy-bpy-tpy})\text{Fe}^{\text{III}} \}_n]^{6n+}$ du polymère a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible. Au cours de l'irradiation, deux changements successifs du spectre d'absorption électronique de la solution sont attendus, de manière analogue à ce qui est observé dans le cas des complexes trinucéaires (Chapitre III), avec la décroissance de la bande caractéristique du fer dans un premier temps suivie de la décroissance de la bande caractéristique du Ru^{II} à 454 nm. La figure 13 représente le suivi spectroscopique de l'irradiation des polymères en présence de ArN_2^+ .

IV.1.1. Irradiation du polymère $[\{ \text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}} \}_n]^{4n+}$

Dans un premier temps, en accord avec la formation de $[\{ \text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{III}} \}_n]^{5n+}$ par l'intermédiaire des espèces Ru^{III} photogénérées transitoirement, la bande caractéristique de

l'unité Fe^{II} à 568 nm diminue progressivement jusqu'à disparaître totalement, au profit de l'apparition progressive d'un épaulement vers 390 nm et d'une bande centrée à 680 nm, caractéristiques de l'espèce Fe^{III} .

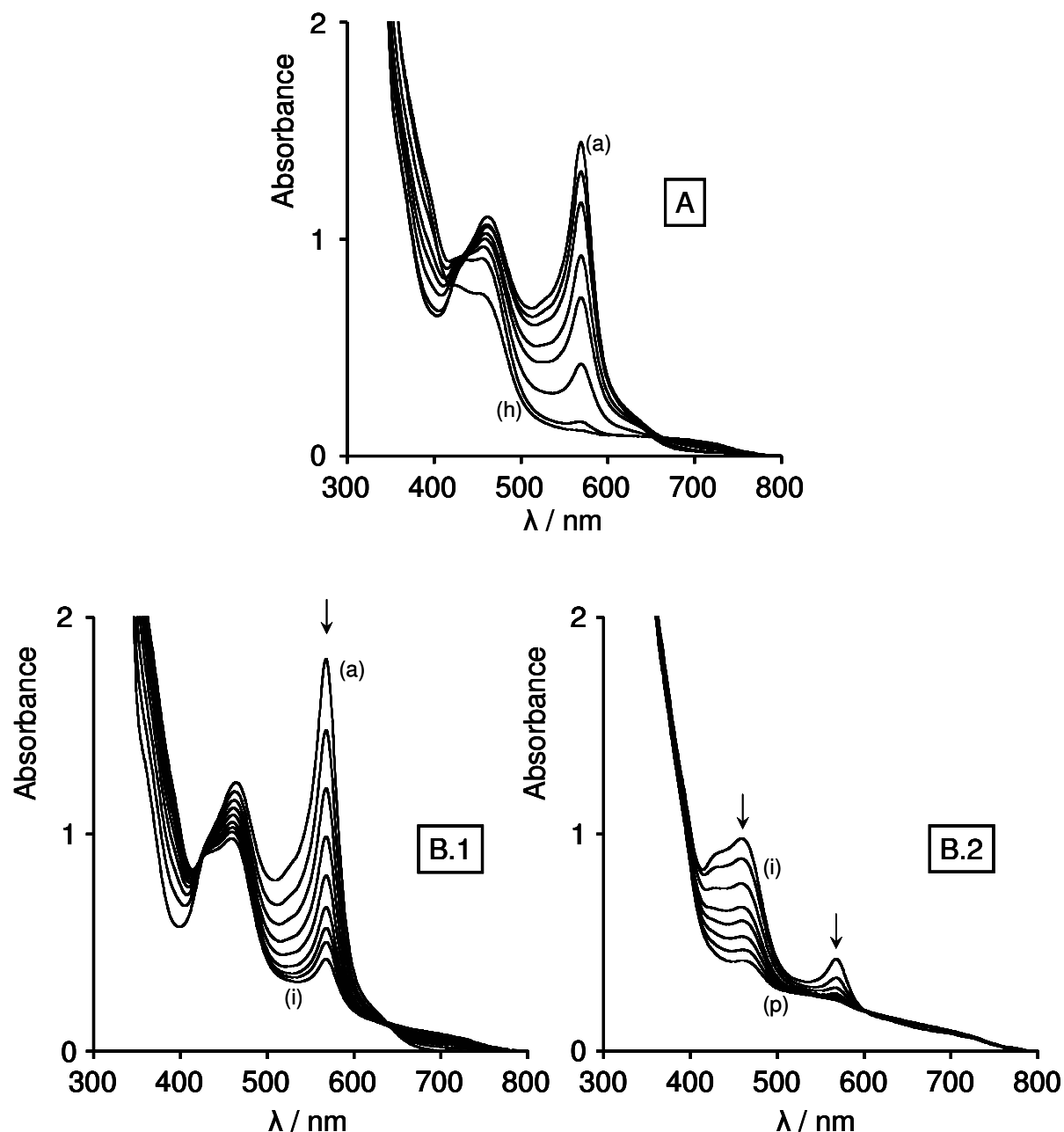


Figure 13. (A) Evolution du spectre UV-Visible d'une solution de $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ (0,054 mM) dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$ en présence de ArN_2^+ (15 mM) (a) spectre initial, (b) après 33 min 40 s d'irradiation, (c) 48 min 40 s (d) 70 min 20 s (e) 90 min 20 s (f) 2 h 40 min 20 s (g) 3 h 45 min 20 s (h) 5 h 42 min 40 s ; (B) Evolution du spectre UV-Visible d'une solution de $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ (0,054 mM) en présence de ArN_2^+ (15 mM) 1 : (a) spectre initial, (b) après 1 min 35 s d'irradiation, (c) 2 min 35 s (d) 3 min 35 s (e) 4 min 35 s (f) 5 min 20 s (g) 6 min 38 s (h) 7 min 40 s (i) 9 min 10 s ; 2 : (i) 9 min 10 s (j) 12 min 30 s (k) 16 min 40 s (l) 21 min 40 s (m) 26 min 40 s (n) 35 min 40 s (o) 45 min 40 s (p) 1 h 40 s) ; $l = 1 \text{ cm}$.

Une première observation est que le système est beaucoup plus lent comparativement à celui du composé trinuécléaire, puisqu'il faut plus de 3 h 45 min d'irradiation pour oxyder totalement les unités Fe^{II} contre environ 9 minutes dans le cas du complexe trinuécléaire dans les mêmes conditions expérimentales (Cf. Chapitre III).

La poursuite de l'irradiation devrait conduire, dans un second temps, à la formation du polymère totalement oxydé $[\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{III}}\}_n]^{6n+}$. La relative lenteur de formation de cette espèce ne nous a pas permis de mener l'oxydation photoinduite de ce polymère à son terme puisqu'après 5 h 40 minutes d'irradiation le polymère n'est toujours pas totalement oxydé. Comme attendu, cette transformation s'accompagne d'une diminution de la bande centrée à 462 nm des unités Ru^{II} , ainsi que de l'apparition d'un épaulement vers 430 nm et d'une légère augmentation de la bande centrée à 660 nm (due à la transition LMCT de l'unité $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$).

IV.1.2. Irradiation du polymère $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$

Pour ce polymère, la formation des espèces $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{III}}\}_n]^{5n+}$ et $[\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{III}}\}_n]^{6n+}$ est possible et rapide, comme dans le cas du complexe trinuécléaire (Chapitre III). Cependant ces deux processus d'oxydation ne sont pas entièrement séparés. L'espèce $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{III}}\}_n]^{5n+}$ est tout d'abord formée à 85 % après 7 minutes 40 s d'irradiation (Figure B1-i). Au delà de ce temps, les deux processus d'oxydation photoinduite $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ sont concomitants. En effet, après 12 min 30 s d'irradiation et bien qu'il ne reste que 6 % de Fe^{II} , la bande caractéristique du Ru^{II} a déjà fortement diminué. De même, après 45 minutes, la présence de la bande d'absorption de l'unité Fe^{II} est toujours visible à 569 nm alors que la bande caractéristique du Ru^{II} vers 450 nm a quasiment disparu.

IV.2. Discussion

L'évolution de l'absorbance de la bande caractéristique de l'unité Fe^{II} au cours du temps suit une loi mono-exponentielle en accord avec une cinétique de pseudo-premier ordre pour les deux polymères étudiés (Fig. 14). La constante de vitesse d'oxydation de l'unité Fe^{II} est égale à $4,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ dans le cas du polymère C. Cette valeur est comparable à celle obtenue pour le complexe trinuécléaire de fer, en considérant les temps de 0 à 550 s (période pour

laquelle seule l'unité Fe^{II} est oxydée). Par contre pour le polymère B la constante de vitesse déterminée est nettement plus faible, égale à $1,7 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

Les raisons pour laquelle l'oxydation photoinduite du polymère $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ est plus lente que celle du polymère $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ sont actuellement non élucidées et des expériences complémentaires seront là aussi nécessaires. On peut cependant penser que ce transfert d'électron photoinduit entre l'unité Ru^{III} et l'unité Fe^{II} soit intramoléculaire.

