



**HAL**  
open science

# Complexes de Ruthénium Bis-Terdentates pour la réalisation d'assemblages photoactivables

Sébastien Liatard

► **To cite this version:**

Sébastien Liatard. Complexes de Ruthénium Bis-Terdentates pour la réalisation d'assemblages photoactivables. Sciences agricoles. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENV014 . tel-00721780

**HAL Id: tel-00721780**

**<https://theses.hal.science/tel-00721780>**

Submitted on 30 Jul 2012

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Chimie physique, moléculaire et structurale**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Sébastien LIATARD**

Thèse dirigée par **Frédérique LOISEAU** et  
codirigée par **Jérôme CHAUVIN** et **Franck BALESTRO**

préparée au sein du **Département de Chimie Moléculaire**  
dans l'**École Doctorale de Chimie et Sciences du Vivant**

# COMPLEXES DE RUTHENIUM BIS- TERDENTATES POUR LA REALISATION D'ASSEMBLAGES PHOTOACTIVABLES

Thèse soutenue le **3 avril 2012**,  
devant le jury composé de :

**Mr Paul-Louis FABRE**

Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse

Rapporteur

**Mr Fausto PUNTORIERO**

Assistant Professeur à l'Université de Messina, Italie

Rapporteur

**Mr Cédric MAYER**

Professeur à l'Université de Versailles St Quentin

Président

**Mme Frédérique LOISEAU**

Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble

Membre

**Mr Jérôme CHAUVIN**

Maitre de conférence à l'Université Joseph Fourier, Grenoble

Membre

**Mr Franck BALESTRO**

Maitre de conférence à l'Université Joseph Fourier, Grenoble

Membre





*Les expériences ne déçoivent pas. Notre déception vient de  
l'espoir de résultats que l'expérience ne peut donner.*



## Remerciements

*Tout d'abord j'aimerais remercier chaleureusement Pierre-Louis Fabre et Fausto Puntoriero pour avoir accepté d'examiner mes travaux et d'en être les rapporteurs. Merci aussi à Cédric Meyer d'avoir accepté de présider le jury lors de la soutenance.*

*Cette thèse s'est déroulée dans deux unités de recherche : l'équipe CIRE du DCM et l'équipe nanospintronique et transport moléculaire de l'institut Néel. Ainsi, je remercie leurs chefs respectifs, Alain Deronzier et Wolfgang Wernsdorfer pour leur accueil, et plus particulièrement Alain pour son regard d'expert porté sur mes expériences d'électrochimie.*

*Cette thèse n'aurait jamais vu le jour sans Frédérique Loiseau, ma directrice de thèse ainsi que Jérôme Chauvin et Franck Balestro mes co-directeurs. Un grand merci d'abord à Frédérique qui, au début de ma thèse, a accepté de modifier le sujet initial pour y inclure la collaboration avec la physique, ainsi que pour nos échanges toujours constructifs tout au long de la thèse, particulièrement pendant la rédaction du manuscrit. Merci à Jérôme pour son aide en photoélectrochimie, et pour sa bonne humeur! Merci à Franck d'avoir accepté de monter ce sujet avec "les chimistes"! Merci pour ta disponibilité, ton aide sur la microscopie et surtout pour la fabrication des échantillons.*

*Juste après les encadrants officiels, je dois remercier Damien Jouvenot pour sa participation aux travaux de synthèse décrits dans ce manuscrit, mais aussi pour son aide quotidienne sur à peu près tout et n'importe quoi. De la réactivité de telle ou telle molécule, au fonctionnement des logiciels Macintosh, en passant par l'enseignement en CHI120, tu as toujours été disponible pour me conseiller. Conseils que j'ai suivis... ou pas. Dans tous les cas, merci pour ta présence et ton aide continue.*

*Ce sujet de thèse pluridisciplinaire, je le dois aussi à Guy Royal, mon directeur de stage en Master2. Sans lui, la collaboration avec "les physiciens" n'aurait jamais existé. Nous aurions*

*même pu travailler ensemble si le début de ma thèse n'avait pas été aussi compliqué! Merci malgré tout pour m'avoir introduit à ce sujet de thèse et m'avoir fait confiance.*

*En 2007, j'ai connu l'équipe CIRE du DCM grâce à Jean-Claude Moutet et Christophe Bucher qui m'ont proposé un stage à Austin, TX. Merci à Christophe pour m'avoir formé en synthèse, et à Jean-Claude pour sa confiance et pour son soutien régulier depuis lors.*

*Pour leur présence quotidienne, au laboratoire ou pour vider quelques pintes, ou encore pour aller grimper et manger quelques gâteaux brésiliens, je remercie, dans le désordre Matilte Halma (les fameux gâteaux), Sélim Sirach, Nikita Hall (Big Up for you girl!), Marc Bourrez, Juan-Francisco Rivera, Marcello Gennari, Esther Castillo, Aude Escande, Constance Bochot, Florian Molton et les "anciens" Adrianna Iordache, Julio Sanchez, Isabel Serrano, Andrew Gross, Justin Dragna. Sans vous, cette thèse aurait été bien morose.*

*Pour leur aide ponctuelle ou leur soutien, merci à Jérôme Fortage, Sylvie Chardon, Frédéric Lafolet, Marie-Thérèse Bossa, Bruno Galland.*

*J'ai aussi passé de bons moments dans les couloirs agréables (notamment grâce à une machine à café de compétition) de l'Institut Néel, et j'ai apprécié l'accueil et parfois l'aide précieuse de certains de ses membres. Je remercie particulièrement Laetitia Marty, Romain Vincent, Matias Urdampilleta, Raoul Piquerel, Jean-Pierre Cleuziou, Jarno Jarvinen, Vincent Bouchiat et Clemens Winkelmann.*

*Je voudrais aussi remercier le CIES de Grenoble, ses enseignants et ses moniteurs, tous plus passionnants et passionnés les uns que les autres. Ces trois années de monitorat ont été très enrichissantes, et chaque occasion de passer du temps avec vous a été un plaisir.*

*Enfin, mes sentiments les plus sincères vont à ma famille pour tout le soutien et les valeurs qu'ils m'ont apportés. Merci surtout à toi, Andi, pour ton soutien quotidien, ta patience et ton amour.*

# Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
<b>1 COMPLEXES DE RUTHENIUM(II) BIS-TERDENTATES.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1 Généralités sur les complexes polypyridiniques de ruthénium .....</b>	<b>7</b>
1.1.1 Structure électronique et spectroscopie.....	7
1.1.2 Principe de Franck-Condon .....	8
1.1.3 Etats excités des complexes polypyridiniques de ruthénium .....	9
1.1.4 Propriétés rédox de l'état excité .....	10
1.1.5 Modes de relaxation d'une molécule à l'état excité .....	11
1.1.6 Cas particulier des complexes tris-bidentates et bis-terdentates .....	15
<b>1.2 Complexe homoleptique [Ru<sup>II</sup>(CNC)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> .....</b>	<b>19</b>
1.2.1 Synthèse .....	19
1.2.2 Caractérisation RMN.....	20
1.2.3 Diffraction des rayons X.....	21
1.2.4 Propriétés électrochimiques .....	22
1.2.5 Propriétés spectroscopiques et photophysiques .....	23
<b>1.3 Etude du [Ru<sup>II</sup>(benzCNC)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> .....</b>	<b>25</b>
1.3.1 Synthèse .....	25
1.3.2 Structure à l'état solide .....	25
1.3.3 Propriétés spectroscopiques et photophysiques .....	26
<b>1.4 Complexe hétéroleptique [Ru<sup>II</sup>(tpy)(CNC)]<sup>2+</sup> .....</b>	<b>28</b>
1.4.1 Synthèse .....	28
1.4.2 RMN <sup>1</sup> H.....	29
1.4.3 Diffraction des rayons X.....	30
1.4.4 Propriétés électrochimiques .....	31
1.4.5 Propriétés spectroscopiques et photophysiques .....	32
<b>1.5 Calculs théoriques de l'énergie des orbitales.....</b>	<b>34</b>
<b>1.6 Conclusion.....</b>	<b>36</b>

<b>2</b>	<b>ÉTUDE PHOTOELECTROCHIMIQUE DE COMPLEXES SUR SURFACES D'OR .....</b>	<b>37</b>
<b>2.1</b>	<b>Contexte scientifique.....</b>	<b>38</b>
2.1.1	<i>Mono- et multi- couches auto-assemblées.....</i>	<i>38</i>
2.1.2	<i>Composés organométalliques immobilisés sur des surfaces et applications .....</i>	<i>40</i>
<b>2.2</b>	<b>Synthèse et caractérisation du complexe [Ru<sup>II</sup>(tpySH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> .....</b>	<b>46</b>
2.2.1	<i>Synthèse de [Ru<sup>II</sup>(tpySH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.....</i>	<i>46</i>
2.2.2	<i>RMN.....</i>	<i>48</i>
2.2.1	<i>Spectroscopie UV-Visible et propriétés d'émission.....</i>	<i>50</i>
<b>2.3</b>	<b>Propriétés électrochimiques de [Ru<sup>II</sup>(tpySH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> en solution et immobilisé sur des surfaces d'or.....</b>	<b>51</b>
2.3.1	<i>Propriétés électrochimiques en solution .....</i>	<i>51</i>
2.3.2	<i>Monocouches auto-assemblées.....</i>	<i>53</i>
2.3.3	<i>Electropolymérisation.....</i>	<i>56</i>
<b>2.4</b>	<b>Photoélectrochimie des SAMs de [Ru<sup>II</sup>(tpySH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> .....</b>	<b>64</b>
2.4.1	<i>Conditions expérimentales.....</i>	<i>65</i>
2.4.2	<i>Photocourant d'une monocouche de [Ru<sup>II</sup>(tpySH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> sur électrode d'or .....</i>	<i>66</i>
<b>2.5</b>	<b>Synthèse et caractérisation du complexe [Fe<sup>II</sup>(tpySH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> et propriétés photoélectrochimiques d'empilements Fe<sup>II</sup>-Ru<sup>II</sup> .....</b>	<b>70</b>
2.5.1	<i>Synthèse et caractérisation de [Fe<sup>II</sup>(tpySH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> .....</i>	<i>71</i>
2.5.2	<i>Propriétés électrochimiques .....</i>	<i>73</i>
2.5.3	<i>Propriétés photoélectrochimiques de diades Fe-Ru sur des surfaces d'or.....</i>	<i>77</i>
<b>2.6</b>	<b>Synthèse et caractérisation du complexe [Co<sup>III</sup>(tpySAc)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> .....</b>	<b>83</b>
2.6.1	<i>Synthèse du complexe [Co<sup>III</sup>(tpySAc)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> .....</i>	<i>83</i>
2.6.2	<i>Caractérisation RMN <sup>1</sup>H des complexes bis-terpyridiniques de cobalt .....</i>	<i>85</i>
<b>2.7</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>88</b>
<b>3</b>	<b>VERS DES TRANSISTORS MOLÉCULAIRES PHOTO-ACTIVABLES.....</b>	<b>91</b>
<b>3.1</b>	<b>Rappels théoriques et contexte scientifique .....</b>	<b>92</b>
3.1.1	<i>Généralités sur les transistors à effet de champ.....</i>	<i>92</i>
3.1.2	<i>Intérêt des molécules pour l'électronique.....</i>	<i>95</i>
<b>3.2</b>	<b>Fabrication des échantillons.....</b>	<b>104</b>
3.2.1	<i>Photolithographie.....</i>	<i>105</i>
3.2.2	<i>Lithographie électronique .....</i>	<i>106</i>
3.2.3	<i>Electromigration.....</i>	<i>108</i>
<b>3.3</b>	<b>Techniques expérimentales .....</b>	<b>110</b>
3.3.1	<i>Electrodéposition.....</i>	<i>111</i>
3.3.2	<i>Mesure de conductance .....</i>	<i>112</i>
<b>3.4</b>	<b>Résultats expérimentaux .....</b>	<b>114</b>

---

3.4.1	<i>Caractérisation du dépôt moléculaire</i> .....	114
3.4.2	<i>Mesure de conductance de nanofils d'or</i> .....	119
3.4.3	<i>Essais de pontage de nanogaps par le complexe <math>[Ru^{II}(tpySH)_2]^{2+}</math></i> .....	121
<b>3.5</b>	<b>Conclusion, perspectives</b> .....	<b>124</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....		<b>129</b>
<b>EXPERIMENTAL PROCEDURES</b> .....		<b>133</b>
<b>1</b>	<b>Organic and inorganic synthesis</b> .....	<b>133</b>
1.1	<i>Solvents, reagents and apparatus</i> .....	133
1.2	<i>Synthesis of ligands and complexes</i> .....	134
<b>2</b>	<b>Electrochemistry and photocurrent measurements</b> .....	<b>142</b>
2.1	<i>Electrochemistry, SAMs formation and electropolymerization</i> .....	142
2.2	<i>Photocurrent measurements</i> .....	144
<b>3</b>	<b>Luminescence measurements</b> .....	<b>145</b>
<b>CHRISTALLOGRAPHIC DATA</b> .....		<b>147</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....		<b>149</b>



## Introduction générale

Ce mémoire de thèse porte sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes bis-terdentates de ruthénium. Ces complexes auront pour vocation d'être inclus dans des assemblages moléculaires polynucléaires à transfert de charge photoinduit, ou dans des dispositifs électroniques photosensibles.

Ce sujet pluridisciplinaire est le fruit d'une collaboration entre deux laboratoires grenoblois : l'équipe de Chimie Inorganique REdox (CIRE) du Département de Chimie Moléculaire (DCM), et l'équipe Nanospintronique et Transport Moléculaire de l'Institut Néel. Il repose sur deux projets, portés par chacun de ces laboratoires. Le premier concerne la construction de triades photosensibles, assemblages moléculaires constitués de trois sous-unités liées de manière covalente : un photosensibilisateur central (**P**), entouré d'un donneur (**D**) et d'un accepteur d'électron (**A**). Dans ces triades, les trois sous-unités seraient formées de complexes de coordination, choisis de manière à donner lieu à des transferts d'électrons directionnels. Le second projet porte sur la réalisation de transistors unimoléculaires, constitués de molécules aux propriétés particulières (magnétiques, optiques, ...), et sur le développement de nouvelles techniques pour leur réalisation, notamment grâce à l'utilisation de nanoparticules métalliques. Mon travail de thèse s'inscrit dans ce contexte, et se focalise sur l'étude de plusieurs photosensibilisateurs aux architectures différentes, adaptés soit à la formation de triades photosensible, soit à la fabrication de transistors moléculaires.

Les synthèses, organiques et inorganiques, ainsi que les caractérisations physico-chimiques, et notamment l'électrochimie qui occupe une place importante dans ce mémoire, ont été réalisées au DCM. Les expériences de microscopie, ainsi que la fabrication de dispositifs et les mesures électriques ont été effectuées à l'Institut Néel.

## Electronique moléculaire

La dimension des composants électroniques, et notamment des transistors présents dans un grand nombre d'appareils que nous utilisons quotidiennement, devient de plus en plus proche de celle de simples molécules. La diminution de la taille de ces composants permet en effet d'accroître leur vitesse, de diminuer leur consommation en énergie, et de concentrer sur un espace toujours plus petit des capacités de traitements de données ou de stockage d'information de plus en plus grande. Toutefois, la taille des circuits intégrés en silicium ne peut être réduite indéfiniment. A l'échelle nanométrique, certains effets physiques, négligeables à plus grande échelle, deviennent prépondérants. En effet, lorsque l'on travaille avec des transistors de petite taille le transport des électrons dans le composant n'obéit plus aux lois de la physique classique, c'est la physique quantique qui prend le relais. De plus, l'inhomogénéité des propriétés physiques est plus sensible et le bruit accru. Enfin, l'échauffement local est plus important, et affecte les propriétés des composants.

Mais si la taille des composants électroniques s'approche de plus en plus de celle d'une molécule, pourquoi alors ne pas utiliser directement ces molécules pour la fabrication des composants ? Les études visant à remplacer certains éléments d'un circuit intégré par des assemblages moléculaires sont d'ailleurs très nombreuses. Les transistors,<sup>1</sup> les mémoires,<sup>2</sup> ou tout simplement les fils d'interconnexion<sup>3</sup> sont autant de dispositifs électroniques remplaçables par une ou plusieurs molécules. Si l'approche *top-down* qui consiste à graver un bloc de silicium s'approche de ses limites fondamentales, l'approche *bottom-up*, dont le principe est d'utiliser les propriétés d'auto-assemblage de petites molécules pour construire des systèmes complexes, semble plus appropriée pour la fabrication des composants électroniques du futur. En effet, les molécules possèdent un avantage sur le silicium : en modifiant leurs propriétés intrinsèques grâce à une ingénierie moléculaire judicieuse, il est possible de contrôler les caractéristiques du futur dispositif.

Parmi les molécules envisagées pour des applications en électronique, les complexes de coordination sont particulièrement prometteurs. Leurs propriétés optiques,<sup>4</sup> magnétiques,<sup>5</sup> ré-

---

<sup>1</sup> S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, "Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors (OFETs)", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070-4098.

<sup>2</sup> J. S. Lindsey, D. F. Bocian, "Molecules for charge-based information storage", *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 638-650.

<sup>3</sup> J. Gómez-Herrero, F. Zamora, "Coordination polymers for nanoelectronics", *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5311-5317.

<sup>4</sup> R. J. Forster, T. E. Keyes, "Photonic interfacial supramolecular assemblies incorporating transition metals", *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1833-1853.

dox,<sup>6</sup> et structurales<sup>7</sup> sont d'ailleurs déjà utilisées pour la fabrication de dispositifs aux propriétés spécifiques. Placée entre deux électrodes métalliques d'un circuit électrique, une molécule peut notamment jouer le rôle d'interrupteur. Sa réponse à un stimulus extérieur permettrait de contrôler le passage du courant dans le dispositif. Plus spécifiquement, l'utilisation de molécules photosensibles dans la fabrication de transistors permettrait un contrôle du comportement électrique de ces composants en fonction de la lumière appliquée.

### Dispositif unimoléculaire photosensible

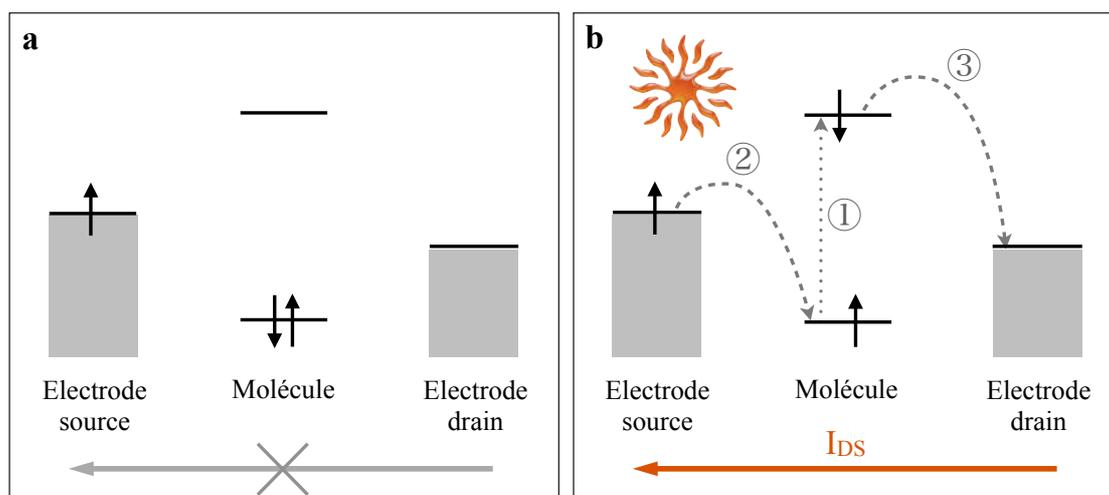


Figure 1 : Schéma de principe d'un dispositif unimoléculaire photoactivable. **a** En absence de lumière, même en appliquant une différence de potentiel entre les deux électrodes, aucun courant ne peut passer. **b** En présence de lumière, la molécule peut passer dans un état excité, permettant alors le passage du courant.

Le comportement électrique dans le cas particulier d'un dispositif unimoléculaire peut être décrit comme suit. Lorsque la molécule est à l'état fondamental, celle-ci se comporte comme une diode. Pour que le courant puisse circuler dans le dispositif, une différence de potentiel suffisante entre les deux électrodes doit être appliquée, telle que le niveau d'énergie d'une orbitale inoccupée de la molécule soit compris entre les niveaux de Fermi des électrodes. Dans le cas d'une différence de potentiel trop faible pour que le courant circule de manière spontanée (cas de la Figure 1), le passage à l'état excité de la molécule permettrait de transférer des charges d'une électrode à une autre, électron par électron, et donc de créer un

<sup>5</sup> M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J-P. Cleuziou, M. Ruben, W. Wernsdorfer, "Supramolecular spin valves", *Nature Materials* **2011**, 10, 502-506.

<sup>6</sup> Z. Liu, A. A. Yasserli, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, "Molecular memories that survive silicon device processing and real-world operation", *Science* **2003**, 302, 1543-1545.

<sup>7</sup> R. Mas-Ballesté, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, "One-dimensional coordination polymers on surfaces: towards single molecule devices", *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 4220-4233.

courant. Pour ce type d'application, les complexes polypyridiniques de ruthénium seraient des candidats idéals. Leur stabilité, ainsi que leurs propriétés photophysiques intéressantes sont d'ailleurs des qualités exploitées pour de nombreuses applications, comme les cellules solaires à colorant,<sup>8</sup> ou la photosynthèse artificielle.<sup>9</sup> Ce type de molécules n'a toutefois pas encore été utilisé pour la fabrication de transistors. C'est pourquoi nous avons choisi de nous intéresser aux propriétés de complexes de ruthénium(II) pour leur application comme partie active d'un transistor photoactivable (Figure 1).

### Triades photosensibles

Le type de dispositif décrit ci-dessus est tout à fait comparable avec les triades photosensibles **D-P-A**. Le comportement de ces triades peut aussi être schématisé par la Figure 1, il suffit de remplacer sur cette figure les niveaux de Fermi des électrodes par les potentiels rédox des parties donneuse et acceptrice. Choisis de manière judicieuse, ces potentiels permettent, suite à l'excitation du photosensibilisateur, un transfert électronique directionnel du donneur vers l'accepteur, produisant un état à charges séparées à longue distance. Ces charges, stockées temporairement dans les parties périphériques **D** et **A** de la triade représentent une énergie électrochimique utilisable, notamment pour catalyser des réactions chimiques. Ce processus inspiré de la photosynthèse a été largement étudié depuis le début des années 1980, notamment en utilisant des chromophores porphyriniques.<sup>10</sup>

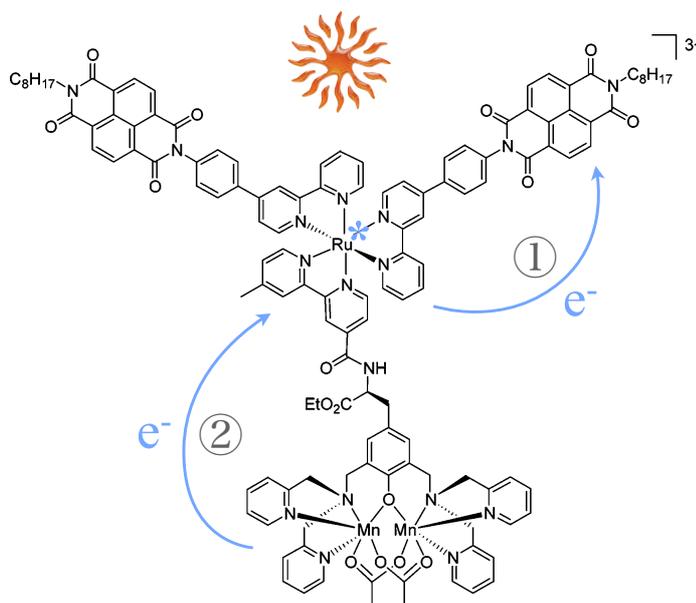


Figure 2 : Exemple de triade à base de  $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$  dont la durée de vie de l'état à charges séparées atteint  $600 \mu s$ .<sup>11</sup>

Plus récemment, plusieurs

<sup>8</sup> A. Reynal, E. Palomares, "Ruthenium polypyridyl sensitizers in dye solar cells based on mesoporous TiO<sub>2</sub>", *Eur J. Inorg. Chem.* **2011**, 29, 4509–4526.

<sup>9</sup> J. J. Concepcion, J. W. Jurss, M. K. Brennaman, P. G. Hoertz, A. O. T. Patrocínio, N. Y. Murakami Iha, J. L. Templeton, T. J. Meyer, "Making oxygen with ruthenium complexes", *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1954–1965.

<sup>10</sup> T. A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocq, C. Chachaty, R. V. Bensasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Liddell, W. R. Lehman, G. A. Nemeth, A. L. Moore, "Photodriven charge separation in a carotenoporphyrin-quinone triad", *Nature* **1984**, 307, 630-632.

groupes de recherche se sont intéressés à l'utilisation de complexes métalliques comme chromophores dans des triades **D-P-A**. Les complexes polypyridiniques de Ru,<sup>11</sup> Ir,<sup>12</sup> et Pt<sup>13</sup> sont plus particulièrement étudiés pour leur stabilité et leurs propriétés photophysiques et structurales intéressantes. Un des exemples les plus prometteurs, comprenant un photosensibilisateur de type [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (bpy = 2,2'-bipyridine) ainsi qu'un donneur de type cluster dinucléaire de Mn<sup>II</sup> et deux accepteurs NDI (Naphtalène DiImide), a été publié par Borgström *et al.*<sup>11</sup> en 2005 (Figure 2). Sous l'effet d'un stimulus lumineux, le complexe de ruthénium passe à l'état excité, puis transfère rapidement un électron vers une des sous-unités NDI. Le Ru<sup>III</sup> ainsi formé reçoit ensuite un électron du cluster de manganèse, dont l'un des ions Mn<sup>II</sup> s'oxyde en Mn<sup>III</sup>. L'état à charges séparées Mn<sup>III</sup>-Ru<sup>II</sup>-NDI<sup>•-</sup> a une durée de vie à température ambiante de 600 μs, inégalée à ce jour pour des triades à chromophore inorganique. Afin d'utiliser l'énergie rédox stockée grâce à ce transfert de charge photoinduit, la durée de vie de l'état à charges séparées doit en effet être la plus longue possible.

Les complexes bis-tridentates, ont aussi été étudiés pour la réalisation de triades. Leur géométrie permet en effet d'optimiser la distance entre les parties **D** et **A**, ce qui défavorise une recombinaison rapide des charges et prolonge la durée de vie de l'état à charges séparées. Flamigni *et al.*<sup>12</sup> ont travaillé en 2006 sur une triade **D-Ir-A** basée sur un chromophore de type [Ir<sup>III</sup>(tpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine). Les deux terpyridines portent les groupements **D** (triphenylamine) et **A** (NDI). L'irradiation de la molécule mène à un état à charges séparées d'une durée de vie de 120 μs. Dès 1991, Collin *et al.* soulignaient déjà l'intérêt des complexes bis-terdentates pour la construction d'assemblages photoactifs.<sup>14</sup> En étudiant plusieurs triades basées sur un chromophore de type [Ru<sup>II</sup>(tpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, les auteurs de cette étude ont montré les facilités synthétiques et les avantages structuraux que pouvaient apporter les complexes bis-terdentates. La faible durée de vie à température ambiante du photosensibilisateur [Ru<sup>II</sup>(tpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (voir Chap. 1) a toutefois limité l'étude des spectres d'absorption transitoire de ces triades à des températures inférieures à 200 K.

<sup>11</sup> M. Borgström, N. Shaikh, O. Johansson, M. F. Anderlund, S. Styring, B. Åkermark, A. Magnuson, L. Hammarström, "Light induced manganese oxidation and long-lived charge separation in a Mn<sup>II,III</sup>-Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>-acceptor triad", *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17504-17515.

<sup>12</sup> L. Flamigni, E. Baranoff, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, "A triad based on an Iridium(III) bisterpyridine complex leading to a charge-separated state with a 120 μs lifetime at room temperature", *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6592-6606.

<sup>13</sup> S. Chakraborty, T. J. Wadas, H. Hester, R. Schmehl, R. Eisenberg, "Platinum chromophore-based systems for photoinduced charge separation: a molecular design approach for artificial photosynthesis", *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6865-6878.

<sup>14</sup> J.-P. Collin, S. Guillerez, J.-P. Sauvage, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, V. Balzani, "Photoinduced processes in dyads and triads containing a ruthenium(II)-bis(terpyridine) photosensitizer covalently linked to electron donor and acceptor groups", *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4230-4238.

### **Plan du manuscrit**

Le photosensibilisateur est donc un élément clé dans le fonctionnement des triades, mais aussi des dispositifs. Sa structure, sa stabilité, la durée de vie de son état excité, sont autant de paramètres qui vont directement influencer les propriétés d'un assemblage photoactivable. C'est pourquoi ce mémoire de thèse s'intéresse principalement à ce type de molécules. Ainsi, le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à l'étude photophysique et structurale de nouveaux complexes bis-terdentates de ruthénium comme chromophores. Nous y verrons quels paramètres de l'architecture des ligands permettent d'influencer les propriétés photophysiques du complexe. Le second chapitre concerne l'étude de complexes bis-terdentates de ruthénium plus classiques, sur la base de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ . Chaque terpyridine a été fonctionnalisée par des groupements thiols afin de permettre à ces complexes de se greffer sur l'or. Les propriétés électrochimiques et photoélectrochimiques de ces complexes immobilisés sur électrode d'or seront décrites en détail. Enfin dans un dernier chapitre, les propriétés de ces mêmes complexes seront exploitées pour tenter de construire un transistor moléculaire photoactivable. Chacune de ces parties sera précédée de rappels théoriques et d'une étude bibliographique spécifique.

# Chapitre 1

## Complexes de ruthénium(II) bis-terdentates

### 1.1 Généralités sur les complexes polypyridiniques de ruthénium

Le ruthénium est un métal de transition de la sixième colonne du bloc d du tableau périodique des éléments, situé juste en-dessous du fer. A l'état d'oxydation +II, il possède une configuration électronique  $d^6$ . Les ligands polypyridine sont des ligands à champ fort, qui se comportent à la fois comme  $\sigma$ -donneurs grâce aux doublets non-liants des atomes d'azote, et comme  $\pi$ -accepteurs grâce aux orbitales  $\pi^*$  délocalisées sur les cycles aromatiques.

#### 1.1.1 Structure électronique et spectroscopie

La structure électronique d'une molécule est fortement corrélée à son spectre d'absorption. Un spectre typique contient, dans les régions proche-UV et visible, plusieurs bandes caractéristiques, aux coefficients d'absorption molaire ( $\epsilon$ ) divers. Ces bandes sont le résultat de *transitions électroniques* : après absorption d'un photon, un électron d'une orbitale moléculaire occupée est promu vers une orbitale moléculaire inoccupée de plus haute énergie. Après une telle transition, la molécule est dans un *état excité*. Les coefficients d'absorption molaire ( $\epsilon$ ) des différentes bandes du spectre d'absorption UV-visible traduisent la probabilité que la transition électronique se produise.

Afin d'assigner ces bandes aux différentes transitions électroniques au sein des complexes polypyridiniques de ruthénium, on considère généralement le métal et les ligands comme des systèmes séparés, n'interagissant que faiblement entre eux. Ainsi, l'état fonda-

mental des complexes considérés peut être décrit par une configuration électronique constituée d'orbitales moléculaires localisées.<sup>15</sup> Cette approximation permet de définir localement les états excités et les états rédox au sein de la molécule, et donc une visualisation rapide et efficace du phénomène associé à une bande d'absorption particulière ou à un processus d'oxydo-réduction défini.

### 1.1.2 Principe de Franck-Condon

Comme les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux, leur mouvement est beaucoup plus rapide que celui des noyaux. Une transition électronique prend environ  $10^{-15}$  s, alors que le temps caractéristique d'une vibration de liaison est de l'ordre de  $10^{-10}$  à  $10^{-12}$  s. Ainsi, lors du passage d'un électron d'un état électronique à un autre, la position des noyaux peut être considérée comme inchangée. Par conséquent, les transitions électroniques sont représentées par des traits verticaux dans les diagrammes d'énergie potentielle comme dans la Figure 1.1. Ce précepte est connu sous le nom de *principe de Franck-Condon*.

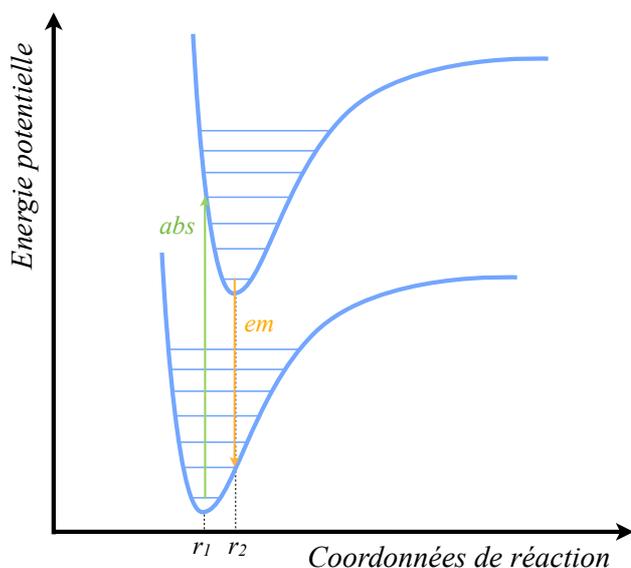


Figure 1.1 : Deux courbes d'énergie potentielle électronique (trait épais) et leurs états vibrationnels associés (traits fins horizontaux) : E` bas, l'état fondamental, e` haut, u` état excité. Le minimum de la courbe supérieure est légèrement décalé par rapport à celui de la courbe inférieure, traduisant une modification de la géométrie de la molécule à l'état excité. Les traits verticaux représentent des transitions électroniques entre les deux états.

Une conséquence de ce principe est que l'intensité maximum dans un spectre d'absorption ou d'émission ne correspond pas forcément à une transition entre états vibrationnels de plus basse énergie. Comme le montre la Figure 1.1, l'état électronique de plus haute énergie est décalé horizontalement par rapport à l'état fondamental, ce qui est souvent le cas notamment lorsque l'état excité correspond au peuplement d'une orbitale antiliante. Par conséquent, lors de l'absorption d'un photon, la transition la plus probable s'opère vers un état vibrationnel

<sup>15</sup> V. Balzani, V. Carassiti, *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic Press, London, 1970.

$\nu' > 0$  de l'état électronique excité. Plus formellement, la probabilité qu'une transition entre deux états vibrationnels ait lieu est proportionnelle au recouvrement des fonctions d'ondes des états de départ et d'arrivée. De la même façon, le retour à l'état fondamental s'effectue depuis l'état vibrationnel de plus basse énergie de l'état excité (règle de Kasha) vers divers états vibrationnels  $\nu \geq 0$  de l'état fondamental.

### 1.1.3 Etats excités des complexes polypyridiniques de ruthénium

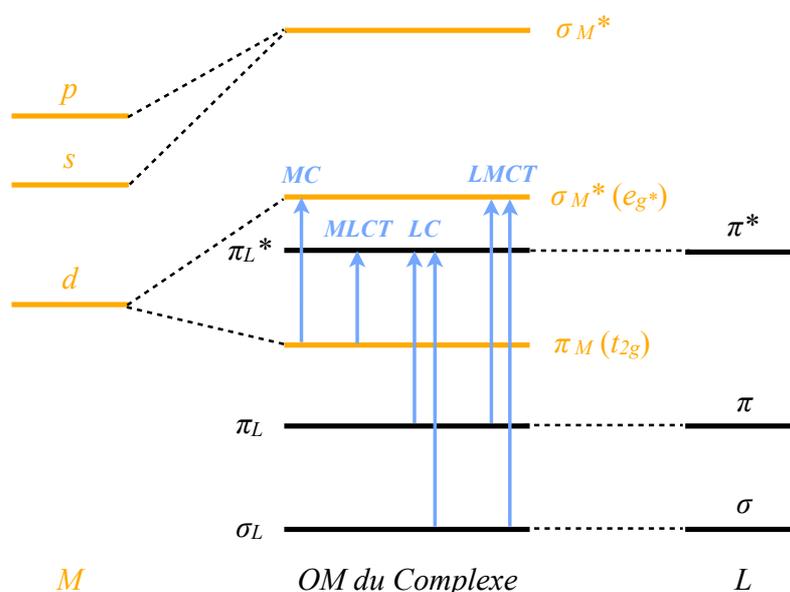


Figure 1.2 : Schéma orbitalaire et transitions électroniques possibles dans le cas d'un complexe polypyridinique de ruthénium(II).

Par absorption d'un photon, une molécule passe de l'état fondamental à un état excité. La Figure 1.2 schématise les orbitales présentes dans un complexe polypyridinique de ruthénium ainsi que les transitions électroniques possibles entre ces orbitales.<sup>16,17</sup> Ainsi, une promotion électronique d'une orbitale  $\pi_M$  vers une orbitale  $\sigma_M^*$  génère un état excité MC (Metal Centered), cette transition est interdite par symétrie ( $t_{2g} \rightarrow e_g$ ), et se traduit donc par une bande de faible  $\epsilon$ . Les états excités LC (Ligand Centered), centrés sur le ligand, sont obtenus après promotion d'un électron d'une orbitale  $\pi_L$  à une orbitale  $\pi_L^*$ . Nous parlerons peu ici des états LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer). Ces états sont issus de la promotion d'un électron

<sup>16</sup> F. Puntoriero, *Verso una possibile conversione fotochimica dell'energia solare. Nuovi sistemi artificiali multi-componenti foto- e redox- attivi*, Tesi di dottorato di ricerca in scienze chimiche, Università degli studi di Messina, **2001**.

<sup>17</sup> A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Von Zelewsky, "Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry and chemiluminescence", *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.

d'une orbitale  $\pi_L$  à l'orbitale inoccupée de plus basse énergie du métal. Or dans le cas des métaux de configuration électronique  $d^6$ , cette orbitale correspond aux orbitales  $\sigma_M^*$  ( $e_g^*$ ), les orbitales  $\pi_M$  ( $t_{2g}$ ) étant entièrement occupées. Ce type de transition est donc trop énergétique pour être considérée. Enfin, la promotion d'un électron d'une orbitale  $\pi_M$  du métal à une orbitale  $\pi_L^*$  du ligand génère un état excité MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer). Cette transition correspond au transfert d'un électron de la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) vers la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), et correspond donc généralement à la transition de plus basse énergie sur le spectre d'absorption.

En général, l'énergie de l'état excité MC dépend de la force du champ des ligands. Celui-ci est fonction des propriétés  $\pi$ -acceptrices et  $\sigma$ -donneuses du ligand, et de l'angle de chélation dans le cas de ligands polydentates. L'énergie de l'état excité MLCT dépend du potentiel de réduction du ligand impliqué dans la transition, du potentiel d'oxydation du métal, qui lui-même est influencé par certaines propriétés des ligands, et enfin de la stabilité de l'état à charges séparées obtenu après le transfert d'un électron du métal vers le ligand. L'énergie de l'état LC, par contre, est déterminée par les propriétés intrinsèques du ligand qui vont influencer les orbitales HOMO et LUMO du ligand (l'aromaticité par exemple). Les bandes caractéristiques du ligand changent plus ou moins suite à la coordination, en fonction des effets inductifs du métal.

Les états excités, dans le cas de complexes de métaux  $d^6$ , peuvent avoir une multiplicité de spin ( $M = 2S + 1$ , avec  $S$  le spin total) de type singulet ou triplet. Les transitions entre états de même multiplicité (IC, Internal Conversion) se produisent avec une forte probabilité, elles sont dites *permises*, alors que les transitions entre états de multiplicités différentes (ISC, InterSystem Crossing) ont une probabilité très faible de survenir, elles sont dites *interdites de spin*. Toutefois, dans le cas particulier des complexes de métaux lourds comme le ruthénium, le passage de l'état singulet à l'état triplet est rendu possible grâce à un couplage spin-orbite fort (voir 1.1.5), phénomène qui confère à ces complexes des propriétés photophysiques particulièrement intéressantes.

#### 1.1.4 Propriétés rédox de l'état excité

Les propriétés électrochimiques d'une molécule à l'état excité sont modifiées par rapport à l'état fondamental. Les complexes polypyridiniques de ruthénium notamment deviennent à la fois meilleurs oxydants et meilleurs réducteurs lorsqu'ils passent à l'état excité. En effet,

dans cet état, une lacune électronique est créée sur la HOMO, tandis que la LUMO reçoit un électron célibataire. Les potentiels électrochimiques des couples  $[Ru^{III}]/[Ru^{II}]^*$  et  $[Ru^{II}]^*/[Ru^I]$  peuvent alors être estimés en ajoutant ou en soustrayant aux potentiels électrochimiques à l'état fondamental, l'énergie de l'état excité de la molécule, notée  $E^{00}$  (Figure 1.3).

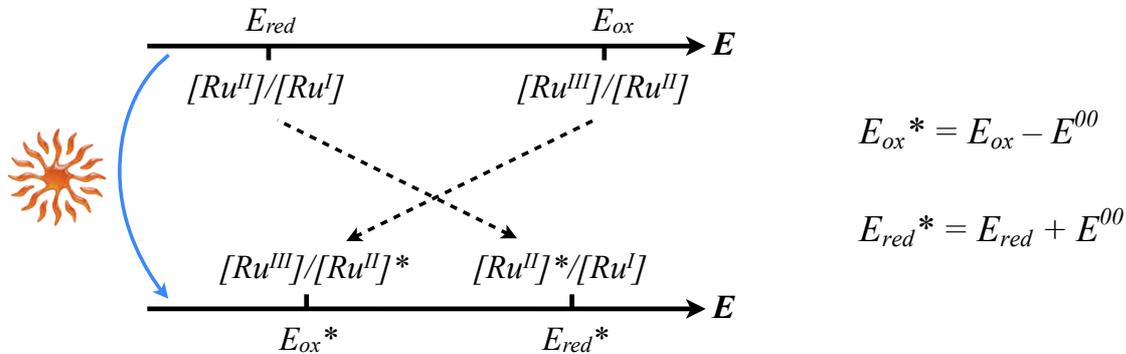


Figure 1.3 : Evolution du potentiel redox d'un complexe polypyridinique de  $Ru^{II}$  après passage à l'état excité.

L'énergie  $E^{00}$  de l'état excité est estimée à partir de la longueur d'onde d'émission de la molécule, enregistrée à 77 K dans une matrice solide afin de s'affranchir des effets de la réorganisation du solvant.

### 1.1.5 Modes de relaxation d'une molécule à l'état excité

Après absorption d'un photon, une molécule à l'état excité est très énergétique et instable, et va regagner l'état fondamental, soit par transfert de charge (ou d'énergie) vers une autre molécule, soit par l'intermédiaire de transitions électroniques internes à la molécule. La visualisation de ces dernières est facilitée par l'utilisation de diagrammes d'énergie potentielle, ainsi que des *diagrammes de Perrin-Jablonski* (Figure 1.4).

#### Transitions non-radiatives

La *conversion interne* (IC, Internal Conversion) est une transition non-radiative entre deux états de même multiplicité de spin. Sur la Figure 1.4, les conversions internes correspondent aux transitions entre états singulets  $S_2 \rightarrow S_1$ ,  $S_1 \rightarrow S_0$ , ou encore à une transition (non représentée sur la figure) entre états triplets. En solution, la conversion interne est suivie d'une relaxation vers l'état vibrationnel de plus basse énergie de l'état électronique final. L'excès d'énergie vibrationnelle est diffusé dans le milieu, notamment lors de collisions avec des molé-

lécules de solvant. On notera que plus l'intervalle d'énergie entre les états initial et final est réduit, plus la conversion interne est efficace (*energy gap law*).

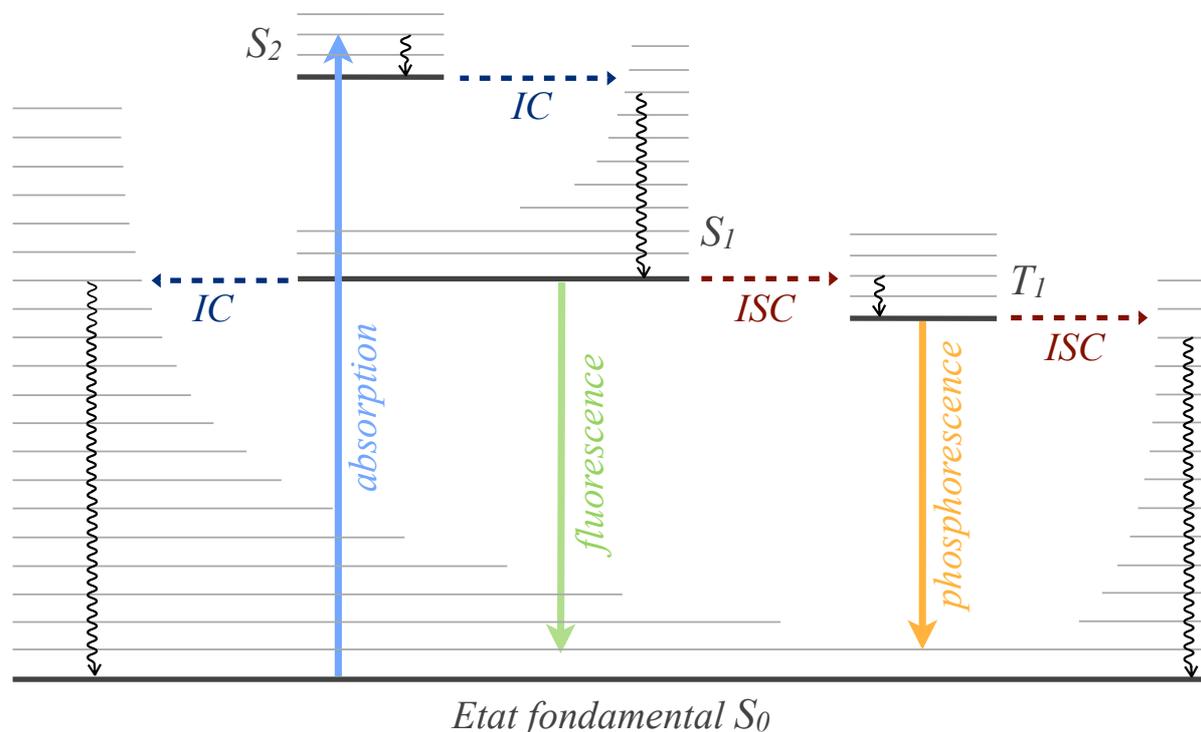


Figure 1.4 : Diagramme de Perrin-Jablonski. Les traits épais horizontaux sont les états électroniques de la molécule, les traits fins représentent les états vibrationnels. Les états singulets sont notés  $S_n$  et les triplets  $T_n$ . Dans cet exemple, l'état fondamental est un état singulet. Les flèches verticales correspondent aux transitions électroniques (trait plein) et aux relaxations vibrationnelles (trait ondulé). Les conversions internes (IC) et croisements inter-système (ISC) sont illustrés par des flèches horizontales en pointillés.

Le *croisement inter-système* (ISC, Inter-System Crossing) est une transition non-radiative entre deux états vibrationnels isoénergétiques appartenant à deux états électroniques de multiplicité différente. Par exemple, comme indiqué dans le diagramme de Perrin-Jablonski, une molécule à l'état vibrationnel fondamental  $\nu' = 0$  de l'état excité  $S_1$  peut subir un croisement inter-système vers un état vibrationnel excité  $\nu'' > 0$  de l'état  $T_1$ .

Les transitions entre états de différente multiplicité de spin sont dites *interdites de spin*, c'est à dire qu'il ne peut y avoir de recouvrement entre la fonction d'onde d'un état triplet et celle d'un état singulet. Toutefois, il existe toujours une faible interaction entre états de multiplicités différentes grâce au *couplage spin-orbite*. Si l'on se place momentanément dans le modèle atomique de Bohr, le couplage spin-orbite résulte de l'interaction entre deux moments magnétiques de l'électron : le moment magnétique de spin (rotation sur lui-même), et le moment magnétique créé par la rotation de l'électron autour du noyau. De ce fait, une fonction

d'onde d'un état singulet (triplet) contient toujours une petite fraction de triplet (singulet),  $\Psi = \alpha \ ^1\Psi + \beta \ ^3\Psi$ . Certains paramètres, comme la présence d'atomes lourds (à partir de la 2<sup>ème</sup> ligne du bloc d), renforcent le couplage spin-orbite. Plus ce couplage est fort, plus les croisements inter-système ont une forte probabilité d'exister.

### Transitions radiatives

Une molécule à l'état excité peut regagner l'état fondamental en libérant de l'énergie sous la forme d'un photon. Ce phénomène est appelé *luminescence*, et il en existe deux types. La *fluorescence* est une transition radiative entre deux états de même multiplicité de spin et la *phosphorescence* une transition radiative entre deux états de multiplicité de spin différente. La luminescence intervient à des longueurs d'onde plus grandes (une énergie plus faible) que l'absorption. En effet, comme schématisé dans la Figure 1.4, l'absorption d'un photon peut engendrer un état excité de haute énergie. Cette énergie va être rapidement dissipée dans le milieu de manière non-radiative, et la luminescence se produira toujours depuis l'état excité de plus basse énergie, dans son état vibrationnel fondamental. Cette règle empirique est appelée *loi de Kasha*. Si les transitions radiatives s'effectuent depuis l'état excité de plus basse énergie, elles peuvent par contre se faire vers un état vibrationnel  $v > 0$  de l'état fondamental, en fonction du recouvrement entre les fonctions d'onde des états vibrationnels de départ et d'arrivée.

L'absorption est un phénomène très rapide, de l'ordre de  $10^{-15}$  s. Cependant, avant de se relaxer vers l'état fondamental, les molécules restent un certain temps à l'état excité, suivant la stabilité de ce dernier. Ce temps est généralement inférieur à  $10^{-9}$  s dans le cas de la fluorescence alors qu'il dure entre  $10^{-9}$  et  $10^{-6}$  s lorsqu'il s'agit de phosphorescence. En effet, la fluorescence est une transition *permise*, puisqu'elle a lieu entre états de même multiplicité de spin, alors que la phosphorescence est une transition *interdite de spin*, ce qui prolonge sa durée de vie.

Les voies de désactivations radiatives nous intéressent plus particulièrement. En effet, l'étude de la luminescence d'une molécule est le moyen le plus aisé pour caractériser son état excité. La longueur d'onde d'émission nous donne accès à l'énergie de l'état excité, sa durée de vie nous informe sur sa nature. Si l'on désire exploiter cet état excité, celui-ci devra être suffisamment énergétique et rémanent.

### Application aux complexes polypyridiniques de ruthénium

Les états excités MC des complexes polypyridiniques de ruthénium sont fortement distordus par rapport à l'état fondamental, ce qui se traduit par un fort décalage dans un diagramme d'énergie potentielle (Figure 1.5). Ces états correspondent en effet au peuplement des orbitales ( $e_g^*$ ) antiliantes du métal, responsables de cette distorsion. Par conséquent, les états excités MC sont fortement couplés vibrationnellement à l'état fondamental, et se désactivent rapidement par voie non-radiative. A température ambiante, la durée de vie de ce type d'état excité est très court.

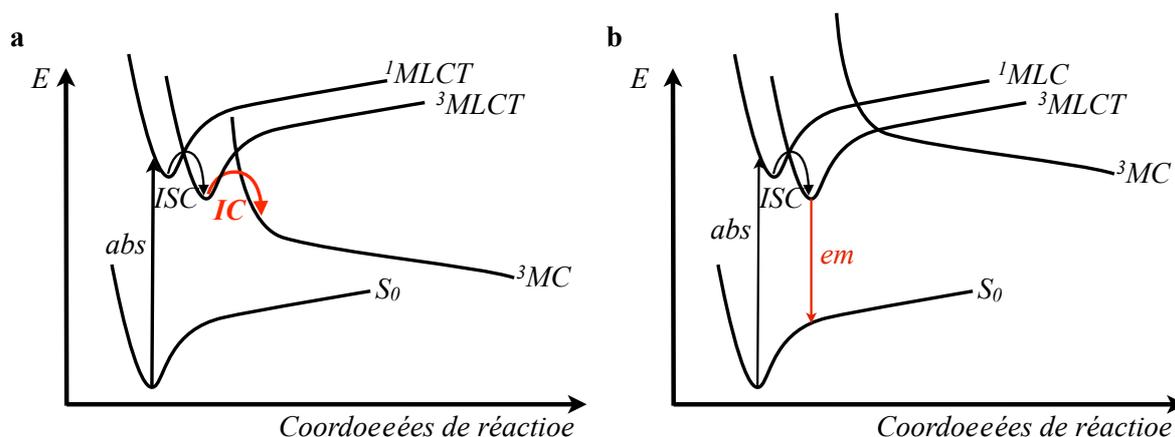


Figure 1.5 : Diagrammes d'énergie potentielle en fonction des coordonnées de réaction. Deux cas se présentent : **a** l'état  $^3MC$  est facilement accessible depuis l'état  $^3MLCT$ , **b** l'état  $^3MC$  est difficilement accessible depuis le  $^3MLCT$ .

Au contraire, les états excités LC et MLCT sont peu distordus par rapport à la géométrie de l'état fondamental, et leur retour à l'état fondamental peut être accompagné d'une émission de photon. La luminescence des complexes polypyridiniques de ruthénium provient du retour à l'état fondamental des états  $^3LC$  ou  $^3MLCT$ . L'état fondamental étant singulet du fait de la configuration électronique  $d^6$ , la luminescence des complexes polypyridiniques de ruthénium est de nature phosphorescente.

La conversion interne depuis les états  $^3LC$  ou  $^3MLCT$  vers l'état  $^3MC$  est possible si ceux-ci sont suffisamment proches en énergie. Un complexe sera donc luminescent *a priori* si l'on parvient à éloigner au maximum l'état  $^3MC$  des états  $^3LC$  ou  $^3MLCT$ .

### 1.1.6 Cas particulier des complexes tris-bidentates et bis-terdentates

Depuis plusieurs décennies déjà, les complexes de ruthénium et leurs propriétés photo-physiques font l'objet d'intenses recherches. Parmi eux, le  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy = 2,2'-bipyridine) est certainement le plus étudié. Il dispose d'un état excité de type  $^3\text{MLCT}$  d'une durée de vie ( $\tau$ ) de l'ordre d'une microseconde ainsi que d'un rendement quantique ( $\phi$ ) de 6% (à température ambiante dans l'acétonitrile désaéré),<sup>18,19</sup> ce qui en fait un photosensibilisateur particulièrement attrayant. Dans le but de convertir en énergie chimique l'énergie lumineuse stockée lors du passage à l'état excité d'un tel photosensibilisateur,<sup>20</sup> une technique consiste à l'insérer dans une triade,<sup>21</sup> c'est-à-dire de connecter ces complexes par des sous-unités donneuses et acceptrices d'électrons de part et d'autre du chromophore, permettant ainsi un transfert de charge au sein de la molécule. L'efficacité de cette séparation de charges, ainsi que la durée de vie de l'état à charges séparées dépendent de nombreux paramètres, incluant la géométrie de la molécule.<sup>22</sup> Afin d'éviter une recombinaison des charges trop rapide, la molécule doit être suffisamment rigide, et les groupements donneurs et accepteurs doivent être éloignés au maximum l'un de l'autre. Or, lorsqu'on substitue deux bipyridines (en position 4 par

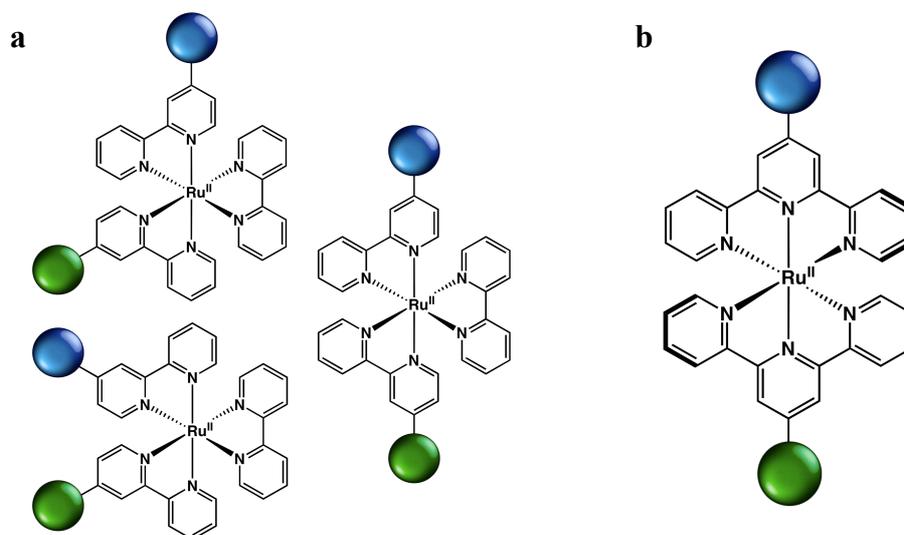


Figure 1.6 : **a** Isomères cis et trans de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . **b**  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$  substitué en position 4' des terpyridines.

<sup>18</sup> Voir A. Juris, *et al.*, ref. n°17, p. 9.

<sup>19</sup> K. Nakamaru, "Solvent effect on the non-radiative deactivation of the excited state of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) ion", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 1639-1640.

<sup>20</sup> A. Inagaki, M. Akita, "Visible light promoted bimetallic catalysis", *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1220-1239.

<sup>21</sup> E. Baranoff, J.-P. Collin, L. Flamigni, J.-P. Sauvage, "From ruthenium(II) to iridium(III): 15 years of triads based on bis-terpyridine complexes", *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 147-155.

<sup>22</sup> J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Baltani, F. Barigelletti, L. De Cola, and L. Flamigni, "Ruthenium(II) and osmium(II) bis(terpyridine) complexes in covalently-linked multicomponent systems: synthesis, electrochemical behavior, absorption spectra, and photochemical and photophysical properties", *Chem. Rev.* **1994**, 94, 993-1019.

exemple), la triade ainsi formée possède plusieurs isomères : des énantiomères  $\Delta$  et  $\Lambda$ , intrinsèques aux complexes tris-bidentés, et des isomères *cis* et *trans* issus de la substitution des bipyridines (Figure 1.6a).

L'obtention de l'isomère *trans*, seul isomère intéressant pour une utilisation dans des systèmes moléculaires à séparation de charge photoinduite, pose des difficultés synthétiques évidentes. Sans compter qu'une fois isolé, le  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  peut subir une photoisomérisation,<sup>23</sup> compliquant encore sa purification. Le mode de coordination de type tris-bidenté du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  peut donc devenir un obstacle à son utilisation dans des systèmes de type triade photoactive.

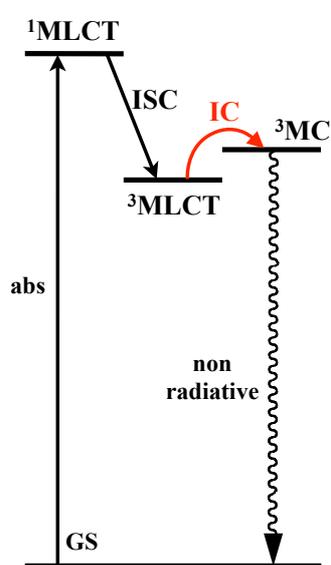


Figure 1.7 : Diagramme de Perrin-Jablonsky de  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ .

faible induit par la terpyridine, et à la géométrie très distordue du complexe, et donc à la présence d'un état excité de type  $^3\text{MC}$  énergétiquement proche du  $^3\text{MLCT}$ , et fortement couplé à l'état fondamental (Figure 1.7). Le passage de l'état  $^3\text{MLCT}$  à l'état  $^3\text{MC}$  se fait par activation thermique, ainsi son efficacité est fortement diminuée lorsque la température est abaissée.

L'utilisation de ligands tridentates permet d'éviter ces problèmes d'isomérisation. En substituant les ligands en position centrale, on obtient des complexes linéaires, très symétriques, ne possédant qu'un seul isomère (Figure 1.6b). Malheureusement, l'analogue bis-tridenté du  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$  ( $\text{tpy} = 2,2':6',2''\text{-terpyridine}$ ) n'est pratiquement pas luminescent à température ambiante. La durée de vie de son état excité dans l'eau (pas de données disponibles dans l'acétonitrile) est de 0,25 ns ( $\phi < 5 \cdot 10^{-6}$  dans l'acétonitrile),<sup>24,25</sup> ce qui laisse très peu de temps pour un éventuel transfert de charge. Cette différence avec  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  est due au champ

<sup>23</sup> J.-P. Collin, D. Jouvenot, M. Koizumi, J.-P. Sauvage, "A ruthenium(II)-complexed rotaxane whose ring incorporates a 6,6'-diphenyl-2,2'-bipyridine: synthesis and light-driven motions", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1850–1855.

<sup>24</sup> J. R. Winkler, T. L. Netzel, C. Creutz, and N. Sutin, "Direct observation of metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) excited states of pentaammineruthenium(II) complexes", *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2381-2392.

<sup>25</sup> M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, "Complexes of the ruthenium(II)-2,2':6',2''-terpyridine family. Effect of electron -accepting and -donating substituents on the photo-physical and electrochemical properties", *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2759-2767.

En effet,  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  possède un état excité d'une durée de vie à 77 K dans un mélange EtOH/MeOH de 11  $\mu\text{s}$  ( $\phi = 48\%$ ).<sup>26</sup>

Une amélioration des propriétés photophysiques de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$  à température ambiante est donc possible si l'on parvient à empêcher le passage de l'état  $^3\text{MLCT}$  au  $^3\text{MC}$ . Pour cela, il convient d'éloigner autant que possible ces deux états, soit en augmentant l'énergie du  $^3\text{MC}$ , soit en diminuant l'énergie du  $^3\text{MLCT}$ . Ces stratégies ont d'ailleurs été amplement utilisées dans différents groupes de recherche ces dernières années.<sup>27,28,29,30</sup> Certaines de ces études ont montré que la géométrie imposée par le ligand autour du ruthénium central joue un rôle primordial. Pour déstabiliser au maximum l'état  $^3\text{MC}$ , le polyèdre de coordination doit être aussi proche que possible d'un octaèdre parfait. En effet, plus le polyèdre de coordination est régulier, plus le recouvrement entre les orbitales  $\sigma$  du ligand et les orbitales  $d$  du métal est important, plus le champ des ligands est fort. Cette géométrie peut être obtenue en augmentant la taille des métallacycles, passant de 5 à 6 chaînons (Figure 1.8), et diminuant ainsi les contraintes autour du métal.

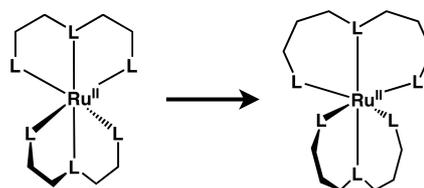


Figure 1.8 : Agrandissement de la cage de coordination

En 2006, Hammarström *et al.* décrivaient déjà un complexe de Ru bis-tridenté à cage de coordination étendue,  $[\text{Ru}(\text{dqp})_2]^{2+}$  (dqp = 2,6-diquinolin-8-ylpyridine), démontrant des propriétés photophysiques impressionnantes :  $\tau = 3 \mu\text{s}$ ,  $\phi = 2\%$  à température ambiante (Figure 1.9 a).<sup>31</sup> Le ligand dqp permet à la fois d'offrir au Ru des angles de chélation proches de  $90^\circ$ , renforçant ainsi le champ des ligands et déstabilisant l'état  $^3\text{MC}$ , mais dispose en plus d'une surface aromatique importante, favorisant le transfert d'un électron vers le ligand, et stabilisant ainsi le  $^3\text{MLCT}$ .

<sup>26</sup> M. L. Stone, G. Crosby, "Charge-transfer luminescence from ruthenium(II) complexes containing tridentate ligands", *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *79*, 169-173.

<sup>27</sup> E. A. Medlycott, G. S. Hanan, "Designing tridentate ligands for ruthenium(II) complexes with prolonged room temperature luminescence lifetimes" *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 133-142.

<sup>28</sup> Y.-Q. Fang, N. J. Taylor, G. S. Hanan, F. Loiseau, R. Passalacqua, S. Campagna, H. Nierengarten, A. Van Dorselaer, "A strategy for improving the room-temperature luminescence properties of Ru(II) complexes with tridentate ligands", *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 7912-7913.

<sup>29</sup> M. Duati, S. Tasca, F. C. Lynch, H. Bohlen, J. G. Vos, S. Stagni, M. D. Ward, "Enhancement of luminescence lifetimes of mononuclear ruthenium(II)-terpyridine complexes by manipulation of the  $\sigma$ -donor strength of ligands" *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 8377-8384.

<sup>30</sup> H. Wolpher, O. Johansson, M. Abrahamsson, M. Kritikos, L. Sun, B. Akermark, "A tridentate ligand for preparation of bisterpyridine-like ruthenium(II) complexes with an increased excited state lifetime" *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, *7*, 337-340.

<sup>31</sup> M. Abrahamsson, M. Jäger, T. Österman, L. Eriksson, P. Persson, H.-C. Becker, O. Johansson, L. Hammarström, "A 3  $\mu\text{s}$  room temperature excited state lifetime of a bis tridentate Ru<sup>II</sup>-polypyridine complex for rod-like molecular arrays" *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12616.

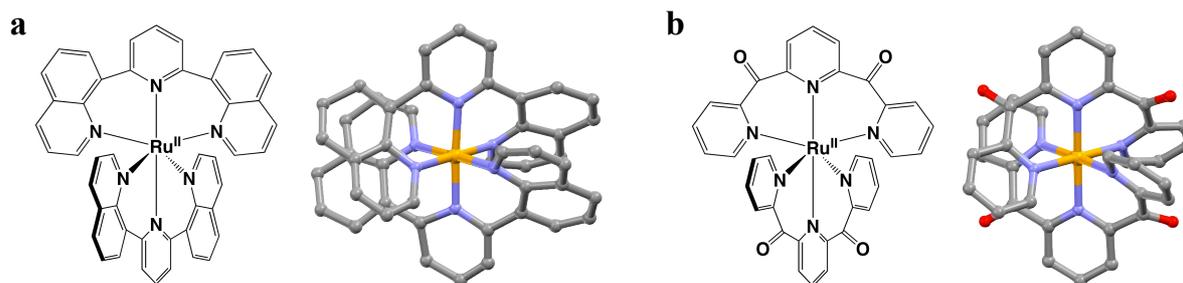


Figure 1.9 : Deux exemples de complexes de ruthénium bis-terdentates à cage de coordination étendue publiés par **a** Hammarstrom et al.<sup>31</sup> et **b** Ruben et al.<sup>32</sup>

Plus récemment, Ruben *et al.* ont aussi obtenu d'excellents résultats en étendant la cage de coordination autour du ruthénium.<sup>32</sup> Le ligand développé dans ce cas ressemble d'ailleurs à une terpyridine dans laquelle on aurait intercalé des groupements carbonyle entre chaque pyridine (Figure 1.9 **b**). Le complexe homoleptique de ruthénium correspondant a des propriétés photophysiques encore améliorées :  $\tau = 3,3 \mu\text{s}$ ,  $\phi = 30\%$  à température ambiante.

Nous avons choisi de nous intéresser à un ligand comprenant une pyridine, entourée de deux carbènes N-hétérocycliques, séparés par un pont méthylène. La synthèse de ce ligand, le dibromure de 1,1-[2,6-pyridinediylbis(méthylène)]bis[3-methylimidazolium], que l'on appellera **CNC** dans la suite du manuscrit, a été publié par Crabtree *et al.* en 2001.<sup>33</sup> Le ligand **CNC** permet de chélater le ruthénium en formant des métallacycles à 6 chaînons.

<sup>32</sup> F. Schramm, V. Meded, H. Fliegl, K. Fink, O. Fuhr, Z. Qu, W. Klopper, S. Finn, T. E. Keyes, M. Ruben, "Expanding the coordination cage: A ruthenium(II)-polypyridine complex exhibiting high quantum yields under ambient conditions" *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 5677.

<sup>33</sup> S. Gründemann, M. Albrecht, J. A. Loch, J. W. Faller, R. H. Crabtree, "Tridentate carbene CCC and CNC pincer palladium(II) complexes: structure, fluxionality, and catalytic activity" *Organometallics*, **2001**, *20*, 5485-5488.

## 1.2 Complexe homoleptique $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$

### 1.2.1 Synthèse

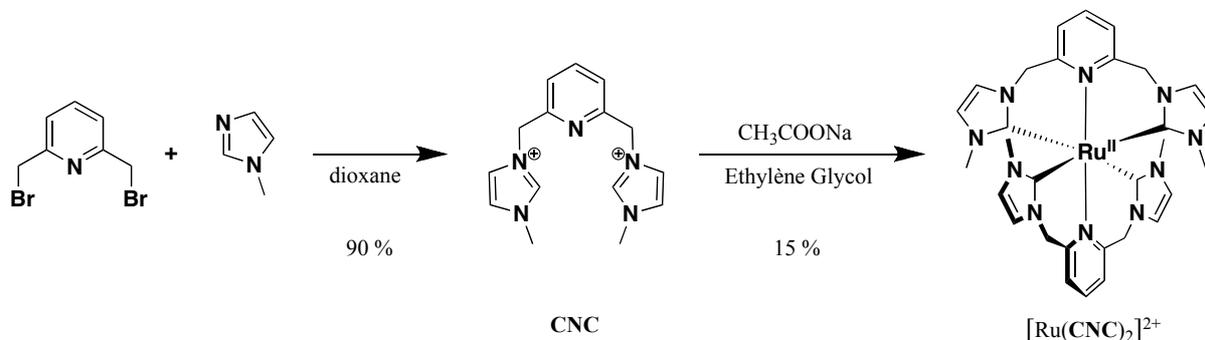


Figure 1.10 : Schéma de synthèse du ligand CNC et du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$

Le ligand 1,1-[2,6-pyridinediylbis(méthylène)]bis[3-méthylimidazolium] (CNC) est accessible en une seule étape à partir de 2,6-bis(bromométhyl)pyridine et de 1-méthylimidazole, suivant la procédure décrite par Crabtree *et al.*<sup>33</sup> Pour former le complexe homoleptique de ruthénium  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$ , deux équivalents de ligand CNC ont réagi avec  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  à 140 °C dans l'éthylène glycol en présence d'une base afin de permettre la complexation des carbenes. Le complexe ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice, et précipité sous la forme de sel d'hexafluorophosphate de couleur jaune.<sup>34</sup> Le rendement de cette complexation est assez bas, de l'ordre de 15%. Ce faible rendement, si on le compare à la synthèse de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$  par exemple dont le rendement est quantitatif, est probablement dû à l'encroûtement important des ligands CNC, notamment lorsqu'un des ligands est complexé, il reste très peu de liberté au deuxième pour se positionner autour du métal. (voir partie expérimentale).

<sup>34</sup> J. Dinda, S. Liatard, J. Chauvin, D. Juvénat et F. Liseau, "Electronic and geometrical manipulation of the excited state of bis-terdentate homoleptic and heteroleptic ruthenium complexes", *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 3683-3688.

## 1.2.2 Caractérisation RMN

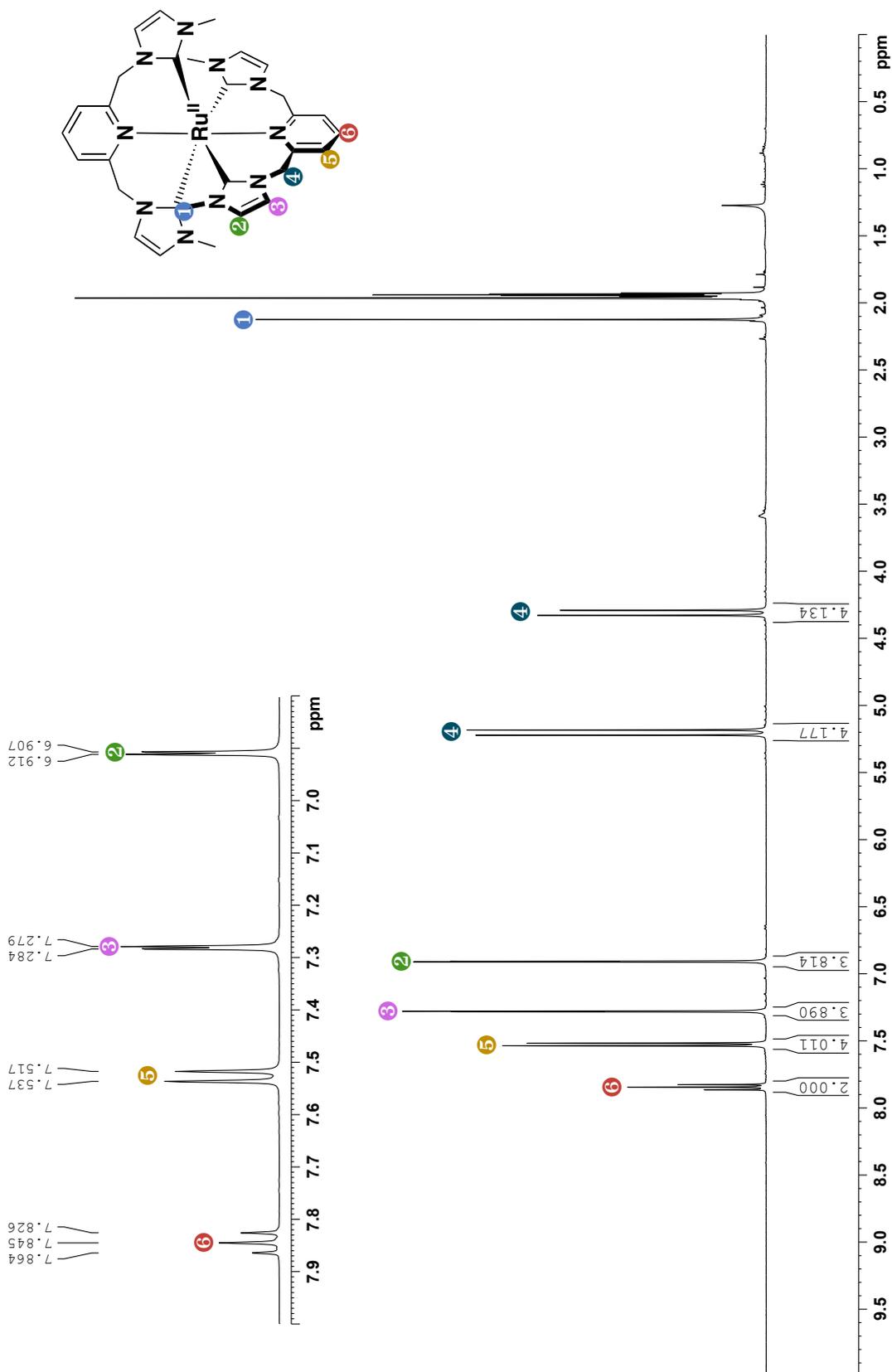
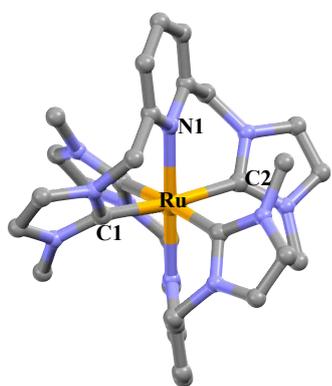


Figure 1.11 : Spectre RMN  $^1H$  300 MHz du  $[Ru^{II}(CNC)_2]^{2+}$  dans l'acétonitrile deutéré et attribution des signaux.

Sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$ , on distingue quatre pics dans la région des aromatiques. Un triplet (7,84 ppm) et un doublet (7,53 ppm) correspondant aux protons de la pyridine, et deux doublets (7,28 et 6,91 ppm) attribués aux imidazolidènes. Dans la région des protons aliphatiques, les pics correspondant aux  $\text{CH}_2$  pontants apparaissent sous la forme de deux doublets (5,20 et 4,31 ppm). La forme hélicoïdale du complexe rend ces méthylènes diastéréotopiques, et le caractère encombré des ligands empêche toute isomérisation à l'échelle de temps de la RMN. Des essais de montée en température jusqu'à 80 °C n'ont pas permis d'atteindre la coalescence des signaux.

### 1.2.3 Diffraction des rayons X

Afin d'obtenir des monocristaux exploitables en diffraction des rayons X, le complexe a été cristallisé par diffusion de diéthyléther dans une solution de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$  dans l'acétonitrile. La structure obtenue nous montre que la maille élémentaire contient deux complexes  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$  correspondant à deux stéréoisomères P et M. En effet, la forme hélicoïdale des ligands coordonnés au ruthénium donne lieu à deux types d'hélices, droite et gauche. La Figure 1.12 montre l'isomère P uniquement.



Angles (°)	
C1-Ru-N1	86,8
N1-Ru-C2	86,7
C1-Ru-C2	172,3
Longueur de liaison (Å)	
Ru-C1	2,059
Ru-N1	2,120
Ru-C2	2,073

Figure 1.12 : Structure à l'état solide et propriétés structurales du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$ .

Dans le tableau ci-dessus sont regroupés les angles de chélation et certaines longueurs de liaison. On s'aperçoit en observant ces valeurs que la géométrie du complexe est proche d'un octaèdre parfait. En effet, Les angles C1-Ru-N1 et N1-Ru-C2 sont proches de 90° et l'angle C1-Ru-C2 se rapproche de 180°. Les longueurs de liaisons Ru-C1 et Ru-C2 sont tout à fait comparables aux longueurs de liaisons ruthénium-carbène rencontrées dans des com-

plexes similaires.<sup>35</sup> On remarque que la liaison Ru-N1 est légèrement plus longue que les liaisons Ru-carbène, et plus longue que les liaisons rencontrées généralement dans les complexes bis ter-dentates à cage de coordination étendue.<sup>31,32</sup>

### 1.2.4 Propriétés électrochimiques

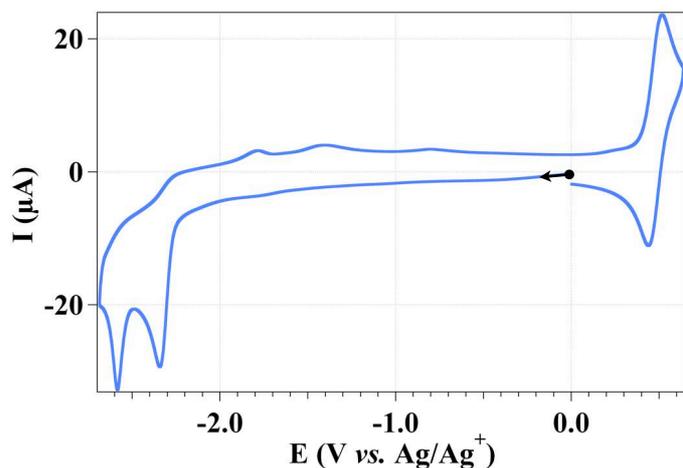


Figure 1.13 : Courbe de voltammétrie cyclique du  $[Ru^{II}(CNC)_2]^{2+}$  ( $5 \cdot 10^{-4}$  M dans l'acétonitrile + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M) sur électrode de travail en carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm). Référence Ag/Ag<sup>+</sup> ( $10^{-2}$  M). Vitesse de balayage 0,1 V.s<sup>-1</sup>.

La caractérisation électrochimique du complexe  $[Ru^{II}(CNC)_2]^{2+}$  a été réalisée dans l'acétonitrile, avec TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) comme électrolyte support, par voltammétrie cyclique (CV) (Figure 1.13) sur électrode de carbone vitreux, et par voltampérométrie sur électrode tournante (RDE). Les potentiels sont repérés par rapport à une référence Ag/AgNO<sub>3</sub> ( $10^{-2}$  M). Les détails expérimentaux sont précisés dans la partie expérimentale, et dans les légendes de chaque courbe. En balayant vers les potentiels négatifs, on observe à -2,34 puis -2,59 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> deux vagues de réduction monoélectroniques irréversibles attribuées à la réduction successive des ligands CNC. Ces réductions apparaissent à des potentiels très négatifs, pour comparaison la première terpyridine dans un complexe  $[Ru^{II}(tpy)_2]^{2+}$  est réduite à  $E_{1/2} = -1,56$  V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>.<sup>25</sup> Cette différence est due au faible caractère  $\pi$ -accepteur des ligands CNC, par rapport aux terpyridines. On notera aussi que les deux vagues n'apparaissent pas au même potentiel, ce qui nous indique que les deux ligands sont liés électroniquement. Lors du retour en oxydation, on voit apparaître à -1,79 et -1,40 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> deux vagues d'oxydation de faible intensité, indiquant l'oxydation de produits issus de la réduction des ligands. En augmentant encore le potentiel, on observe une vague d'oxydation monoélectronique réversible à  $E_{1/2} = 0,52$  V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> ( $\Delta E_p = 72$  mV) attribuée au centre métallique. Cette oxydation du

<sup>35</sup> H.-J. Park, K. H. Kim, S. Y. Choi, H.-M. Kim, W. I. Lee, Y. K. Kang, Y. K. Chung, " Unsymmetric Ru(II) complexes with N-heterocyclic carbene and/or terpyridine ligands: synthesis, characterization, ground- and excited-state electronic structures and their application for DSSC sensitizers", *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7340–7352.

$\text{Ru}^{\text{II}}$  en  $\text{Ru}^{\text{III}}$  intervient à très bas potentiel ( $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$  :  $E_{1/2} = 0,98 \text{ V}$ )<sup>25</sup>, du fait du caractère fortement  $\sigma$ -donneur des carbènes, qui augmentent la densité électronique sur le métal et facilitent ainsi son oxydation.

### 1.2.5 Propriétés spectroscopiques et photophysiques

Le spectre d'absorption de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$  présente deux bandes principales (Figure 1.14). La plus énergétique et intense ( $\lambda = 255 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 32300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) correspond à une transition permise  $\pi$ - $\pi^*$ , centrée sur le ligand. Elle présente un épaulement laissant deviner la présence d'une bande LC de plus basse énergie ( $\lambda = 279 \text{ nm}$ ). La seconde bande apparaît dans le visible autour de  $429 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 12000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), elle est attribuée au transfert de charge du métal vers le ligand. Cette transition  $^1\text{MLCT}$  est particulièrement énergétique, si on la compare à  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$  ( $\lambda = 474 \text{ nm}$ )<sup>25</sup> ce qui corrobore les hypothèses émises grâce à la courbe de voltammétrie cyclique. L'effet donneur des carbènes ainsi que la présence de protons méthylènes qui empêchent la délocalisation des électrons  $\pi$  sur tout le ligand, défavorisent le transfert d'un électron vers le ligand. Par conséquent, l'orbitale  $\pi^*$  du ligand est fortement déstabilisée, induisant des états  $^1\text{MLCT}$  et  $^3\text{MLCT}$  hauts en énergie.