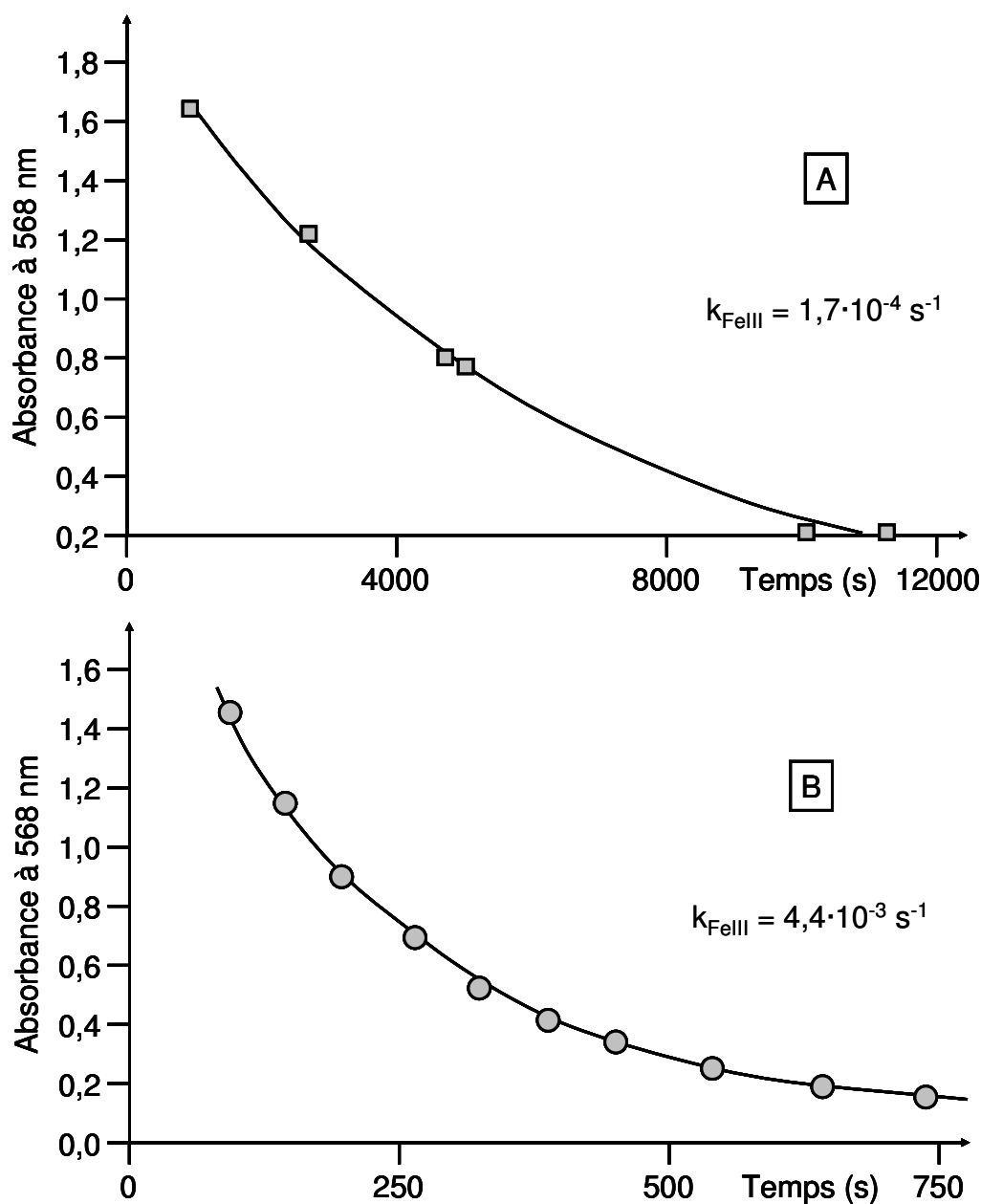


Figure 14. Evolution de l'absorbance à 568 nm au cours de l'irradiation d'une solution de polymère dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4 + \text{ArN}_2^+$ (15 mM), A : $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$, B : $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$.

Celui-ci pourrait être favorisé dans le cas de $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ et du complexe trinuéculaire dans lesquels la jonction entre les unités terpyridine et la bipyridine est assurée par un pont CH_2CH_2 ou OCH_2) par le repliement de la chaîne pontante. Ce repliement serait plus difficile pour $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ dont le pont est assuré par un unique atome d'oxygène, ce qui confère au ligand une plus grande rigidité avec pour conséquence une cinétique ralentie pour $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ par rapport à $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$.

Par ailleurs, il faut noter l'influence de l'écart de potentiel entre les couples rédox $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ sur la sélectivité de l'oxydation. Ainsi, dans le cas du composé $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$, il n'est pas possible de séparer complètement les deux étapes d'oxydation photoinduite du fait d'un écart trop faible entre les potentiels de ces deux couples rédox (80 mV contre 160 mV dans le cas du complexe trinuéculaire (Cf. Chapitre II), et qui implique l'existence d'une espèce de type $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$.

Conclusion

Plusieurs stratégies de synthèse des complexes précurseurs de polymères de coordination ont été ainsi développées avec succès, avec comme résultat la synthèse de quatre complexes présentant des structures différentes. L'addition d'un cation métallique, pour l'instant limitée au Fe^{2+} , a montré qu'effectivement une structure macromoléculaire était obtenue. La caractérisation complète de ces structures reste à réaliser. Ces polymères se sont avérés être facilement déposés sous forme de films sur une électrode par électro-précipitation par simple balayage de potentiel sur les systèmes de réduction centrés sur les ligands. L'étude photophysique menée en solution dans CH_3CN a permis de mettre en évidence le fait que, comme attendu, l'état excité $\text{Ru}^{\text{II}*}$ se désactive uniquement par transfert d'énergie avec l'unité Fe^{II} connectée. Enfin, nous avons vérifié qu'il était possible de réaliser un transfert d'électron photoinduit pour deux des quatre polymères élaborés. Ces études ont montré que la nature de la jonction entre les unités Ru et Fe ainsi que l'écart entre les potentiels d'oxydation des unités métalliques ont une importance sur la cinétique et la séparation des deux étapes d'oxydation.

Références bibliographiques du Chapitre V

- [1] R. Dobrawa et F. Würthner, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 2005, **43**, 4981.
- [2] P.R. Andres et U.S. Schubert, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 1043.
- [3] H. Hofmeier et U. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 373.
- [4] M.W. Hosseini, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 313.
- [5] M. Kimura, M. Sano, T. Muto, K. Hanabusa, H. Shirai et N. Kobayashi, *Macromolecules*, 1999, **32**, 7951.
- [6] S. Bernhard, J. I. Goldsmith, K. Takada et H. Abruña, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 4389.
- [7] A. El-Ghayoury, A. P. H. J., Schenning et E. W. Meijer, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2002, **40**, 4020.
- [8] F. M. Romero, R. Ziessel, A. Dupont-Gervais et A. Van Dorsselaer, *Chem. Commun.*, 1996, **4**, 551
- [9] P. R. Andres et U. S. Schubert, *Synthesis*, 2004, **8**, 1229.
- [10] E. C. Constable, C. E. Housecroft et C. B. Smith, *Inorg. Chem. Commun.*, 2003, **6**, 1011.
- [11] J. A. Barron, S. Glazier, S. Bernhard, K. Takada, P.L. Houston et H. Abruña, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 1448.
- [12] O. Schmelz et M. Rehahn, *e-Polymers*, 2002, No. 47.
- [13] S. Kelch et M. Rehahn, *Macromolecules*, 1999, **32**, 5818.
- [14] R. Dobrawa et F. Würthner, *Chem. Commun.*, 2002, **17**, 1878.
- [15] S.-C. Yu, C.-C. Kwok, W. K. Chan et C.-M. Che, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1643.
- [16] B. Galland, D. Limosin, H. Laguitton-Pasquier et A. Deronzier, *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, **5**, 5.
- [17] V. C. M. Smith et J. -M. Lehn, *Chem. Commun.*, 1996, **24**, 2733.
- [18] A. Marquis, V. Smith, J. Harrowfield, J.-M. Lehn, H. Herschbach, R. Sanvito, E. Leize-Wagner et A. Van Dorsselaer, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 5632.
- [19] J.-P. Collin, A. Jouati et J.-P. Sauvage, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, **286**, 75.
- [20] (a) G. Maerker et F.H. Case, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 2745 ; (b) P.A. Mabrouk et M.S. Wrighton, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 526.
- [21] E.C. Constable, *Inorg. Chim. Acta*, 1984, **82**, 53.
- [22] W. Spahni et G. Calzagerri, *Helv. Chim. Acta*, 1984, **67**, 450.