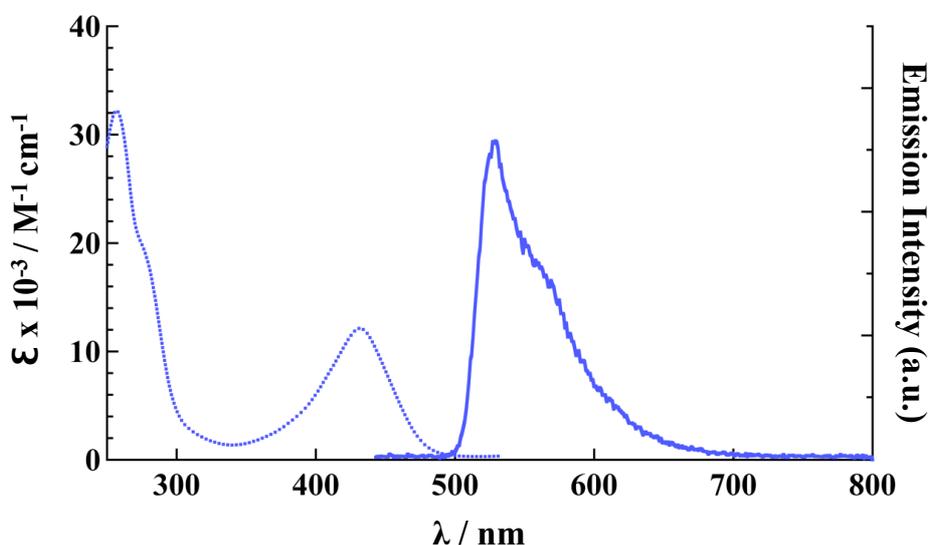


Figure 1.14 : Spectres d'absorption (trait pointillé) et d'émission à 77 K (trait plein) du  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$ .

Malgré des propriétés géométriques prometteuses, le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$  n'est pas luminescent à température ambiante. Certes nous avons réussi à déstabiliser le  $^3\text{MC}$  grâce à une stratégie d'extension de la cage de coordination, malheureusement, nous avons aussi déstabilisé l'état  $^3\text{MLCT}$  par la présence de ligands fortement  $\sigma$ -donneurs (Figure 1.15). Ces

deux états se retrouvent alors, c'est même dans le cas de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ , proches en énergie, le  $^3\text{MC}$  restant accessible thermiquement depuis le  $^3\text{MLCT}$ .

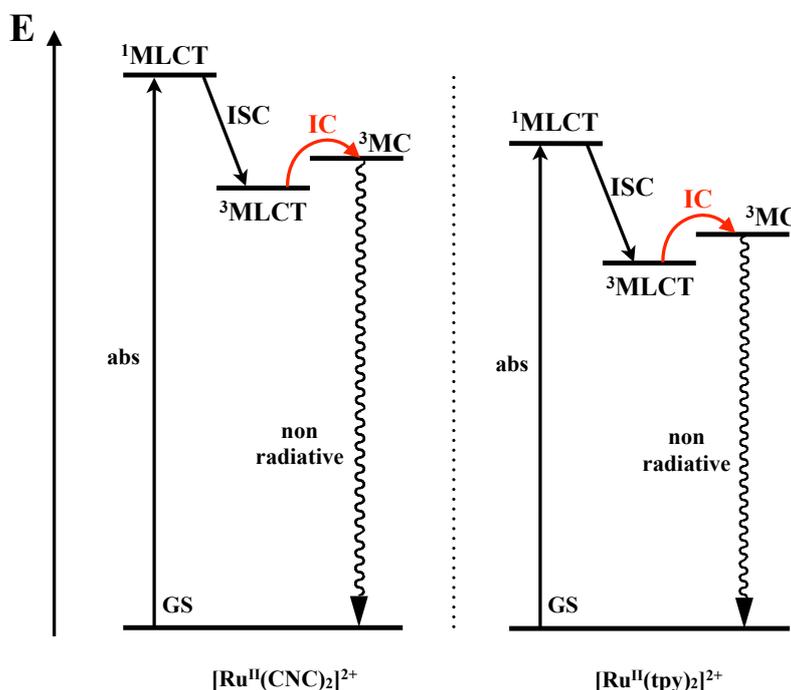


Figure 1.15 : Diagrammes de Perrin-Jablonsky des complexes  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ .

A basse température, il est possible de limiter la population du  $^3\text{MC}$  à partir du  $^3\text{MLCT}$ . Le spectre de luminescence enregistré à 77 K dans le butyr nitrile en matrice rigide présente une faible émission centrée à 530 nm, d'une durée de vie  $\tau = 4$  ns. La longueur d'onde d'émission, très énergétique (pour comparaison,  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$  émet à 598 nm à 77 K)<sup>25</sup> confirme bien l'hypothèse d'un  $^3\text{MLCT}$  haut en énergie. On remarque que la durée de vie de l'état excité de ce complexe est particulièrement courte (pour  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ ,  $\tau = 11$   $\mu\text{s}$  à 77 K). Une des raisons de ce phénomène pourrait être une localisation de l'électron excité sur la pyridine du ligand CNC, qui induirait une forte distorsion du ligand. Ceci entraînerait une augmentation de la constante de vitesse de désactivation non-radiative, et donc une durée de vie de luminescence très brève. Cette hypothèse sera discutée dans la partie suivante (1.3).

### 1.3 Etude du $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{benzCNC})_2]^{2+}$

#### 1.3.1 Synthèse

Nous avons montré dans la partie précédente que le trop faible caractère  $\pi$ -accepteur du ligand **CNC** était une des causes principales des propriétés photophysiques décevantes du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$ . Pour améliorer les propriétés  $\pi$ -acceptrices du ligand, il suffirait d'augmenter son aromaticité. Pour cela, une solution simple serait de remplacer le groupement imidazole par un groupement benzimidazole lors de la synthèse du ligand.

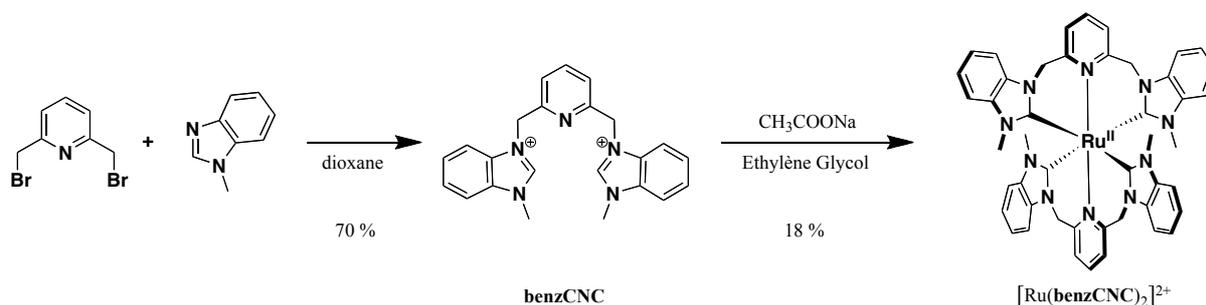


Figure 1.16 : Schéma de sy`thèse du liga`d **benzCNC** et du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{benzCNC})_2]^{2+}$

Le ligand 1,1-[2,6-pyridinediylbis(méthylène)]bis[3-méthylbenzimidazolium] (**benzCNC**) a été synthétisé suivant la procédure décrite par Hahn *et al.*, tout à fait similaire à la synthèse du ligand **CNC**. Le rendement de cette réaction est bon, quoique légèrement inférieur à celui de la synthèse de **CNC**, probablement à cause de la présence du cycle aromatique accolé au groupement imidazole, qui réduit la densité électronique sur les azotes, les rendant moins nucléophiles. La substitution nucléophile des bromes de la bis(bromométhyl)pyridine est donc moins efficace. La complexation du ruthénium a été réalisée dans les mêmes conditions que pour  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$ , et comme pour ce dernier le complexe homoleptique  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{benzCNC})_2]^{2+}$  a été obtenu avec un faible rendement. En RMN  $^1\text{H}$ , on distingue bien, en plus des protons méthyléniques et pyridiniques, les protons aromatiques du benzimidazole.

#### 1.3.2 Structure à l'état solide

Le complexe a pu être cristallisé par diffusion de diéthyléther dans une solution de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{benzCNC})_2]^{2+}$  dans l'acétonitrile. La structure à l'état solide obtenue nous montre que ce complexe possède logiquement deux stéréoisomères P et M. Seule l'hélice droite (stéréoisomère P) est représentée sur la Figure 1.17.

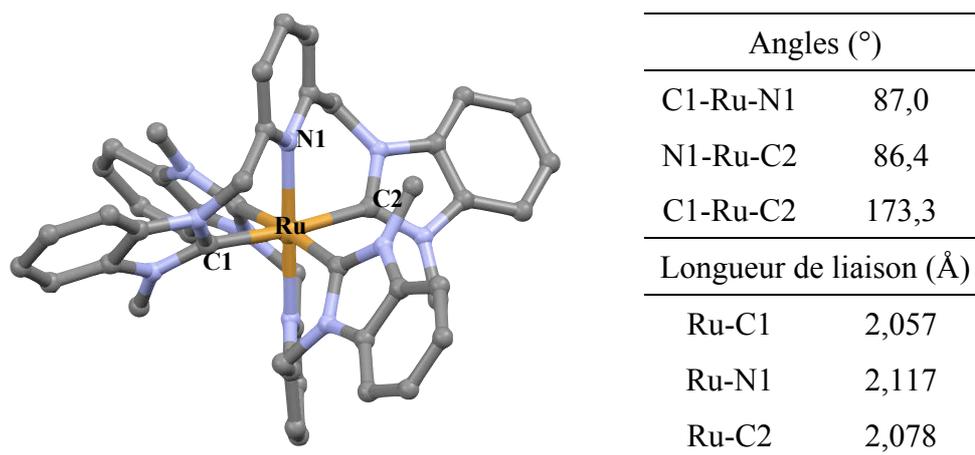


Figure 1.17 : Structure à l'état solide et propriétés structurales du complexe  $[Ru^{II}(\text{benzCNC})_2]^{2+}$ .

Logiquement, les propriétés géométriques du complexe  $[Ru^{II}(\text{benzCNC})_2]^{2+}$  sont en tout point identiques à celles du complexe  $[Ru^{II}(\text{CNC})_2]^{2+}$ . La présence du benzimidazole n'a par exemple pas influé sur les longueurs des liaisons Ru-C1 et Ru-C2.

### 1.3.3 Propriétés spectroscopiques et photophysiques

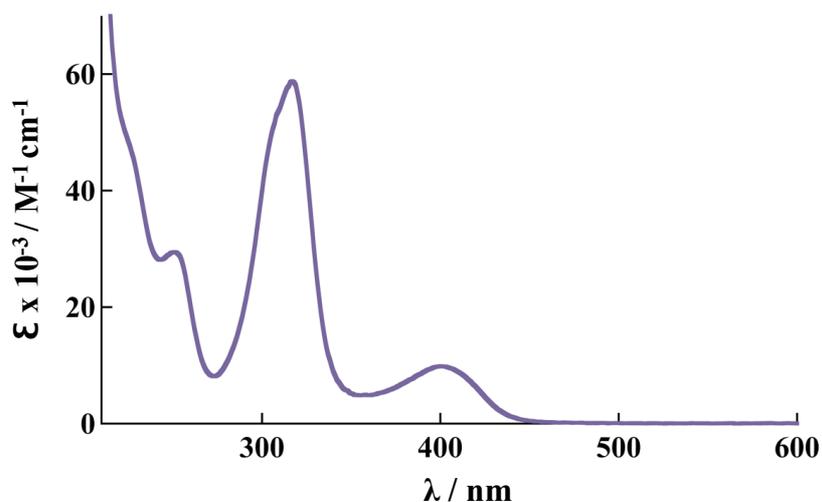


Figure 1.18 : Spectre d'absorption du complexe  $[Ru^{II}(\text{benzCNC})_2]^{2+}$ .

Sur le spectre d'absorption (Figure 1.18) du  $[Ru^{II}(\text{benzCNC})_2]^{2+}$  enregistré dans l'acétonitrile, on distingue deux bandes dues à des transitions LC. La plus énergétique ( $\lambda = 250 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 29400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) semble correspondre à une des deux bandes attribuées au ligand CNC dans la partie 2.2.5. La seconde, de plus forte intensité ( $\epsilon = 58650 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = 316 \text{ nm}$ ), qui n'apparaît pas dans le spectre de  $[Ru^{II}(\text{CNC})_2]^{2+}$  peut être attribuée à la présence du benzimidazole et correspond à des transitions centrées sur le phényle. La transition MLCT se traduit par une bande à 400 nm, quand la MLCT du  $[Ru^{II}(\text{CNC})_2]^{2+}$  apparaissait à 429 nm. Ce

gain d'énergie de la transition HOMO-LUMO entre  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{benzCNC})_2]^{2+}$  est dû à l'affaiblissement du caractère donneur des carbènes, appauvris en électrons par la présence du cycle aromatique du benzimidazole. L'effet donneur du ligand étant diminué, la plus faible densité électronique sur le ruthénium le rend plus difficile à oxyder, comme en témoigne la courbe de CV qui présente une vague d'oxydation réversible à plus haut potentiel,  $E_{1/2} = 0,74 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ .

Le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{benzCNC})_2]^{2+}$  est non émissif. Nous avons enregistré les spectres d'émission aussi bien dans l'acétonitrile à température ambiante qu'en matrice rigide de butyronitrile à 77 K, et nous n'avons pu observer de luminescence dans aucune de ces conditions. Ce résultat peut seulement nous confirmer que lors du passage dans un état excité MLCT, le transfert de charge ne se fait pas vers les groupements imidazoles, puisque l'apport de cycles aromatiques qui leur sont accolés n'a pas amélioré les propriétés photophysiques du complexe. Le transfert de charge se fait donc préférentiellement vers la pyridine, et reste localisé sur celle-ci du fait de la présence des méthylènes qui interrompent la délocalisation des électrons sur le ligand. L'état excité est donc distordu et fortement couplé à l'état fondamental, expliquant la non-luminescence de ce type de complexes. De plus, dans ce cas, le ruthénium étant plus difficile à oxyder, l'énergie de l'état MLCT est accrue et se rapproche de l'état MC, rendant plus probable sa population. Pour améliorer les propriétés photophysiques de ces complexes, nous aurions pu jouer sur la nature des ponts entre la pyridine et les groupements imidazoles afin d'accroître l'aromaticité du ligand. Ruben *et al.* ont par exemple oxydé les ponts méthylène séparant les pyridines de leur ligand en cétones, obtenant un ligand totalement conjugué.<sup>32</sup>

Le remplacement des groupements imidazoles du ligand CNC par des benzimidazoles n'ayant pas permis d'améliorer les propriétés photophysiques des complexes homoleptiques de ruthénium correspondants, nous n'avons pas réalisé de caractérisation supplémentaire sur les complexes  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{benzCNC})_2]^{2+}$ .

## 1.4 Complexe hétéroleptique $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$

Nous avons étudié dans les parties 1.2 et 1.3 deux ligands similaires, aux propriétés géométriques intéressantes puisque grâce aux métallacycles à 6 chaînons, ces ligands forment un octaèdre de coordination particulièrement régulier autour du ruthénium. Cette géométrie favorise un fort champ des ligands, et déstabilise le  $^3\text{MC}$ . Mais le manque de conjugaison de ces ligands déstabilise aussi le  $^3\text{MLCT}$ . Or le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ , possède lui deux ligands fortement aromatiques, comme en témoigne la durée de vie de son état excité à 77 K ( $\tau = 11 \mu\text{s}$ ), mais leur géométrie ne permet pas d'assurer un octaèdre régulier autour du Ru, diminuant drastiquement la durée de vie de l'état excité à température ambiante. Pourquoi alors ne pas combiner les propriétés de chacun de ces ligands dans un même complexe ? C'est ainsi que nous avons décidé de synthétiser et d'étudier un complexe hétéroleptique de Ru, formé d'un ligand CNC, et d'une terpyridine.

### 1.4.1 Sy`thèse

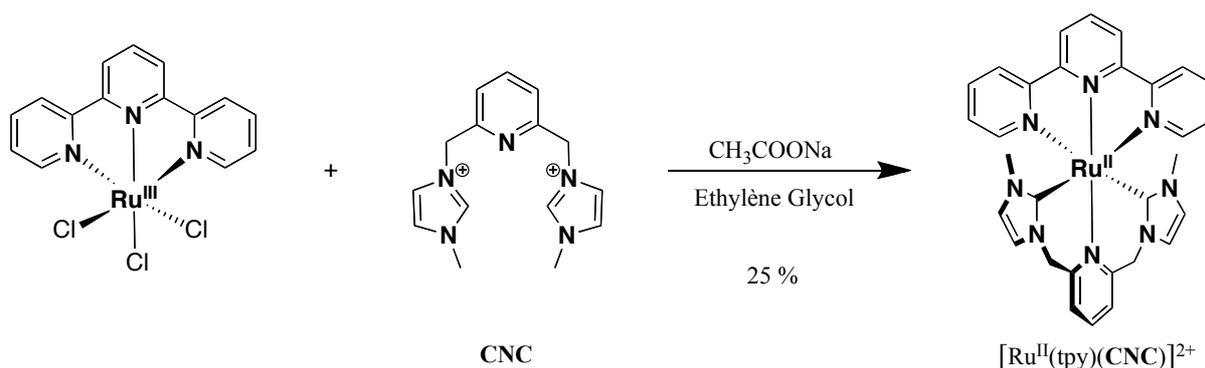


Figure 1.19 : Schéma de sy`thèse de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$ .

Le complexe hétéroleptique  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$  a été préparé à partir de  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{tpy})\text{Cl}_3]$ , en chauffant 1 équivalent de ligand CNC à 140 °C dans l'éthylène glycol, en présence d'une base. Le composé obtenu est purifié sur colonne de silice, et précipité grâce à l'apport de contre-ions hexafluorophosphate. Le rendement de cette réaction est légèrement meilleur que pour l'homoleptique, de l'ordre de 25%. Ce rendement, amélioré par rapport à  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$ , est probablement dû au moindre encombrement stérique de la terpyridine par rapport au ligand CNC.

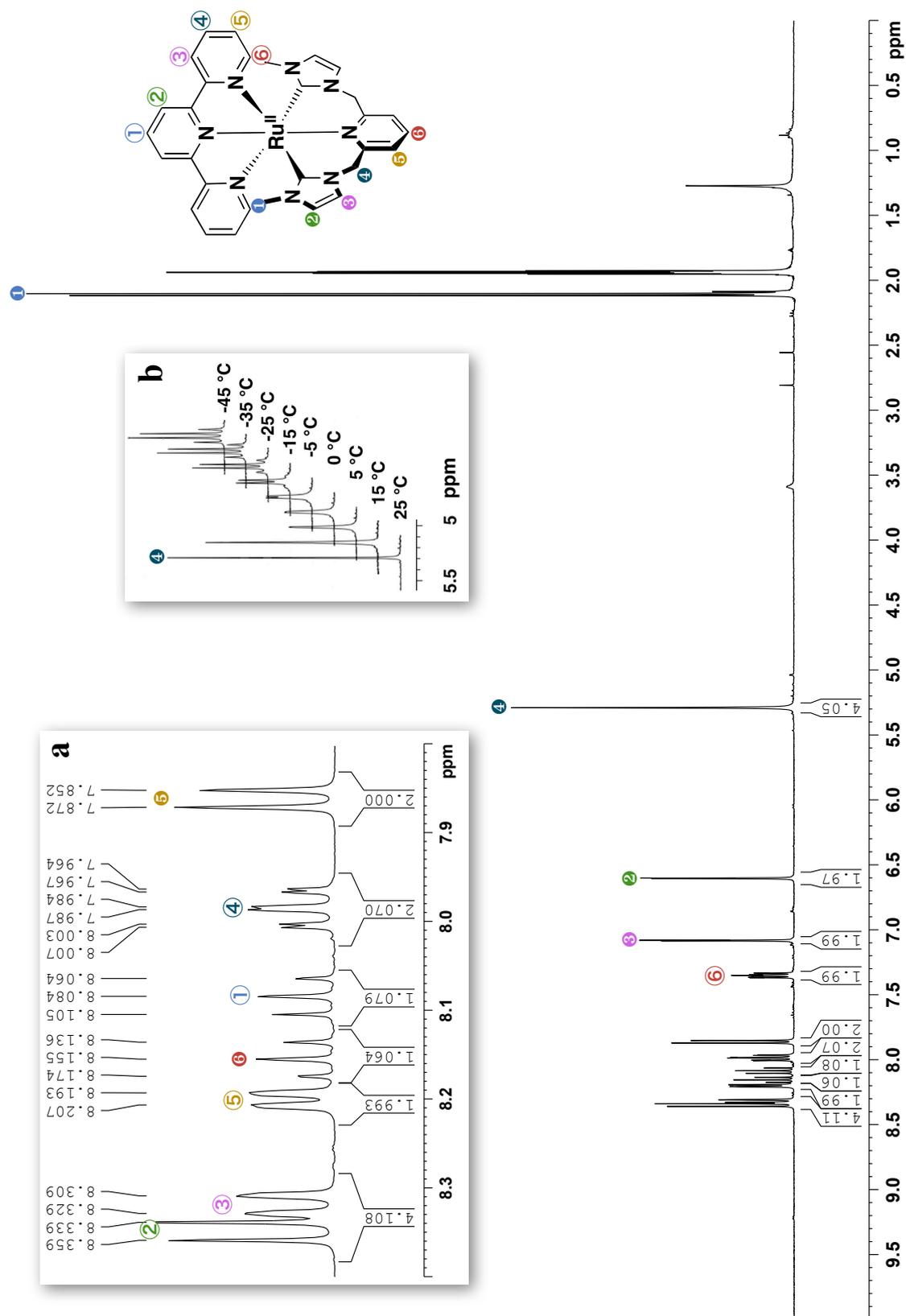
1.4.2 RMN  $^1\text{H}$ 

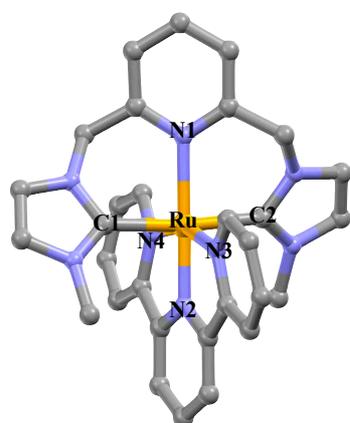
Figure 1.20 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  300 MHz du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$  en solution dans l'acétonitrile deutéré, et attribution des signaux. Les encarts montrent **a** une partie de la zone des protons aromatiques et **b** l'évolution des pics des protons méthyléniques en fonction de la température.

Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  du complexe hétéroleptique  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$  (Figure 1.20), fait apparaître les protons attribués aux méthylènes pontant comme un seul singulet dans la région des aliphatiques, quand ils apparaissaient sous forme de deux doublets pour  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$ . Pour ce dernier, le passage de l'isomère P à M est probablement empêché aux températures étudiées. De plus, ce mouvement est coopératif, le changement de conformation d'un ligand entraîne forcément l'autre, les deux protons restent donc inéquivalents. Dans le cas du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$ , le ligand CNC possède une plus grande liberté de mouvement due à la planéité de la terpyridine. Le ligand CNC peut donc osciller entre ses deux conformations possibles, rendant les protons méthyléniques identiques aux yeux de la RMN. Cette hypothèse peut être vérifiée en diminuant la température, et donc en ralentissant l'isomérisation (Figure 1.20b). En effet, lorsque l'on descend la température autour de  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ , on observe une décoalescence du singulet en doublet, puis vers  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  on distingue parfaitement les deux doublets attendus.

### 1.4.3 Diffraction des rayons X

Afin d'obtenir la structure exacte du complexe par diffraction des rayons X, le solide pur obtenu a été cristallisé par diffusion lente d'une solution de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})](\text{PF}_6)_2$  dans l'acétonitrile dans une solution saturée de  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br}$  dans l'acétonitrile. A l'interface, la métathèse d'anions génère le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]\text{Br}_2$  qui est lui très peu soluble dans l'acétonitrile.

Le tableau ci-dessous compare les propriétés structurales des trois complexes,  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$ , et  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ . Les angles mesurés dans  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$  nous rappellent sa géométrie fortement distordue si on la compare aux angles de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$ . Le complexe hétéroleptique  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$  semble hériter les propriétés structurales de ses deux complexes parents. En effet, on distingue deux « faces » du complexe, une face complexée à la terpyridine, dont la géométrie est distordue, et une face complexée à CNC dont la géométrie est plus régulière. Sur chaque face, on retrouve les angles mesurés ainsi que les longueurs de liaisons des complexes homoleptiques correspondants.



Angles (°)	$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$	$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$	$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ <sup>36</sup>
C1-Ru-N1	86,8	86,5	-
N1-Ru-C2	86,7	87,6	-
C1-Ru-C2	172,3	173,6	-
N2-Ru-N3	-	79,2	79,5
N2-Ru-N4	-	79,3	79,0
N3-Ru-N4	-	158,6	158,4
Longueur de liaison (Å)			
Ru-C1	2,059	2,097	-
Ru-N1	2,120	2,183	-
Ru-C2	2,073	2,088	-
Ru-N2	-	1,946	1,981
Ru-N3	-	2,089	2,076
Ru-N4	-	2,070	2,067

Figure 1.21 : Structure à l'état solide du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$  et tableau comparatif des propriétés structurales des complexes  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$  et  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ .

#### 1.4.4 Propriétés électrochimiques

La caractérisation électrochimique du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$  a été réalisée dans l'acétonitrile, avec  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M) comme électrolyte, par CV sur électrode de carbone vitreux (Figure 1.22), et par RDE. Les potentiels sont repérés par rapport à une référence  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  ( $10^{-2}$  M). Lorsque l'on balaye vers les potentiels négatifs, on observe une vague de réduction monoélectronique réversible correspondant à la terpyridine ( $E_{1/2} = -1,67$  V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ,  $\Delta E_p = 70$  mV). La réduction de cette terpyridine du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$  à lieu à un potentiel légèrement plus négatif que dans le cas de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$  ( $E_{1/2} = -1,56$  V), celle-ci subit modérément l'effet donneur des carbènes du ligand CNC. En diminuant encore le potentiel, on voit apparaître une seconde vague, irréversible et de plus grande intensité (1,5 électrons en RDE), qui d'après son potentiel ( $E = -2,26$  V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ), pourrait correspondre soit à la réduction du ligand CNC, soit à la seconde réduction de la terpyridine, soit au deux. En effet, autour de -2,3 V, on observe pour le  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$  une vague de réduction très similaire (Figure 1.22), et c'est à ce même potentiel qu'intervient la réduction du premier ligand CNC dans le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$ .

<sup>36</sup> K. Lashgari, M. Kritikos, R. Norrestam, T. Norrby, "Bis(terpyridine)ruthenium(II) bis(hexafluorophosphate) diacetonitrile solvate", *Acta Cryst., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1999**, 55, 64-67.

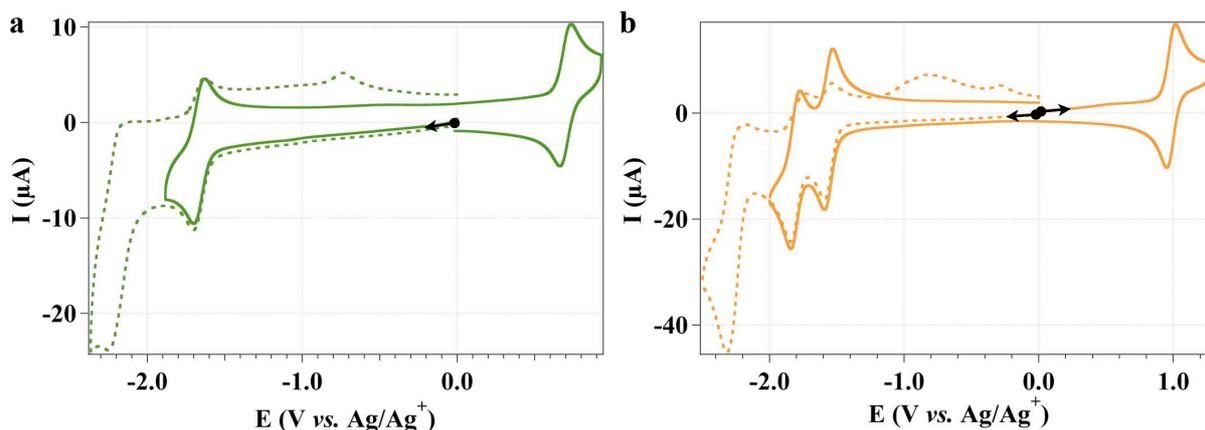


Figure 1.22 : Courbe de voltamétrie cyclique de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$  (a) et  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (b)  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  dans l'acétonitrile +  $\text{TBAPF}_6$   $0,1 \text{ M}$ . Electrode de travail en carbone vitreux ( $\varnothing = 3 \text{ mm}$ ). Référence  $\text{Ag/Ag}^+$  ( $10^{-2} \text{ M}$ ). Vitesse de balayage  $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ .

En balayant vers les potentiels positifs, une vague d'oxydation monoélectronique réversible apparaît à  $E_{1/2} = 0,73 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$  ( $\Delta E_p = 64 \text{ mV}$ ). Elle correspond à l'oxydation du  $\text{Ru}^{\text{II}}$  en  $\text{Ru}^{\text{III}}$ , et intervient à un potentiel intermédiaire entre  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ , le métal étant exposé à l'effet donneur d'un seul ligand CNC.

#### 1.4.5 Propriétés spectroscopiques et photophysiques

Le spectre d'absorption du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$  (Figure 1.23) présente plusieurs bandes dans l'UV, correspondant aux transitions  $\pi\text{-}\pi^*$  propres aux ligands CNC ( $\lambda = 261$  et  $275 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon = 19000$  et  $18300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  respectivement) et terpyridine ( $\lambda = 318 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon = 22300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). A  $364 \text{ nm}$ , on observe une bande de plus faible intensité ( $\varepsilon = 5400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) qui pourrait être attribuée au transfert de charge du métal vers le ligand CNC. Cette transition est de plus haute énergie par rapport au même transfert de charge dans le cas de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$  ( $429 \text{ nm}$ ), mais si l'on compare les potentiels d'oxydation du centre métallique des deux complexes ( $0,52$  et  $0,70 \text{ V}$  pour  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$  respectivement), l'énergie de cette transition paraît alors logique : le ruthénium, plus difficile à oxyder dans le cas du complexe hétéroleptique, ne cédera pas un électron au ligand CNC aussi facilement. Suivant le même raisonnement, en comparant cette fois les potentiels d'oxydation du ruthénium dans  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$  et  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$  ( $0,70$  et  $0,98 \text{ V}$  respectivement), on peut attribuer la large bande autour de  $490 \text{ nm}$  au transfert de charge du métal vers le ligand terpyridine. En effet, cette transition voit sa longueur d'onde décalée vers le rouge pour  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$  par rapport à  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ , puisque dans ce complexe hétéroleptique, le

ruthénium est plus facile à oxyder, et donc plus à même de donner son électrode à la terpyridine. A plus basse énergie, on distingue deux épaulements, vers 580 et 640 nm avec des  $\epsilon$  faibles (de l'ordre de  $1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), qui peuvent être attribués à des transitions MLCT interdites de spin  $\text{Ru} \rightarrow \text{CNC}$  et  $\text{Ru} \rightarrow \text{tpy}$ , rendues possibles grâce au fort couplage spin-orbite induit par le ruthénium.

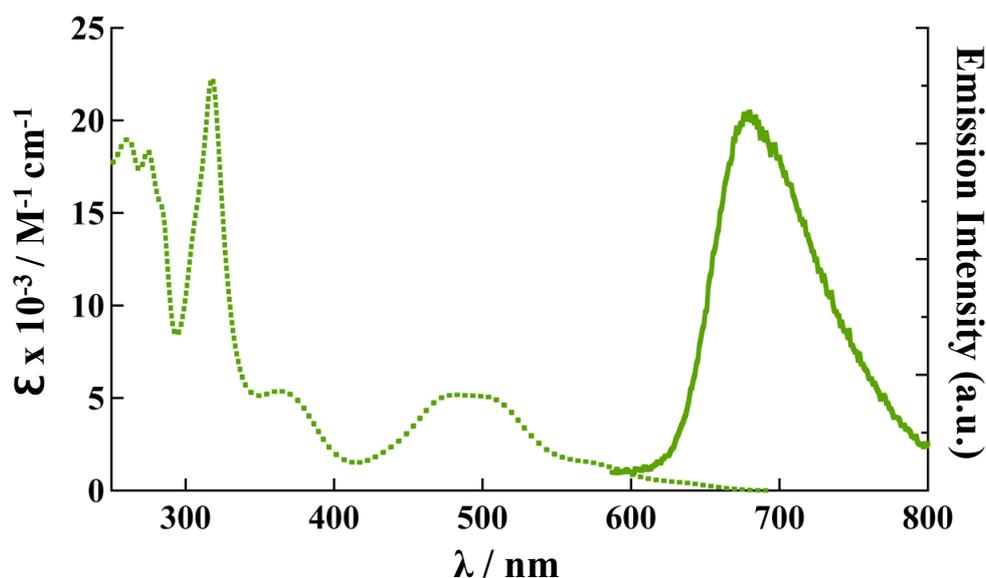


Figure 1.23 : Spectres d'absorption (trait pointillé) et d'émission à température ambiante (trait plein) du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$ .

Le spectre de luminescence du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$  à température ambiante a été enregistré en solution dans l'acétonitrile désaéré. Ce complexe hétéroleptique se démarque de ses deux complexes parents homoleptiques puisqu'il est luminescent à température ambiante ( $\lambda = 680 \text{ nm}$ ,  $\tau = 5 \text{ ns}$ ,  $\phi = 9 \cdot 10^{-4}$ ). Cette émission est possible notamment grâce à la présence de la terpyridine, qui abaisse l'énergie de l'état  $^3\text{MLCT}$  le plus bas. D'autre part, le ligand CNC, en améliorant le champ des ligands par rapport au  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ , entraîne une augmentation de l'énergie de l'état  $^3\text{MC}$ . De ce fait, les deux états  $^3\text{MLCT}$  et  $^3\text{MC}$  sont élargis, rendant moins probable la population de ce dernier, et favorisant la désexcitation radiative observée. Nous avons donc réussi dans ce cas à combiner un abaissement du  $^3\text{MLCT}$  et une déstabilisation du  $^3\text{MC}$ , conformément à la stratégie expliquée en introduction. A 77 K, dans le butyronitrile en matrice rigide, l'émission est décalée vers le bleu ( $\lambda = 658 \text{ nm}$ ). En effet, lorsqu'une molécule passe dans un état excité, à température ambiante les molécules de solvant se réorganisent autour du radical alors formé afin de le stabiliser, abaissant ainsi l'énergie de cet état. A basse température et dans une matrice rigide, ces réorganisations ne

peuvent avoir lieu, c'est pourquoi l'énergie de l'état excité est plus haute à basse température qu'à température ambiante. La durée de vie de luminescence du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$  à 77 K ( $\tau = 6,7 \mu\text{s}$ ) est du même ordre de grandeur que celle de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ .

## 1.5 Calculs théoriques de l'énergie des orbitales

Grâce à une collaboration avec l'équipe de Chimie Théorique du Département de Chimie Moléculaire, nous avons pu étayer nos hypothèses concernant l'énergie relative des orbitales de chacun des complexes présentés dans ce chapitre. Après optimisation des structures des complexes  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{benzCNC})_2]^{2+}$ , l'équipe de M. Casida a pu déterminer la densité partielle d'état (PDOS, Partial Density of State) à l'état fondamental, relative à chacun de ces complexes (Figure 1.24). Si l'étude de la densité d'état (DOS, density of state) nous renseigne sur la densité électronique à une certaine énergie (orbitales moléculaires), la PDOS nous permet de dissocier les contributions de chaque orbitale atomique dans la densité d'état totale. Il est donc possible de déduire de ces courbes de PDOS l'énergie des orbitales moléculaires des complexes qui nous intéressent particulièrement : les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g^*$  du métal, et les orbitales  $\pi^*$  du ligand.

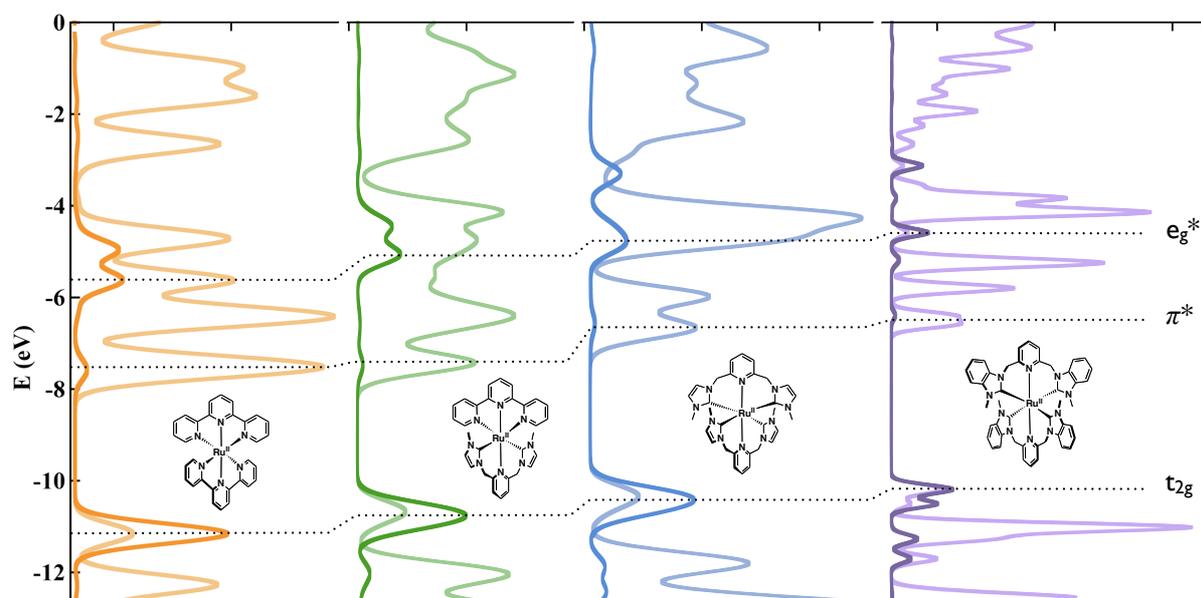


Figure 1.24 : Densité partielle d'état des complexes  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{benzCNC})_2]^{2+}$ . Pour chaque complexe la courbe foncée correspond aux orbitales d du ruthénium, et la courbe claire aux orbitales p des atomes de carbone et d'azote.

De gauche à droite sur la Figure 1.24 sont représentées les courbes de PDOS des complexes  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{benzCNC})_2]^{2+}$ , avec à chaque fois une courbe foncée représentant la densité partielle d'état des orbitales d du ruthénium, et une courbe claire correspondant aux orbitales p des atomes de carbone et d'azote. Sur chaque courbe, on distingue bien le gap entre la HOMO et la LUMO autour de -9 eV, pour lequel la densité d'état est nulle. Ce gap correspond à l'absorption de plus faible énergie (MLCT) dans les spectres d'absorbance des complexes. Si l'on compare qualitativement la taille de ces gaps, on s'aperçoit que le complexe hétéroleptique possède le plus petit gap, alors que le complexe homoleptique  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{benzCNC})_2]^{2+}$  dispose du plus large écart entre ses orbitales HOMO et LUMO, conformément au longueurs d'onde des bandes MLCT des spectres d'absorption de ces deux complexes (490 nm pour  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$ , 400 nm pour  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{benzCNC})_2]^{2+}$ ).

Composé	$t_{2g}$ (eV)	$\pi^*$ (eV)	$e_g^*$ (eV)	$e_g^* - \pi^*$ (eV)
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$	-11.2	-7,5	-5.6	1,9
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$	-10.8	-7,4	-5.1	2,3
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$	-10.3	-6,7	-4.8	1,9
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{benzCNC})_2]^{2+}$	-10.2	-6,6	-4.6	2,0

Tableau 1 : Energies des orbitales de chaque complexe extraites des courbes de densité partielle d'états.