- [23] par exemple M. Abrahamsson, H. Wolpher, O. Johannsson, J. Larson, M. Kritikos, L. Eriksson, P.-O. Norrby, J. Bergquist, L. Sun, B. Akermark et L. Hammarström, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 3215.
- [24] K. Gorgy, M.-N. Collomb, J.-C. Leprêtre, A. Deronzier, C. Duboc-Toia, S. Ménage et M. Fontecave, *Electrochem. Commun.*, 2001, **3**, 686.
- [25] J. Lombard, S. Romain, S. Dumas, J. Chauvin, M.-N. Collomb, D. Daveloose, A. Deronzier et J.-C. Leprêtre, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, **16**, 3320
- [26] F. Lafalet, J. Chauvin, M.-N. Collomb, A. Deronzier, H. Laguitton-Pasquier, J.-C. Leprêtre, J.-C. Vial et B. Brasme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, **5**, 2520.
- [27] G. R. Newkome, T. J. Cho, C. N. Moorefield, P.P. Mohapatra et L. A. Godinez, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 1493.
- [28] R. H. Schmehl, R. A. Auerbach, W. F. Wacholtz, C. M. Elliott, R. A. Freitag et J. W. Merkert, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 2440.
- [29] S. L. Larson, S. M. Hendrickson, S. Ferrere, D. L. Derr et C. M. Elliott, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5881.
- [30] C. Creutz, M. Chou, T. Netzel, M. Okumura et N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, **102**, 1309.
- [31] S. Baitalik, X.Y. Wang et R. Schmehl, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 16304.
- [32] par exemple J. L. Brennan, T.E. Keyes et R.J. Förster, *Langmuir*, 2006, **22**, 10754.
- [33] R. Hogg et R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, 1962, 341.
- [34] R. H. Holyer, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle et R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.* 1966, **5**, 622.

Conclusion générale

Au cours de cette étude, nous sommes parvenus à synthétiser des complexes hétéropolynucléaires, comportant au moins une unité de type ruthénium-tris-bipyridine reliée de manière covalente à un complexe métallique polypyridinique de fer ou de cobalt. La liaison covalente entre ces unités permet d'associer à la fois les propriétés photorédox remarquables du complexe de ruthénium avec les propriétés d'accepteur ou de donneur d'électron de l'unité métallique liée, tout en conservant les caractéristiques physicochimiques propres à chaque unité. Pour les composés de fer (Chapitre II et III) il ressort de l'étude photophysique que, bien que la présence de l'unité métallique contribue à une forte diminution de la luminescence du complexe de ruthénium, il est néanmoins possible de réaliser un transfert d'électron photoinduit par utilisation d'un accepteur d'électron irréversible qui court-circuite cette désactivation. L'influence de la structure de la molécule ainsi que de la distance entre les deux unités métalliques sur la cinétique d'oxydation photoinduite ont été étudiées. Ainsi par ce processus il a été possible de stocker jusqu'à 4 équivalents oxydants. Pour le composé de cobalt (Chapitre IV) (où l'unité cobalt Co^{III} réagit avec l'état excité $\text{Ru}^{\text{II}*}$) l'emploi d'un donneur d'électron irréversible est nécessaire pour restituer le photosensibilisateur à son état rédox initial. Cependant des études complémentaires sont nécessaires sur ce type de complexe, notamment afin de comprendre et quantifier comment s'opère le processus de désactivation de l'état excité, $\text{Ru}^{\text{II}*}$, par l'espèce Co^{III} (transfert d'énergie et transfert d'électron couplés). Quoiqu'il en soit, une irradiation du complexe en solution et en présence de triphénylphosphine (donneur d'électron irréversible) permet le stockage d'un équivalent réducteur. De même, la possibilité de photoinduire la réduction du centre Co^{II} devra être confirmée. Une suite à ces travaux consisterait à concevoir des triades combinant les caractéristiques des trois types de complexes étudiés c'est-à-dire un photosensibilisateur (Ru^{II}), une unité acceptrice d'électron (Co^{III}) et une unité donneur d'électron (Fe^{II}). Une application pourrait également consister en la mise au point de cellule photo-électrochimique par utilisation des cycles photocatalytiques présentés au cours de ces chapitres (Chapitre II, III et IV).

Ces complexes hétéropolynucléaires polypyridiniques peuvent être considérés comme des composés modèles de dimension finie d'architectures plus élaborés tels que des polymères de coordination. Nous avons pu élaborer de tels polymères ou plus exactement ces macromolécules par utilisation de complexes de ruthénium-tris-bipyridine dont un des ligands porte deux unités terpyridine libres. Il a été observé que l'ajout d'un sel de Fe^{2+} directement à une solution de complexe de ruthénium précurseur permet la formation par auto-assemblage de polymères de coordination *in situ*. Leurs études électrochimiques ont montré qu'il est

possible de concevoir des surfaces d'électrodes modifiées à base de films de ces polymères par une simple technique d'électrodéposition. Des études, analogues à celles réalisées sur les complexes de fer de dimension finies, ont mis en évidence qu'il est également possible de photoinduire l'oxydation de ces polymères. La poursuite de ces études consisterait tout d'abord à caractériser de manière plus précise ces polymères (degré de polymérisation, formation de macrocycles...) puis d'étudier plus en détail les processus de transfert d'électron photoinduit notamment dans le but d'évaluer l'influence de la structure du ligand pontant sur la cinétique de photooxydation. Il serait aussi important de fabriquer des électrodes optiquement transparentes modifiées par des films de ces polymères et d'en étudier les propriétés photorédox, ceci constituant un point de départ dans la conception de matériaux photo- et/ou électrochromes. Dans ce contexte l'étude de ces polymères, limitée au fer, devrait être étendue à d'autres métaux.

Partie expérimentale

I. Appareillage, solvants et réactifs

I.1. Electrochimie

I.1.a. Solvants et électrolytes

L'acétonitrile (produit Rathburn de qualité HPLC (grade S, $[\text{H}_2\text{O}] \leq 100$ ppm)) est utilisé sans purification préalable. Les électrolytes tels que le Bu_4NClO_4 , le Bu_4NBF_4 et le Bu_4NPF_6 (produits Fluka) sont stockés sous atmosphère inerte en boîte à gants « sèche » (Jaram).

I.1.b. Appareillage

L'appareillage est constitué d'un ensemble potentiostat/galvanostat PAR 173 associé à un intégrateur PAR 179 et à un générateur de signaux PAR 175 associé à un enregistreur XY Sefram du type TGM 164. Les études dans l'acétonitrile sont conduites dans une boîte à gants (BAG) de type Jaram sous atmosphère contrôlée d'argon à température ambiante ($\text{O}_2 < 5$ ppm). Le système conventionnel à trois électrodes est utilisé pour l'enregistrement des courbes de voltammétrie cyclique et linéaire et pour les électrolyses à potentiel contrôlé. L'électrode de référence est le système Ag/Ag^+ constitué d'un fil d'argent plongé dans une solution de AgNO_3 10 mM dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1$ M Bu_4NClO_4 . Les valeurs de potentiels mesurées peuvent être converties par rapport au potentiel du couple ferrocène/ferricinium en soustrayant 87 mV, par rapport à ENH en ajoutant 0,548 V ou par rapport à ECS en ajoutant 0,298 V [1]. L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine plongeant dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1$ M Bu_4NClO_4 et isolé de la solution de mesure par un fritté. Les électrodes de travail utilisées pour tracer les courbes de voltammétrie cyclique sont des disques de platine ou de carbone vitreux (respectivement 0,19 et 0,07 cm^2). Pour les courbes de voltammétrie linéaire, on utilise une électrode Tacussel EDI à disque tournant de platine de 0,03 cm^2 animée d'une vitesse de rotation de $\omega = 600$ $\text{t}\cdot\text{min}^{-1}$. Ces électrodes sont polies avec une préparation diamantée de 2 μm (Mecaprex Presi). Les électrolyses exhaustives sont conduites à l'aide d'une plaque de platine de grande surface (5 cm^2) ou sur mousse de carbone vitreux (1 cm^3) d'origine Le Carbone Lorraine (RCV 2000, 65 mg/cm^3). Les études sont réalisées dans des cellules électrochimiques Metrohm EA de 2, 5 ou 10 mL. Pour la détermination des potentiels

formels (cf. Chapitre 2) le système CHI440 Electrochemical Analyzer (CH Instruments, Texas, USA) est utilisé et permet d'obtenir une CV numérisée ajustable par le programme Digisim.

I.2. Spectroscopies

I.2.a. RMN

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil Brücker AC 250 MHz ou 300 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm). Les déplacements chimiques des solvants deutérés donnés dans la littérature ont été pris comme référence. [2]

I.2.b. Spectrométrie de masse

Les expériences de spectrométrie de masse à ionisation electrospray (ESI-MS) ont été réalisées au Centre de Recherche du Service de Santé des Armées « Emile Pardé », Grenoble, sur un spectromètre de masse à triple quadrupole Quattro II (micromass, Altrincham, UK). La source ESI est portée à 80 °C. La tension de la sonde electrospray (capillaire) est optimisée à l'échelle 2 - 5 kV pour l'electrospray à ion positif. La tension du cône d'échantillon est réglée pour une échelle de 6 - 17 V en accord avec le complexe étudié. Les complexes en solution (1 mg mL⁻¹ dans CH₃CN) sont injectés en utilisant un pousse-seringue avec une vitesse de flux de l'ordre de 5 à 10 µL min⁻¹.

I.2.c. Spectroscopie d'absorption IR-TF

Les spectres IR ont été tracés sur un spectromètre Perkin Elmer Spectrum GX. Ils ont été enregistrés à partir d'échantillons solides à environ 1 % en masse dans une pastille de KBr et ont été traités à l'aide du logiciel Spectrum version 2.00.

I.2.d. Spectroscopie d'absorption UV-Visible.

Pour les mesures en BAG, les spectres d'absorption UV-visible sont tracés à l'aide d'un spectrophotomètre pourvu de fibres optiques (Cary 50 ou à barrette de diode Hewlett-Packard 8452 A). A l'extérieur de la BAG, un spectrophotomètre Cary 100 ou 300 est utilisé. Des cuves de quartz de différentes longueurs de trajet optique (1 mm, 2 mm, 1 cm).

I.3. Analyses élémentaires.

Elles ont été effectuées au service central d'analyse du CNRS à Vernaison.

I.4. Photophysique.

Toutes les mesures d'émission ont été réalisées dans l'acétonitrile avec des solutions désoxygénées préparées en BAG. Les solutions de complexe sont introduites dans des cuves de quartz de parcours optique 1 cm et la concentration en complexe est telle qu'une absorbance de l'ordre de 0,2 est mesurée vers 450 nm, puis les cuves sont fermées hermétiquement avec des bouchons septa en Téflon.

I.4.a. Appareillage.

Les spectres d'émission de luminescence ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrofluorimètre QUANTA SE-900M (Photon Technology International) utilisant comme source d'excitation une lampe à arc Xénon. La longueur d'onde d'excitation désirée est sélectionnée par un monochromateur. Les spectres d'émission ont été enregistrés entre 480 et 800 nm et corrigés de la réponse du photomultiplicateur.

Dans le premier dispositif utilisé (essentiellement pour la mesure de temps de vie de luminescence des solutions de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en présence d'un inhibiteur), les déclin d'émission de luminescence sont obtenus après irradiation à $\lambda = 337$ nm en utilisant un laser pulsé à l'azote (Optilas VSL-337ND) avec une durée de pulse de 4 nanosecondes. L'enregistrement du déclin est fait à $\lambda = 650$ nm en utilisant un monochromateur et un photomultiplicateur (Hamamatsu R928) couplés à un oscilloscope ultrarapide (Tektronix

TDS-520A). Les déclinés d'émission enregistrés sur l'oscilloscope sont ensuite traités avec le logiciel IGOR.Pro.

Désormais, les mesures de durées de vie d'émission sont réalisées sur un nouveau montage du plateau technique NanoBio de l'université Joseph Fourier. Les complexes en solution sont excités par un laser Saphir dopé au titane (laser Tsunami - Spectra Physics) pompé à 532 nm par une diode laser Nd :YVO₄ dont la fréquence est doublée par un cristal de triborate de lithium LBO (diode laser Millenia V - Spectra Physics). L'ensemble délivre des impulsions de largeur à mi-hauteur de 2 ps avec un taux de récurrence de 80 MHz, ce taux pouvant être abaissé par un sélecteur d'impulsion. La gamme de longueur d'onde issue du titane-saphir s'étend de 710 nm à 990 nm. Un module comprenant un cristal anisotrope de LBO permet en sortie de doubler la fréquence du laser et d'avoir accès à des plages de longueur d'onde d'excitation de 360 nm à 480 nm. Nos expériences sont toutes réalisées en excitant l'échantillon à 400 nm avec un taux de répétition de 160 KHz et une puissance moyenne de 2 μ W.

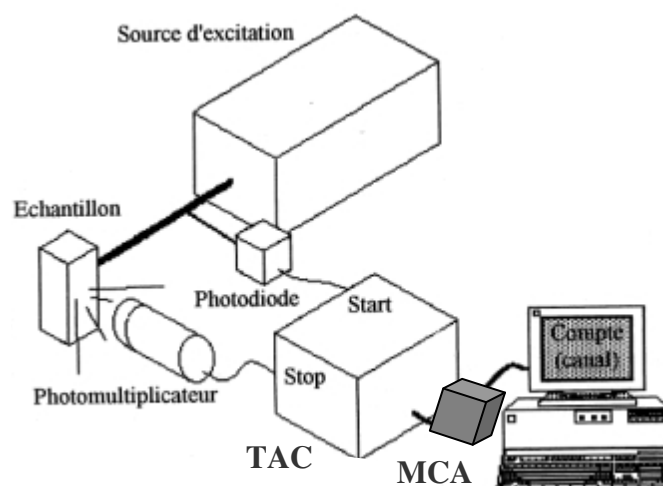


Schéma 1 : principe du dispositif expérimental pour la mesure du déclin d'émission.

Les déclinés d'émission sont mesurés par la technique du comptage de photon unique corrélé au temps (TCSPC : Time-Correlated Single Photon Counting). Cette technique repose sur l'idée que la distribution des probabilités d'émission d'un seul photon, à la suite d'une excitation, reproduit la distribution de l'intensité en fonction du temps de tous les photons émis. En échantillonnant l'émission monophotonique produite par un très grand nombre d'éclairs d'excitation, l'expérience permet de reconstruire cette distribution de probabilité et ainsi de déterminer directement la durée de vie d'émission de la molécule étudiée. Le principe de la mesure consiste donc à enregistrer le temps qui sépare le photon d'excitation du photon

d'émission. Pour cela une partie de l'excitation est dirigé vers une photodiode. Le signal électrique généré par la photodiode est ensuite dirigé sur l'entrée « start » d'un module convertisseur temps amplitude (TAC : Time To Amplitude Converter) qui commence alors à charger un condensateur. Dans le même temps l'impulsion laser excite l'échantillon qui émet donc des photons. Le photon d'émission est détecté par un photomultiplicateur, le signal électrique est amplifié puis dirigé vers l'entrée « stop » du TAC, ce qui a pour effet de stopper la charge du condensateur. Le signal émis lors de la décharge du condensateur à une hauteur proportionnelle au temps écoulé entre les signaux « start » et « stop » est alors stocké dans un analyseur multicanaux (MCA : MultiChannel Analyser) à l'adresse correspondant à la hauteur du signal émis par le module TAC. L'expérience répétée un grand nombre de fois permet de reconstituer le déclin recherché. Cette représentation du déclin est discrète : le nombre de « coups » dans chaque canal correspondant à un domaine temporel de largeur finie.

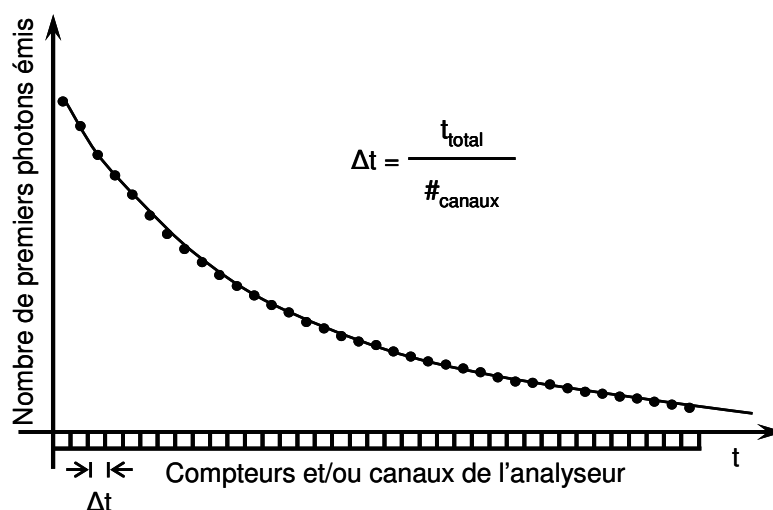


Schéma 2 : Principe de l'obtention du déclin d'émission par la technique TCSPC.