Toutefois, l'écart qui nous intéresse le plus dans cette étude est celui qui sépare les orbitales  $\pi^*$  du ligand, des orbitales  $e_g^*$  du métal (voir Tableau 1). C'est cet écart que l'on a supposé être à l'origine des propriétés émissives ou non-émissives des complexes étudiés. Il s'agit d'abord d'attribuer les vagues des courbes de PDOS aux orbitales  $\pi^*$  et  $e_g^*$ . Comme on le voit sur le graphe de la Figure 1.24, les orbitales d du métal et p du ligand interviennent parfois dans les mêmes orbitales moléculaires, et il est rare qu'une OM soit purement due au métal ou au ligand. On peut néanmoins aisément déduire le caractère métallique ou non d'une OM en fonction de son énergie et de la contribution de la courbe des orbitales d du ruthénium. Les pointillés sur le graphique désignent le niveau d'énergie approximatif des orbitales qui nous intéressent ici. On s'aperçoit alors que l'écart entre les orbitales  $\pi^*$  et  $e_g^*$  est quasiment le même pour tous les complexes, à l'exception de l'hétéroleptique  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$ , le complexe le plus luminescent à température ambiante. Cette propriété nous confirme que notre hypothèse, suivant laquelle les orbitales  $e_g^*$  et  $\pi^*$  doivent être aussi éloignées que possible si l'on désire éviter la conversion interne vers l'état  $^3\text{MC}$  et donc une durée de vie de luminescence augmentée, est valide.

## 1.6 Conclusion

Ce chapitre décrit donc la synthèse et les différentes caractérisations de nouveaux complexes de ruthénium(II) bis-terdentates. Ces complexes ont été synthétisés dans le but d'étudier l'influence des propriétés géométriques et électroniques des ligands sur les propriétés photophysiques de leurs complexes de ruthénium(II).

Le ligand **CNC**, malgré des propriétés géométriques intéressantes, permettant de chélater le ruthénium en formant un octaèdre régulier autour du métal, n'a pas permis de former un complexe de ruthénium luminescent à température ambiante. La modification de ce ligand par l'ajout d'un cycle aromatique accolé aux groupements imidazole n'a pas apporté de changement notable dans les propriétés photophysiques du complexe hémileptiques de ruthénium correspondant, mais le ligand **benzCNC** a permis de conclure avec plus de certitude que le caractère non-émissif de ces complexes était dû à une trop faible aromaticité des ligands, la conjugaison étant coupée par les ponts méthylènes saturés.

Un complexe hémileptique de ruthénium, comprenant un ligand **CNC** et une terpyridine a alors été synthétisé. Ce complexe, contrairement à ses deux complexes parents hémileptiques ( $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$ ) est luminescent à température ambiante ( $\lambda = 680$  nm,  $\tau = 5$  ns,  $\phi = 9.10^{-4}$ ), ceci grâce à la combinaison des propriétés des deux ligands. Le ligand terpyridine apporte ses orbitales  $\pi^*$ , plus basses en énergie que celle du ligand **CNC**, et qui abaissent l'énergie de l'état excité  $^3\text{MLCT}$  du complexe hémileptique. Le ligand **CNC** apporte à ce complexe une géométrie plus régulière par rapport à  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ , augmentant ainsi l'énergie de l'état excité  $^3\text{MC}$ , et rendant plus difficile d'accès cette voie de désactivation non-radiative (IC) pourtant privilégiée par les complexes hémileptiques  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$ .

Des études théoriques, menées par l'équipe de Chimie Théorique du Département de Chimie Moléculaire ont permis de confirmer ces hypothèses.

Les résultats de ces travaux, bien que moins impressionnants que ceux obtenus par d'autres équipes de recherche, apportent toutefois des connaissances sur les propriétés des complexes de ruthénium possédant des ligands carbène. Ces derniers, et notamment grâce à l'imidazole, permettent d'augmenter l'énergie des états excités, propriété intéressante si l'on désire inclure ces complexes dans des systèmes moléculaires pour la conversion d'énergie lumineuse en énergie chimique.

## Chapitre 2

# Étude photoélectrochimique de complexes sur surfaces d'or

Dans le chapitre précédent, nous avons vu comment modifier certaines propriétés de molécules en solution en jouant sur leur architecture. A présent, si l'on désire inclure ce type de composés dans des dispositifs moléculaires tels que des capteurs, transistors, ou cellules photovoltaïques, une des étapes indispensables est leur transfert de la solution vers l'état solide à la surface d'une électrode. Pour cela, il existe des techniques simples et largement utilisées comme la polymérisation<sup>37</sup> ou le dépôt en solution suivi de l'évaporation du solvant<sup>38</sup> (spin-coating, drop-casting). Néanmoins, aucune de ces techniques ne permet d'atteindre un fort degré d'organisation à l'échelle nanométrique. Or c'est dans cette possibilité d'organisation, voire d'auto-organisation, que réside tout l'intérêt d'utiliser des molécules dans des dispositifs. En contrôlant l'assemblage à l'échelle moléculaire, il est possible de contrôler les propriétés à l'échelle du dispositif. Afin d'obtenir des systèmes moléculaires organisés, on peut envisager d'assembler ces molécules grâce à des interactions covalentes ou non-covalentes, entre les molécules elles-mêmes et entre les molécules et le substrat. Dans ce chapitre, après la description de quelques exemples bibliographiques dans une partie introductive, un exemple original d'immobilisation et d'auto-organisation de complexes de métaux de transition sur des surfaces d'or sera présenté, suivi d'une étude photoélectrochimique de ces assemblages.

---

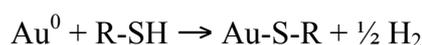
<sup>37</sup> A. Deronzier, J.-C. Moutet, "Polypyrrole films containing metal complexes: syntheses and applications", *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *147*, 339-371.

<sup>38</sup> M. Mazzeo, D. Pisignano, F. Della Sala, J. Thompson, R. I. R. Blyth, G. Gigli, R. Cingolani, "Organic single-layer white light-emitting diodes by exciplex emission from spin-coated blends of blue-emitting molecules", *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 334-336.

## 2.1 Contexte scientifique

### 2.1.1 Mono- et multi- couches auto-assemblées

Les monocouches auto-assemblées, ou SAMs (Self-Assembled Monolayers) sont des dépôts moléculaires chimisorbés sur une surface de manière organisée, formant un réseau cristallin ou semi-cristallin. L'interaction entre les groupements thiols et l'or métallique est une des combinaisons les plus utilisées pour la formation de SAMs. En effet, les composés organiques soufrés possèdent une affinité particulière pour l'or. L'énergie de la liaison S-Au est de 44 kcal/mol, soit environ la moitié de l'énergie d'une liaison C-C (83 kcal/mol). Le mécanisme de couplage est présenté comme une addition oxydante spontanée d'une liaison S-H sur un atome d'or surfacique, suivie d'une élimination réductrice d'hydrogène conduisant à la formation d'un thiolate adsorbé ( $\Delta G^0 = -5,5$  kcal/mol).<sup>39</sup>



Cette réaction est relativement rapide, en quelques minutes une monocouche compacte est formée à la surface de l'or, mais cette monocouche n'est pas parfaite et contient des défauts. La liaison S-Au possède néanmoins un caractère réversible qui permet aux SAMs de se réorganiser et de corriger les défauts du dépôt sur des échelles de temps plus longues, de l'ordre de 24 h. Les *n*-alcanethiols notamment (Figure 2.1) s'auto-organisent sur des surfaces d'or pour former une monocouche dense et stable grâce à la réversibilité de la liaison S-Au, et aux interactions hydrophobes entre chaînes aliphatiques. En effet, les affinités entre chaînes assurent une structure compacte (environ  $7 \cdot 10^{-10}$  mol.cm<sup>-2</sup> soit 4 molécules/nm<sup>2</sup>),<sup>40</sup> tandis que la réversibilité de la liaison S-Au permet une constante réorganisation de la monocouche au cours du dépôt, assurant une structure finale ordonnée.



Figure 2.1 : Monocouche auto-assemblée de *n*-alcanethiols sur or. ([www.northwestern.edu](http://www.northwestern.edu))

Les SAMs peuvent être formées par dépôt en phase gazeuse, ou en solution, cette seconde technique permettant d'obtenir des monocouches de meilleure qualité.<sup>41</sup> Dès 1983,

<sup>39</sup> J. B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, "Stability and self-exchange in alkanethiol monolayers", *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12528-12536.

<sup>40</sup> R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, D. L. Allara, "Spontaneously organized molecular assemblies. 3. Preparation and properties of solution adsorbed monolayers of organic disulfides on gold surfaces", *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2358-2368.

Nuzzo *et al.* rapportaient l'assemblage d'une monocouche sur une surface d'or après immersion dans une solution diluée d'un disulfure de dialkyle.<sup>42</sup> Ce même groupe de recherche, ainsi que les groupes de Whitesides et Allara publiaient à la fin des années 1980 plusieurs exemples de SAMs formées à partir d'un thiol, qui par la suite allait devenir le groupement le plus utilisé pour la formation de SAMs.<sup>43,44,45</sup> Les thiols possèdent en effet une affinité supérieure pour l'or que les disulfures, et permettent d'obtenir des SAMs plus compactes.<sup>45</sup>

Le caractère isolant des chaînes alkyle permet notamment d'utiliser les SAMs d'alcane-thiols comme passivants<sup>43</sup> ou comme diélectrique. Halik *et al.*<sup>46</sup> ont par exemple réalisé et étudié les performances d'un transistor moléculaire dont le canal est formé de molécules de pentacène, isolées de la grille en silicium grâce à une monocouche de molécules possédant une longue chaîne saturée, assurant le rôle de diélectrique (Figure 2.2).

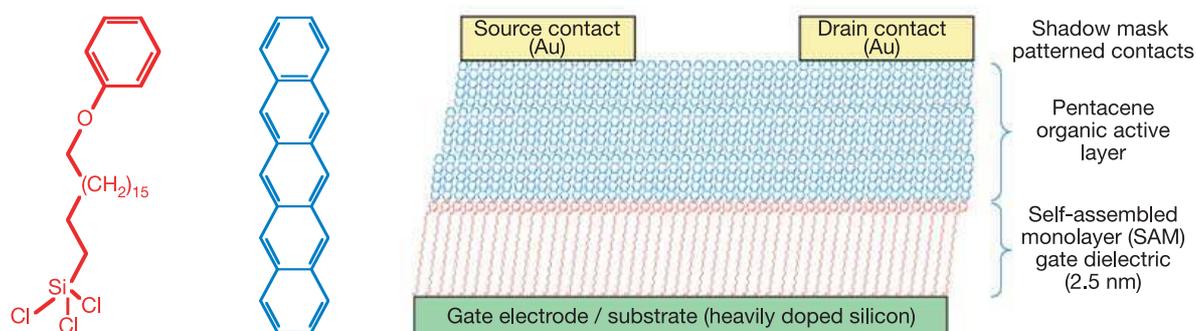


Figure 2.2 : Exemple d'utilisation d'une SAM comme diélectrique dans un transistor moléculaire.<sup>46</sup>

Toutefois, le champ d'application des SAMs peut être grandement élargi en modifiant dans un premier temps l'extrémité libre des chaînes alkyles,<sup>41</sup> ou en les remplaçant par des chaînes conjuguées. Tour *et al.*<sup>47</sup> notamment ont étudié toute une série de molécules conju-

<sup>41</sup> L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, "Synthesis, structure, and properties of model organic surfaces", *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437-463.

<sup>42</sup> R. G. Nuzzo, D. L. Allara, "Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces", *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481-4483.

<sup>43</sup> M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, "Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry", *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559-3568.

<sup>44</sup> C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, "Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold", *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321-335.

<sup>45</sup> C. D. Bain, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, "Comparison of self-assembled monolayers on gold: coadsorption of thiols and disulfides", *Langmuir* **1989**, *5*, 723-727.

<sup>46</sup> M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, M. Schütz, S. Maisch, F. Effenberger, M. Brunnbauer, F. Stellacci, "Low voltage organic transistor with an amorphous molecular gate dielectric", *Nature* **2004**, *431*, 963-966.

<sup>47</sup> J. M. Tour, L. Jones II, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parik, S. V. Atre, "Self-assembled monolayers and multilayers of conjugated thiols,  $\alpha,\omega$ -dithiols, and thioace-

guées immobilisées sur des surfaces d'or. Certaines de ces molécules sont munies de deux groupements thiols, permettant d'après les auteurs une connexion de ces  $\alpha,\omega$ -dithiols entre deux électrodes d'or pour des mesures de transport électronique. Les auteurs évoquent également la formation de multicouches dans le cas de ces  $\alpha,\omega$ -dithiols, basées sur le couplage en présence d'oxygène de deux thiols libres. Ils décrivent ce phénomène comme problématique pour les applications visées. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que si elle est contrôlée, la formation de multicouches par oxydation de thiols en disulfures peut devenir une propriété intéressante de ces dithiols.

La formation de multicouches à partir de  $\alpha,\omega$ -dithiols organiques a été étudiée de façon plus approfondie par d'autres groupes de recherche.<sup>48,49</sup> Dans ces études, le couplage oxydant de deux thiols est décrit comme spontané dans l'éthanol avec toutefois une cinétique assez lente (12 h). Par contre, ce couplage n'a pas lieu dans l'hexane. Ce phénomène serait dû à la différence de concentration en dioxygène dissous entre les deux solvants, l'éthanol contenant *a priori* plus de dioxygène. Par cette technique, il est donc difficile de contrôler la taille des polymères ainsi formés. De plus les molécules utilisées dans ces travaux sont de simples alcanedithiols, or si l'on désire modifier des surfaces pour leur apporter des propriétés spécifiques, il est nécessaire d'introduire des molécules plus complexes, possédant des groupements fonctionnels. Par exemple, l'utilisation de complexes de coordination dans ce type de systèmes permettrait d'introduire des propriétés rédox, photochimiques, magnétiques ou structurales intéressantes. Dans la partie suivante nous nous intéressons aux propriétés et aux applications de complexes de coordination immobilisés sur des surfaces.

### 2.1.2 Composés organométalliques immobilisés sur des surfaces et applications

L'électrochimie est un outil puissant pour l'étude des propriétés de surface d'une électrode. Cependant, les monocouches auto-assemblées formées uniquement d'alcanethiols sont difficilement caractérisables par cette technique, les alcanes étant très difficiles à oxyder, ou à réduire. Une solution consiste à incorporer une espèce électro-active dans ces monocouches auto-assemblées, afin d'utiliser la voltammétrie cyclique comme moyen de caractérisation.

---

tyl-containing adsorbates. Understanding attachments between potential molecular wires and gold surfaces", *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529-9534.

<sup>48</sup> P. Kohli, K. K. Taylor, J. J. Harris, G. J. Blanchard, "Assembly of covalently-coupled disulfide multilayers on gold", *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11962-11968.

<sup>49</sup> S. W. Joo, S. W. Han, K. Kim, "Multilayer formation of 1,2-ethanedithiol on gold: surface-enhanced raman scattering and ellipsometry study", *Langmuir* **2000**, *16*, 5391-5396.

Cette technique permet d'examiner à la fois la structure des monocouches formées, et la cinétique des transferts d'électrons à l'interface molécule-substrat.<sup>50</sup>

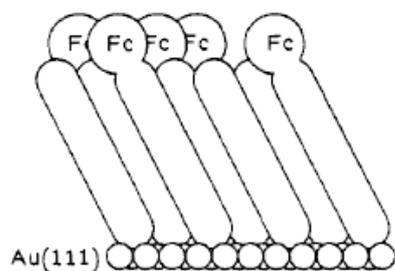


Figure 2.3 : Monocouche auto-assemblée terminée par un ferrocène.<sup>51</sup>

Le ferrocène fut le premier centre rédox à être incorporé dans une monocouche auto-assemblée. Chidsey *et al.*<sup>51</sup> en 1990 ont par exemple étudié par voltammétrie cyclique des monocouches formées d'un mélange de deux types de *n*-alcanethiols, les uns substitués en bout de chaîne par un ferrocène, les autres non-substitués (Figure 2.3). Ils ont alors comparé les comportements électrochimiques de ces monocouches en fonction de la fraction molaire en chacun de ces alcanethiols. A la suite de ces travaux, de nombreux groupes de recherche ont incorporé dans des SAMs ce centre rédox déjà largement utilisé en solution par les électrochimistes, notamment comme référence interne. Le couple Fc/Fc<sup>+</sup> possède un pic réversible bien définie à  $E_{1/2} = 0,1 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ . La liaison thiol-or étant sensible aux conditions oxydantes ou réductrices fortes,<sup>52</sup> le potentiel rédox du ferrocène en fait un système idéal pour l'étude des SAMs. Toutefois, le couple Fc/Fc<sup>+</sup> s'est révélé être un système relativement lent,<sup>53</sup> et limité en terme d'applications, ce qui a motivé les recherches vers d'autres systèmes rédox.

Bien que moins nombreuses que les études comprenant du ferrocène, les travaux concernant des complexes polypyridiniques de Ru(II),<sup>54,55,56</sup> d'Os(II)<sup>57</sup> ou de Cu(II)<sup>58</sup> incorporés

<sup>50</sup> M. S. Ravenscroft, H. O. Finklea, "Kinetics of electron transfer to attached redox centers on gold electrodes in nonaqueous electrolytes", *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3843–3850.

<sup>51</sup> C. E. D. Chidsey, C. R. Bertozzi, T. M. Putvinski, A. M. Majsce, "Coadsorption of ferrocene-terminated and unsubstituted alkanethiols on gold: electroactive self-assembled monolayers", *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4301–4306.

<sup>52</sup> M. W. J. Beulen, M. I. Kastenbergh, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, "Electrochemical stability of self-assembled monolayers on gold", *Langmuir* **1998**, *14*, 7463–7467.

<sup>53</sup> F. A. Murphy, S. Suarez, E. Figgemeier, E. R. Schofield, S. M. Draper, "Robust self-assembled monolayers of Ru<sup>II</sup> and Os<sup>II</sup> polypyridines on gold surfaces: exploring new potentials", *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5740–5748.

<sup>54</sup> Y. S. Obeng, A. J. Bard, "Electrogenerated chemiluminescence. 53. Electrochemistry and emission from adsorbed monolayers or a tris(bipyridyl)ruthenium(II)-based surfactant on gold and tin oxide electrodes", *Langmuir* **1991**, *7*, 195–201.

<sup>55</sup> T.-Y. Dong, C. Huang, C.-P. Chen, M.-C. Lin, "Molecular self-assembled monolayers of ruthenium(II)-terpyridine dithiol complex on gold electrode and nanoparticles", *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5147–5155.

<sup>56</sup> P. Bertoncello, E. T. Kefalas, Z. Pikramenou, P. R. Unwin, R. J. Forster, "Adsorption dynamics and electrochemical and photophysical properties of thiolated ruthenium 2,2'-bipyridine monolayers", *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10063–10069.

<sup>57</sup> E. Figgemeier, L. Merz, B. A. Hermann, Y. C. Zimmermann, C. E. Housecroft, H.-J. Güntherodt, E. C. Constable, "Self-assembled monolayers of ruthenium and osmium bis-terpyridine complexes. Insights of the

dans des monocouches auto-assemblées connaissent un franc succès. Les complexes polypyridiniques de ruthénium(II) attirent une attention particulière, d'une part parce que leur chimie de coordination est bien connue, et surtout pour leur stabilité et leurs propriétés photophysiques et électrochimiques remarquables.

La plupart des études concernant ces complexes de ruthénium adsorbés sur des surfaces concernent des dérivés de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Dès 1991, l'équipe de A. Bard<sup>54</sup> a immobilisé des complexes tris-bipyridiniques de ruthénium munis d'une longue chaîne aliphatique terminée par un groupement thiol sur des surfaces d'or et d'ITO (Indium Tin Oxide). Ces électrodes modifiées, plongées dans une solution électrolytique contenant des ions oxalate, ont montré des propriétés de chimiluminescence électroinduite lorsqu'un potentiel de 0,95 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  est appliqué (potentiel correspondant à l'oxydation du  $\text{Ru}^{\text{II}}$  en  $\text{Ru}^{\text{III}}$ ). Le complexe de  $\text{Ru}^{\text{III}}$  électrogénéré réagit avec l'ion oxalate pour former le complexe de  $\text{Ru}^{\text{II}*}$ , qui émet un photon lors de son retour à l'état fondamental.

Forster *et al.*<sup>56</sup> ont eux aussi étudié un complexe dérivé du  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  muni de fonctions thiols fixées sur une des bipyridines par l'intermédiaire d'un simple pont  $\text{CH}_2$ . Ils ont pu étudier les propriétés de luminescence du complexe immobilisé sur une surface de platine, et ont aussi observé de la chimiluminescence électroinduite. La concentration surfacique obtenue pour ces complexes est de  $8 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Si les dérivés du  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  ont donc été largement étudiés, les études concernant des complexes bis-terdentates tels que  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ , sont plus rares. Pourtant, si l'on désire inclure ces molécules dans des dispositifs, les complexes bis-terdentates possèdent des avantages structuraux sur les tris-bidentates, notamment leur linéarité lorsqu'ils sont fonctionnalisés (voir Chap. 1). Dong *et al.*<sup>55</sup> se sont intéressés à l'adsorption sur des surfaces d'or (électrodes et nanoparticules) de complexes de ruthénium bis-

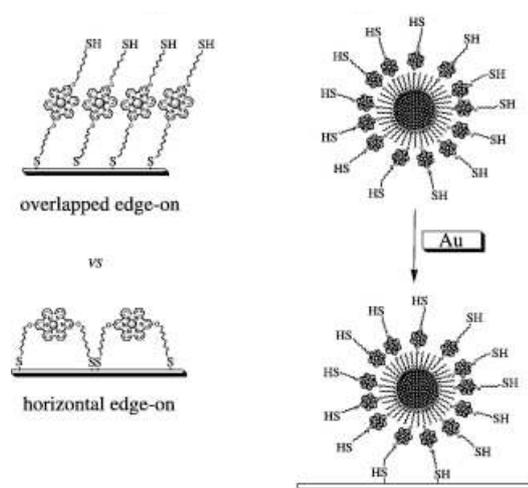


Figure 2.4 : Complexes de ruthénium bis-terpyridiniques immobilisés sur des surfaces d'or et des nanoparticules du même métal.<sup>55</sup>

structure and interaction energies by combining scanning tunneling microscopy and electrochemistry", *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1157-1162.

<sup>58</sup> R. S. Freire and L. T. Kubota, "Electrochemical behavior of the bis(2,2'-bipyridyl)copper(II) complex immobilized on a self-assembled monolayer modified electrode for L-ascorbic acid detection", *Analyst* **2002**, 127, 1502-1506.

terpyridiniques, dont les ligands terpyridine sont substitués en position 4' par une longue chaîne saturée terminée par un groupement thiol (Figure 2.4). Ils ont obtenu une concentration surfacique de  $2,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$  sur les électrodes d'or. Cette faible concentration surfacique est due à la compétition entre deux positionnements des molécules à la surface de l'électrode : verticales ("overlapped") ou pontantes ("horizontal") comme indiqué à gauche de la Figure 2.4. Les auteurs ont aussi montré que ce complexe pouvait servir de lien moléculaire entre une nanoparticule d'or et la surface de l'électrode. Ce type de résultat a été utilisé par d'autres équipes pour réaliser des mesures de transport électronique dans des molécules uniques. Seo *et al.*<sup>59</sup> ont par exemple adsorbé sur une surface une monocouche de complexes de ruthénium bis-terpyridiniques munis de fonctions thiols sur chaque ligand, inclus dans une SAM d'alcanethiols. Les auteurs de cette étude ont alors plongé cette surface dans une solution de nanoparticules d'or afin d'immobiliser ces particules sur les fonctions thiols pendantes des complexes de ruthénium. Ils ont ainsi formé une multitude de jonctions unimoléculaires Au(surface)-[Ru<sup>II</sup>(tpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Au(nanoparticule), dont les propriétés de transport ont pu être mesurées par STM (Scanning Tunneling Microscopy).

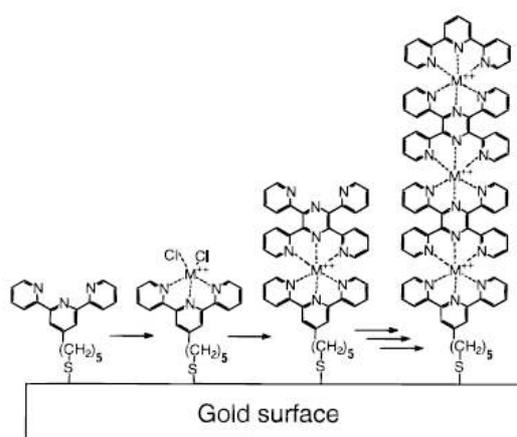


Figure 2.5 : Etapes de synthèse couche par couche d'un polymère formé de complexes ( $M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Os}$ ) bis-terdentates successifs sur une surface d'or.<sup>60</sup>

Les complexes bis-terpyridiniques de métaux de transition substitués en position 4' des terpyridines, grâce à leur linéarité, ont également été utilisés pour former des fils moléculaires sur des surfaces d'or. Les groupes de Abruña<sup>60</sup> (Figure 2.5) et Nishihara<sup>61</sup> entre autres ont utilisé un mode de synthèse "couche par couche" pour construire des polymères de complexes métalliques sur des surfaces d'or. Ces polymères sont fabriqués de la façon suivante : une terpyridine munie d'un groupement thiol est immobilisée sur une surface d'or, la surface modifiée est alors plongée alternativement dans une solution contenant un ion métallique, puis dans une solution contenant un ligand ditopique, et l'opération est répétée plusieurs

<sup>59</sup> K. Seo, A. V. Konchenko, J. Lee, G. S. Bang, H. Lee, "Molecular conductance switch-on of single ruthenium complex molecules", *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2553–2559.

<sup>60</sup> M. Maskus, H. D. Abruña, "Synthesis and characterization of redox-active metal complexes sequentially self-assembled onto gold electrodes via a new thiol-terpyridine ligand", *Langmuir* **1996**, *12*, 4455–4462.

<sup>61</sup> H. Nishihara, K. Kanaizuka, Y. Nishimori, Y. Yamanoi, "Construction of redox- and photo-functional molecular systems on electrode surface for application to molecular devices", *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2674–2687.

fois suivant la longueur du polymère désirée. Cette technique présente plusieurs avantages. Elle permet de faire croître des fils moléculaires organisés sur une surface, en contrôlant la longueur des fils formés. La nature du métal peut être modifiée au cours de la croissance, permettant de modifier les propriétés du film à l'échelle nanométrique. Enfin la conductivité du fil peut être influencée par le choix du ligand ditopique.

Cependant, les fils moléculaires formés par la méthode couche par couche présentent certains inconvénients. En effet, la technique de synthèse utilisée est lourde, et ne permet d'utiliser que des métaux tels que  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ou  $\text{Co}^{\text{II}}$ , dont la réaction de coordination avec des terpyridines est rapide, et ne nécessite pas de chauffage. Des conditions trop dures entraîneraient le détachement des terpyridines de la surface d'or. Tuccitto *et al.*<sup>62</sup> ont tout de même prouvé que le  $\text{Ru}^{\text{II}}$  pouvait aussi être coordonné à une terpyridine adsorbée sur une surface d'or à température ambiante, mais la réaction peut prendre jusqu'à plusieurs semaines.

Afin de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique, de nombreuses recherches s'intéressent aussi à la synthèse de nouvelles molécules photosensibles, et parmi elles les complexes de ruthénium sont particulièrement appréciés. Un système efficace de conversion de l'énergie lumineuse, de type DSSC (Dye Sensitized Solar Cell) a été réalisé par Grätzel et O'Regan en 1991. Il permet de convertir l'énergie lumineuse en courant électrique avec un rendement 7%, exceptionnel pour l'époque, et utilise un complexe de ruthénium comme photosensibilisateur (dye).<sup>63</sup> Ces systèmes sont des photoanodes dont le substrat est un semi-conducteur,  $\text{TiO}_2$  sous forme de nanoparticules, sur lequel est immobilisé le photosensibilisateur. Si l'immobilisation sur une surface plane d'or de molécules photosensibles ne pourra jamais égaler l'efficacité des cellules de type DSSC utilisant un nanomatériau à haute surface spécifique, elle permet d'étudier de manière simple l'efficacité des photosensibilisateurs, en s'affranchissant des paramètres liés au substrat. C'est ce qu'ont fait par exemple Terasaki *et al.*<sup>64</sup> avec un complexe de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  connecté à une surface d'or soit directement par une chaîne alcanethiol fixée en position 4 d'une bipyridine, soit par l'intermédiaire d'un ou deux viologènes, placés au milieu de chaînes d'alcanethiols en position 4 et 4' d'une bipyridine. Cette étude montre l'intérêt de l'apport des viologènes qui sont des accepteurs d'électron vis-à-

---

<sup>62</sup> N. Tuccitto, V. Torrisi, M. Cavazzini, T. Morotti, F. Puntoriero, S. Quici, S. Campagna, A. Licciardello, "Stepwise formation of ruthenium(II) complexes by direct reaction on organized assemblies of thiol-terpyridine species on gold", *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 227-230.

<sup>63</sup> B. O'Regan, M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films", *Nature* **1991**, *353*, 737-740.

<sup>64</sup> N. Terasaki, T. Akiyama, S. Yamada, "Structural characterization and photoelectrochemical properties of the self-assembled monolayers of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-viologen linked compounds formed on the gold surface", *Langmuir* **2002**, *18*, 8666-8671.

vis du Ru<sup>II\*</sup>. En présence de triéthylamine (donneur d'électron sacrificiel) en solution, les électrodes modifiées par la diade ruthénium-viologène présentent de meilleurs performances que celles modifiées par le complexe de ruthénium uniquement.

Finalement, nous avons vu dans cette partie introductive que les atomes de surface possèdent une affinité particulière pour l'oxygène, et que cette propriété pouvait être utilisée afin d'immobiliser sur des surfaces des molécules telles que des complexes métalliques comprenant des ligands munis de fonctions thiols. Si les complexes tris-bipyridiniques de ruthénium ont été largement étudiés pour leur photo-activité particulièrement attrayante, les études concernant des complexes possédant des durées de vie de leur état excité plus courte, tels que [Ru<sup>II</sup>(tpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, sont plus rares. Partant, nous avons vu dans le chapitre 1 que les complexes bis-terdentates possèdent des avantages structuraux sur les tris-bidentates lorsqu'ils sont fonctionnalisés. De plus, la durée de vie de leur état excité en solution peut être améliorée une fois ces molécules immobilisées sur des surfaces. En effet les contraintes liées à l'immobilisation modifient les propriétés de l'état excité, notamment en inhibant certains modes de désactivation.<sup>65</sup>

Ainsi, nous avons décidé de synthétiser et d'étudier un nouveau complexe bis-terpyridinique de ruthénium(II) dont les ligands terpyridine sont substitués en position 4' par des thiols. On trouve quelques exemples de ce type de complexe symétrique, possédant une fonction thiol sur chacun de ses ligands, dans la littérature, comme nous l'avons vu précédemment (voir références n°55 et 59). Cependant, à notre connaissance, aucune étude électrochimique poussée n'existe sur ce type de complexes, et j'en ferai donc l'objet principal de ce chapitre. Après la description de la synthèse du complexe, nous nous attarderons donc sur ses propriétés électrochimiques, et notamment sur son interaction particulière avec les surfaces d'or. Puis la synthèse de complexes similaires de fer et de cobalt sera décrite. Ces complexes seront synthétisés dans le but d'étudier les échanges électrochimiques photo-induits entre un photosensibilisateur, le complexe de ruthénium, et un donneur ou un accepteur d'électron, respectivement le complexe de fer et le complexe de cobalt.

---

<sup>65</sup> A. A. Bhuiyan, J. R. Kincaid, "Synthesis and photo-physical properties of ferrocene-entrapped bisterpyridine ruthenium(II). Dramatic consequences of ligand-field-state destabilization", *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2525-2530.

## 2.2 Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$

La synthèse d'un complexe bis-terpyridinique de ruthénium(II) dont les ligands terpyridine sont substitués par des thiols ( $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ ) a été entreprise. Les deux groupements thiols disponibles à chaque extrémité du complexe permettront à la fois une chimisorption sur des surfaces d'or, mais aussi, à terme, une accroche entre la source et le drain d'un transistor moléculaire (voir Chap. 3). La stratégie de synthèse employée a été choisie pour sa simplicité. Elle comporte des substitutions de type Williamson, et les rendements des différentes étapes sont bons. Le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ainsi obtenu n'a toutefois jamais été décrit.

### 2.2.1 Synthèse de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$

La synthèse du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ( $\text{tpySH} = 4'-(4-(2\text{-mercaptoethoxy})\text{phenyl})-2,2':6',2''\text{-terpyridine}$ ), schématisée à la Figure 2.6, a été réalisée en quatre étapes, en partant de la 4'-(4-hydrophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine ( $\text{tpyOH}$ ), synthétisée précédemment suivant la méthode de Hanan *et al.*<sup>66</sup> Le ligand  $\text{tpyOH}$  est d'abord coordonné avec l'ion  $\text{Ru}^{2+}$ , puis la suite de la synthèse est réalisée directement sur le complexe. Cette méthode de synthèse "centrée sur le complexe" présente des avantages expérimentaux par rapport à une méthode "centrée sur le ligand", notamment concernant la purification du complexe après chaque étape de synthèse. En effet, une première purification consiste à précipiter le complexe par échange d'ion. Les complexes polypyridiniques de ruthénium(II) sont chargés 2+, ils possèdent donc des contre-ions déterminant la solubilité de la molécule. A la fin de chaque étape de synthèse, une solution aqueuse saturée de  $\text{KPF}_6$  est ajoutée au produit brut en solution, les ions  $\text{PF}_6^-$  rendent le complexe particulièrement hydrophobe et provoquent sa précipitation. Cette purification simple suffit parfois à obtenir un produit pur. Si ce n'est pas le cas, le complexe est purifié sur colonne de chromatographie. Or une fois le complexe formé, malgré la modification des ligands à chaque étape, les propriétés de migration du complexe sur la colonne changent peu, ce qui permet d'utiliser les mêmes conditions d'élution à chaque étape de la synthèse.

<sup>66</sup> J. Wang, G. S. Hanan, "A facile route to sterically hindered and non-hindered 4'-aryl-2,2':6',2''-terpyridines", *Synlett* **2005**, 8, 1251-1254.

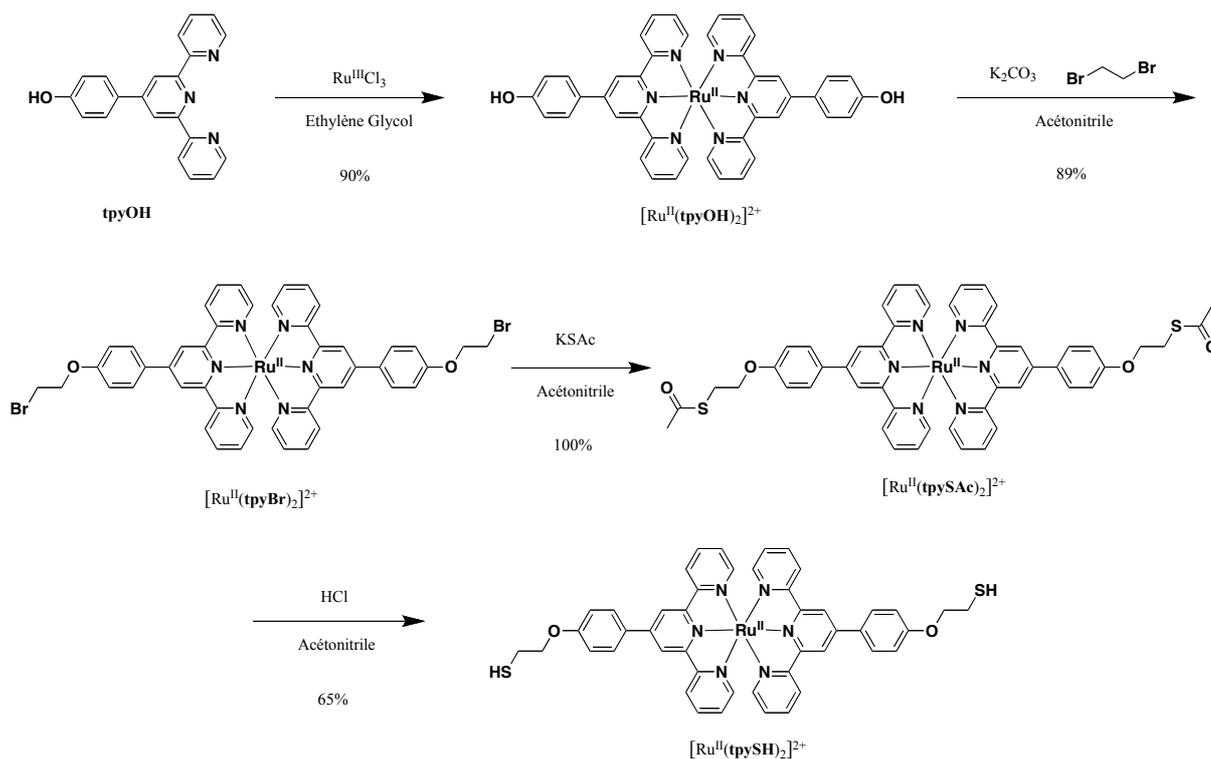


Figure 2.6 : Schéma de synthèse du complexe  $[Ru^{II}(tpySH)_2]^{2+}$

Le complexe de ruthénium(II)  $[Ru^{II}(tpyOH)_2]^{2+}$  est formé à la première étape, par chauffage à 160 °C d'une solution de **tpyOH** et de  $Ru^{III}Cl_3$  dans l'éthylène glycol, ce solvant étant suffisamment réducteur pour réduire le  $Ru^{III}$  en  $Ru^{II}$  au cours de la réaction. Ensuite, le 1,2-dibromoéthane en large excès est couplé aux ligands afin d'obtenir une position électrophile favorable à l'addition d'un groupement thioacétate, nucléophile, sur les terpyridines. Pour cela, la méthode utilisée est une substitution nucléophile de type Williamson : les ions alcoolates de la terpyridine, formés en milieu basique, sont de bons nucléophiles et attaquent un des carbones -électrophiles- du 1,2-dibromoéthane. On obtient grâce à cette méthode le complexe  $[Ru^{II}(tpyBr)_2]^{2+}$  (**tpyBr** = 4'-(4-(2-bromoéthoxy)phényl)-2,2':6,2''-terpyridine) avec un très bon rendement de 89%. A l'étape suivante, une nouvelle substitution nucléophile permet d'échanger les bromes restants sur les ligands par un groupement thioacétate, apporté par le thioacétate de potassium. Le complexe  $[Ru^{II}(tpySAc)_2]^{2+}$  (**tpySAc** = 4'-(4-(2-thioacétyloxy)phényl)-2,2':6,2''-terpyridine) est obtenu avec un rendement quantitatif, les ions thioacétates étant d'excellents nucléophiles. Le groupement thioacétate est ensuite transformé en thiol grâce à HCl 5 M (100 équivalents). Cette étape s'est toutefois révélée moins efficace que les précédentes (65% de rendement). D'autres méthodes, comme l'utilisation de méthanolate de sodium, n'ont pas montré de meilleurs résultats.

### 2.2.2 RMN

Sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  (Figure 2.7) on distingue dans la région des aromatiques, sept pics caractéristiques d'une 4'-phenylterpyridine, chacun intégrant pour quatre protons. En effet, les deux ligands sont identiques, et possèdent chacun un axe de symétrie il est donc possible de ne considérer que la moitié d'un ligand pour décrire toute la molécule. Ainsi, le pic plus déblindé, un singulet, ne peut correspondre qu'aux protons des pyridines centrales des terpyridines, les seuls protons non couplés. Les quatre doublets sont attribuables pour deux d'entre eux aux protons des phényles, les deux autres correspondant aux protons des pyridines latérales des terpyridines, l'un représente les protons en  $\alpha$  de l'azote, et l'autre les protons des positions 3 et 3" des terpyridines.

Dans la zone des protons aliphatiques, on distingue facilement les deux pics des protons de la chaîne éthyle du ligand. On peut aisément différencier les deux  $\text{CH}_2$  grâce à leurs déplacements chimiques. Le plus déblindé est le plus proche du pont éther, l'oxygène étant très électronégatif. De plus, la multiplicité de ces deux pics n'est pas identique. En effet, la présence du groupement SH modifie la multiplicité du pic du  $\text{CH}_2$  adjacent. Ce dernier, sous forme de triplet lorsque le thiol est protégé par le groupement acétate, devient un triplet dédoublé lorsque le proton du SH vient compléter le couplage de ce  $\text{CH}_2$  avec le  $\text{CH}_2$  voisin. Cette transformation du triplet en triplet de doublet est d'ailleurs l'indice principal nous indiquant que la déprotection a bien fonctionné, les protons du SH étant difficilement repérables sur le spectre. Ces protons des groupements thiols s'échangent en effet rapidement à l'échelle de temps de la RMN.