Le système présent sur le plateau technique NanoBio utilise un photomultiplicateur à Galette de microcanaux (Hamamatsu R3809U-50) pour la détection de l'émission et un module couplé d'acquisition TAC / MCA (PicoHarp 300, Picoquant) comprenant 65536 canaux de largeur variable entre 4 et 512 ps et travaillant à plus de 10 millions de coups par seconde. Les déclins sont ensuite analysés par le logiciel Fluofit (Picoquant) après déconvolution, ce qui nécessite l'enregistrement de la fonction d'appareil. Celle-ci est obtenue en remplaçant l'échantillon émissif par un simple diffuseur de lumière (suspension de ludox dans l'éthanol). Les déclins peuvent être lissés par des courbes mono ou multi-exponentielles, la méthode des résidus permet de justifier de l'accord entre le déclin expérimental et les paramètres proposé

pour le décrire. Tous les déclinés observés pour nos composés ont pu être lissés par des déclinés mono- ou bi exponentiels. La bonne adéquation entre le déclin expérimental et le lissage a été vérifiée par la méthode des résidus.

I.4.b. Détermination expérimentale des durées de vie et des rendements quantiques de luminescence

D'une manière générale, le rendement quantique de luminescence (Φ_L) d'un soluté est déterminé par la comparaison de son intensité d'émission avec celle d'un composé standard de rendement quantique connu. Dans notre cas, c'est le complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ qui fait office de composé de référence ($\Phi_L^{\text{Ref}} = 0,062$ pour $\lambda_{\text{exc}} = 337$ nm). [3]

L'expression générale permettant le calcul du rendement quantique est :

$$\Phi_L^{\text{S}} = \frac{I_L^{\text{S}}}{I_L^{\text{Ref}}} \cdot \frac{(1 - 10^{-A^{\text{Ref}}})}{(1 - 10^{-A^{\text{S}}})} \cdot \Phi_L^{\text{Ref}}$$

Où l'indice et l'exposant « Ref » se rapportent au produit de référence, I_L est l'intensité de luminescence d'un composé à une longueur d'onde donnée quantifiée par la mesure de l'aire sous les spectres d'émission de luminescence et A est la valeur de l'absorbance.

Ce calcul impose que les spectres d'émission de luminescence de tous les composés soient enregistrés exactement dans les mêmes conditions expérimentales (absorbance du même ordre de grandeur, même longueur d'onde d'excitation, même puissance du faisceau lumineux).

I.5. Photochimie

Dans un premier temps (Chapitre II), les irradiations ont été conduites à l'aide d'une lampe Mercure moyenne pression (Oriol 66901, 250 Watts), la distance lampe-échantillon étant fixée à 30 cm. Les rayonnements infrarouge et UV sont coupés à l'aide d'une cuve à eau. Puis, à l'aide d'un filtre, d'un diaphragme et d'une lentille convergente, le faisceau est focalisé sur la cuve. La puissance reçue par l'échantillon, maintenu sous agitation durant l'irradiation, est de l'ordre de 2 milliwatt à 454 nm.

Par la suite, les oxydations photoinduites sont réalisées avec une lampe Xe (250 Watt) dont les longueurs d'onde UV et IR sont coupées par un filtre UV heatbuster (Melles griot 03MHG101) (Chapitre III, V). Ce dispositif a également été utilisé dans le cas de la réduction photoinduite du complexe hétérotrinucléaire de Co^{III} (Chapitre IV). Les échantillons reçoivent

environ 4,5 mW à 450 nm. Pour ces expériences, toutes les solutions sont préparées en boîte à gants sèche.

Ces expériences ont été conduites en présence de Bu_4NClO_4 (0,1 M) et d'un excès de 4-bromophényl diazonium (= ArN_2^+ , sel de diazonium synthétisé selon [4] et désormais commercialisé chez Acros (15 mM)) dans le cas de l'oxydation photoinduite des complexes de Fe^{II} , et d'un excès de triphénylphosphine (15mM) (= PPh_3 , commercialisée chez Acros et recristallisée dans le minimum d'éthanol) dans le cas de la réduction photoinduite du complexe de Co^{III} . Ainsi, la concentration en accepteur (ou donneur) d'électron a pu être considérée comme constante au cours des irradiations. Le suivi par spectroscopie UV-visible est réalisé sur des spectromètres Varian Cary 100 et 300.

Les rendement quantiques de formation de Fe^{III} dans les complexes tétranucléaires (Chapitre II) et trinuécléaires (Chapitre III) sont mesurés après irradiation continue à 436 nm avec la lampe Mercure. Ils sont déterminés par actinométrie au maximum d'absorption de la bande caractéristique de l'unité Fe^{II} selon le complexe considéré (526 nm pour $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L6})\}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^{8+}$ et 567 nm pour $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2\text{Fe}^{\text{II}}]^{6+}$) par comparaison de l'absorption de l'échantillon avant et après irradiation en utilisant le rendement quantique de formation du Ru^{III} dans le système $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{ArN}_2^+$ comme référence ($\phi_{\text{F}}^{\text{Ref}} = 0,34$) [4]. Les échantillons ont la même absorbance initiale (0,2 à 454 nm) et la variation de l'absorbance au cours de l'irradiation est contrôlée de manière à être inférieure à 0,1. Le rendement quantique de formation de Fe^{III} est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\Phi_{\text{F}}^{\text{S}} = \left[\frac{(\Delta A)_{526 \text{ nm}}^{\text{S}}}{(\Delta A)_{454 \text{ nm}}^{\text{Ref}}} \right]_{t, \lambda \text{ d'irradiation}} \cdot \Phi_{\text{F}}^{\text{Ref}}$$

II. Synthèse et caractérisations des composés étudiés

Les ligands dmbpy (= 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine) et tolyl-terpy (4'-(4-méthylphényl)-2,2':6',2''-terpyridine) sont des produits commerciaux et ont été utilisés sans purification.

Les ligands Ln (1,2-bis[4-(4'-méthyl-2,2'-bipyridinyl)]éthane (L2), 1,4-bis[4-(4'-méthyl-2,2'-bipyridinyl)]butane (L4), 1,6-bis[4-(4'-méthyl-2,2'-bipyridinyl)]hexane (L6)) et les complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L2})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L4})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L6})](\text{PF}_6)_2$ sont synthétisés selon un protocole décrit dans la littérature. [5-7]

Les ligands hétéroditopiques (1-[4-(4'-méthyl-2,2'-bipyridinyl)]-2-[4-(4'-phényl)-2,2':6',2''-terpyridine])éthane (bpy-terpy) et 4,4'-bis[(4'-(4-éthylphényl)-2,2':6',2''-terpyridine)]-bipyridine (tpy-bpy-tpy = A) ainsi que les complexes associés $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})](\text{PF}_6)_2$ et $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-bis-terpy})](\text{PF}_6)_2$ ont été synthétisés selon un protocole expérimental mis au point au laboratoire et déjà publié. [8]

II.1. Complexes $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Ln})\}_3\text{Fe}^{\text{II}}](\text{PF}_6)_8$

A une solution orange de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Ln})](\text{PF}_6)_2$ (100mg) dans l'éthanol (10mL) à 60°C est ajoutée une solution aqueuse de 0,4 équivalents molaires de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, conduisant à la formation du complexe rouge-orange $\{[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Ln})]_3\text{Fe}^{\text{II}}\}^{8+}$. La solution est maintenue sous agitation à 60°C pendant une heure. L'éthanol est ensuite évaporé et le complexe hétérotétranucléaire extrait au CH_2Cl_2 . La solution obtenue est lavée trois fois par une solution aqueuse de KPF_6 (0,1 M) dans le but d'échanger les contre-anions ClO_4^- par PF_6^- , puis deux fois à l'eau. Après séchage sur Na_2SO_4 , le CH_2Cl_2 est évaporé. Le produit rouge-orange obtenu correspondant à $\{[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Ln})]_3\text{Fe}^{\text{II}}\}(\text{PF}_6)_8$ est reprécipité dans CH_3CN /diéthyléther, lavé par le diéthyléther et séché sous vide. La pureté de chaque complexe a été confirmée par analyse élémentaire et RMN ^1H .

$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L2})\}_3\text{Fe}^{\text{II}}](\text{PF}_6)_8$ rendement : 51mg (45 %) $\text{C}_{132}\text{H}_{114}\text{N}_{24}\text{Ru}_3\text{Fe}_1\text{P}_8\text{F}_{48} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3663,33) : Anal. Elem. Calc. pour C, 43,28 ; H, 3,46 ; N 9,18 ; trouvé C, 43,42 ; H, 3,33 ; N, 9,36. ESI-MS : m/z (intensité relative) : 3410,28 $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$, 1632,70 $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{2+}$ 2%, 1040,15 $[\text{M} - 3\text{PF}_6]^{3+}$ 6%, 743,87 $[\text{M} - 4\text{PF}_6]^{4+}$ 10%, 566,10 $[\text{M} - 5\text{PF}_6]^{5+}$ 42%.