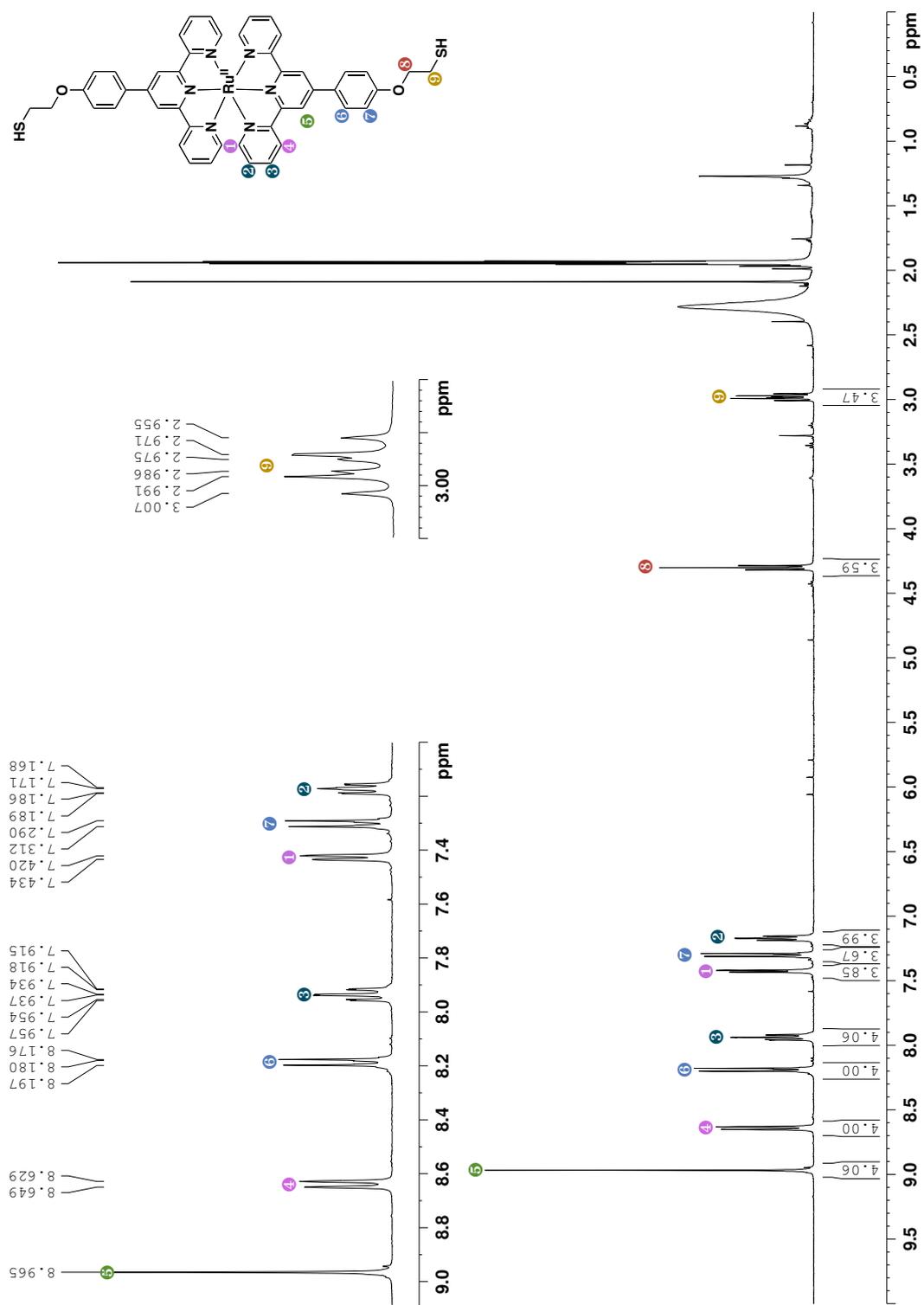


Figure 2.7 : Spectre RMN  $^1H$  300 MHz du  $[Ru^{II}(tpySH)_2]^{2+}$  dans l'acétonitrile deutéré et attribution des signaux.

### 2.2.1 Spectroscopie UV-Visible et propriétés d'émission

Le spectre d'absorption du  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  (Figure 2.8) enregistré dans l'acétonitrile, est très similaire au spectre d'un  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$  classique. Il comporte plusieurs bandes dans l'UV correspondant à des transitions centrées sur les terpyridines, dont la principale, se situe à  $\lambda = 307 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 48200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). On distingue à des énergies supérieures, deux bandes moins intenses à  $\lambda = 282$  et  $233 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 37500$  et  $25100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  respectivement). Le spectre comprend, dans le visible cette fois, une large bande modérément intense, centrée à  $\lambda = 493 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 20100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), et qui correspond à la transition MLCT du complexe. Cette bande est légèrement décalée vers le rouge par rapport au  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$  ( $\lambda = 474 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 14600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dans l'acétonitrile). La plus grande aromaticité du ligand **tpySH** par rapport à une terpyridine, engendrée par la présence du phényle en position 4' de la terpyridine, favorise le transfert de charge du métal vers le ligand.

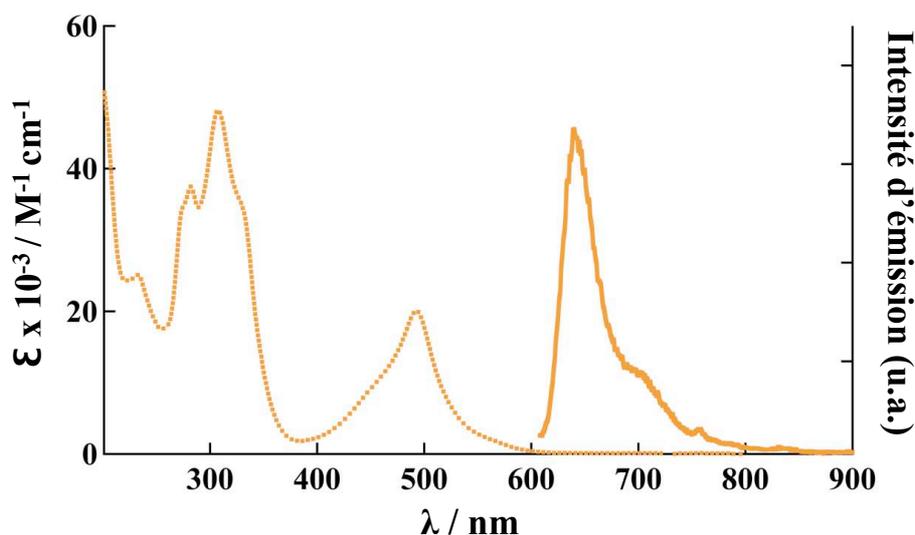


Figure 2.8 : Spectre d'absorption dans l'acétonitrile à température ambiante (courbe en pointillés) et d'émission à 77 K dans une matrice solide de butyronitrile (courbe pleine) après excitation à 480 nm.

Le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  est faiblement émissif à température ambiante, son spectre d'émission, enregistré dans l'acétonitrile désaéré, présente un maximum à 656 nm. La durée de vie de luminescence est de l'ordre de 0,7 ns, c'est-à-dire très légèrement supérieure à celle du  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (0,25 ns dans l'eau, à température ambiante).<sup>67</sup> Le rendement quantique du complexe est inférieur à  $10^{-4}$  à température ambiante. A 77 K, dans une matrice rigide de butyronitrile, l'émission est beaucoup plus intense (Figure 2.8), son maximum est centré à

<sup>67</sup> Voir Maestri *et al.*, ref. n° 25, p. 17.

640 nm. La durée de vie de luminescence du complexe est fortement rallongée, comme c'est le cas pour le  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ , avec une durée de vie de 12  $\mu\text{s}$ .

## 2.3 Propriétés électrochimiques de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ en solution et immobilisé sur des surfaces d'or

### 2.3.1 Propriétés électrochimiques en solution

Tous les potentiels sont exprimés ici en fonction d'une électrode de référence formée d'un fil d'argent immergé dans une solution de  $\text{AgNO}_3$  ( $10^{-2}$  M) et de  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M) dans l'acétonitrile.

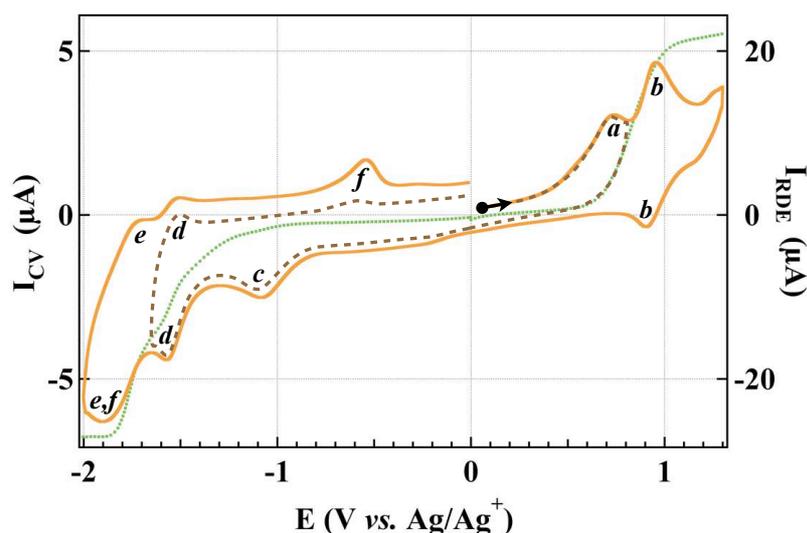
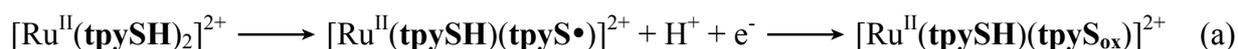


Figure 2.9 : Courbes de voltammétrie cyclique (CV en trait plein, et trait discontinu) et de voltammétrie sur électrode rotative (RDE en trait pointillé) du  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ( $5 \cdot 10^{-4}$  M dans l'acétonitrile +  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M). L'électrode de travail est un disque de platine ( $\varnothing = 2$  mm). Référence  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $10^{-2}$  M). Vitesse de balayage 0,1  $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$  pour la CV, 0,01  $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$  pour la RDE.

Les équations rédox correspondant à la courbe de voltammétrie cyclique du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  enregistrée entre 1,3 V et -2,0 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  sont indiquées ci-après. Dans la partie anodique, on observe deux pics d'oxydation correspondant à :



Dans la partie cathodique, on observe trois pics de réduction correspondant à :



En oxydation, on retrouve le pic réversible monoélectronique du couple  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$  à  $E_{1/2} = 0,93 \text{ V}$  ( $\Delta E_p = 51 \text{ mV}$ ) **(b)**. En effet, ce système apparaît au même potentiel que l'oxydation du métal dans le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ . Avant le pic d'oxydation du ruthénium, on distingue à  $0,73 \text{ V}$  un pic irréversible, que nous avons attribué à l'oxydation des groupements SH **(a)**. En effet, lorsque l'on réalise la voltammétrie cyclique du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySAc})_2]^{2+}$ , dont les thiols sont protégés par un groupement acétate, ce système n'apparaît pas dans cette zone de potentiels.

L'oxydation des thiols forme des radicaux  $\text{S}^\cdot$  après la perte d'un électron et d'un proton.<sup>68</sup> Ces radicaux sont très instables et réagissent rapidement pour former divers produits. En effet, suivant la concentration en dioxygène ou en eau dans le milieu, les thiols peuvent former des ponts disulfures par couplage de deux radicaux  $\text{S}^\cdot$ , ou capter un ou deux atomes d'oxygène pour former des sulfoxydes ou des sulfones. De plus, sur les électrodes de Pt, d'Ag et surtout sur les électrodes d'or, les thiols peuvent se chimisorber sur la surface métallique, d'autant plus facilement lorsqu'ils sont dans un environnement oxydant.<sup>69</sup> Dans les équations ci-dessus, ces différentes formes possibles de produits de l'oxydation des thiols sont regroupées sous le nom du ligand  $\text{tpyS}_{\text{ox}}$ .

Lors du balayage en réduction, on distingue un pic de réduction irréversible à  $-1,1 \text{ V}$  **(c)**. Ce pic pourrait être dû à la réduction de protons provenant des thiols du ligand  $\text{tpySH}$ , en effet, ce système n'apparaît pas lorsqu'on enregistre la courbe de voltammétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux. De plus, sur électrode de Pt, ce pic irréversible est bien présent lors d'un balayage initial en réduction (avant toute oxydation) écartant partiellement l'hypothèse de la réduction de ponts disulfures à ce potentiel. Dans une gamme de potentiels plus négatifs se trouvent les pics réversibles des ligands terpyridine coordonnés au ruthénium à  $E_{1/2} = -1,54 \text{ V}$  ( $\Delta E_p = 64 \text{ mV}$ ) **(d)** et  $-1,81 \text{ V}$  ( $\Delta E_p = 184 \text{ mV}$ ) **(e)** comme pour le complexe

<sup>68</sup> A. J. Bard, H. Lund, *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, Organic section, Volume XII, Marcel Dekker, Inc., New York & Basel, **1978**.

<sup>69</sup> S. Chon, W. Paik, "Adsorption of self-assembling sulfur compounds through electrochemical reactions : Effects of potential, acid and oxidizing agents", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 3405-3410.

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ .<sup>70</sup> Les deux pics de réduction centrés sur les ligands terpyridine masquent un système irréversible, mis en évidence lors du balayage retour par sa réoxydation à -0,54 V. Ce système pourrait lui être attribuable soit à la désorption/réadsorption des thiols sur l'électrode de Pt, soit à la cassure/reformation des ponts disulfures entre molécules de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ .

### 2.3.2 Monocouches auto-assemblées

La première étape de l'étude du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  sur une surface métallique consiste à vérifier que ces complexes s'adsorbent de façon spontanée sur des électrodes d'or, comme attendu pour une molécule possédant des groupements thiols. Les paragraphes qui suivent décrivent donc l'adsorption du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  sur des électrodes d'or polycristallines commerciales CH Instrument destinées à l'électrochimie.

Les électrodes d'or, qui consistent en un simple disque d'or de 2 mm de diamètre entouré d'une gaine de téflon, ont tout d'abord été polies sur un feutre à l'aide d'une pâte diamantée. Nous avons remarqué au laboratoire qu'après chaque polissage, un pic irréversible intense apparaît de façon très reproductible autour de -1,8 V en voltammétrie cyclique. Après un balayage en potentiel entre 0 et -2 V, ce pic attribué à un adsorbat issu de la pâte diamantée disparaît totalement. Ainsi, avant chaque dépôt de molécule à la surface d'une électrode, un balayage en potentiel entre 0 et -2 V dans une solution de TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) dans l'acétonitrile est réalisé. Sans ce "nettoyage" électrochimique de la surface, les complexes ne peuvent être immobilisés sur aucune électrode.

Ces électrodes ont alors été immergées dans une solution de complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) dans l'acétonitrile. La présence d'électrolyte (TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M) dans la solution n'a pas modifié les propriétés de greffage des molécules à la surface des électrodes. Après 15 à 20 h de trempage, l'électrode d'or est rincée abondamment à l'acétonitrile, et transférée dans une cellule électrochimique contenant uniquement une solution électrolytique (TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M dans l'acétonitrile). La courbe de voltammétrie cyclique de l'électrode modifiée dans cette solution montre les pics caractéristiques du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ , nous indiquant sa présence à la surface de l'électrode (Figure 2.10a). On retrouve en effet le pic réversible du ruthénium dans la partie anodique, à  $E_{1/2} = 0,97$  V ( $\Delta E_p = 58$  mV), et les deux pics des terpyridines dans la partie cathodique, à  $E_{1/2} = -1,51$  V ( $\Delta E_p = 8$  mV) et  $-1,82$  V ( $\Delta E_p = 40$  mV). Les faibles valeurs de  $\Delta E_p$ , globalement inférieures à 59 mV, nous indiquent que les pics observé

<sup>70</sup> Voir Maestri *et al.*, ref. n°25, p. 16 ou voir la Figure 1.22 p.32.

ne sont pas dus à des espèces en solution, mais bien au complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  immobilisé à la surface de l'électrode. En outre, ces systèmes persistent après dix cycles sur toute la fenêtre électrochimique.

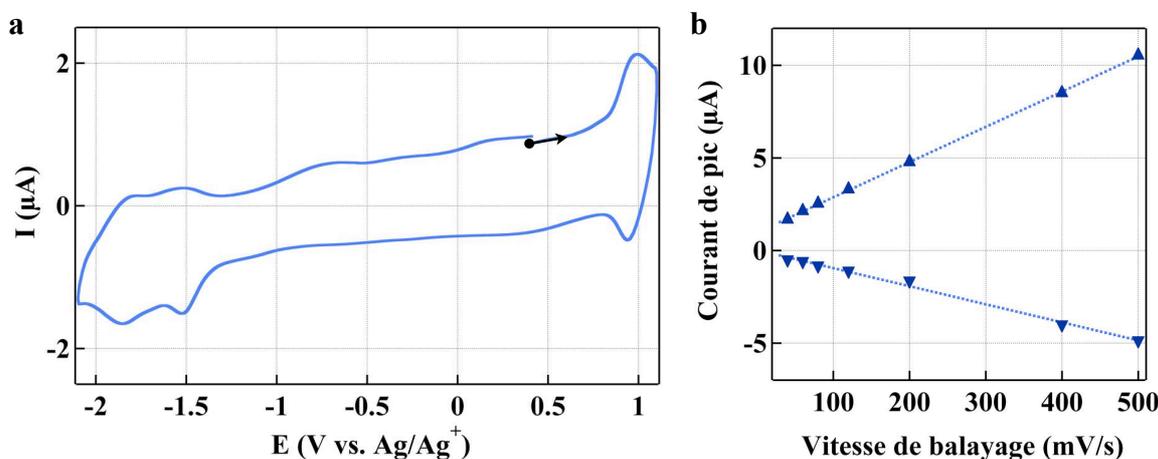


Figure 2.10 : **a** Courbe de voltammétrie cyclique d'une électrode d'or modifiée dans une solution de TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M dans l'acétonitrile, après 20 h d'immersion dans une solution de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ( $5 \cdot 10^{-4}$  M). Ref. Ag/Ag<sup>+</sup> ( $10^{-2}$  M).  $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . **b** Courant de pic des systèmes en oxydation et en réduction du couple Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup> sur l'électrode modifiée en fonction de la vitesse de balayage.

Le comportement en voltammétrie cyclique de cette électrode modifiée a été étudié à différentes vitesses de balayage. Lorsque l'espèce électroactive est en solution, l'intensité de courant de pic d'un système électrochimique varie comme la racine carrée de la vitesse de balayage. Or dans notre cas (Figure 2.10b), cette variation est linéaire, ce qui nous indique que l'espèce étudiée est bien immobilisée à la surface de l'électrode.<sup>71</sup> Le faible écart entre les pics d'oxydation et de réduction observés sur la courbe de voltammétrie cyclique de l'électrode modifiée (Figure 2.10a) pour le système Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup> ou les systèmes des terpyridines confirment cette hypothèse.

En intégrant le courant sous le pic d'oxydation du couple Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup>, il est possible de déterminer la quantité de molécules immobilisées à la surface des électrodes d'or. Suivant les expériences, cette concentration surfacique ( $\Gamma$ ) a varié entre 5 et  $7 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$  (soit entre 3 et 4 molécules.nm<sup>-2</sup>). Ces monocouches sont donc de meilleure qualité que celles obtenues par exemple par Campagnoli *et al.*<sup>72</sup> ( $6,3 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) pour un complexe de cobalt, comportant des ligands terpyridines très similaires à ceux décrits ici. Le métal semble jouer un

<sup>71</sup> A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, New York, 1980.

<sup>72</sup> E. Campagnoli, J. Hjelm, C. J. Milios, M. Sjodin, Z. Pikramenou, R. J. Forster, "Adsorption dynamics and interfacial properties of thiol-based cobalt terpyridine monolayers", *Electrochimica Acta* 2007, 52, 6692–6699.

rôle important dans la qualité de la monocouche, ainsi Salvatore *et al.*<sup>73</sup> ont obtenu des SAMs dix fois plus denses ( $6,4 \cdot 10^{-10}$  mol.cm<sup>-2</sup>) grâce à des complexes de ruthénium(II) bis-terpyridiniques, possédant une longue chaîne aliphatique à six carbones en position 4' des terpyridines. Ces chaînes sont terminées par un groupement thiol afin d'assurer l'accroche sur la surface d'or. Leur résultat est du même ordre que celui que nous avons obtenu. On aurait pu s'attendre à une densité supérieure dans le cas de leur complexe, qui grâce à ses longues chaînes aliphatiques semblait plus propice à une auto-organisation favorisée par des interactions hydrophobes entre molécules. Notre résultat semble montrer que ces interactions hydrophobes ne jouent pas un rôle primordial en comparaison des interactions électrostatiques entre ces complexes chargés, et de l'encombrement stérique qu'occasionne le centre ruthénium bis-terpyridinyle.

De la même façon, des monocouches du complexe  $[Ru^{II}(tpySH)_2]^{2+}$  ont pu être déposées sur des électrodes de platine. Ces électrodes (CH Instruments,  $\varnothing = 2$  mm) ont été préparées de la même façon que les électrodes d'or, par un polissage puis un cycle de voltammétrie cyclique en réduction jusqu'à -2 V. Les SAMs ont été formées en laissant les électrodes tremper dans une solution de  $[Ru^{II}(tpySH)_2]^{2+}$   $5 \cdot 10^{-4}$  M dans l'acétonitrile pendant 15 à 20 h. Après rinçage et transfert dans une solution de TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M dans l'acétonitrile, la courbe de voltammétrie cyclique présente les systèmes caractéristiques du complexe  $[Ru^{II}(tpySH)_2]^{2+}$ . Comme sur l'or, la faible différence entre les potentiels de pic d'oxydation et de réduction ( $\Delta E_p = 39$  mV pour  $Ru^{II}/Ru^{III}$ ) ainsi que la relation linéaire reliant l'intensité du courant de pic des systèmes rédox à la vitesse de balayage indiquent que le complexe est bien confiné à la surface de l'électrode. Toutefois, ces SAMs sur électrode de platine ont montré moins de stabilité au cours du temps et en répétant des cycles de voltammétrie cyclique. De plus, la concentration surfacique de ces SAMs est plus faible ( $\Gamma = 3,3 \cdot 10^{-10}$  mol.cm<sup>-2</sup> soit un peu moins de 2 molécules.nm<sup>-2</sup>). Les tentatives de formation de monocouches sur électrodes de carbone vitreux n'ont pas abouti : comme pour les électrodes d'or et de platine, les systèmes rédox du complexe apparaissent sur la courbe de voltammétrie cyclique d'une électrode "modifiée", mais ces signaux disparaissent après quelques cycles. Ceci est en accord avec l'interaction particulière des fonctions thiols avec les électrodes métalliques.

---

<sup>73</sup> P. Salvatore, A. G. Hansen, K. Moth-Poulsen, T. Bjørnholm, R. J. Nicholsd, J. Ulstrup, "Voltammetry and in situ scanning tunnelling spectroscopy of osmium, iron, and ruthenium complexes of 2,2':6',2''-terpyridine covalently linked to Au(111)-electrodes", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 14394–14403.

### 2.3.3 Electropolymérisation

En étudiant les propriétés électrochimiques du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ , notamment en voltammétrie cyclique sur électrode d'or, nous avons remarqué qu'en effectuant plusieurs cycles successifs dans le domaine des potentiels positifs (entre 0 et 1 V), l'intensité des pics d'oxydation et de réduction du complexe augmentait à chaque passage. Ce type de phénomène, bien connu au laboratoire, est généralement lié à l'électrodéposition d'une espèce électro-active à la surface de l'électrode de travail.<sup>74</sup> Dans ce contexte, nous avons étudié cette propriété plus en détail, afin de mieux comprendre les mécanismes qui lui sont associés.

#### Electropolymérisation par cyclage en oxydation

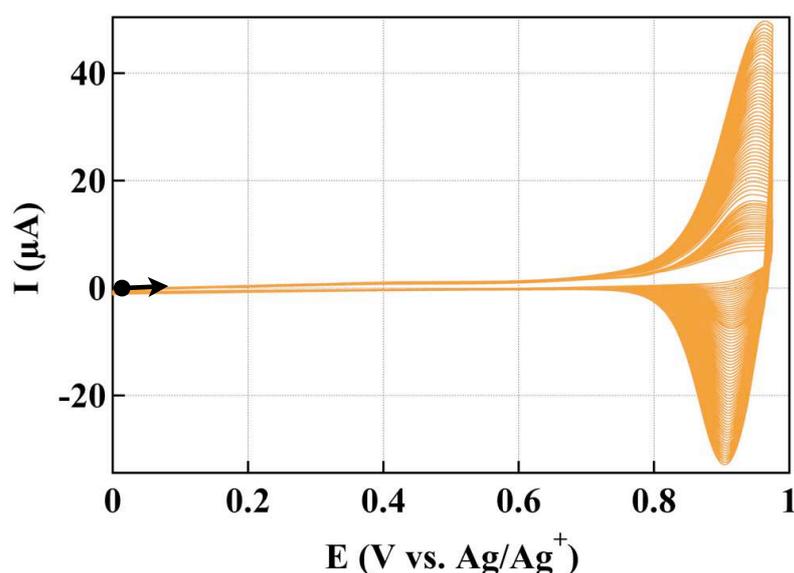


Figure 2.11 : Courbe de voltammétrie cyclique du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ( $5 \cdot 10^{-4}$  M dans l'acétonitrile +  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M) sur électrode d'Or ( $\varnothing = 2$  mm). Ref.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $10^{-2}$  M).  $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . Les cycles successifs en oxydation montrent un accroissement du courant de pic du couple  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$  à chaque cycle (ici 70 cycles).

Dans les conditions habituelles d'une voltammétrie cyclique avec une électrode d'or comme électrode de travail, et le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  en solution, nous avons réalisé des balayages successifs dans le domaine des potentiels positifs (entre 0 et 1 V). On remarque alors un accroissement du courant de pic du système  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$  à chaque cycle (Figure 2.11). La croissance du courant est parfois irrégulière sur les premiers cycles (entre 5 et 20 cycles), puis se stabilise et croît de manière linéaire jusqu'à au moins 100 cycles. Cet accroissement est directement lié à l'augmentation de la quantité d'espèce rédox disponible à proximité de l'électrode, et traduit généralement une accumulation sur cette dernière de produit sous forme adsorbée.

<sup>74</sup> S. Cosnier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, "Oxidative electropolymerization of polypyridinyl complexes of ruthenium(II) containing pyrrole groups", *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 193, 193-204.

L'électrode d'or utilisée pour le cyclage décrit ci-dessus est alors rincée abondamment à l'acétonitrile, puis transférée dans une nouvelle cellule électrochimique contenant seulement une solution de TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M dans l'acétonitrile. La courbe de voltammétrie cyclique de cette électrode modifiée (Figure 2.12a), montre la persistance du système Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup> ( $E_{1/2} = 0,94$  V,  $\Delta E_p = 49$  mV) ainsi que des pics caractéristiques des ligands terpyridine ( $E_{1/2} = -1,55$  et  $-1,87$  V,  $\Delta E_p = 25$  et  $53$  mV). Les faibles écarts (inférieurs à 59 mV) entre les pics d'oxydation et de réduction des systèmes réversibles observés sur la courbe de voltammétrie cyclique après transfert (Figure 2.12a), comme la relation linéaire entre le courant de pic du système Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup> et la vitesse de balayage (Figure 2.12b), nous indiquent que les espèces étudiées sont bien immobilisées à l'électrode.

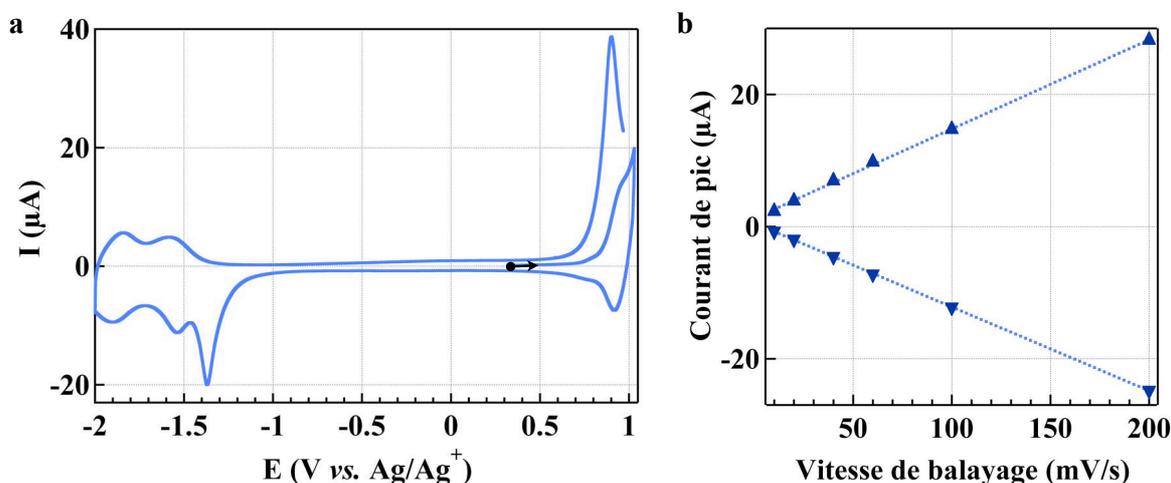


Figure 2.12 : **a** Courbe de voltammétrie cyclique d'une électrode d'or dans une solution de TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M dans l'acétonitrile, après modification par balayages successifs dans une solution de  $[Ru^{II}(tpySH)_2]^{2+}$  ( $5 \cdot 10^{-4}$  M dans l'acétonitrile + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M). Ref. Ag/Ag<sup>+</sup> ( $10^{-2}$  M).  $v = 0,1$  V.s<sup>-1</sup>. **b** Courant de pic du système observé pour le système Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup> en fonction de la vitesse de balayage.

Sur la courbe de voltammétrie cyclique de l'électrode modifiée, (Figure 2.12a), on note, en plus des pics caractéristiques du complexe, la présence de deux pics de forte intensité, l'un en oxydation, juste avant le pic du ruthénium, et l'autre en réduction, qui précède le premier pic des terpyridines. Ces "prépics" apparaissent dans le cas d'un balayage de toute la fenêtre électrochimique alors qu'ils sont fortement réduits, voire disparaissent en balayant uniquement en oxydation ou en réduction. D'autres études ont montré l'existence de ces prépics dans les courbes de voltammétrie de films électrodéposés à la surface de l'électrode de travail.<sup>75,76</sup>

<sup>75</sup> S. Cosnier, A. Deronzier, J.-F. Roland, "Polypyridinyl complexes of ruthenium(II) having 4,4'-dicarboxyester-2-2'-bipyridine ligands attached covalently to polypyrrole films", *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 285, 133-147.

Ils sont dus à des changements de résistivité du film au cours du balayage de potentiels. Par exemple, la résistivité du film est probablement forte entre les systèmes du ruthénium et des terpyridines (dans une fenêtre allant de -1,2 à 0,7 V environ), mais à l'approche d'un de ces systèmes, le film s'oxyde ou se réduit, et sa résistivité diminue subitement. Cela permet au film, apparenté à une capacité qui se charge au cours du balayage, de se décharger rapidement.

Il est donc possible de former des films de ce complexe de ruthénium à la surface d'électrodes d'or en réalisant des balayages dans le domaine des potentiels positifs. On pourrait penser, comme c'est le cas pour une électrolymérisation classique, qu'une espèce polymérique faiblement soluble, formée par oxydation, se dépose et s'accumule à l'électrode, formant un film de chaînes polymères entrelacées et désordonnées. Toutefois, cette hypothèse s'est trouvée infirmée par les expériences qui ont suivi. S'il s'agit effectivement de polymères

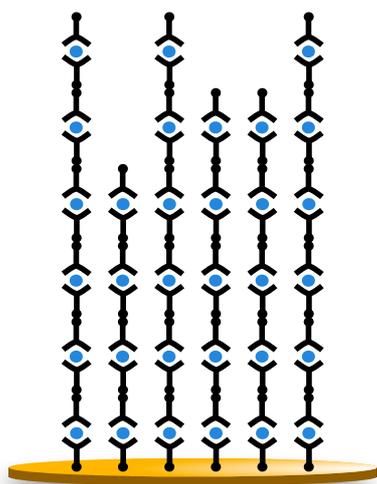


Figure 2.13 : Schéma idéalisé de la surface de l'électrode d'or après le cyclage.

simplement physiquement à la surface de l'électrode d'or, ce phénomène devrait pouvoir être reproduit sur n'importe quel autre matériau. Nous avons donc mené la même expérience d'électrolymérisation, dans les mêmes conditions, avec des électrodes de platine et de carbone vitreux comme électrode de travail, mais aucune de ces surfaces n'a permis de former des films. L'électrodeposition sur ITO (Indium Tin Oxide), qui nous aurait permis d'étudier facilement les propriétés spectroscopiques du film, est elle aussi restée sans succès. Ce résultat nous permet de conclure que la nature du matériau d'électrode joue un rôle primordial dans le mécanisme d'électrodeposition, et qu'une pré-organisation du complexe à la surface de l'électrode d'or par l'intermédiaire des groupements thiols

est l'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer la formation de ces films. La Figure 2.13 représente une représentation idéalisée de ce que pourraient être ces polymères organisés à la surface d'une électrode d'or : Une première couche de complexe interagit avec la surface par l'intermédiaire d'un de ses groupements thiols, le second thiol restant disponible pour un cou-

<sup>76</sup> S. Gottesfeld, A. Redondo, I. Rubinstein, S. W. Feldberg, "Resistance-induced peaks in cyclic voltammograms of systems that can be switched electrochemically between an insulating and a conductive state", *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 265, 15-22.

plage oxydant avec le thiol d'un autre complexe présent en solution. Cela permet de coupler les complexes par formation de liaisons disulfures.

### Extension à différentes conditions de cyclage

Afin de mieux comprendre le mécanisme de cette électropolymérisation, quelques expériences supplémentaires ont été entreprises. Nous avons tout d'abord électrodéposé le  $[Ru^{II}(tpySH)_2]^{2+}$  en changeant les conditions de cyclage, et notamment en changeant les potentiels limites de la voltammétrie cyclique. En balayant sur toute la fenêtre électrochimique notamment (-2 V à 1 V), on constate un accroissement des courants de pics des différents systèmes du complexe  $[Ru^{II}(tpySH)_2]^{2+}$ , ainsi que l'apparition pendant le cyclage de prépics, deux phénomènes caractéristiques de la formation d'un film (Figure 2.14). Ces prépics changent de forme et de position au cours du cyclage. Plus le film est épais, plus le prépic gagne en intensité, et plus il se rapproche du pic qu'il précède, jusqu'à pratiquement se confondre avec lui.

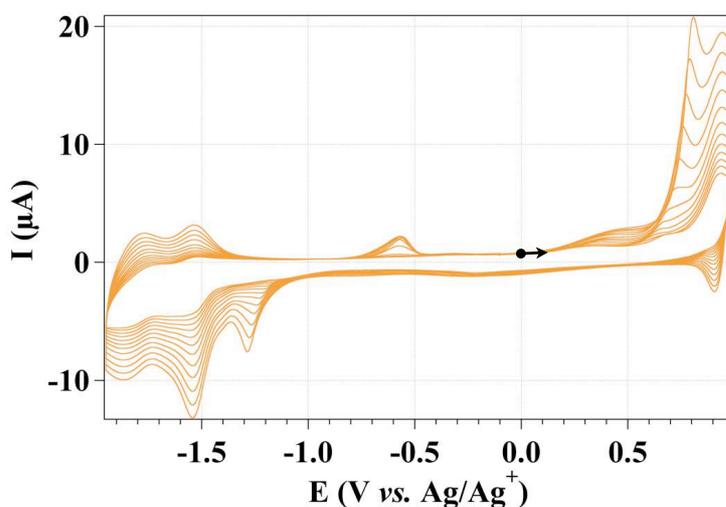


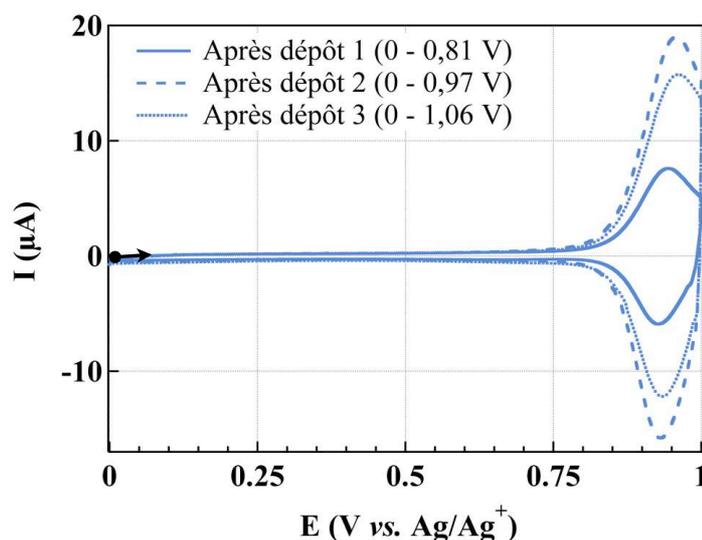
Figure 2.14 : Courbe de voltammétrie cyclique du complexe  $[Ru^{II}(tpySH)_2]^{2+}$  ( $5 \cdot 10^{-4}$  M dans l'acétonitrile +  $TBAPF_6$  0,1 M). Ref.  $Ag/Ag^+$  ( $10^{-2}$  M).  $v = 0,1$  V.s $^{-1}$ . Les balayages successifs sur une fenêtre de -2 à 1 V montrent un accroissement à chaque cycle (ici 15) du courant de pic du couple  $Ru^{II}/Ru^{III}$ , ainsi que des pics des terpyridines.

En terme d'efficacité, ce cyclage sur un plus grand intervalle de potentiel ne semble pas affecter la quantité de molécules déposées à la surface de l'électrode. En effet, comme pour les SAMs, si l'on intègre le courant sous le pic d'oxydation du couple  $Ru^{II}/Ru^{III}$  de la courbe de voltammétrie cyclique de l'électrode modifiée, on peut évaluer la quantité de molécules déposées à la surface de l'électrode. On peut alors comparer pour un même nombre de cycles les concentrations surfaciques obtenues grâce à des cyclages (i) en oxydation seulement ou (ii) sur toute la fenêtre électrochimique. Dans les deux cas, la quantité déposée par cycle est similaire, de  $4,5 \cdot 10^{-10}$  mol.cm $^{-2}$ .cycle $^{-1}$  dans les deux cas. Afin de visualiser ce que signifie

cette efficacité, on peut la comparer avec les valeurs des concentrations surfaciques des monocouches de complexe obtenues sur électrode d'or ( $7 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour la valeur la plus élevée). On s'aperçoit alors qu'un seul cycle de voltammétrie cyclique dans les conditions décrites précédemment permet de déposer l'équivalent d'environ 60% ( $\pm 10\%$ ) d'une monocouche de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ .

Si un élargissement de la fenêtre de cyclage vers les potentiels négatifs ne semble pas affecter l'efficacité du dépôt, la modification de la limite haute de potentiel a, elle, une influence majeure. Afin d'avancer dans la compréhension du mécanisme d'électropolymérisation, et d'optimiser l'efficacité du dépôt, nous avons étudié trois conditions de cyclage différentes, en modifiant seulement la limite supérieure de balayage de potentiel (Figure 2.15), fixée successivement à 0,81 V juste après le pic irréversible attribuée aux sulfures (dépôt 1), à 0,97 V après le système  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$  (dépôt 2), et à 1,06 V, l'extrémité haute de la fenêtre de potentiels permise par l'électrode d'or (dépôt 3). Pour chaque dépôt, 25 cycles sont réalisés successivement sur la même électrode d'or. Entre chaque dépôt, l'électrode est polie puis soumise à un balayage en potentiel dans une solution de  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M dans l'acétonitrile afin de vérifier la disparition totale du film précédent.

Figure 2.15 : Courbes de voltammétrie cyclique d'électrodes d'or dans une solution de  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M dans l'acétonitrile, après modification par balayages successifs (25 cycles) dans une solution de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ( $5 \cdot 10^{-4}$  M dans l'acétonitrile +  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M). Pour chaque courbe, on a modifié la limite haute de la fenêtre de balayage lors du dépôt (voir graphique). Ref.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $10^{-2}$  M).  $v = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .



La courbe en trait plein de la Figure 2.15, enregistrée dans une solution de  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M dans l'acétonitrile, après que l'électrode a subi 25 cycles entre 0 et 0,81 V dans une solution de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  (dépôt 1), nous montre qu'il n'est pas nécessaire de balayer jusqu'au système du ruthénium pour électropolymériser le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ . En effet, cette courbe après transfert nous montre la persistance du système rédox du ruthénium à la surface de l'électrode ( $\Delta E_p = 16 \text{ mV}$ ). L'aire sous cette courbe, proportionnelle à la quantité de molé-

cules immobilisées à la surface de l'électrode, nous permet de déduire l'efficacité de ce premier dépôt, de  $1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{cycle}^{-1}$ .

Toutefois, les deux autres conditions de dépôts sont plus efficaces. La courbe en trait discontinu, correspondant à l'électrode d'or après le dépôt **2** et le transfert dans une solution de  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M dans l'acétonitrile, nous permet de déduire l'efficacité de ce dépôt, de  $4,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{cycle}^{-1}$ . Cette différence avec le dépôt **1** peut être expliquée de la façon suivante : à partir d'un potentiel seuil, inférieur à 0,81 V, le complexe commence à électropolymériser à la surface de l'électrode, et lors du dépôt **2** ( $E_{\text{max}} = 0,97 \text{ V}$ ), le potentiel reste plus longtemps au-dessus de ce seuil, la quantité de molécules déposées est donc plus importante lors du dépôt **1**. Suivant cette logique, il paraît normal que les conditions du dépôt **2** soient plus efficaces que celles du dépôt **1**.

Dans les conditions du dépôt **3** ( $E_{\text{max}} = 1,06 \text{ V}$ ), l'efficacité diminue à nouveau ( $4,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{cycle}^{-1}$ ). Cette perte d'efficacité peut être due à une oxydation excessive des groupements thiols (en sulfoxyde par exemple) ou à un début d'oxydation de la surface d'or, oxydation qui intervient à partir de 1 V lorsque la surface est directement exposée au milieu électrolytique.

### Mise en évidence du rôle des thiols

Le pic irréversible attribué aux groupements thiols, qui précède le système  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$  dans la courbe de voltammétrie cyclique du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  joue un rôle primordial dans les propriétés d'électropolymérisation du complexe. Les expériences précédentes ont souligné qu'un balayage en potentiel englobant seulement le pic d'oxydation des groupements thiols était suffisant pour que l'électropolymérisation ait lieu. Afin d'entériner ce rôle, une expérience supplémentaire a été menée, consistant à oxyder de façon exhaustive le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  à 0,80 V, c'est à dire juste après le potentiel d'oxydation des thiols. Ceux-ci seraient alors sous forme oxydée (disulfures, sulfoxydes et/ou sulfones) et devraient être moins susceptibles de se chimisorber sur la surface d'une électrode d'or, ou de former des polymères à la surface de cette électrode.

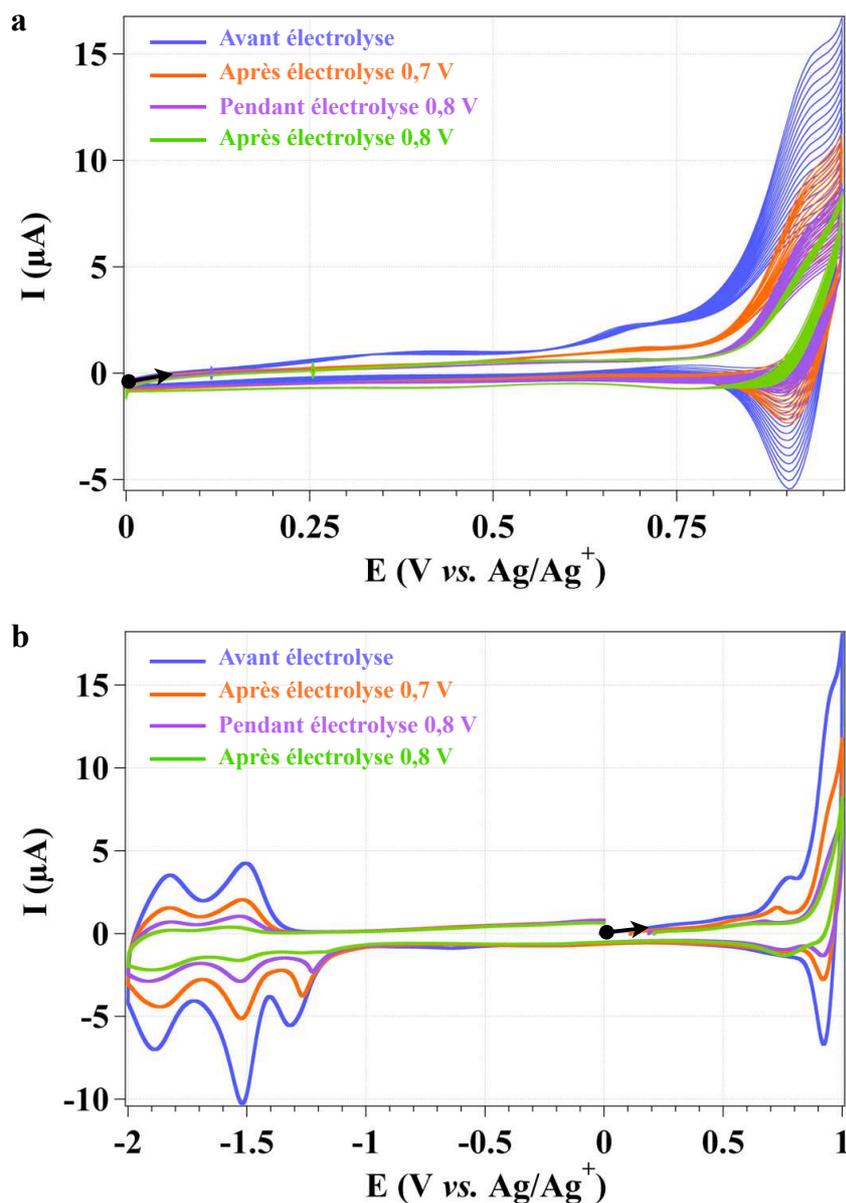


Figure 2.16 : Les courbes de ces deux figures sont réalisées avant (courbes bleues), au cours (courbes rouges et violettes), et à la fin (courbes vertes) d'une électrolyse à 0,8 V d'une solution de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ( $1,4 \cdot 10^{-4}$  M dans l'acétonitrile +  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M) réalisée sur mousse de carbone. **a** Cycles d'électropolymérisation (20) en oxydation, sur électrode d'or, dans la solution de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ . **b** Courbe de voltammétrie cyclique après transfert de l'électrode d'or modifiée dans une solution de  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M dans l'acétonitrile.

L'expérience a été menée de la façon suivante : le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  a été mis en solution ( $1,4 \cdot 10^{-6}$  mol dans 10 mL d'acétonitrile +  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M) dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes. Avant de commencer l'électrolyse, une électrodéposition de 20 cycles sur une électrode d'or a été réalisée (Figure 2.16a, courbe bleue), suivie d'une courbe de voltammétrie cyclique dans une solution de  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M dans l'acétonitrile (Figure 2.16b, courbe bleue), afin de comparer l'efficacité du dépôt avant, pendant et après l'électrolyse exhaustive. Pour l'électrolyse, l'électrode d'or a été nettoyée puis remplacée par

une mousse de carbone, possédant une grande surface de contact avec la solution, et une faible interaction avec les fonctions thiol. Le potentiel d'oxydation a d'abord été fixé à 0,70 V, et après avoir transféré  $1,4 \cdot 10^{-6}$  mol d'électrons (1 équivalent), l'électrolyse est stoppée pour un premier test d'électrodéposition sur or (courbes rouges, Figure 2.16a et b). Puis le potentiel d'électrolyse est fixé à 0,80 V, et deux autres tests d'électrodéposition sont réalisés, le premier en cours d'électrolyse, après transfert de  $2,2 \cdot 10^{-6}$  mol d'électrons, soit 1,6 équivalents (courbes violettes, Figure 2.16a et b), le second à la fin de l'électrolyse, après transfert de  $3,0 \cdot 10^{-6}$  mol d'électrons, soit 2,2 équivalents (courbes vertes, Figure 2.16a et b).

Finalement, que ce soit en comparant les courbes de cyclage (Figure 2.16a) ou les courbes après transfert (Figure 2.16b), ces expériences montrent de façon claire que si le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  est oxydé en solution à 0,80 V, il perd sa capacité à se déposer puis électropolymériser sur une surface d'or. Il est important de noter qu'au cours de l'électrolyse, aucun précipité n'a été observé, ce qui nous indique la formation d'un polymère soluble, et explique pourquoi celui-ci ne se dépose pas sur tous types d'électrodes. Ces résultats étayent notre hypothèse concernant le mécanisme d'électropolymérisation schématisé sur la Figure 2.13. Il confirme l'importance des fonctions thiol pour induire le dépôt sur l'électrode d'or.

### Conclusion

En résumé, nous avons vu dans les expériences décrites précédemment que le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  est capable d'électropolymériser à la surface d'électrodes, dans différentes conditions de balayage (en oxydation seulement, et sur toute la fenêtre électrochimique) en formant des liaisons disulfure. Nous avons aussi constaté qu'un balayage en oxydation englobant seulement le pic des thiols (0 à 0,81 V) était suffisant pour réaliser l'électropolymérisation. L'expérience suivante a montré qu'une fois la solution électrolytique de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  oxydée de manière exhaustive à un potentiel de 0,80 V, le complexe n'est plus capable d'électropolymériser à l'électrode de travail, signifiant clairement que le mécanisme de polymérisation est étroitement lié au pic d'oxydation des thiols située vers 0,73 V. D'ailleurs, le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySAc})_2]^{2+}$ , dont les thiols sont protégés, ne montre aucun signe d'électropolymérisation quelque soit le matériau de l'électrode de travail. Les polymères de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  se forment donc grâce à l'oxydation des groupements thiols, et très vraisemblablement par la formation de ponts disulfures.

De plus, nous avons vu que l'interaction avec la surface de l'électrode de travail joue un rôle primordial dans la formation de ces polymères. En effet, ils se forment uniquement sur des surfaces d'or. Il semblerait donc que la pré-organisation des premiers monomères sur la surface d'or initialise la croissance du polymère, et favorise un empilement plus ou moins perpendiculaire à la surface pour obtenir une structure proche de celle schématisée sur la Figure 2.13.

## 2.4 Photoélectrochimie des SAMs de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$

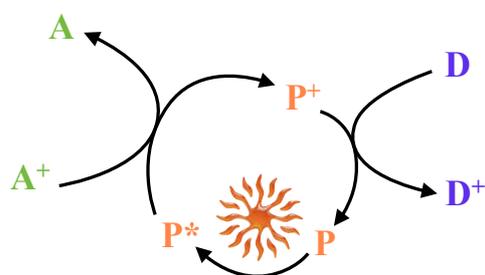


Figure 2.17 : Transfert de charge intermoléculaire d'un donneur (D) vers un accepteur (A) grâce au passage à l'état excité du photosensibilisateur.

Les molécules photosensibles sont capables de passer dans un état excité sous l'effet d'un stimulus lumineux. Dans cet état, leur configuration électronique les rend à la fois faciles à oxyder et faciles à réduire. Par conséquent, la présence dans le milieu d'une molécule à caractère accepteur ou donneur d'électron ou d'une électrode dont le potentiel est convenablement choisi donne lieu à un transfert de charge (Figure 2.17).

Dans notre cas, si l'on désire utiliser le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  dans un dispositif photosensible, une étape indispensable consiste à vérifier sa capacité à échanger, sous irradiation, des charges avec une électrode lorsqu'il est immobilisé sur celle-ci. La durée de vie de l'état excité et le rendement quantique de ce complexe en solution et à température ambiante ne laissent pas *a priori* présager un transfert de charge efficace entre l'électrode et le complexe. Cependant, des exemples de la littérature ont montré que ces complexes peuvent posséder des propriétés photophysiques particulières à l'état solide, ou plus généralement lorsque les réorganisations géométriques du complexe à l'état excité sont limitées. En particulier, ceci a été démontré lorsque ce type de complexe est immobilisé à la surface d'une électrode par électropolymérisation dans une matrice de polypyrrole, ou encore lorsqu'il est inclus dans une zéolite.<sup>77,78</sup>

<sup>77</sup> J.-P. Collin, A. Deronzier, M. Essakalli, "Photoelectrodes based on electropolymerized molecular ruthenium and osmium diads", *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 5906–5909.

<sup>78</sup> Voir A. A. Bhuiyan *et al.*, ref n° 65, p. 47.

Le principe de cette expérience est d'encadrer la formation d'un complexe par auto-assemblage, puis d'étudier la réponse de cette électrode modifiée à un stimulus lumineux. Mais avant d'étudier cette électrode modifiée, il est nécessaire d'optimiser les conditions de l'expérience.

### 2.4.1 Conditions expérimentales

Pour mesurer le photocourant induit par l'excitation lumineuse d'un chromophore à la surface d'une électrode, nous avons utilisé un montage électrochimique classique, constitué de trois électrodes reliées à un potentiostat utilisé en mode chronoampérométrie à potentiel imposé. Les électrodes ont été éclairées grâce à une lampe tungstène Oriol, alimentée par un générateur de courant constant. Un filtre bande passante à 490 nm est placé entre la lampe et la cellule afin de stopper les rayonnements trop énergétiques qui dégraderaient le dépôt à l'électrode, et les rayonnements infrarouges qui, à terme, finissent par augmenter la température du milieu.

Pour des mesures de photocourant, la cellule contient une solution dans l'acétonitrile de TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M, et de 4-bromobenzodiazonium tétrafluoroborate ( $ArN_2^+$ ,  $BF_4^-$ ) 15 mM. En réalisant la voltammétrie cyclique de cette solution, nous observons autour de -0,4 V un pic correspondant à la réduction irréversible de l'ion  $ArN_2^+$ , utilisé ici comme accepteur d'électrons sacrificiel. Bien que le minimum du pic de l' $ArN_2^+$  soit à -0,4 V, la réduction de l'ion commence autour de 0 voire 0,1 V. Pour que le photocourant dû à la présence de chromophore à l'électrode ne soit pas masqué par le courant de réduction de  $ArN_2^+$  présent en grande quantité en solution, il était nécessaire d'optimiser le potentiel à appliquer à l'électrode de travail pendant l'irradiation. Dans les conditions décrites ci-dessus, nous avons donc étudié le "photocourant" observé au cours du temps sur une électrode d'or nue, pléguée dans une solution dans l'acétonitrile contenant seulement l'électrolyte et le sel de diazonium, en fonction de la tension appliquée à cette électrode, avec ou sans éclairage (Figure 2.18).

Comme le montre la Figure 2.18, il existe un photocourant à la surface d'une électrode d'or nue, dû à l'accepteur  $ArN_2^+$  en solution, notamment pour des potentiels inférieurs à 0,4 V. Ce résultat peut être expliqué par la présence de rayonnements infrarouges résiduels, qui en augmentant l'agitation moléculaire, favoriseraient la réduction de  $ArN_2^+$  à l'électrode. Cette figure nous montre en tout cas que ce phénomène est à prendre en compte, et que pour le minimiser, il est nécessaire de se placer à un potentiel supérieur à 0,4 V.

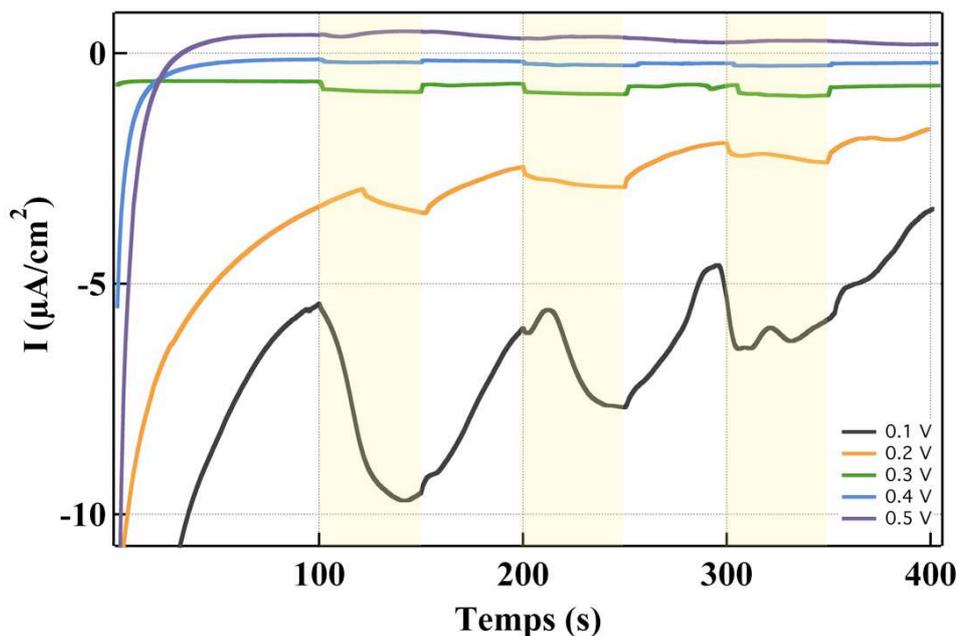


Figure 2.18 : Densité de courant enregistrée au cours du temps sur une électrode d'or non-modifiée, dans une solution de TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) et d'accepteur d'électron ArN<sub>2</sub><sup>+</sup> (15.10<sup>-3</sup> M) dans l'acétonitrile. Les zones en jaune correspondent aux périodes pendant lesquelles la lampe est allumée. Les cinq courbes sont enregistrées à des potentiels différents.

#### 2.4.2 Photocourant d'une monocouche de [Ru<sup>II</sup>(tpySH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> sur électrode d'or

Une fois les conditions de l'expérience fixées, nous pouvons donc nous intéresser au cœur du sujet, le comportement sous irradiation d'électrodes d'or modifiées par une SAM de [Ru<sup>II</sup>(tpySH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Nous avons donc réalisé un dépôt d'une monocouche de complexe, comme expliqué dans la partie 2.3.2. Après 20 h de trempage dans une solution de [Ru<sup>II</sup>(tpySH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (1.10<sup>-4</sup> M dans l'acétonitrile), l'électrode modifiée est introduite dans une cellule électrochimique classique contenant une solution dans l'acétonitrile de TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M). On vérifie alors que le complexe est bien immobilisé à la surface de l'électrode en réalisant une série de 10 cycles de voltammétrie entre 0 et 1 V. Ces courbes de voltammétrie cyclique montrent la persistance du système Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup>. L'écart entre les potentiels d'oxydation et de réduction du couple du ruthénium est mesuré pour vérifier que le complexe est bien adsorbé à la surface de l'électrode d'or.

La concentration surfacique de l'électrode utilisée pour la mesure de la Figure 2.19 a été estimée à 3,8.10<sup>-10</sup> mol.cm<sup>-2</sup> (2,3 molécules.nm<sup>-2</sup>) par intégration du courant de pic d'oxydation du ruthénium. Cela correspond à un dépôt légèrement moins dense que les SAMs réalisées dans la partie 2.3.2 (entre 3 et 4 molécules.nm<sup>-2</sup>). On peut alors commencer la mesure de

photocourant, en transférant l'électrode modifiée dans une solution dans l'acétonitrile de  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M) et d' $\text{ArN}_2^+$  (15 mM). Les conditions de l'expérience sont identiques à celles décrites en 2.4.1. Le potentiel de l'électrode est fixé à 0,4 V. En effet nous avons montré qu'à ce potentiel, le photocourant induit par la réduction directe de  $\text{ArN}_2^+$  à l'électrode est quasiment nul. Le courant est mesuré au cours du temps, en alternant toutes les 50 s l'éclairage de l'électrode.

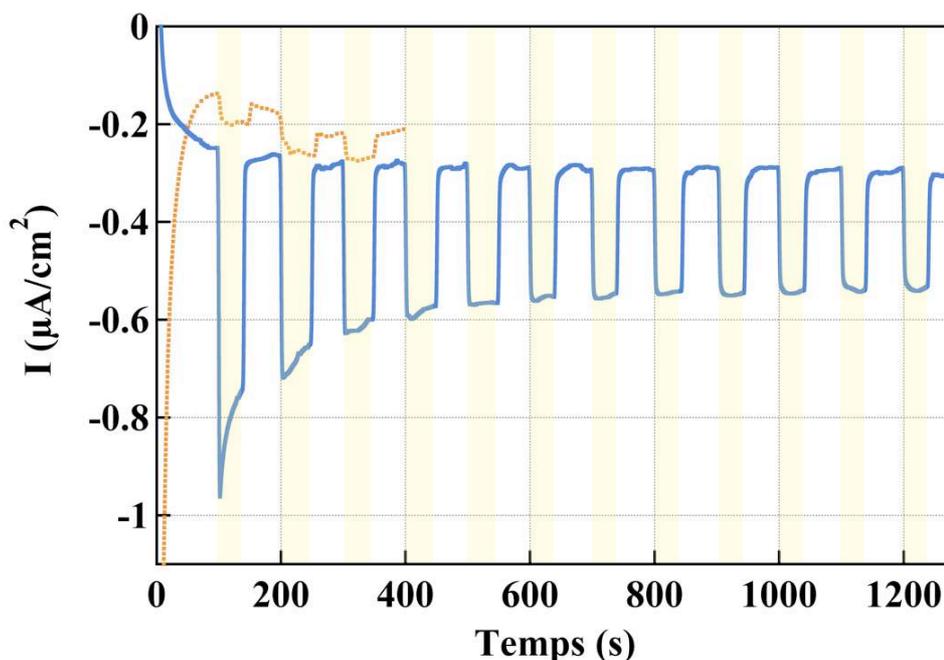


Figure 2.19 : Densité de courant enregistrée au cours du temps pour une électrode d'or modifiée par une monocouche de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  (trait plein) et pour une électrode non-modifiée (trait pointillé), dans une solution de  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M) et d'accepteur d'électron  $\text{ArN}_2^+$  ( $15 \cdot 10^{-3}$  M) dans l'acétonitrile. Les zones en jaune correspondent aux périodes pendant lesquelles l'électrode est éclairée.

Sur la Figure 2.19, la courbe orange correspond au photocourant enregistré sur une électrode d'or nue plongée dans une solution de  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M) et d' $\text{ArN}_2^+$  (15 mM) dans l'acétonitrile. La courbe bleue montre, elle, le photocourant obtenu grâce à la même électrode, modifiée par une monocouche de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ . Le complexe greffé à la surface de l'électrode est principalement responsable du photocourant cathodique observé. Celui-ci est d'une intensité de l'ordre de  $0,25 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  une fois stabilisé. Ce photocourant est du même ordre de grandeur que celui enregistré par Terasaki *et al.* dans le cas d'une SAM de complexes de type  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .<sup>79</sup> Il est toutefois difficile de comparer deux valeurs de photocourant tant les paramètres dont il dépend sont nombreux (longueur d'onde et intensité lumineuse d'excitation,

<sup>79</sup> N. Terasaki, S. Nitahara, T. Akiyama, S. Yamada, "Structural characterization and photocurrent properties of cis-di(thiocyanato)-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) ruthenium(II) monolayers on the gold surfaces", *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44, 2795-2798.

nature et concentration de l'accepteur d'électrons, qualité de la SAM, potentiel appliqué à l'électrode, *etc.*). On peut toutefois s'affranchir des paramètres d'éclairage en calculant un rendement de conversion, rapport entre les électrons transférés à l'électrode et les photons incidents, comme l'ont fait Terasaki *et al.* dans leur étude. Ils ont en effet estimé ce rendement à 0,1% en éclairant leur électrode à une longueur d'onde de 520 nm. Nous avons estimé le rendement de conversion de notre électrode modifiée à 0,002% en ne considérant que les photons principalement absorbés à 490 nm. Ce rendement est simplement indicatif car les deux systèmes sont difficilement comparables, le potentiel appliqué à l'électrode et l'accepteur d'électron en solution étant différents.

On remarque en observant la forme de la courbe bleue (Figure 2.19) que le photocourant enregistré diminue exponentiellement au cours des cinq premiers cycles pour se stabiliser ensuite. Lors des expériences réalisées, nous avons remarqué en enregistrant une courbe de voltammétrie cyclique de l'électrode modifiée après irradiation que le dépôt se dégrade au cours de l'expérience. Après plusieurs dizaines de périodes d'illumination, la quantité de complexe à la surface de l'électrode d'or diminue fortement, puisque le pic d'oxydation du  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  tend à disparaître. Lorsqu'elles n'ont pas été exposées à la lumière ces SAMs ont auparavant montré une bonne stabilité au cours du temps, au moins sur 48 h. L'irradiation de la surface est donc probablement responsable de cette dégradation, et notamment les rayonnements les plus énergétiques, vers 310 nm, longueur d'onde la plus courte du spectre de transmittance du filtre utilisé. Pour limiter cette dégradation il faudrait utiliser un filtre à transmittance nulle dans l'UV, voire un monochromateur fixé à 490 nm.

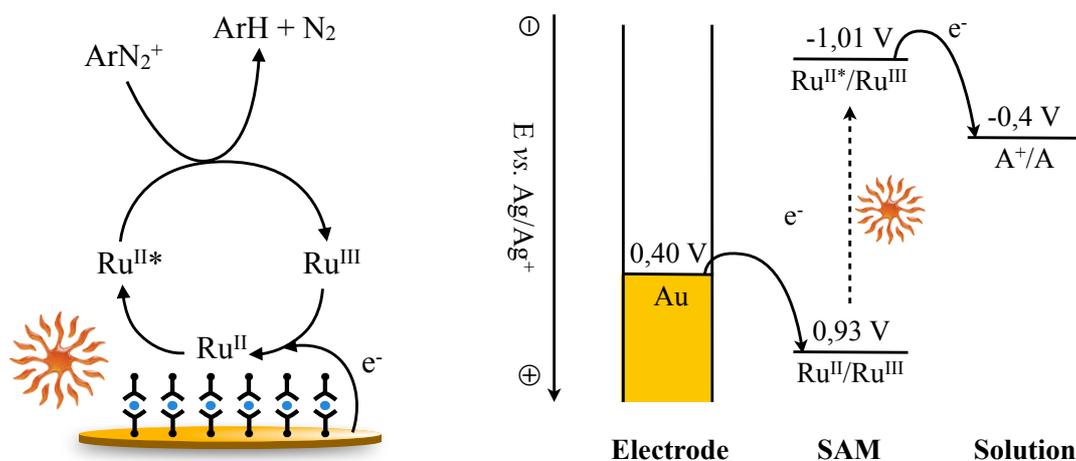


Figure 2.20 : Mécanisme de transfert de charge depuis l'électrode vers l'accepteur sacrificiel en solution, grâce au passage à l'état excité du complexe de ruthénium.

La Figure 2.20 montre le mécanisme proposé pour expliquer l'existence du photocourant cathodique. Initialement, l'accepteur en solution ne peut pas recevoir d'électrons de l'électrode, le potentiel de celle-ci étant fixé à 0,4 V – toutefois la courbe Figure 2.19 (courbe orange) nous montre en réalité l'existence d'un très faible photocourant. Lorsque la surface modifiée par le complexe  $[Ru^{II}(tpySH)_2]^{2+}$  est éclairée, le complexe passe dans un état excité. Dans cet état, le potentiel d'oxydation de la molécule est fortement diminué (-1,01 V). En présence d'un accepteur d'électrons dans le milieu ( $ArN_2^+$ ), le complexe va s'oxyder en transférant un électron à cet accepteur. Le ruthénium, alors à l'état d'oxydation +III, n'est pas stable sur une électrode dont le potentiel est fixé à 0,4 V. Il va rapidement recevoir un électron de l'électrode pour retourner à son état d'oxydation +II initial.

Le seul fait d'observer un photocourant engendré par le complexe  $[Ru^{II}(tpySH)_2]^{2+}$  est un résultat satisfaisant. Comme rappelé au début de cette partie, les complexes de type  $[Ru^{II}(tpy)_2]^{2+}$  ne sont *a priori* pas de bons candidats pour obtenir des transferts de charge photo-induits. Cette expérience nous montre toutefois que la durée de vie de l'état excité d'une molécule en solution n'est pas le seul critère à prendre en compte lorsque l'on choisit un chromophore, et que des complexes bis-terdentates comme  $[Ru^{II}(tpySH)_2]^{2+}$  peuvent tout de même être utilisés comme photo-sensibilisateurs dans des dispositifs photo-activables lorsqu'ils sont adsorbés sur des surfaces.

Ce résultat nous permet d'avancer vers la conception de systèmes de type transistor photo-sensibles, qui seront décrits dans le chapitre 3. Mais auparavant, nous avons voulu poursuivre l'étude de ces complexes immobilisés sur des électrodes d'or, et voir s'il était possible d'améliorer le rendement de conversion et utilisant un relais d'électron intermédiaire entre l'électrode et le complexe de ruthénium. Pour cela, nous avons synthétisé un complexe de fer(II), comprenant les mêmes ligands que le complexe de ruthénium étudié ici. La partie suivante décrit la synthèse, la caractérisation et l'utilisation de ce complexe de fer dans un empilement  $[Fe^{II}(tpySH)_2]^{2+}$ - $[Ru^{II}(tpySH)_2]^{2+}$  sur une électrode d'or.

*Remarque* : Parallèlement à cette étude, le complexe s'est aussi irradié en électrodes d'or modifiées par une moncouche de  $[Ru^{II}(tpySH)_2]^{2+}$  a aussi été étudié en présence d'un donneur d'électron sacrificiel en solution (triéthanolamine). Les photocourants ainsi formés ont été utilisés à l'observation d'un photocourant de l'ordre de  $5 \mu A/cm^2$  lorsque le potentiel de l'électrode est maintenu à 0 V. Les résultats de cette étude ne sont pas présentés ici.

## 2.5 Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ et propriétés photoélectrochimiques d'empilements $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}$

Sur la base des propriétés des complexes  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  étudiées dans la partie précédente, nous avons envisagé de construire des diades sur des surfaces d'or, formées de deux complexes quasi-identiques, ne différant que par leur métal central. L'objectif est de déterminer si un complexe métallique peut se comporter comme un relais d'électrons entre l'électrode et le complexe de ruthénium, et conduire à l'obtention d'un meilleur photocourant en terme d'intensité et/ou de stabilité, *i.e.* une meilleure séparation de charge photoinduite. Pour cela, nous nous sommes intéressés à un complexe de fer(II) bis-terpyridinique. Le centre  $\text{Fe}^{\text{II}}$  étant plus facilement oxydable que le centre  $\text{Ru}^{\text{II}}$ , ce complexe pourrait se comporter comme un donneur d'électron vis-à-vis du complexe de  $\text{Ru}^{\text{III}}$  formé à partir de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  après irradiation et transfert d'un électron vers un accepteur sacrificiel (4-bromophenyldiazonium,  $\text{ArN}_2^+$ ) en solution (Figure 2.21).

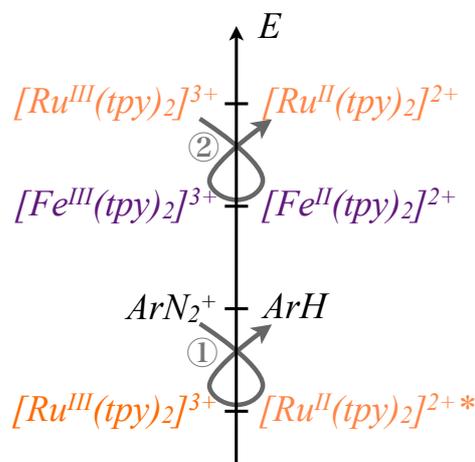


Figure 2.21 : Principe de fonctionnement d'une diade  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}$ .

Les diades associant des complexes polypyridiniques de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et de  $\text{Ru}^{\text{II}}$  en solution ont déjà été largement étudiées. Sous irradiation, l'état excité du  $\text{Ru}^{\text{II}}$  subit généralement une réaction de transfert d'énergie vers le centre  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . L'efficacité de ce transfert d'énergie dépend en partie de l'espaceur entre les deux centres métalliques. La réaction est très rapide, avec une constante cinétique de l'ordre de  $10^{10} \text{ s}^{-1}$  dans le cas d'un espaceur  $\pi$ -conjugué,<sup>80,81</sup> mais comprise entre  $10^7$  et  $10^8 \text{ s}^{-1}$  lorsque l'espaceur est de type alkyle.<sup>82</sup> Il a en outre déjà été montré au laboratoire que pour des systèmes possédant un espaceur non-conjugué placés dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ , le transfert d'énergie peut être avantageusement court-circuité par un transfert d'électron en ajoutant dans le milieu un accepteur sacrificiel efficace de type  $\text{ArN}_2^+$ . Le transfert de charge

<sup>80</sup> X.-Y. Wang, A. Del Guerso, S. Baitalik, G. Simon, G. B. Shaw, L. X. Chen, R. Schmehl, "The influence of bridging ligand electronic structure on the photophysical properties of noble metal diimine and triimine light harvesting systems", *Photosynth. Res.* **2006**, *87*, 83-103.

<sup>81</sup> V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, "Towards the development of molecular wires: electron localization, exchange, & transfer in alkyne-bridged multinuclear complexes", *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2705-2707.

<sup>82</sup> J. Lombard, J.-C. Leprêtre, J. Chauvin, M.-N. Collomb, A. Deronzier, "Photoredox vs. energy transfer in a  $\text{Ru}(\text{II})\text{-Fe}(\text{II})$  supramolecular complex built with an heteroditopic bipyridine-terpyridine ligand", *Dalton Trans.*, **2008**, 658-666.

entre  $\text{Ru}^{\text{II}*}$  et  $\text{ArN}_2^+$  en large excès est alors plus rapide que le transfert d'énergie entre les deux complexes métalliques, et conduit à la formation transitoire d'un centre  $\text{Ru}^{\text{III}}$ . Ce dernier oxyde alors en solution le centre  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en  $\text{Fe}^{\text{III}}$ .

### 2.5.1 Synthèse et caractérisation de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$

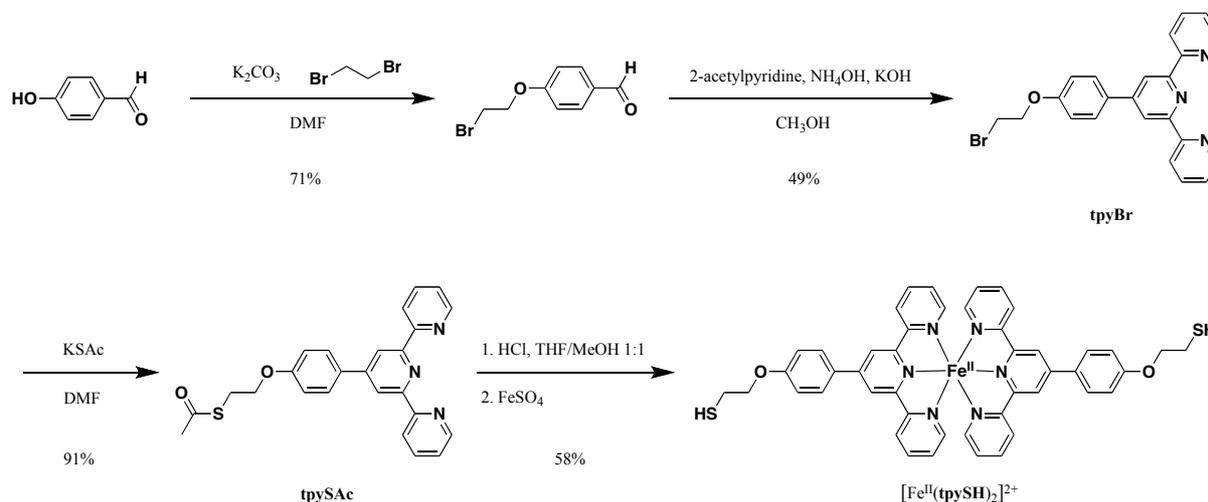


Figure 2.22 : Schéma de synthèse du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$

Les complexes  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ , malgré leur similitude évidente n'ont pu être synthétisés de la même façon. En effet, les complexes bis-terpyridiniques de fer sont connus pour être moins inertes que leurs complexes homologues de ruthénium.<sup>83</sup> La stratégie de synthèse a donc été reconsidérée pour ce nouveau complexe : le ligand **tpySH** a été entièrement synthétisé avant d'être complexé avec le  $\text{Fe}^{2+}$ . On passe donc d'une stratégie "centrée sur le complexe" pour le ruthénium, à une stratégie "centrée sur le ligand" pour ce complexe de fer. Cette stratégie n'aurait pas pu être adoptée pour la synthèse du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  car les conditions de complexation du ruthénium(II) sont trop dures pour le ligand **tpySH** dont les fonctions thiols sont déprotégées.

Le 4-hydroxybenzaldéhyde de départ a été déprotoné en milieu basique afin de réaliser la substitution nucléophile d'un brome du 1,2-dibromoéthane et former le 4-(2-bromoéthoxy)benzaldéhyde. Après purification, ce benzaldéhyde a réagi avec la 2-acétylpyridine pour former la terpyridine **tpyBr** suivant la méthode de Vaduvescu et Potvin légèrement modifiée.<sup>84</sup> Le rendement de la synthèse de ce type de terpyridine est générale-

<sup>83</sup> R. H. Holyer, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle, R. G. Wilkins, "The kinetics of replacement reactions of complexes of the transition metals with 2,2',2''-terpyridine", *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 622–625.

<sup>84</sup> S. Vaduvescu, P. G. Potvin, "Linear multinuclear  $\text{Ru}^{\text{II}}$  photosensitizers", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 8, 1763–1769.

ment modeste, entre 40 et 50%. Une fois la **tpyBr** purifiée, on substitue le brome pendant par un thioacétate. Cette réaction, dans le DMF, est très efficace, et peut atteindre des rendements de 100%. La déprotection du thiol est dans ce cas réalisée en milieu acide (HCl concentré dans MeOH/THF 1:1), l'utilisation de MeONa dans le chloroforme est aussi possible, mais n'a pas permis dans notre cas d'obtenir un produit pur. Or les thiols sont peu stables en présence d'O<sub>2</sub>, il est donc nécessaire de réduire au maximum le nombre d'étapes de purification. La terpyridine déprotégée a été utilisée directement dans l'étape de complexation avec le Fe<sup>II</sup>. Cette étape est très aisée, quasi-instantanée, même en phase hétérogène, et ne nécessite aucun chauffage, seulement une agitation sous atmosphère inerte pendant quelques minutes. Après précipitation grâce à l'ajout d'une solution aqueuse saturée de KPF<sub>6</sub> et filtration, on obtient le complexe [Fe<sup>II</sup>(**tpySH**)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> pur, avec un rendement sur les deux dernières étapes de 58%.

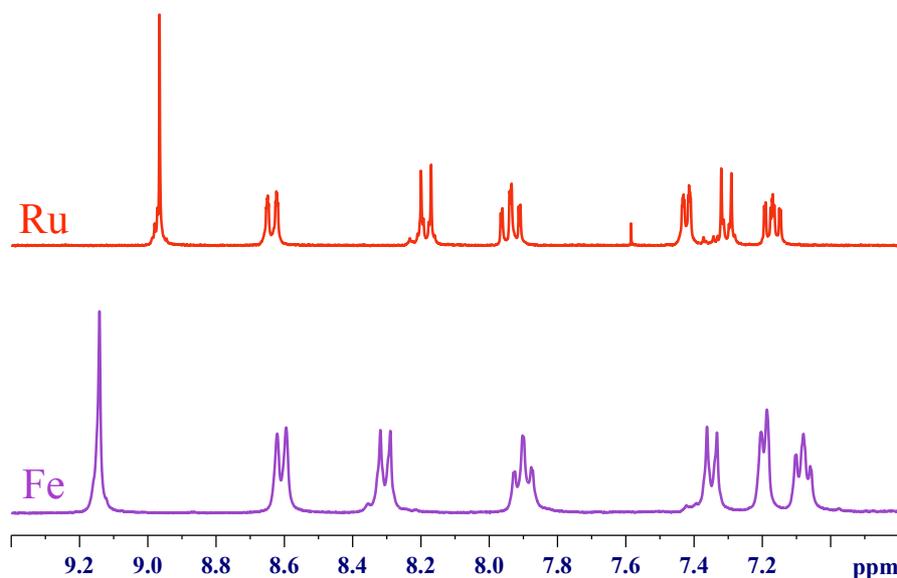


Figure 2.23 : Comparaison des spectres RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) des complexes [Ru<sup>II</sup>(**tpySH**)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (en rouge) et [Fe<sup>II</sup>(**tpySH**)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (en violet). Zoom sur la zone des protons aromatiques.

Les caractéristiques du spectre RMN <sup>1</sup>H du complexe [Fe<sup>II</sup>(**tpySH**)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> sont tout à fait similaires à celle du complexe [Ru<sup>II</sup>(**tpySH**)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (Figure 2.23). Seuls les déplacements chimiques de certains protons appartenant aux terpyridines sont légèrement influencés par le changement de métal.

Le spectre d'absorption de [Fe<sup>II</sup>(**tpySH**)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> est proche de celui de [Ru<sup>II</sup>(**tpySH**)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Dans l'UV, on retrouve deux bandes d'absorption centrées sur le ligand ( $\lambda = 283$  et  $322$  nm,  $\epsilon = 41400$  et  $49500$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> respectivement), à des longueurs d'onde et des coefficients d'ab-

sorption molaire très proches de ceux du complexe de ruthénium. La bande de transfert de charge métal-ligand est par contre fortement décalée vers le rouge, puisqu'elle apparaît à 569 nm ( $\epsilon = 20200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) quand la même bande pour le ruthénium apparaissait à 492 nm. Ce décalage bathochrome est logique, puisque le centre métallique fer(II) est plus facile à oxyder que le ruthénium(II), l'ion métallique est donc plus enclin à céder un électron au ligand dans le cas du fer, c'est pourquoi l'énergie de la bande MLCT est plus faible. Contrairement au  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ , le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  n'est pas émissif.

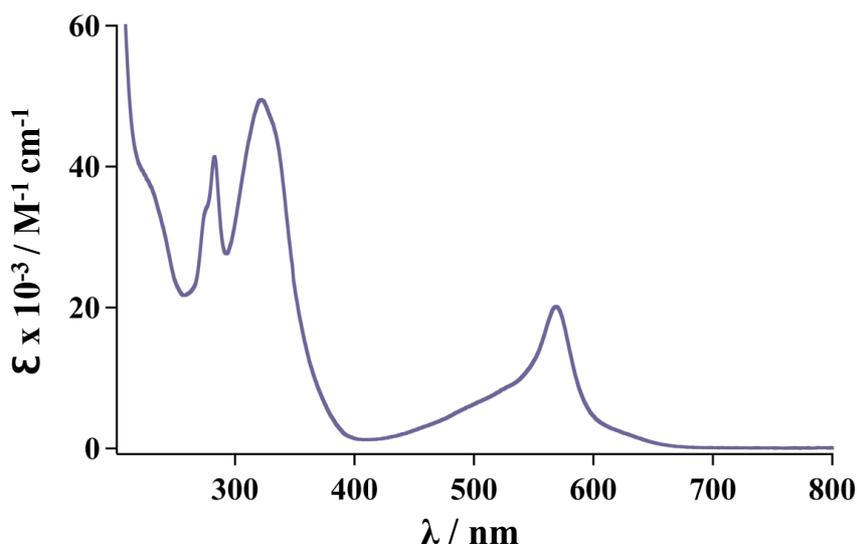


Figure 2.24 : Spectre d'absorption du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  enregistré dans l'acétonitrile.