$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L4})\}_3\text{Fe}^{\text{II}}](\text{PF}_6)_8$ rendement : 46 mg (41 %) $\text{C}_{138}\text{H}_{126}\text{N}_{24}\text{Ru}_3\text{Fe}_1\text{P}_8\text{F}_{48} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3747,5) : Anal. Elem. Calc. pour C, 44,34 ; H, 3,71 ; N, 9,04 ; trouvé C, 44,82 ; H, 3,72 ; N, 9,03. ESI-MS: m/z (intensité relative): 3494,44 $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$, 1674,75 $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{2+}$ 1%, 1068,18 $[\text{M} - 3\text{PF}_6]^{3+}$ 8%, 764,90 $[\text{M} - 4\text{PF}_6]^{4+}$ 17%, 582,92 $[\text{M} - 5\text{PF}_6]^{5+}$ 53%.

$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L6})\}_3\text{Fe}^{\text{II}}](\text{PF}_6)_8$ rendement : 24 mg (22 %) $\text{C}_{144}\text{H}_{138}\text{N}_{24}\text{Ru}_3\text{Fe}_1\text{P}_8\text{F}_{48} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3831,65) : Anal. Elem. Calc. pour C, 45,14 ; H, 3,94 ; N, 8,78 ; trouvé C, 45,63 ; H, 3,91 ; N, 8,96. ESI-MS: m/z (intensité relative) : 3578,60 $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$, 1726,80 $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{2+}$ 1%, 1096,22 $[\text{M} - 3\text{PF}_6]^{3+}$ 8%, 785,92 $[\text{M} - 4\text{PF}_6]^{4+}$ 22%, 599,74 $[\text{M} - 5\text{PF}_6]^{5+}$ 59%.

II.2. Complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tolyl-terpy})_2](\text{PF}_6)_2$

Une solution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (393 mg, 1,41 mmol) dans l'eau (100 mL) est ajoutée à une solution de tolyl-terpyridine (192 mg, 0,59 mmol) dans l'éthanol (150 mL). La solution violette obtenue est portée à reflux pendant 2 heures. Après retour à température ambiante, l'addition d'une solution aqueuse de KPF_6 (1 g dans 100 mL d'eau) conduit à la précipitation partielle du complexe. L'éthanol est ensuite évaporé afin d'accentuer la précipitation du composé qui est ensuite extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est ensuite lavée deux fois par une solution aqueuse de KPF_6 (0,1 M) et une fois avec de l'eau. Après séchage sur Na_2SO_4 , le CH_2Cl_2 est évaporé. Le produit violet obtenu est alors reprécipité dans CH_3CN /diéthylether, lavé au diéthylether et séché sous vide. Rendement : 122 mg (42 %). Anal. Elem. Calc. pour $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{FeP}_2\text{F}_{12}$ (992,55): C, 53,24; H, 3,45; N, 8,47. trouvé : C, 53,06; H, 3,45; N, 8,47.

II.3. Complexe $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2\text{Fe}^{\text{II}}](\text{PF}_6)_6$

A une solution de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (50 mg, 0,041 mmol) dans EtOH (17 mL), sous agitation, est ajoutée une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (27 mg ; 0,097 mmol). La solution rouge-marron obtenue est alors portée à reflux pendant 1 heure. Après retour à température ambiante, l'addition d'une solution aqueuse de KPF_6 (1 g dans 100 mL) permet la précipitation partielle du complexe. L'éthanol est alors évaporé afin d'accentuer la précipitation du complexe qui est ensuite extrait par le CH_2Cl_2 . La phase organique est ensuite lavée trois fois par une solution aqueuse de KPF_6 (0,1 M) puis une fois par de l'eau. Après séchage sur Na_2SO_4 , le CH_2Cl_2 est évaporé. Le produit rouge-marron obtenu est alors reprécipité dans CH_3CN /diéthyléther, lavé par le diéthyléther puis séché sous vide. Rendement: 36 mg (31 %) La pureté du complexe est confirmée par analyse élémentaire, RMN ^1H , électrochimie. Anal. Elem. Calc. pour $\text{C}_{108}\text{H}_{86}\text{N}_{18}\text{Ru}_2\text{FeP}_6\text{F}_{36} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2835,79): C, 45,74; H, 3,34; N, 8,89. trouvé : C, 45,70; H, 3,30; N, 8,83. ESI-MS: m/z (%) 1237,0 (68) $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{2+}$, 776,4 (29) $[\text{M} - 3\text{PF}_6]^{3+}$, 546,2 (7) $[\text{M} - 4\text{PF}_6]^{4+}$, 407,8 (100) $[\text{M} - 5\text{PF}_6]^{5+}$, 315,7 (39) $[\text{M} - 6\text{PF}_6]^{6+}$.

II.4. Complexe $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tolyl-terpy})_2](\text{PF}_6)_2$

Une solution de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (35 mg, 0,147 mmol) dans le méthanol (5 mL) est ajoutée à une solution de tolyl-terpyridine (100 mg, 0,309 mmol) dans le méthanol (15 mL). La solution rouge-orange obtenue est portée à reflux pendant 1 heure. Après retour à température ambiante, l'addition d'une solution méthanolique de Bu_4NPF_6 (120 mg dans 100 mL de méthanol) conduit à la précipitation partielle du complexe. L'éthanol est ensuite évaporé afin d'accentuer la précipitation du composé qui est par la suite filtré, lavé soigneusement à l'éthanol puis au diéthyléther. Rendement : 65 mg (49 %). Anal. Elem. Calc. pour $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{CoP}_2\text{F}_{12}$ (995,64) : C, 53,08; H, 3,44; N, 8,44. ESI-MS: m/z (%) 850,07 (67) $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, 352,25 (100%) $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$.

II.5. Complexe $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2\text{Co}^{\text{II}}](\text{PF}_6)_6$

52,2 mg de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (0,043 mmol) sont mélangés à 5,4 mg de $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'éthanol (25 mL). La solution obtenue est alors portée à reflux pendant 1 heure. Après retour à température ambiante, l'addition d'une solution aqueuse de KPF_6 (1 g dans 100 mL) permet la précipitation partielle du complexe. L'éthanol est par la suite évaporé afin d'accentuer la précipitation du complexe. Après filtration, on obtient un précipité de couleur ocre. Rendement : 55,8 mg (94 %). Anal. Elem. Calc. pour $\text{C}_{108}\text{H}_{86}\text{N}_{18}\text{Ru}_2\text{CoP}_6\text{F}_{36}$ (2766,81) : C, 46,88 ; H, 3,13 ; N, 9,11. ESI-MS: m/z (%) 1238,5 (4) $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{2+}$, 777,5 (3) $[\text{M} - 3\text{PF}_6]^{3+}$, 408,4 (60) $[\text{M} - 5\text{PF}_6]^{5+}$.

II.6. Synthèse des complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})]^{2+}$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})]^{2+}$ et $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{iPrO}_2\text{C-bpy-CO}_2\text{iPr})_2(\text{C})]^{2+}$ et des polymères isolés $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$ et $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}\}_n]^{4n+}$

II.6.1. Complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})]^{2+}$

Du $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{Br-bpy})-\text{Br}](\text{PF}_6)_2$ [9] (50 mg, 0,049 mmol), de la HO-tpy (35 mg, 0,11 mmol) [10] et du K_2CO_3 (50 mg, 0,36 mmol) sont dissous dans l'acétonitrile (25 mL) et chauffés à reflux durant 3 heures. Après refroidissement à température ambiante, le volume de

la solution est réduite d'un tiers et un excès de KPF_6 est ajouté sous forme d'une solution aqueuse saturée. Le précipité orange ainsi obtenu est filtré, lavé par H_2O et redissout dans l'acétone. Une chromatographie (SiO_2 , éluant $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}/\text{KNO}_{3\text{sat}}$, 100/5/1) permet d'obtenir 51 mg (69%) de produit pur. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): $\delta=7.06$ (dd, $^3J=6.5$ Hz, $^4J=2.6$ Hz, 2 H), 7.25 (d, $^3J=8.6$ Hz, 4 H), 7.4 (m, 6 H), 7.5 (m, 4 H), 7.56 (d, $^3J=6.5$ Hz, 2 H), 7.73 (m, 6 H), 7.81 (td, $^3J=7.7$ Hz, $^4J=1.6$ Hz, 4 H), 7.90 (d, $^3J=6.4$ Hz, 2 H), 8.03 (td, $^3J=8.1$ Hz, $^4J=1.3$ Hz, 4 H), 8.10 (td, $^3J=7.8$ Hz, $^4J=1.3$ Hz, 4 H), 8.19 (s, 4 H), 8.29 (d, $^3J=7.9$ Hz, 4 H), 8.49 (t, $^3J=8.1$ Hz, 4 H), 8.6 (d, $^3J=3.8$ Hz, 4H). ESI-MS: $m/z = 1361.37$ ($[\text{M}-\text{PF}_6]^+$); calc. pour $\text{C}_{72}\text{H}_{50}\text{F}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (M) 1506.24.