### 2.5.2 Propriétés électrochimiques

L'objectif de cette caractérisation est d'étudier le comportement rédox du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ , et principalement de vérifier que le potentiel d'oxydation du couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  de ce complexe est bien inférieur au potentiel d'oxydation du couple  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$  dans le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ . En oxydation, la courbe de voltammétrie cyclique du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  (Figure 2.25) révèle un pic réversible monoélectronique dû à l'oxydation du centre métallique à  $E_{1/2} = 0,76 \text{ V}$  ( $\Delta E_p = 58 \text{ mV}$ ). Ce potentiel de demi-vague se situe 0,17 V plus bas que celui du ruthénium, et confirme la possibilité d'utiliser ce complexe de fer comme donneur d'électron dans une diade avec le complexe de ruthénium(III), formé après irradiation et perte d'un électron. La première oxydation des groupements thiols, observée à  $E_{1/2} = 0,73 \text{ V}$  pour  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ , est ici masquée par le système  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ .

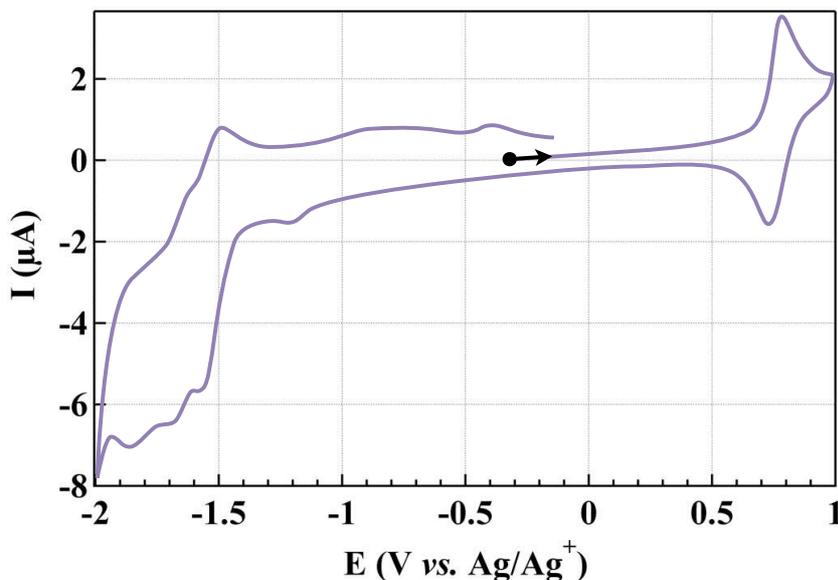


Figure 2.25 : Courbe de voltammétrie cyclique du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ( $5.10^{-4}$  M dans l'acétonitrile +  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M). L'électrode de travail est un disque de platine ( $\varnothing = 2$  mm). Référence  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $10^{-2}$  M). Vitesse de balayage  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Dans la zone des potentiels négatifs, on distingue une série de trois pics de réduction. Les deux premiers sont réversibles et apparaissent à  $E_{1/2} = -1,53 \text{ V}$  ( $\Delta E_p = 92 \text{ mV}$ ) et  $E_{1/2} = -1,70 \text{ V}$  ( $\Delta E_p = 73 \text{ mV}$ ), alors que le troisième semble irréversible ( $E = -1,87 \text{ V}$ ). Les deux premiers pics peuvent être attribués à la réduction des ligands terpyridine, ils apparaissent aux mêmes potentiels que pour le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ .<sup>85</sup> La présence d'un troisième pic de réduction n'est pas surprenante, l'étude voltammétrique du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  avait déjà montré trois pics en réduction (*d*, *e* et *f*, voir 2.3.1) dont l'un d'eux (*f*) était irréversible et confondu avec un autre pic de réduction des ligands terpyridine (*e*).

Afin de réaliser des diades sur des surfaces, dans lesquelles le relais d'électrons est situé entre l'électrode d'or et le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ , il est indispensable que ce relais, le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ , s'adsorbe efficacement sur les électrodes d'or utilisées. Nous avons donc vérifié les propriétés de greffage du complexe de fer sur l'or.

De la même façon que pour le complexe de ruthénium (partie 2.3.2), une électrode d'or, d'abord soigneusement polie, puis soumise à un balayage de potentiel entre -2 et 1 V, est ensuite introduite dans une solution de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ( $2.10^{-4}$  M dans l'acétonitrile). Après 20 h de trempage, l'électrode est extraite de la solution de complexe, rincée abondamment à l'acétonitrile, puis introduite dans une cellule électrochimique. On vérifie alors que le com-

<sup>85</sup> D. E. Morrisa, K. W. Hancka, M. K. DeArmond, "Electrochemical and ESR studies of  $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$  and  $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$  and their reduction products", *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 149, 115-130.

plexe est bien immobilisé à la surface de l'électrode en réalisant une série de 10 cycles de voltammétrie entre 0 et 1 V. Ces voltammétries cycliques, réalisées dans une solution de TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M dans l'acétonitrile, montrent la persistance du couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ . Cette propriété, ainsi que les écarts entre les pics d'oxydation et de réduction du fer ( $\Delta E_p = 10$  mV) nous indiquent que le complexe est là aussi adsorbé à la surface de l'électrode d'or. Toutefois, contrairement aux complexes de ruthénium, quelques cycles sur une fenêtre plus large entre -2 et 1 V suffisent à dégrader le dépôt, comme en témoigne la disparition au cours des cycles des couples du métal et des ligands. Dans les cas où la monocouche de complexe n'a pas été dégradée par des cyclages en réduction, nous avons estimé la concentration surfacique à  $3,9 \cdot 10^{-10}$  mol.cm<sup>-2</sup> (2,3 molécules.nm<sup>-2</sup>), soit un dépôt légèrement moins dense que les SAMs réalisées dans la partie 2.3.2 avec le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  (entre 3 et 4 molécules.nm<sup>-2</sup>).

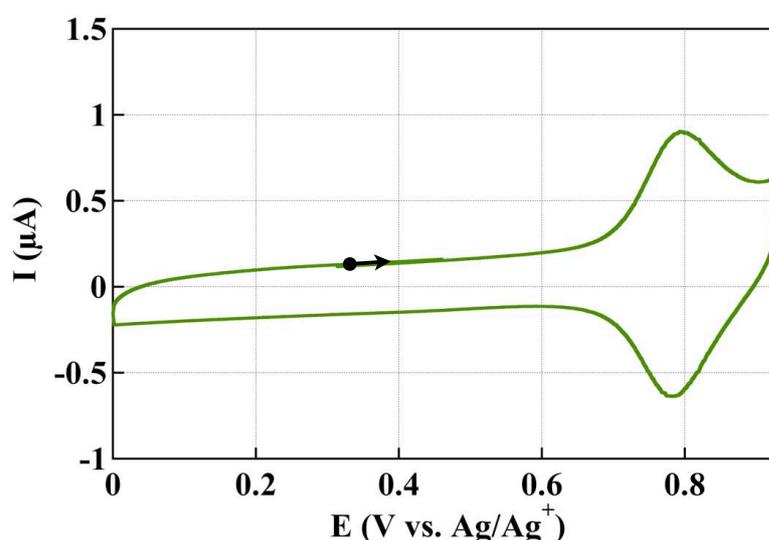


Figure 2.26 : Courbe de voltammétrie cyclique dans une solution de TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M dans l'acétonitrile d'une électrode d'or modifiée. Ref.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $10^{-2}$  M).  $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$ . Pour réaliser le greffage, l'électrode a été immergée pendant 20 h dans une solution de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ( $2 \cdot 10^{-4}$  M).

Il est donc possible de chimisorber le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  sur une électrode d'or. Cependant, le dépôt ne résiste pas aux potentiels trop réducteurs (inférieurs à -1,6 V). L'étape suivante consiste alors à vérifier la capacité du complexe de fer à électropolymériser sur ces mêmes surfaces d'or.

Comme pour le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ , une électrode d'or a donc été introduite comme électrode de travail dans une cellule électrochimique contenant une solution de complexe de fer ( $5 \cdot 10^{-4}$  M + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M), puis le potentiel est balayé entre 0 et 0,9 V. Sur la courbe de voltammétrie cyclique (Figure 2.27a), les courants de pic d'oxydation et de réduction du système  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  augmentent à chaque cycle, indiquant une électropolymérisation à la surface de l'électrode d'or. Le même cyclage réalisé avec des électrodes de carbone vitreux ou de platine ne montre aucune augmentation des courants de pic.

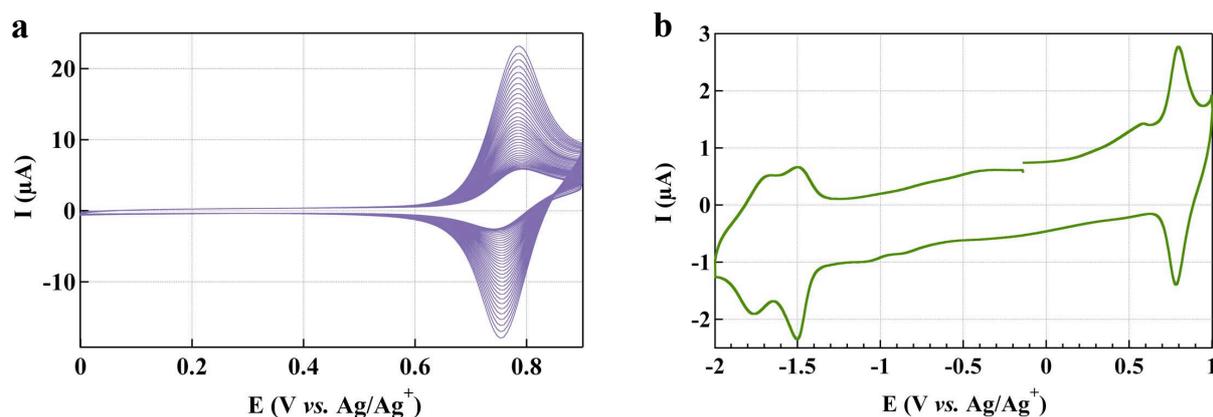


Figure 2.27 : **a** Electropolymérisation sur une électrode d'or par balayages successifs (40 cycles) dans une solution de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ( $5 \cdot 10^{-4}$  M dans l'acétonitrile + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M). **b** Courbe de voltammétrie cyclique de cette même électrode d'or après transfert dans une solution de TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M dans l'acétonitrile. **a** et **b** Ref.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $10^{-2}$  M).  $v = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Après le cyclage, l'électrode d'or modifiée est rincée abondamment à l'acétonitrile, puis introduite dans une solution de TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M dans l'acétonitrile. La courbe de voltammétrie cyclique de l'électrode d'or modifiée (Figure 2.27b) réalisée dans cette solution électrolytique montre la persistance du système Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> après 10 cycles entre 0 et 1 V. On remarque sur la Figure 2.27 que dans la zone des potentiels négatifs, les systèmes caractéristiques des ligands sont davantage réversibles que ceux observés avec le complexe en solution. Les faibles écarts entre les pics d'oxydation et de réduction des systèmes réversibles,  $\Delta E_p = 13 \text{ mV}$  ( $E_{1/2} = 0,79 \text{ V}$ ) pour le système Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> et 4 mV ( $E_{1/2} = -1,50 \text{ V}$ ) et 24 mV ( $E_{1/2} = -1,67 \text{ V}$ ) pour les systèmes des ligands, sont caractéristiques d'une espèce adsorbée à l'électrode. Toutefois, comme dans le cas des SAMs de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ , une répétition de cycles de voltammétrie entre -2 V et 1 V sur cette électrode modifiée provoquent une dégradation du film, qui se traduit en voltammétrie cyclique par la diminution du courant de pic des systèmes caractéristiques du complexe, jusqu'à leur disparition quasi-totale. Que ce soit sous forme auto-assemblée, ou sous forme électrodéposée, sur électrode d'or les films de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ne sont pas stables en réduction.

En intégrant le courant sous le pic d'oxydation du fer, on peut déterminer la quantité de molécules immobilisées à la surface de l'électrode. Il est possible d'en déduire l'efficacité du dépôt en fonction du nombre de cycles nécessaires pour le réaliser, comme exprimé dans la partie 3.3.3. Dans le cas présenté dans la Figure 2.27, l'efficacité calculée est de  $2,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cycle}^{-1}$ , soit largement inférieure aux valeurs calculées pour le complexe de ruthénium. Par exemple, l'efficacité la plus faible obtenue après un cyclage entre 0 et 0,8 V

pour le complexe de ruthénium est de  $1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mal.cm}^{-2} \cdot \text{cycle}^{-1}$ , soit 5 fois supérieure à celle obtenue avec le complexe de fer. Cette baisse d'efficacité dans le cas du fer peut être attribuée à la plus faible stabilité du complexe.

Finalement, on retrouve pour le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  le même type de propriétés électrochimiques que dans le cas du  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ , à l'exception de quelques différences notables : les SAMs de ce complexe sont presque aussi denses que celles du complexe de ruthénium, mais sont moins stables en réduction. L'électrodépôt de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  sur électrode d'or se réalise dans les mêmes conditions que pour  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ , et nous laisse croire à un mécanisme identique pour les deux complexes. L'efficacité de dépôt est toutefois moindre pour  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ . Comme pour les SAMs, les films électrodépôtés de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  résistent peu à la réduction, probablement à cause de la décoordination d'une terpyridine suite à la réduction du ligand.

### 2.5.3 Propriétés photoélectrochimiques de diades Fe-Ru sur des surfaces d'or

Dans la partie 2.4, nous avons mis en évidence l'existence d'un photocatalyseur lorsque l'on éclaire une surface d'or modifiée par le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  utilisé comme chromophore. Au début de cette partie, nous avons décrit la synthèse du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ . Les propriétés électrochimiques de ce complexe permettent de l'envisager comme donneur d'électron dans une diade [complexe de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ]-[complexe de  $\text{Ru}^{\text{III}}$ ] à la surface d'une électrode d'or (le  $\text{Ru}^{\text{III}}$  étant formé *in-situ* après irradiation et transfert d'un électron vers un accepteur sacrificiel). L'objectif en réalisant cette diade est de vectorialiser le transfert d'électron, et d'améliorer l'intensité et la stabilité du photocatalyseur par rapport à une simple manœuvre de complexe de ruthénium.

Dans un premier temps, il est nécessaire de greffer la diade sur la surface d'or. Pour ce faire, les capacités d'auto-assemblage et d'électropolymérisation des complexes étudiés dans les parties précédentes peuvent être utilisées. Pour que le complexe de fer favorise le transfert d'électron de l'électrode vers l'accepteur sacrificiel en solution, il doit être placé entre la surface d'or et le complexe de ruthénium. Ainsi, une manœuvre de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  sera déposée par auto-assemblage, puis le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  sera électrodépôté grâce à quelques balayages de potentiel entre 0 et 1 V.

En premier lieu, la monocouche de complexe de fer est déposée comme décrit dans la partie 2.5.2 : une électrode d'or, d'abord soigneusement polie, puis soumise à un balayage de potentiel entre -2 et 1 V, est introduite dans une solution de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  afin d'auto-assembler ce complexe à la surface de l'électrode. On vérifie alors que le complexe est bien immobilisé sur l'électrode (persistance du système  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  après quelques cycles de voltammétrie,  $\Delta E_p$  inférieur à 59 mV). Voir la Figure 2.26.

Puis, une fois la monocouche de complexe de fer greffée sur la surface d'or, l'électrode est transférée dans une solution de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) et de  $\text{TBAPF}_6$  (0,1 M) dans l'acétonitrile. L'électrode est soumise à trois cycles de voltammétrie entre 0 et 1 V (Figure 2.28a) afin de coupler les groupements thiols pendants de la monocouche de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  avec les thiols de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  en solution et former des ponts disulfures entre ces deux complexes. Sur la courbe de la Figure 2.28a, on distingue deux systèmes réversibles dans le domaine des potentiels positifs. Le premier, à  $E_{1/2} = 0,79$  V ( $\Delta E_p = 8$  mV), correspond à la monocouche de complexe de fer déposée précédemment. Le second, beaucoup plus intense, est dû essentiellement au complexe de ruthénium en solution, et apparaît à  $E_{1/2} = 0,93$  V ( $\Delta E_p = 86$  mV).

L'électrode est ensuite rincée abondamment et transférée dans une solution de  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M dans l'acétonitrile. La courbe de voltammétrie cyclique de cette électrode montre deux pics en oxydation (Figure 2.28b). Le premier est toujours dû à la monocouche de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  et n'a pratiquement pas changé par rapport à la courbe de voltammétrie précédente ( $E_{1/2} = 0,79$  V,  $\Delta E_p = 12$  mV), le second est caractéristique de l'espèce  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  adsorbée à l'électrode ( $E_{1/2} = 0,93$  V,  $\Delta E_p = 30$  mV). Le nombre de cycles nécessaires pour obtenir une quantité équivalente des deux espèces immobilisées à l'électrode varie entre 3 et 5 cycles suivant les expériences.

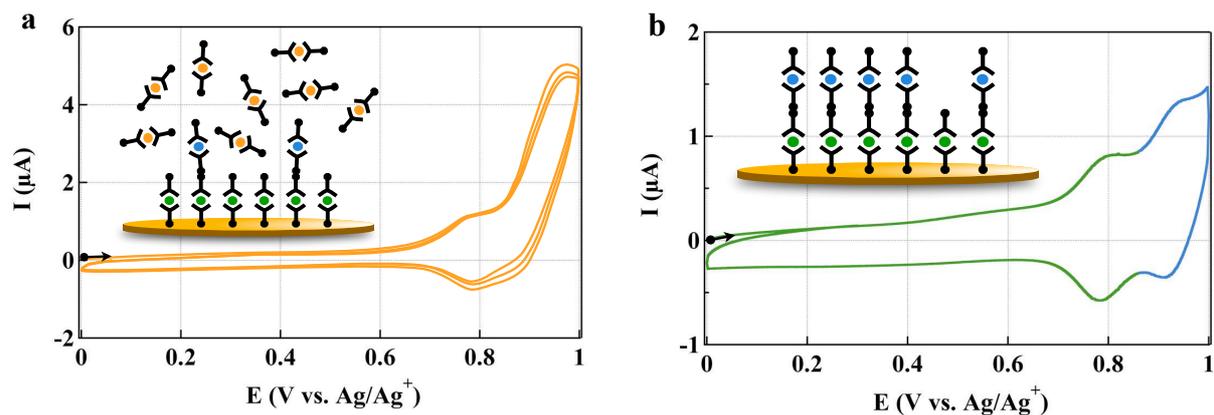


Figure 2.28 : **a** Trois cycles de voltammétrie d'une électrode d'or modifiée dans une solution de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ( $5.10^{-4} \text{ M}$ ) et de  $\text{TBAPF}_6$  ( $0,1 \text{ M}$ ) dans l'acétonitrile. L'électrode a auparavant trempé 20 h dans une solution de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  afin de former une monocouche de ce complexe. **b** Courbe de voltammétrie cyclique de la même électrode, après rinçage et transfert dans une solution de  $\text{TBAPF}_6$  ( $0,1 \text{ M}$ ) seul dans l'acétonitrile. **a** et **b** Ref.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $10^{-2} \text{ M}$ ).  $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$ .

Le schéma en encart sur la Figure 2.28**b** montre de manière idéalisée comment les deux couches moléculaires s'organisent à la surface de l'électrode. On s'aperçoit néanmoins en comparant la courbe de voltammétrie cyclique de cette bicouche avec les courbes de voltammétrie cyclique des monocouches de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ou de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ , que les quantités de molécules immobilisées dans le cas de la bicouche sont inférieures à deux monocouches complètes.

Une fois l'empilement  $\text{Au}$ -[complexe de  $\text{Fe}$ ]-[complexe de  $\text{Ru}$ ] réalisé, nous pouvons nous intéresser à la réponse d'un tel système à un stimulus lumineux. L'électrode modifiée est donc placée dans les mêmes conditions que celles décrites dans la partie 2.4 pour une monocouche de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ . Dans une solution électrolytique contenant un accepteur sacrificiel d'électrons,  $\text{ArN}_2^+$  ( $15 \text{ mM}$ ), et  $\text{TBAPF}_6$  ( $0,1 \text{ M}$ ) dans l'acétonitrile, l'électrode modifiée est éclairée par périodes de 50 s, le potentiel est placé à 0,4 V et le courant est mesuré grâce à un potentiostat en mode chronoampérométrie. La courbe en trait plein de la Figure 2.29 montre le courant mesuré au cours du temps pour cette électrode, et compare ce photocourant à celui mesuré précédemment pour une monocouche de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  (courbe en trait discontinu).

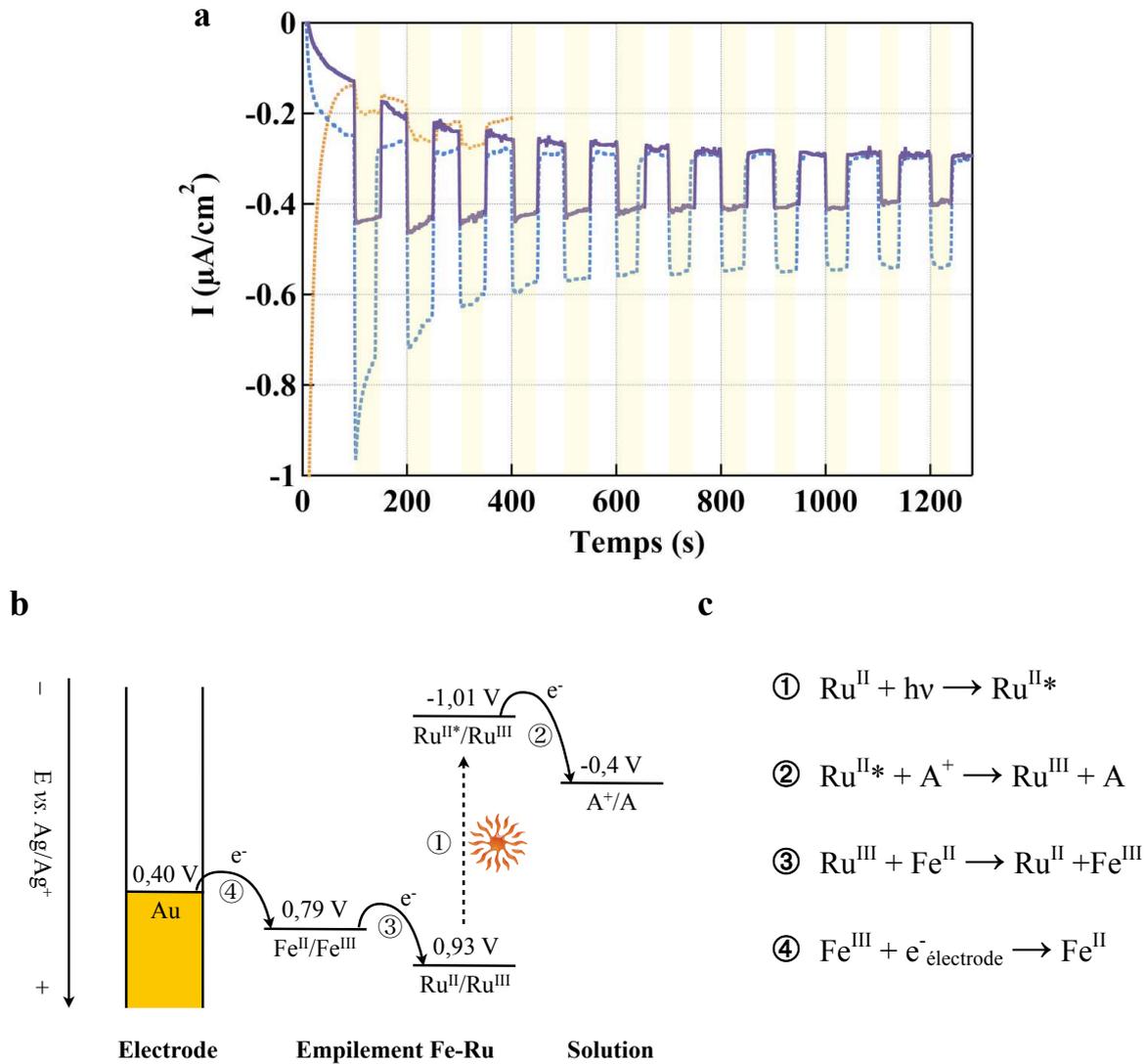


Figure 2.29 : **a** Densité de courant enregistrée au cours du temps pour une électrode d'or modifiée par une bicouche  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ - $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  (trait plein), pour une électrode modifiée par une monocouche de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  (trait discontinu) et pour une électrode non-modifiée (trait pointillé orange), dans une solution de TBAPF<sub>6</sub> (0,1 M) et d'accepteur d'électron  $\text{ArN}_2^+$  ( $15 \cdot 10^{-3}$  M) dans l'acétonitrile. Les zones en jaune correspondent aux périodes pendant lesquelles l'électrode est éclairée. **b** et **c** Schéma et équations expliquant le mécanisme de transferts d'électrons successifs dans la diade.

La courbe en trait plein de la Figure 2.29a nous montre qu'il existe bien un photocourant lorsque l'on éclaire une diade  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ - $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ . La présence de ce photocourant nous indique que le mécanisme privilégié est celui explicité dans les encarts **b** et **c** de la même figure. Le complexe de ruthénium à l'état excité transfère un électron à l'accepteur en solution ( $\text{ArN}_2^+$ ), et le ruthénium passe à l'état d'oxydation +III. Il peut alors recevoir un électron du complexe de fer(II), dont le métal central passe à son tour à l'état +III, alors que le ruthénium retourne lui à son état d'oxydation initial. Le complexe de fer est alors réduit grâce

l'apport d'un électron de l'électrode. Dans ce mécanisme, l'état excité du complexe de ruthénium est inhibé par un premier transfert d'électron, qui amorce une chaîne de transferts électroniques de l'électrode vers l'accepteur en solution. Cependant, le second mécanisme qui passerait par l'inhibition de l'état excité du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  par transfert d'énergie vers le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ne peut être totalement exclu à la surface de l'électrode. Ce transfert d'énergie ne permet pas d'amorcer une chaîne de transferts d'électron, car l'état excité des complexes polypyridiniques de fer(II) a une durée de vie extrêmement courte, insuffisante pour entraîner des transferts d'électrons photoinduits.<sup>86</sup> L'existence d'un photocourant à l'électrode montre toutefois que le transfert d'électron du  $\text{Ru}^{\text{II}*}$  vers l'accepteur irréversible en solution est plus efficace que le transfert d'énergie entre  $\text{Ru}^{\text{II}*}$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , et que ce type de diade immobilisée sur l'électrode se comporte de la même façon qu'en solution.<sup>87</sup>

On remarque sur la Figure 2.29 que le photocourant enregistré pour la bicouche Fe-Ru est plus faible que celui enregistré pour une monocouche de complexe de ruthénium, son intensité est réduite d'environ 50%. Toutefois, comme signalé précédemment, la concentration surfacique en complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  inclus dans la diade est inférieure à la concentration surfacique d'une monocouche de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ . Il est difficile d'extraire une valeur précise de la concentration surfacique de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  dans le cas de la diade, à cause de la proximité des systèmes  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$  sur la courbe de voltammétrie cyclique. Cette valeur obtenue avec une forte approximation, nous indique que les diades sont de 1,5 à 2,5 fois moins denses que les monocouches. Ce qui reviendrait à dire que les photocourants observés sur les diades et les monocouches, ramenés à la concentration surfacique en  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  sont à peu près équivalents.

Cependant, au vu des concentrations surfaciques et des valeurs de photocourant et en dehors de toute autre caractérisation, il est difficile d'affirmer que l'on a bien formé des diades "idéales" à la surface de l'électrode d'or. Il est en effet possible qu'une partie des complexes de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ait été remplacés à la surface de l'électrode par des complexes  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ , lors de l'étape d'électrodéposition par exemple. La réversibilité de la liaison S-Au rend ce phénomène tout à fait possible. Toutefois, ce n'est pas ce qu'indiquent les expériences d'électropolymérisation de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  du début de ce chapitre. En effet, si les chaînes polymères formées par balayages successifs en oxydation n'étaient pas stables à la

---

<sup>86</sup> J. K. McCusker, K. N. Walda, R. C. Dunn, J. D. Simon, D. Magde, D. N. Hendrickson, "Subpicosecond  $^1\text{MLCT} \rightarrow ^5\text{T}_2$  intersystem crossing of low-spin polypyridyl ferrous complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 298–307.

<sup>87</sup> Voir J. Lombard *et al.*, ref. n°82, p.70.

surface de l'électrode d'or, et fréquemment remplacées par des monomères  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  au cours du cyclage, nous n'observerions pas une croissance régulière du courant de pic du système  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$  (voir partie 2.3.3) mais nous assisterions plutôt à une saturation rapide de ce courant de pic après quelques cycles.

En conclusion, dans cette partie, une bicouche  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}-[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  a pu être formée à la surface d'une électrode d'or, grâce aux propriétés d'auto-assemblage, et d'électropolymérisation de ces complexes. Ces "diades" ont été étudiées comme photocathodes, comme l'ont été les monocouches de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ , l'objectif étant de comparer ces deux systèmes. Les mesures sous irradiation ont montré une intensité du photocourant inférieure à celle mesurée pour les monocouches de complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ , mais une fois ramené au nombre de molécules attachées à la surface de l'électrode, ces photocourants sont finalement similaires. L'ajout d'un complexe de fer comme relais d'électron entre la surface de l'électrode et le complexe de ruthénium n'a donc pas amélioré de façon significative les propriétés de ces photocathodes.

Parallèlement à la synthèse du complexe de fer(II), la synthèse d'un complexe de cobalt(III) possédant les mêmes ligands que les complexes de ruthénium(II) et de fer(II) synthétisés précédemment a été entreprise. Ce complexe,  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpySH})_2]^{3+}$ , nous permettrait de comparer les propriétés sous irradiation d'une monocouche de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  et une bicouche  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpySH})_2]^{3+}-[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  en tant que photoanodes. Des expériences préliminaires sur des monocouches de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  immobilisées sur une électrode d'or plongée dans une solution électrolytique contenant un donneur d'électron sacrificiel ont montré la présence d'un photocourant anodique lorsque l'électrode est éclairée.

## 2.6 Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpySAC})_2]^{3+}$

Les complexes de cobalt(III) polypyridiniques sont connus pour être de bons accepteurs d'électrons vis-à-vis de complexes polypyridiniques de  $\text{Ru}^{\text{II}}$  à l'état excité, puisqu'ils sont réduits autour de 0 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .<sup>88,89</sup> Afin d'utiliser ces propriétés photorédox dans une diade moléculaire semblable à celle réalisée dans la partie précédente avec  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  et  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ , la synthèse d'un complexe de cobalt  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpySH})_2]^{3+}$  a été entreprise. Toutefois, cette synthèse n'a pu totalement aboutir, faute de temps. Les tentatives de déprotection des thiols sont restées vaines, et le complexe n'a pas pu être immobilisé sur des électrodes d'or. Cette partie décrira donc la synthèse du complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpySAC})_2]^{3+}$  et la caractérisation par RMN de son intermédiaire paramagnétique  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tpySAC})_2]^{2+}$ .

### 2.6.1 Synthèse du complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpySAC})_2]^{3+}$

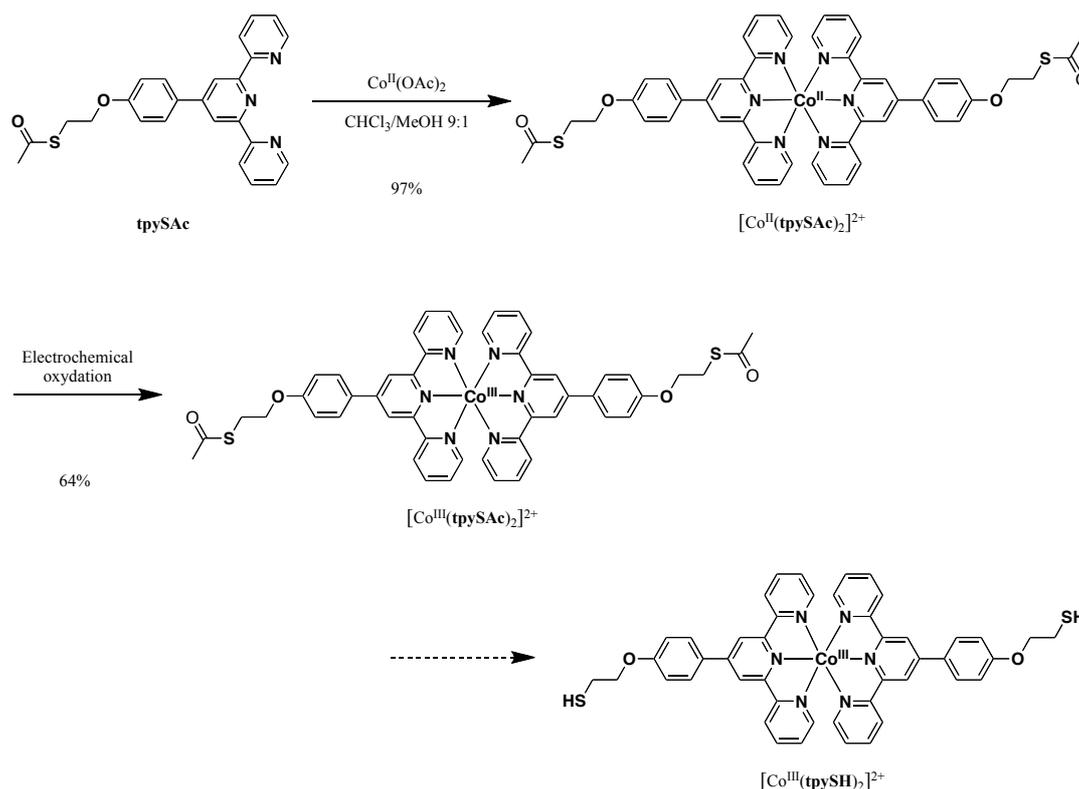


Figure 2.30 : Schéma de synthèse envisagé pour le complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$

<sup>88</sup> A. Yoshimura, K. Nozaki, N. Ikeda, T. Ohno, "Photoinduced electron transfer and back electron transfer within binuclear complexes of ruthenium(II) and cobalt(III)", *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7521–7522.

<sup>89</sup> J. Lombard, R. Boulaouche, D. A. Jose, J. Chauvin, M.-N. Collomb, A. Deronzier, "Synthesis and properties of trinuclear polypyridyl complexes  $\text{Ru}(\text{II})\text{-Co}(\text{II})\text{-Ru}(\text{II})$  and  $\text{Ru}(\text{II})\text{-Co}(\text{III})\text{-Ru}(\text{II})$ : Their photoinduced interconversion", *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 234-242.

Comme pour le complexe de fer(II), le changement du métal central implique plus de modifications dans la stratégie de synthèse qu'il n'y paraît. En effet, la complexation du  $\text{Co}^{\text{III}}$  avec des ligands tridentates tels que les terpyridines est particulièrement difficile, voire impossible. Ainsi, la stratégie employée fut la suivante : la synthèse a commencé sur le ligand, jusqu'à obtenir le **tpySAc**, puis la complexation avec le cobalt(II), qui comme celle du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  est très aisée, a été réalisée, suivie de l'oxydation du  $\text{Co}^{\text{II}}$  en  $\text{Co}^{\text{III}}$ . Enfin, la déprotection des thioacétates pour obtenir les thiols a été tentée dans les mêmes conditions que pour les complexes de ruthénium et de fer, sans succès. La Figure 2.30 résume la stratégie de synthèse utilisée.

Le ligand **tpySAc** a été synthétisé de la même façon que pour le complexe de fer  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ . Il a ensuite été complexé avec le  $\text{Co}^{\text{II}}$  à température ambiante dans un mélange  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (9:1 v/v) sous agitation pendant 2 heures. Cette étape de complexation est donc aisée et son rendement est presque quantitatif. L'oxydation du  $\text{Co}^{\text{II}}$  en  $\text{Co}^{\text{III}}$  a été tentée en utilisant des oxydants chimiques,  $\text{AgPF}_6$  et  $\text{Br}_2$ , mais sans succès, c'est pourquoi une oxydation par voie électrochimique a été réalisée. Le complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tpySAc})_2]^{2+}$  en solution ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) dans l'acétonitrile a donc été introduit dans une cuve d'électrochimie standard à trois électrodes. La courbe de voltammétrie cyclique du complexe de départ montre que le pic réversible du couple  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$  se trouve à  $E_{1/2} = -0.06$  V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $\Delta E_p = 67$  mV). Pour débiter l'oxydation, le potentiel du potentiostat a été placé à  $E = -0,04$  V, puis augmenté peu à peu pour atteindre  $E = 0,15$  V à la fin de l'électrolyse. L'évolution des espèces en solution a été suivie *in-situ* par spectroscopie UV-Visible (Figure 2.31). Sur le suivi spectroélectrochimique, on voit disparaître les bandes caractéristiques du  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tpySAc})_2]^{2+}$ , notamment la transition centrée sur le  $\text{Co}^{\text{II}}$  dont le maximum apparaît à 520 nm. La bande correspondant à la transition  $\pi-\pi^*$  centrée sur les terpyridines est aussi affectée par l'oxydation du métal. Elle passe progressivement d'un maximum d'absorption à 325 nm pour le complexe de  $\text{Co}^{\text{II}}$  à 377 nm pour le complexe de  $\text{Co}^{\text{III}}$ , laissant apparaître un point isosbestique à 350 nm.

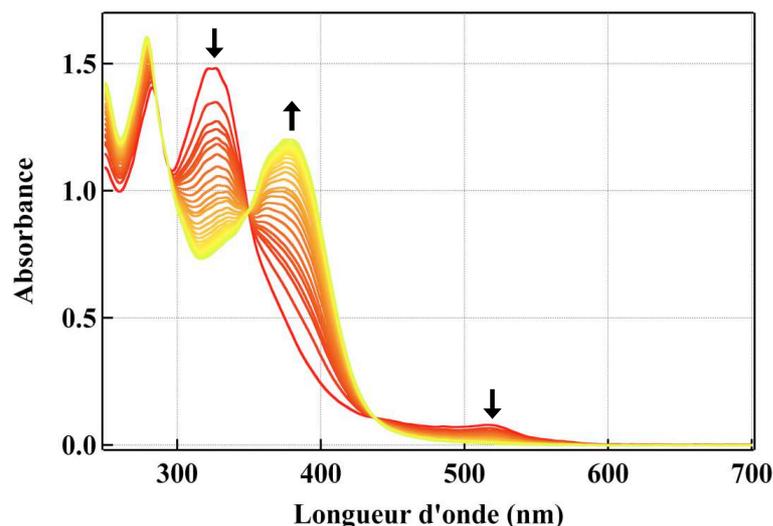


Figure 2.31 : Suivi spectroscopique de l'électrolyse du  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tpySAC})_2]^{2+}$  ( $5 \cdot 10^{-4}$  M dans l'acétonitrile +  $\text{TBAPF}_6$  0,1 M) réalisée sur électrode de travail en platine (grille cylindrique de grande surface). Réfèrece  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $10^{-2}$  M). Suivi spectroscopique directement dans la cellule grâce à un crayon optique de 1 mm. On enregistre une courbe toutes les 2 minutes.

Un rinçage avec un mélange éthanol/méthanol (9:1 v/v) a ensuite permis d'extraire le complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpySAC})_2]^{3+}$  de l'électrolyte ( $\text{TBAPF}_6$ ). Le complexe de cobalt sous sa forme ( $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpySAC})_2]^{3+}$ ,  $3\text{PF}_6^-$ ) est peu soluble dans ce mélange d'alcools, et peut être récupéré par filtration. Le complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpySAC})_2]^{3+}$  a pu être isolé avec un rendement de 64%. Si le rendement de l'oxydation est quantitatif, celui-ci est diminué par l'étape d'extraction, qui ne permet pas de récupérer la totalité du complexe sous forme solide.

La déprotection des groupements thiol a été tentée en employant les mêmes procédures que pour les complexes de ruthénium et de fer synthétisés précédemment. Que ce soit en condition acide avec  $\text{HCl}$  (100 équivalents,  $85^\circ\text{C}$ , 15 h), ou basique avec  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (2 équivalents, température ambiante, 15 h) nous n'avons pas pu obtenir les thiols désirés. Une tentative inédite a aussi consisté à placer une électrode d'or dans une solution de  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpySAC})_2]^{3+}$  en présence de  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (2 équivalents) mais l'électrochimie de l'électrode d'or après 24 h de trempage n'a pas montré la présence du complexe de cobalt immobilisé à sa surface.