II.6.2. Complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})]^{2+}$

Du $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{HO-bpy-OH}),(\text{PF}_6)_2$ (80 mg, 0,09 mmol) [12], de la Br-tpy (94 mg, 0,24 mmol) [11] et du K_2CO_3 (200 mg, 3,6 mmol) sont dissouts dans l'acétonitrile (20 mL). Le mélange obtenu, de couleur orange, est alors agité et porté à reflux pendant 1 heure. La solution passe de l'orange à marron. La solution est alors filtrée pour éliminer l'excès de K_2CO_3 . Le complexe précipite dans un mélange CH_3CN : diéthyléther : heptane. Le solide obtenu est alors filtré puis séché sous vide (101 mg, 0,07 mmol, 75%). $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CD_3CN): $\delta=5.41$ (s, 4 H), 7.06 (dd, $^3J=6.5$ Hz, $^4J=2.2$ Hz, 2 H), 7.3 (m, 8 H), 7.5 (d, $^3J=6.5$ Hz, 2 H), 7.58 (d, $^3J=8$ Hz, 4 H), 7.66 (d, $^3J=5.5$ Hz, 2 H), 7.72 (d, $^3J=8$ Hz, 4 H), 7.79 (d, $^3J=5.5$ Hz, 2 H), 7.93 (m, 8 H), 8.18 (d, $^4J=2$ Hz, 4 H), 8.37 (d, $^3J=8$ Hz, 4 H), 8.55 (s, 8 H), 8.64 (m, 8 H).

II.6.3. Synthèses pour le complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpyester})_2(\text{C})]^{2+}$

II.6.3.a. Complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpyester})_2\text{Cl}_2]$

261 mg de RuCl_3 (1,26 mmol), 689 mg de $\text{iPrO}_2\text{C-bpy-CO}_2\text{iPr}$ [13] (2,10 mmol) et 637 mg de LiCl (14,99 mmol) sont mélangés dans 15 mL d'éthylène glycol. Ce mélange est alors agité et porté à 140 °C pendant 3 heures. Après retour à température ambiante, 70 mL d'eau sont ajoutés pour éliminer l'excès de RuCl_3 et conduire à la précipitation du produit final. Le précipité (vert) est filtré, lavé 3 fois à l'eau, puis une fois à l'éther. 781 mg de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpyester})_2\text{Cl}_2]^0$ sont obtenus (0,94 mmol, 91% de rendement).

II.6.3.b. Complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpyester})_2(\text{HO-bpy-OH})]^{2+}$

La synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{bpyester})_2(\text{HO-bpy-OH}),(\text{PF}_6)_2$ est similaire à celle du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{HO-bpy-OH}),(\text{PF}_6)_2$ décrite dans [11] si ce n'est qu'elle consiste en l'addition de (HO-bpy-OH) sur $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{iPrO}_2\text{C-bpy-CO}_2\text{iPr})_2\text{Cl}_2]$.

II.6.3.c. Complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{iPrO}_2\text{C-bpy-CO}_2\text{iPr})_2(\text{C})]^{2+}$

Du $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpyester})_2(\text{HO-bpy-OH}),(\text{PF}_6)_2$ (109 mg, 0,09 mmol), de la Br-terpy (100 mg, 0,25 mmol) [11] et du K_2CO_3 (30 mg, 0,22 mmol) sont dissous dans l'acétonitrile (15 mL). Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 1h. La solution est alors filtrée pour éliminer l'excès de K_2CO_3 puis évaporée. Le résidu est alors solubilisé dans un mélange eau/acétone. L'ajout d'une solution aqueuse saturée de KPF_6 conduit à la précipitation du complexe. Le précipité est alors filtré puis déposé sur une colonne de chromatographie (SiO_2 , éluant MeCN/ $\text{H}_2\text{O}/\text{KPF}_{6\text{sat}}$, 95/5/1) qui permet d'obtenir 71 mg (0,07mmol) de produit pur avec un rendement de 42%. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): $\delta=1.2$ (m, 24 H), 4.9-5.1 (m, 4 H), 7.2-7.3 (m, 2 H), 7.35-7.55 (m, 10 H), 7.71 (m, 2 H), 7.85-8.0 (m, 6 H), 8.19 (m, 2 H), 8.25-8.45 (m, 14 H), 8.55-8.75 (m, 10 H).

II.6.4. Préparation des polymères isolés $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}]_n^{4n+}$ et $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}]_n^{4n+}$

10 mg (6,64 μmol) de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})]^{2+}$ sont mis en suspension dans une solution aqueuse (2 mL) de sulfate de Fer (II) (2,4 mg ; 6,7 μmol). A cette suspension sont ajoutés 3 mL d'acétone. La solution prend alors une forte coloration rouge bordeaux. Le polymère ainsi formé, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}]_n^{4n+}$ est précipité par ajout d'une solution aqueuse saturée de KPF_6 . Le produit est filtré puis redissout avec de l'acétone. Enfin l'évaporation de ce solvant sous pression réduite permet d'isoler le polymère (12,2 mg, 6,59 μmol de monomère théorique $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{B})\text{Fe}^{\text{II}}$) avec un rendement quasi-quantitatif. Un protocole opératoire analogue est utilisé pour la préparation de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{C})\text{Fe}^{\text{II}}]_n^{4n+}$.

Références bibliographiques de la Partie Expérimentale.

- [1] V.V. Pavlishchuk et A.W. Addison, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **298**, 97-102.
- [2] H.E. Gottlieb, V. Kotlyar et A. Nudelman, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 7512-7515.
- [3] J.V. Caspar et T.J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 5583-90.
- [4] H. Cano-Yelo et A. Deronzier, *J. Chem. Soc., Faraday trans.*, 1984, **80**, 3011-19.
- [5] C.M. Elliott, R.A. Freitag et D.D. Blaney, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 4647-55.
- [6] S. Ferrere et C.M. Elliott, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 5818-24.
- [7] M.-N. Collomb, A. Deronzier, K. Gorgy et J.-C. Leprêtre, *New J. Chem.*, 2000, **24**, 455-461.
- [8] B. Galland, D. Limosin, H. Laguitton-Pasquier et A. Deronzier, *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, **5**, 5-8.
- [9] (a) G. Maerker et F.H. Case, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 2745 ; (b) P.A. Mabrouk et M.S. Wrighton, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 526.
- [10] W. Spahni et G. Calzagerri, *Helv. Chim. Acta*, 1984, **67**, 450.
- [11] J.-P. Collin, A. Jouati et J.-P. Sauvage, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, **286**, 75.
- [12] E.C. Constable, *Inorg. Chim. Acta*, 1984, **82**, 53.
- [13] P. J. DeLaive, J.T. Lee, H. Abruña, H.W. Sprintchnik, T.J. Meyer et D.G. Whitten, *Adv. Chem. Soc.*, 1978, **168**, 28.

Annexe

Transferts multiélectroniques – Notion de potentiel formel

Sur le voltampérogramme d'un système nernstien ne comportant qu'un centre électroactif, l'écart ΔE_p entre le pic d'oxydation et le pic de réduction est de 60 mV/n dans les conditions standard de température et de pression, où n représente le nombre d'électrons échangés avec le site électro-actif de la molécule [1,2]. Toutefois, ce n'est plus le cas si la molécule comporte n sites électroactifs identiques. Il faut savoir que chaque site a le même potentiel standard d'oxydation E_m^0 (Schéma 1)

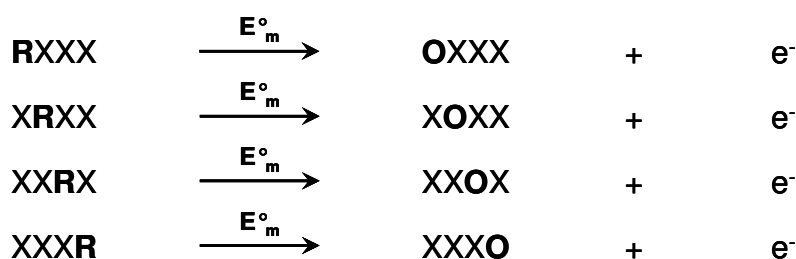


Schéma 1 : Schéma représentant les processus d'oxydation de d'une molécule à 4 sites électroactifs identiques. O et R représentent respectivement l'état oxydé et réduit du site, tandis que X représente le site dans un état quelconque (O ou R).

La probabilité d'oxydation d'un site i est déterminée par la relation suivante (éq. 1) :

$$P_{(i=0)} = \frac{[O]}{[R]+[O]} = \frac{1}{1+\theta} \quad \text{où} \quad \theta = \frac{[R]}{[O]} = \exp\left(\frac{F}{RT}(E-E_m^0)\right) \quad (1)$$

On peut déterminer la fraction f_j du nombre de molécules avec exactement j sites oxydés par une simple distribution binomiale (n représente le nombre total de sites électroactifs (éq. 2).

$$f_j = \binom{n}{j} \left(\frac{\theta}{1+\theta}\right)^j \left(\frac{1}{1+\theta}\right)^{n-j} \quad \text{où} \quad \binom{n}{j} = \frac{n!}{j!(n-j)!} \quad (2)$$

On obtient ainsi à la formule donnant le potentiel formel d'oxydation en fonction de n et j (éq. 3).

$$E_j = E_m^0 + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{j}{n-j+1}\right) \quad (3)$$

Et ainsi on peut calculer la différence entre les potentiels formels extrêmes (éq. 4).

$$E_n^F - E_1^F = \frac{2RT}{F} \ln(n) \quad (4)$$

Pour n sites, les potentiels formels vont être distribués ainsi (Schéma 2) :

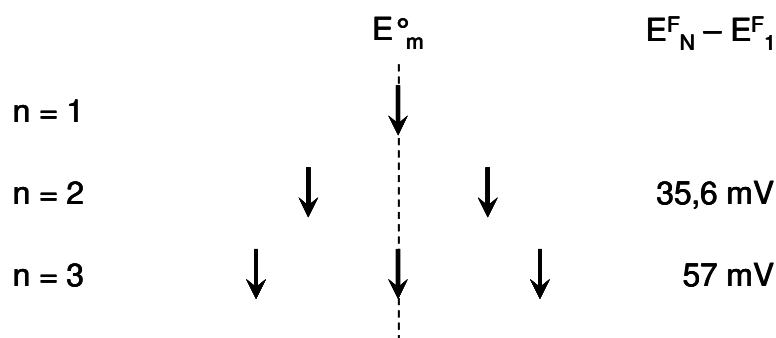


Schéma 2 : Représentation de la distribution des potentiels formels.

Lors du tracé d'une CV d'un système à n sites, on observe l'oxydation de chaque site à un potentiel formel. La relative proximité de ces potentiels fait qu'on a addition des pics d'oxydations successifs contribuant à la formation d'un unique signal élargi sur le voltampérogramme. Cet élargissement augmentera avec le nombre de site n électroactifs identiques. La détermination de ces potentiels formels est rendue possible par comparaison entre une courbe expérimentale et la courbe simulée et permet d'évaluer l'existence d'une éventuelle connexion électronique entre les sites.

Références bibliographiques de l'Annexe

- [1] J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard et F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **100**, 4248.
- [2] A. E. Kaifer et M. Gómez-Kaifer, *Ed. WILEY-VCH Weinheim (Germany)*, 1999, 89.

Résumé :

Ce mémoire est consacré à la synthèse, à la caractérisation et à l'étude des propriétés électrochimiques et photophysiques dans l'acétonitrile de complexes hétérobimétalliques comportant des unités photosensibles du type ruthénium(II)-tris-bipyridine reliées de manière covalente à une unité polypyridinique de fer (II) ou de cobalt (II), dans le but d'étudier les transferts d'électrons photoinduits dans de telles architectures.

A l'aide de ligands bis-bipyridine, une série de complexes tétranucléaires formés d'une unité centrale Fe^{II} -tris-bipyridine reliée à trois unités Ru^{II} -tris-bipyridine par une chaîne alkyle de longueur variable, a été obtenue. L'examen de leurs propriétés photophysiques met en évidence un transfert d'énergie partiel, intramoléculaire, de l'état excité des unités, $\text{Ru}^{\text{II}*}$, vers l'unité centrale Fe^{II} . Ce transfert d'énergie est court-circuité en présence d'un accepteur d'électron irréversible externe par un processus de transfert d'électron, qui conduit à la formation d'espèces Ru^{III} capables d'oxyder la sous-unité Fe^{II} . En utilisant un ligand hétéroditopique de type bipyridine-terpyridine, de nouveaux complexes trinucléaires comportant une unité centrale Fe^{II} ou Co^{II} bis-terpyridine reliée à deux unités Ru^{II} -tris-bipyridine ont également été synthétisés. L'utilisation de ce type de ligand confère à ces complexes une structure plus linéaire. Dans le cas du complexe de Fe^{II} , le transfert d'énergie purement intramoléculaire peut également être court-circuité par un transfert d'électron en présence d'un accepteur irréversible conduisant à l'oxydation quantitative de la sous-unité Fe^{II} . Dans le cas du complexe de cobalt, le cycle photocatalytique envisagé implique la photogénération de l'espèce Ru^{III} via un transfert d'électron entre $\text{Ru}^{\text{II}*}$ et l'unité Co^{III} (préalablement générée par voie électrochimique) qui joue le rôle d'accepteur d'électron. Toutefois cette réaction catalytique est relativement lente car le donneur d'électron utilisé pour régénérer le Ru^{II} ne possède par une irréversibilité suffisante pour concurrencer la réaction retour, c'est-à-dire la réoxydation de Co^{II} par Ru^{III} .

Enfin, l'étude de polymères de coordination électro-et photo-activables de Ru^{II} et Fe^{II} a été abordée. Ce type de polymères dérive des complexes trinucléaires de Ru^{II} et de Fe^{II} . Ils sont obtenus sous forme soluble grâce à l'utilisation de ligands hétéroditopique de type bipyridine-bis-terpyridine, dont la partie bipyridine est complexée par le Ru^{II} , tandis que l'ajout de Fe^{2+} permet la formation du polymère par auto-assemblage. Comme pour les complexes de Fe^{II} et de Ru^{II} de dimensions finies, l'oxydation photoinduite de l'unité Fe^{II} est possible bien que son efficacité dépende de la nature du pont entre la bipyridine et les terpyridines. De plus, ces polymères ont pu être adsorbés sous forme de films minces électroactifs à la surface d'une électrode (élaboration d'électrodes modifiées) par une technique simple d'électrodeposition.

Title: Ru/Fe and Ru/Co superstructured complexes with polypyridinic ligands : synthesis, characterisations, redox and photoredox properties.

Abstract:

This work deals with the synthesis and physico-chemical study of heterobimetallic complexes bearing ruthenium(II)-tris-bipyridine units as photosensitizers covalently linked to a polypyridinic complex unit of iron (II) or cobalt (II), in order to investigate photoinduced electron transfer in such architectures.

With bis-bipyridine type ligands, we synthesized a serie of tetranuclear complexes formed by a central complex unit Fe^{II} -tris-bipyridine, covalently linked to three Ru^{II} -tris-bipyridine subunits. Examination of their photophysical properties revealed a partial energy transfer between Fe^{II} subunit and excited state of Ru^{II} subunit, $\text{Ru}^{\text{II}*}$. This energy transfer can be easily short-circuited in presence of an external irreversible electron acceptor by an electron transfer process, leading to formation of Ru^{III} species able to oxidize Fe^{II} subunit. By using a heteroditopic bipyridine-terpyridine type ligand, new trinuclear complexes bearing a central unit of Fe^{II} or Co^{II} bis-terpyridine complex linked to two Ru^{II} -tris-bipyridine subunits were synthesized. This ligand confers to these architectures a more linear structure. In the case of the iron complex, purely intramolecular energy transfer can be short-circuited too, by electron transfer in presence of an external irreversible electron acceptor leading to the complete oxidation of Fe^{II} subunit. In the case of the cobalt complex, the photocatalytic cycle we considered implies formation of Ru^{III} species via an electron transfer between $\text{Ru}^{\text{II}*}$ and Co^{III} (previously electrogenerated) as electron acceptor. Nevertheless this reaction is fairly slow because the external electron donor used to regenerate Ru^{II} does not display a convenient irreversibility to prevent back electron transfer between Co^{II} and Ru^{III} .

Finally, Ru^{II} and Fe^{II} electro- and photo-activable coordination polymers studies have been started. These types of polymers derive from the Ru^{II} and Fe^{II} trinuclear complex. They are obtained under soluble forms by the use of a heteroditopic bipyridine-bis-terpyridine type ligand, where the bipyridine part is complexed by Ru^{II} whereas addition of Fe^{2+} ions leads to the formation of polymers by a self-assembly process. Likewise Ru^{II} and Fe^{II} finished-dimension complex, photoinduced oxidation of Fe^{II} unit is possible even if its efficiency depends on the nature of the bridge between bipyridine and terpyridine units. Moreover, these polymers can be adsorbed as electroactive thin layers at the surface of an electrode (elaboration of modified electrodes) by a simple electrodeposition technique.

Keywords: ruthenium, iron, cobalt, bipyridine, terpyridine, electrochemistry, photophysics, photochemistry, photoinduced electron transfer, coordination polymer.