### 2.6.2 Caractérisation RMN $^1\text{H}$ des complexes bis-terpyridiniques de cobalt

L'ion  $\text{Co}^{2+}$  est de configuration électronique  $d^7$ . Les sels de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$  sont de configuration haut-spin ( $t_{2g}^5 e_g^2$ ,  $s = 3/2$ ) ou bas-spin ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ,  $s = 1/2$ ) suivant le contre-ion et le solvant utilisé.<sup>90,91</sup> Dans tous les cas, ces complexes sont paramagnétiques et cette propriété se caractérise en RMN par un fort déblindage et un élargissement des pics des protons apparte-

<sup>90</sup> J. S. Judge, W.A. Baker, "On the spin equilibrium in bis(2,2',2''-terpyridine) cobalt(II) salts", *Inorg. Chim. Acta* **1967**, *1*, 68.

<sup>91</sup> H. S. Chow, E. C. Constable, C. E. Housecroft, K. J. Kulicke, Y. Tao, "When electron exchange is chemical exchange-assignment of  $^1\text{H}$  NMR spectra of paramagnetic cobalt(II)-2,2':6',2''-terpyridine complexes", *Dalton Trans.* **2005**, 236-237.

nant aux ligands. Cet élargissement est raisonnablement modeste et permet d'observer la plupart des pics en RMN  $^1\text{H}$ , ce qui n'est pas toujours le cas pour des espèces paramagnétiques. Cependant, cet élargissement des pics est suffisamment important pour faire disparaître leur multiplicité, rendant leur attribution plus difficile. Une expérience de RMN COSY (Correlation Spectroscopy), qui grâce à un spectre à deux dimensions met en évidence les couplages entre protons voisins, permet néanmoins de faciliter cette attribution. La Figure 2.32 montre un spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'espèce  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tpySAc})_2]^{2+}$ , ainsi qu'un spectre COSY de cette même espèce.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tpySAc})_2]^{2+}$  (Figure 2.32) enregistré sur une large fenêtre (-20 à 100 ppm) montre la présence de pics jusqu'à 55 ppm. Intéressons-nous tout d'abord aux pics au-delà de 8 ppm. On en distingue 5, de forte intensité, dont le premier, à 8,96 ppm intègre pour 8 protons. Il s'agit en fait de deux pics très proches l'un de l'autre. Tous les autres pics plus déblindés, à 14,00 ppm, 32,17 ppm, 44,94 ppm et 54,84 ppm intègrent pour 4 protons. Grâce à l'expérience COSY, chaque pic a pu être attribué, comme indiqué par les numéros sur la Figure 2.32. On remarque que ces pics exceptionnellement déblindés appartiennent aux protons de la terpyridine et du phényle qui lui est directement adjacent, donc aux protons les plus proches du centre métallique paramagnétique. Seul le pic du proton numéroté ① sur la figure n'apparaît pas sur le spectre. D'après Chow *et al.*<sup>91</sup> qui ont étudié la RMN d'un simple  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ , ce proton, le plus influencé par le métal, est le plus déblindé, et apparaît vers 100 ppm. Dans le spectre que nous avons réalisé, ce pic n'apparaît pas. Il est sans doute trop élargi pour être observé et se confond avec la ligne de base.

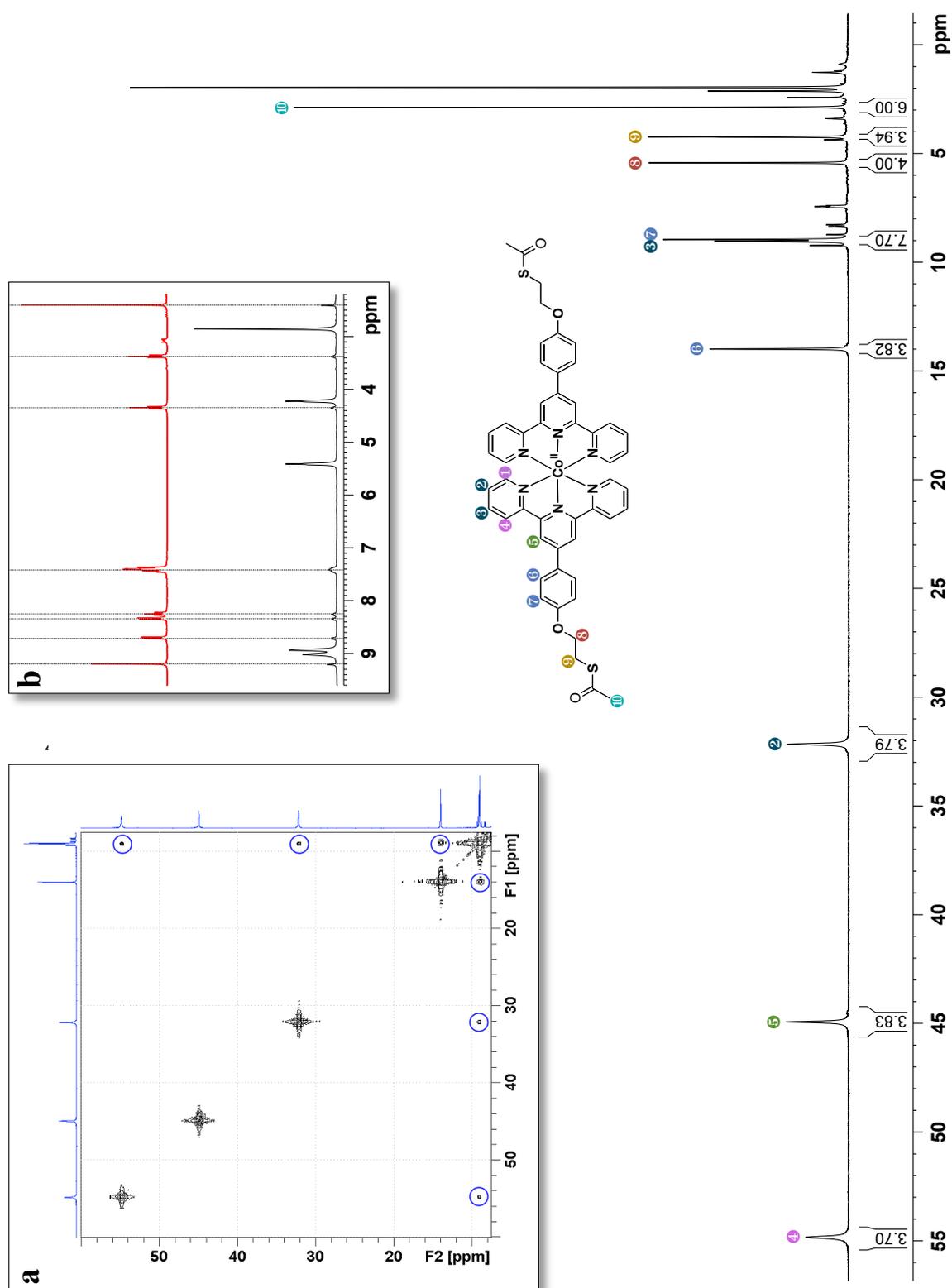


Figure 2.32 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  400 MHz du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tpySAC})_2]^{2+}$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ . **a** Spectre COSY du même complexe. **b** Comparaison de la zone 2 - 10 ppm des spectres RMN  $^1\text{H}$  des complexes  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tpySAC})_2]^{2+}$  (paramagnétique, en noir) et  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpySAC})_2]^{3+}$  (diamagnétique, en rouge).

En dessous de 8 ppm, le spectre est plus complexe et on distingue clairement une impureté. Il s'agit en fait du même complexe, dont le métal central est oxydé en  $\text{Co}^{\text{III}}$ . Si l'on compare les pics de cette "impureté" avec le spectre RMN  $^1\text{H}$  du  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpySAc})_2]^{3+}$  (Figure 2.32b), on retrouve en effet tous les pics de ce complexe dans le spectre du  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tpySAc})_2]^{2+}$ . L'ion  $\text{Co}^{3+}$  a une configuration  $d^6$  bas spin, il est diamagnétique. Son spectre RMN  $^1\text{H}$  se limite donc entre 0 et 10 ppm, comme c'est le cas pour les complexes de fer et de ruthénium étudiés dans ce chapitre. Le spectre RMN du complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpySAc})_2]^{3+}$  ressemble d'ailleurs fortement aux spectres des complexes  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  et  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ . Dans le spectre RMN du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tpySAc})_2]^{2+}$ , les protons du pont  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  apparaissent à 4,25 ppm et 5,43 ppm, et les protons du thioacétate à 2,88 ppm. Bien qu'ils soient plus éloignés du centre paramagnétique  $\text{Co}^{\text{II}}$ , ces protons sont eux aussi influencés par le champ magnétique du métal, et sont légèrement déblindés par rapport à ces mêmes protons dans le complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpySAc})_2]^{3+}$ .

Avec sa forte sensibilité à la présence d'un ion métallique paramagnétique, la RMN s'est donc révélée une technique indirecte très puissante pour déterminer l'état d'oxydation de ces complexes terpyridiniques de cobalt.

## 2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai décrit la synthèse d'une série de nouveaux complexes de métaux de transition. Ces complexes bis-terdentates de ruthénium(II), de fer(II) et de cobalt(II) et (III), ont tous été formés avec une terpyridine substituée en position 4' par un 4-(2-mercaptoethoxy)phényle, permettant une accroche des complexes sur des surfaces d'or. Bien que les ligands soient identiques pour chaque complexe, la synthèse a dû être adaptée aux conditions de complexation imposées par chaque métal.

L'étude électrochimique des complexes  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  et  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  sur électrode d'or a montré des résultats particulièrement intéressants. En effet, sur ce matériau, ces deux complexes ont non seulement montré des capacités d'auto-assemblage, classiques pour des molécules comprenant des groupements thiol, mais ont aussi dévoilé des propriétés d'électropolymérisation *qui n'avaient jamais été rapportées dans la littérature*. Une série d'expériences a été menée afin de préciser le mécanisme de cette polymérisation, et les résultats

montrent que les monomères s'assemblent par oxydation des groupements thiols en disulfures. L'électropolymérisation se produit uniquement sur l'or, ce qui nous laisse penser qu'une pré-organisation des complexes à la surface de l'électrode est nécessaire à la croissance des polymères, et que ceux-ci croissent de manière perpendiculaire à la surface, formant des fils moléculaires organisés. La structure formée reste toutefois à confirmer par d'autres méthodes, spectroscopiques notamment.

A notre connaissance, aucune étude précédente n'avait montré la formation par une voie électrochimique de fils moléculaires organisés sur une surface et incorporant des complexes de coordination. Les résultats les plus proches de ceux obtenus dans ce chapitre sont les fils moléculaires des groupes de Abruña et Nishihara,<sup>92</sup> formés par la méthode couche par couche, qui consiste dans un premier temps à adsorber un ligand à la surface d'une électrode, puis à tremper alternativement cette électrode dans des solutions de cations métalliques et de ligands ditopiques. L'approche originale que nous avons développée, qui utilise la voie électrochimique, offre une mise en œuvre beaucoup plus simple ne nécessitant pas de trempages alternés. En outre, la longueur des chaînes peut aisément être contrôlée par le nombre de cycles de voltammétrie réalisés.

Les propriétés électrochimiques du complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpySH})_2]^{3+}$  à la surface des électrodes d'or n'ont pas pu être étudiées, la synthèse de ce complexe n'ayant pas abouti. Par contre les complexes  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tpySAc})_2]^{2+}$  et  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpySAc})_2]^{3+}$  ont fait l'objet d'expériences intéressantes en RMN  $^1\text{H}$ . Les complexes de cobalt(II) étant paramagnétiques, l'outil de RMN s'est révélé très efficace pour déterminer le degré d'oxydation du complexe.

Les électrodes d'or modifiées par une monocouche auto-assemblée de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ont montré qu'elles produisaient un photocourant lorsqu'elles étaient irradiées, et plongées dans un milieu électrolytique contenant un accepteur sacrificiel d'électron. Bien que le rendement de conversion estimé soit très faible, l'observation d'un photocourant est un fait important, surtout lorsque l'on connaît les propriétés photophysiques de ces complexes en solution, peu favorables à leur utilisation comme photosensibilisateurs.

En utilisant à la fois les propriétés d'auto-assemblage et d'électropolymérisation des complexes  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ , nous avons formé un empilement Au-[complexe de Fe]-[complexe de Ru] à la surface d'une électrode d'or. En éclairant cette électrode modifiée dans des conditions identiques à celles utilisées pour le  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  seul à

---

<sup>92</sup> Voir Maskus *et al.* ref. n° 60 et Nishihara *et al.* ref. n° 61, p. 43.

l'électrode, nous avons aussi observé un photocourant, bien que sa valeur, rapportée à la concentration surfacique de la diade, ne soit pas significativement différente de celle observée pour le monomère  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  immobilisé à l'électrode. Le relais d'électron  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ne semble donc pas favoriser de manière significative l'échange d'électron avec l'électrode.

A la suite de ces expériences, nous avons prévu d'utiliser le complexe de cobalt  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpySH})_2]^{3+}$  comme accepteur d'électron dans une diade avec le  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  immobilisée sur une électrode d'or. Cette électrode modifiée aurait fonctionné comme une photoanode, grâce à la présence d'un donneur d'électron en solution. Outre la fabrication d'une photoanode, les complexes  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  et  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpySH})_2]^{3+}$  pourraient aussi nous conduire à l'élaboration de triades inorganiques formées d'un photosensibilisateur, entouré d'un donneur et d'un accepteur d'électron, et immobilisées sur des surfaces d'or grâce aux techniques élaborées dans ce chapitre.

Le résultat majeur de ce chapitre concerne donc les propriétés d'électropolymérisation du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ . Ces propriétés pourraient être utilisées comme moyen simple de fabriquer un dispositif moléculaire photosensible de type transistor. L'idée serait de polymériser le complexe de ruthénium entre deux électrodes d'or, et de vérifier la connexion entre les deux électrodes par une mesure de conductance. L'influence de la lumière sur le transport électronique à travers cette jonction moléculaire pourrait alors être étudié. Ces idées seront développées dans le chapitre 3.

## Chapitre 3

### Vers des transistors moléculaires photo-activables

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que des complexes de type  $[M(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ( $M = \text{Ru}^{\text{II}}$  ou  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) pouvaient être immobilisés sur des surfaces d'or, par auto-assemblage ou par électropolymérisation. De plus, le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  a montré qu'une fois immobilisé sur cette surface il était capable, sous l'effet d'un stimulus lumineux, d'échanger des charges avec l'électrode d'or lorsque celle-ci est plongée dans une solution contenant un accepteur ou un donneur d'électron sacrificiel. Nous nous sommes alors posé la question suivante : peut-on se passer de l'accepteur (donneur) sacrificiel en solution pour le remplacer par une seconde électrode, connectée à la première par l'intermédiaire du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ? On obtiendrait ainsi un dispositif composé d'un photosensibilisateur ( $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ ), relié à deux électrodes, faisant office de donneur et d'accepteur d'électron. Puisque les propriétés de transfert électronique de ce complexe sont différentes à l'état fondamental et à l'état excité, il serait possible, en imposant une différence de potentiel entre les deux électrodes, de moduler le passage du courant dans la jonction moléculaire en fonction de l'illumination du système. Nous obtiendrions ainsi un transistor moléculaire photo-activable.

Deux approches sont envisagées pour la réalisation d'un tel système : la première consiste à connecter une seule molécule entre des électrodes nanométriques, la seconde consiste à utiliser les propriétés d'électropolymérisation des complexes  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  pour déposer une assemblée de molécules entre des électrodes de plus grande taille, séparées de quelques dizaines de nm. Cette seconde technique, qui semble plus facilement réalisable, a dans un premier temps été privilégiée pour la réalisation de ces transistors photo-activables. Dans ce

chapitre, après quelques rappels sur les transistors et une série d'exemples de la littérature, je décrirai les différentes démarches entreprises pour réaliser ces transistors photo-activables, et les résultats obtenus.

### 3.1 Rappels théoriques et contexte scientifique

#### 3.1.1 Généralités sur les transistors à effet de champ

Le transistor est un dispositif électronique à trois électrodes appelées source, drain et grille (Figure 3.1). Cette dernière électrode agit comme un interrupteur. En effet, la tension imposée sur la grille permet de moduler le passage du courant dans le canal semi-conducteur, c'est-à-dire entre la source et le drain. La grille des transistors à effet de champ, et notamment les transistors de type MOSFET (Metal Oxyde Semiconductor Field Effect Transistor) est isolée du canal par un isolant,  $\text{SiO}_2$  étant le plus utilisé. La tension imposée à la grille crée un champ électrique qui modifie localement la conductance du canal, et permet ainsi de favoriser ou au contraire d'empêcher le passage du courant. Lorsque le courant source-drain est important, on parle d'état "passant", ou état ON. Lorsque ce courant est faible, on parle d'état "bloqué", ou état OFF. A chacun de ces états est associé un élément du système logique binaire, "0" pour l'état OFF, "1" pour l'état ON.

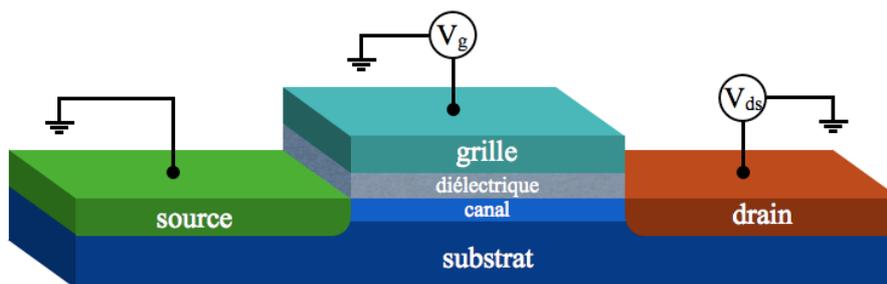


Figure 3.1 : Schéma d'un transistor à effet de champ.

Les transistors utilisés communément dans l'industrie de la micro-électronique sont réalisés sur un substrat en silicium monocristallin. Le silicium est un semi-conducteur intrinsèque : les cristaux de silicium pur sont très peu conducteurs, un dopage est donc nécessaire pour augmenter leur conductivité. Parmi les dopants les plus utilisés, le phosphore (5 électrons de valence) ou le bore (3 électrons de valence), dopent respectivement le silicium "n" ou

"*p*". Un semi-conducteur de type *n* possède un excès d'électrons, tandis qu'un semi-conducteur de type "*p*", au contraire, est caractérisé par un déficit électronique (un excès de "trous"). Suivant le taux de dopage, la densité en porteurs de charge dans un semi-conducteur peut varier de  $10^{16}$  à  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$  quand la densité électronique dans un conducteur métallique est de l'ordre de  $10^{22}$   $\text{cm}^{-3}$ . Ceci explique la différence importante de conductivité entre un métal et un matériau semi-conducteur.<sup>93</sup>

Pourquoi alors utiliser un matériau très peu conducteur tel que le silicium dans des dispositifs électroniques ? Pourquoi ne pas utiliser directement un métal, qui ne nécessite pas de dopage pour conduire l'électricité ? Pour obtenir un transistor efficace, la variation de conductance du canal entre les états ON et OFF doit être la plus grande possible. Dans un transistor de type MOSFET, la conductance du canal est contrôlée par le champ électrostatique créé par la grille. Or plus la densité de porteurs de charge dans le canal est grande, plus l'effet du champ électrostatique sur sa conductance est faible. On comprend alors pourquoi un semi-conducteur, plus pauvre en charges mobiles qu'un métal, est requis pour obtenir un effet de champ efficace. La Figure 3.2 décrit le comportement électrique d'un transistor à effet de champ.

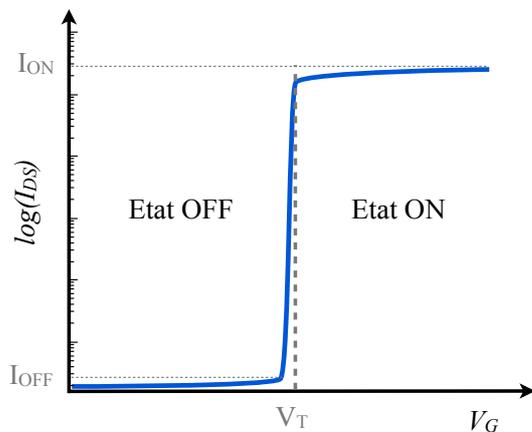


Figure 3.2 : Comportement électrique typique d'un transistor à effet de champ : courbe du logarithme du courant source-drain ( $I_{DS}$ ) en fonction de la tension de grille ( $V_G$ ). Le transistor passe de l'état OFF à l'état ON pour une tension de grille appelée "tension de seuil" ( $V_T$ ). Ce type de courbe  $I_{DS} = f(V_G)$  est appelé courbe de transfert.

Pour une tension source-drain ( $V_{DS}$ ) fixée et non nulle, lorsque l'on fait varier la tension de grille ( $V_G$ ), le courant source-drain ( $I_{DS}$ ) est d'abord très faible. A partir d'une tension seuil appliquée à la grille ( $V_T$ ), il augmente subitement et passe ainsi d'un état OFF à un état ON. La courbe représentée en Figure 3.2 est appelée "courbe de transfert". Idéalement, les caractéristiques de transfert d'un transistor peuvent être représentées par une fonction marche, où le passage entre les états passants et bloqués se fait instantanément. Dans le cas réel, cette transition s'effectue sur une plage de tension de grille, et est donc moins abrupte.

<sup>93</sup> H. Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques. 2<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris, 1990.

Les courbes de transfert d'un transistor permettent de remonter aux caractéristiques principales du transistor :

- la **tension de seuil**  $V_T$ , définie précédemment, peut facilement être extraite graphiquement. Sa valeur dépend des caractéristiques du canal, mais aussi de l'oxyde de grille.
- le **rapport**  $I_{ON}/I_{OFF}$ , est le rapport entre les courants dans l'état passant et dans l'état bloqué. Sa valeur doit être la plus grande possible afin que les états logiques "0" et "1" soient bien distincts.
- la **transconductance**  $g_m$ , définie comme la dérivée partielle du courant  $I_{DS}$  par rapport à la tension de grille  $V_G$ , traduit l'efficacité de l'effet de champ. Sa valeur est maximale lorsque la tension de grille correspond à la tension de seuil.

$$g_m = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_G}$$

- le **swing**  $S$  est l'inverse de la pente sous le seuil et représente la tension qu'il faut appliquer à la grille pour accroître d'une décade le courant source–drain dans la région sous le seuil. Sa valeur exprime donc la promptitude avec laquelle le transistor passe de l'état bloqué à l'état passant. Cette valeur est mesurée en mV/décade, et doit être la plus faible possible.

$$S = \left[ \frac{d \log_{10}(I_{DS})}{d V_G} \right]^{-1}$$

- la **mobilité des porteurs de charge** dans le canal,  $\mu$ , dépend de nombreux paramètres liés à la nature du matériau et à son dopage, mais aussi à l'interface canal-diélectrique et à l'effet de champ. Sa valeur dépend notamment de la transconductance :

$$\mu = \frac{L g_m}{w C_{ox} V_{DS}}$$

Dans la formule ci-dessus,  $L$  et  $w$  représentent la longueur et la largeur du canal et  $C_{ox}$  la capacité surfacique de l'oxyde de grille. La mobilité est mesurée en  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ .<sup>94</sup>

<sup>94</sup> F. Levy, *Traité des matériaux : Physique et technologies des semiconducteurs*, Vol. 18, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1995.

### 3.1.2 Intérêt des molécules pour l'électronique

De nos jours, n'importe quel ordinateur possède un processeur contenant jusqu'à un milliard de transistors à effet de champ tels que ceux décrits dans la partie précédente. Cette

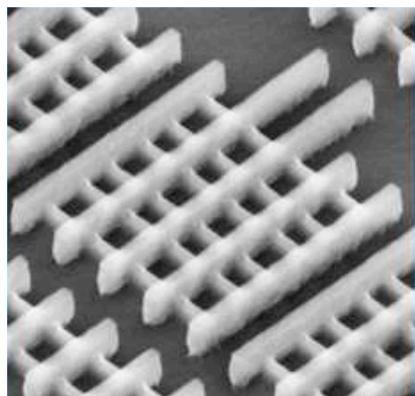


Figure 3.3 : Transistors issus de la technologie 22 nm.<sup>95</sup>

prouesse technologique est rendue possible grâce à une miniaturisation extrême de ce composant. En 2012, une vingtaine de nanomètres seulement séparent deux transistors sur un circuit intégré produit par l'industrie de la microélectronique (Figure 3.3).<sup>95</sup> La miniaturisation perpétuelle de ce composant depuis son invention en 1947 a permis de produire des processeurs et des mémoires avec la puissance et

la capacité de stockage qu'on leur connaît aujourd'hui. Toutefois la miniaturisation approche une limite fondamentale : les phénomènes physiques observés dans des composants de taille nanométrique sont très différents de ceux observés dans le monde macroscopique, lorsque l'on atteint ces dimensions, ce sont les lois de la mécanique quantique qui prévalent.

Dès 1974, A. Aviram et M. Ratner<sup>96</sup> ont eu l'idée de tirer parti de ces propriétés plutôt que d'essayer de les combattre. Ils ont imaginé un dispositif, basé sur une molécule unique qui possède une partie donneuse et une partie acceptrice d'électrons (Figure 3.4). Ils ont démontré théoriquement qu'en plaçant cette molécule entre deux électrodes, le dispositif fonctionnerait comme une diode. Ces travaux sont souvent considérés comme les premiers pas de l'électronique moléculaire. Même si ce premier dispositif moléculaire proposé paraît simpliste, l'idée de remplacer des dispositifs, fabriqués à partir de matériaux semi-conducteurs grâce à une approche *top-down*, par une électronique moléculaire utilisant une approche *bottom-up*, a beaucoup séduit. D'une part, la taille des molécules repousserait les limites de la miniaturisation de plusieurs ordres de grandeur et d'autre part, les coûts de fabrication seraient grandement réduits puisque les molécules peuvent être synthétisées en grandes quantités. Une mole de molécules pourrait en effet représenter  $6.10^{23}$  composants électroniques potentiels ! Enfin, les propriétés d'un dispositif moléculaire (électroniques, optiques, magnétiques, ...) peuvent être modulées en jouant sur l'architecture des molécules.

<sup>95</sup> Voir par exemple [www.intel.com](http://www.intel.com)

<sup>96</sup> A. Aviram, M. Ratner, "Molecular rectifiers", *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277-283.

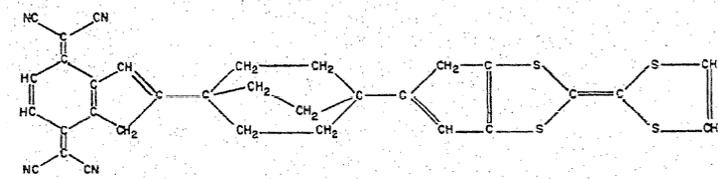


Figure 3.4 : Une molécule envisagée par Ratner et al. pour la réalisation de diodes moléculaires.<sup>96</sup>

Depuis les travaux de Ratner *et al.*, de très nombreuses études ont été entreprises pour intégrer des molécules dans des dispositifs électroniques. Les dispositifs réalisés vont du simple fil moléculaire aux diodes électroluminescentes, en passant par des transistors ou encore des mémoires moléculaires. Certains de ces dispositifs, comme les OLEDs (Organic Light-Emitting Diode), sont déjà au stade de la commercialisation,<sup>97</sup> d'autres comme les transistors à molécules uniques sont encore au stade fondamental de leur étude.<sup>98</sup> Les dispositifs moléculaires sont donc extrêmement nombreux et il serait impossible de tous les décrire. Dans les paragraphes qui suivent, nous nous contenterons de donner quelques exemples de transistors impliquant des molécules dans leur construction. Nous verrons dans ces exemples que les molécules peuvent soit être directement impliquées dans le transport électronique, soit influencer de manière indirecte les propriétés électriques du transistor.

### Approche "indirecte"

Intéressons-nous tout d'abord à l'approche indirecte qui consiste à fabriquer un transistor grâce à une méthode top-down, et de modifier ses propriétés en couplant sa partie active à des molécules. Les transistors dont le canal est constitué d'un objet nanométrique unidimensionnel tel qu'un nanofil semi-conducteur ou un nanotube de carbone, sont des candidats idéaux pour ce type d'approche. En effet leur conductance est principalement gouvernée par le nanofil ou le nanotube qui les constitue, ce qui leur apporte une sensibilité particulière vis-à-vis de leur environnement

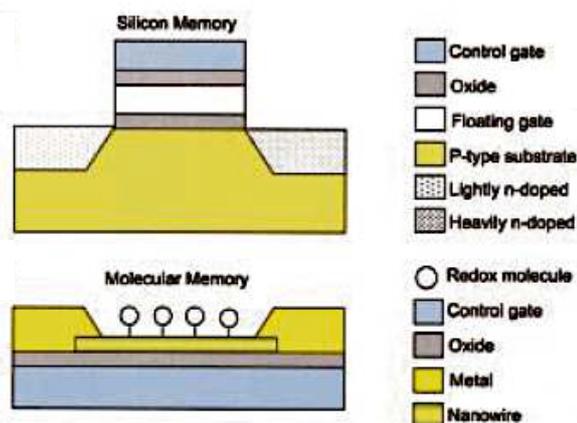


Figure 3.5 : Comparaison entre une mémoire classique et une mémoire moléculaire réalisée par Li et al.<sup>101</sup>

<sup>97</sup> Voir par exemple [www.sony.fr/biz/oled](http://www.sony.fr/biz/oled)

<sup>98</sup> N. Roch, *Transistors à molécule unique : des effets Kondo exotiques à la spintronique moléculaire*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 2009.

immédiat. Une faible modification de la surface de ces nano-objets, et notamment de la quantité de charges piégées à proximité directe du canal se traduit immédiatement par une variation de leur conductance. Cette sensibilité a pu être mise à profit pour réaliser par exemple des capteurs capables de détecter des espèces chimiques ou biologiques.<sup>99,100</sup> Il a également été démontré que des molécules possédant plusieurs états rédox stables placées à proximité du canal d'un transistor incorporant ces nano-objets unidimensionnels pouvaient présenter un effet mémoire. Ce qui signifie que les charges stockées dans les molécules grâce au champ électrostatique créé par la grille (écriture) influencent le passage du courant dans le canal (lecture). Li *et al.*<sup>101</sup> ont par exemple montré que des systèmes comportant des complexes de type  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$  immobilisés sur des nanofils de  $\text{In}_2\text{O}_3$  eux-mêmes connectés dans une configuration MOSFET pouvaient se comporter comme des mémoires, avec des temps de rétentions de charge de plusieurs centaines d'heures.

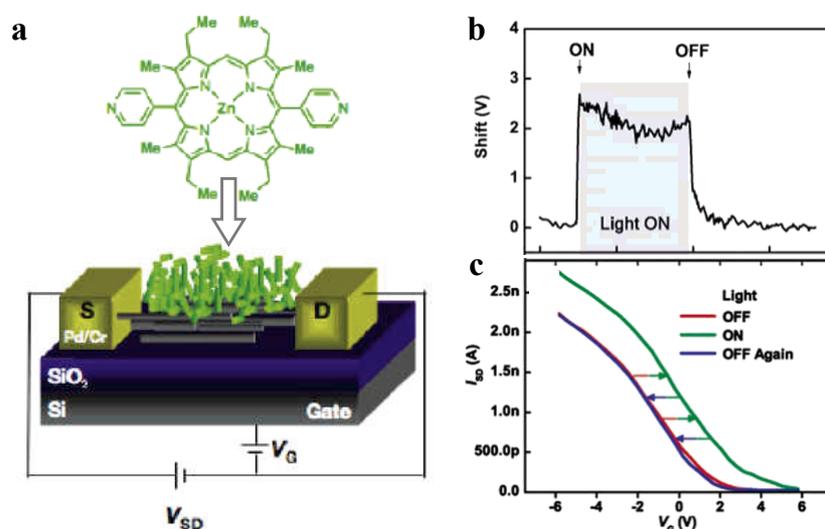


Figure 3.6 : **a** Schéma d'un transistor à base de nanotubes de carbone recouvert par un chromophore. **b** Décalage de la tension de seuil du dispositif observée sous irradiation. **c** Caractéristiques de transfert du transistor sous irradiation et dans le noir.<sup>102</sup>

Plus récemment, certains groupes de recherche se sont penchés sur l'influence de la lumière sur le comportement électrique de transistors à base de nanofils ou de nanotubes sur lesquels ont été déposées des molécules photoactives.<sup>102,103</sup> Ces dernières passent dans un état

<sup>99</sup> R. Haight, L. Sekaric, A. Afzali, D. Newns, "Controlling the electronic properties of silicon nanowires with functional molecular groups", *Nano Lett.* **2009**, 9, 3165-3170.

<sup>100</sup> E. Stern, J. F. Klemic, D. A. Routenberg, P. N. Wyrembak, D. B. Turner-Evans, A. D. Hamilton, D. A. LavVan, T. M. Fahmy, M. A. Reed, "Label-free immunodetection with CMOS-compatible semiconducting nanowires", *Nature* **2007**, 445, 519-522.

<sup>101</sup> C. Li, W. Fan, B. Lei, D. Zhang, S. Han, T. Tang, X. Liu, Z. Liu, S. Asano, M. Meyyappan, J. Han, C. Zhou, "Multilevel memory based on molecular devices", *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 1949-1951.

<sup>102</sup> D. S. Hecht, R. J. A. Ramirez, M. Briman, E. Artukovic, K. S. Chichak, J. F. Stoddart, G. Grüner, "Bioinspired detection of light using a porphyrin-sensitized single-wall nanotube field effect transistor" *Nano Lett.* **2006**, 6, 2031-2036.

<sup>103</sup> C. B. Winkelmann, I. Ionica, X. Chevalier, G. Royal, C. Bucher, V. Bouchiat, "Optical switching of porphyrin-coated silicon nanowire field effect transistors", *Nano Lett.* **2007**, 7, 1454-1458.

excité par absorption d'un photon, et sont alors susceptibles d'échanger des charges avec le canal du transistor et de modifier ses propriétés de conduction.

Hecht *et al.*<sup>102</sup> ont par exemple réalisé un transistor dont le canal est un réseau de nanotubes de carbone, et ont déposé un dérivé de porphyrine de zinc sur ce transistor. Après dépôt du chromophore, le système voit ses caractéristiques de transfert modifiées lorsqu'il est éclairé. Les auteurs de cette étude expliquent cette modification par un transfert d'électron photoinduit depuis les nanotubes de carbone vers la porphyrine. Ces transistors ayant un mode de conduction par trous, ce transfert d'électron photoinduit augmente la quantité de porteurs dans les nanotubes, et améliore la conductance du canal. La Figure 3.6 nous montre en effet un décalage de la tension de seuil du système, confirmant une augmentation du taux de dopage par trous dans le nanotube.

En 2007, une collaboration entre deux équipes de recherche grenobloises (équipes dans lesquelles j'ai ensuite effectué ma thèse) avait permis de réaliser une étude similaire à celle de Hecht *et al.*, utilisant aussi des chromophores porphyriniques déposés cette fois sur des transistors à nanofils de silicium (Figure 3.7).<sup>103</sup> Dans le cas de cette étude, le dépôt de la molécule sur le nanofil est accompagné d'une modification des caractéristiques de transfert du transistor (principalement une augmentation de la tension de seuil). Cette variation a été attribuée à un transfert d'électron spontané, dans le noir, du nanofil de silicium vers la porphyrine. Le nanofil est en effet dopé *n*, et voit donc sa densité de porteurs de charge diminuer lors du transfert d'électrons vers le chromophore, c'est pourquoi sa tension de seuil augmente. L'irradiation du système permet au transistor de retrouver une grande partie de ces caractéristiques, indiquant un transfert d'électron photoinduit en sens inverse, des porphyrines vers le nanofil.

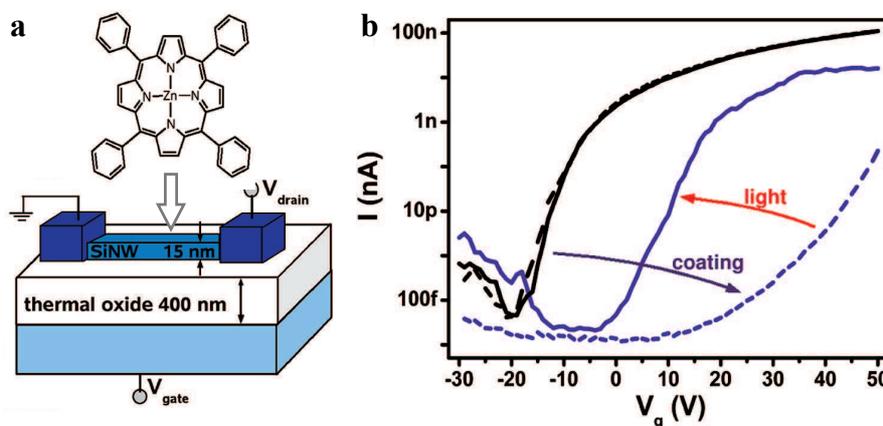


Figure 3.7 : **a** Schéma d'un transistor à effet de champ à base de nanofil de silicium (SiNWFET). **b** Caractéristiques de transfert du SiNWFET avant (courbes noires) et après dépôt (courbes violettes) de la molécule sous irradiation (lignes pleines) ou dans le noir (ligne discontinue).<sup>103</sup>

A la suite de ces travaux, lors de mon stage de Master 2 Recherche, nous avons étudié l'influence de différents chromophores sur les propriétés de ces mêmes transistors à base de nanofil de silicium. Parmi ces chromophores, le cyclo[8]pyrrole, une porphyrine étendue comportant huit sous-unités pyrrole reliées directement entre elles, a fortement modifié les caractéristiques du transistor. Dès son dépôt, avant même l'application du stimulus lumineux, ce macrocycle a amplement amélioré les caractéristiques de transfert du transistor, abaissant sa tension seuil et sa valeur de swing d'un facteur 5, et augmentant sa transconductance, la valeur du courant  $I_{ON}$  et la mobilité des porteurs de plusieurs ordres de grandeur (Figure 3.8a). Ce résultat nous a indiqué que contrairement à la porphyrine de zinc utilisée précédemment, le cyclo[8]pyrrole transfère des électrons vers le nanofil, augmentant ainsi la densité électronique dans le canal, et améliorant ses propriétés de conduction.

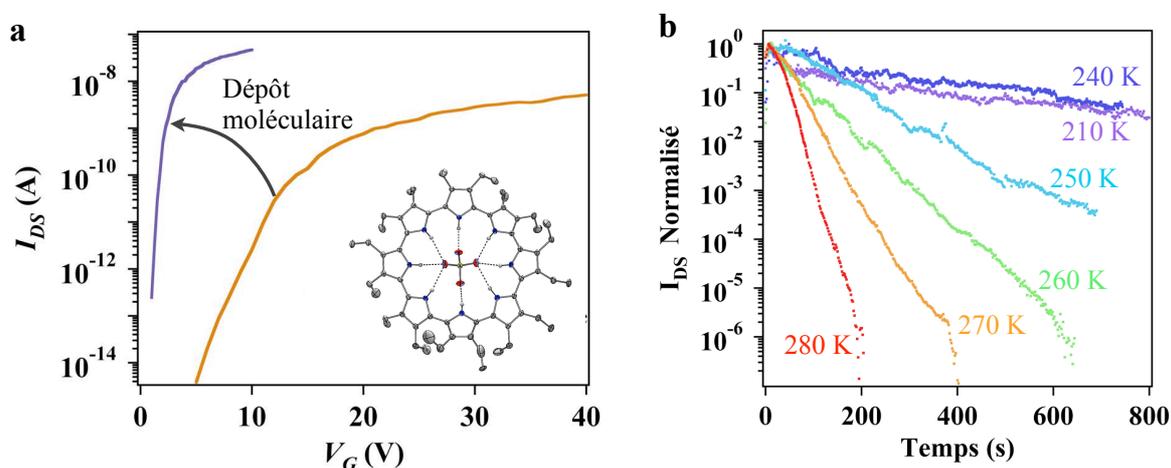


Figure 3.8 : **a** Courbes de transfert d'un transistor à nanofil de silicium avant (courbe orange) et après (courbe violette) dépôt de cyclo[8]pyrrole. En encart, la structure aux rayons X de la molécule de cyclo[8]pyrrole. **b** Ces transistors modifiés par le cyclo[8]pyrrole peuvent se comporter comme des mémoires moléculaires.

Aussi, la rétention de charge par le cyclo[8]pyrrole a été étudiée en fonction de la température. Les molécules de cyclo[8]pyrrole placées à proximité du canal sont séparées de celui-ci par un oxyde natif formé à la surface du nanofil de silicium. Cette configuration permet de stocker des charges dans les molécules grâce au champ électrostatique créé par la grille. La Figure 3.8b montre le courant source-drain au cours du temps et en fonction de la température. La figure nous montre un mécanisme de transfert de charge thermiquement activé jusqu'à 240 K, puisque les temps de rétention de charge augmentent quand la température diminue. Pour des températures inférieures à 240 K, un régime différent se met en place, indépendant de la température.

### Approche "directe"

Nous avons vu à travers les exemples précédents que les molécules étaient capables d'apporter à certains types de transistors des propriétés spécifiques, notamment lorsqu'elles sont déposées sur le dispositif, et en contact indirect avec le canal. Une seconde approche consiste à utiliser des molécules comme élément central du transistor. Nous nous intéresserons particulièrement aux molécules placées entre la source et le drain, utilisées en remplacement du matériau semi-conducteur constitutif du canal. Dans cette configuration, les propriétés intrinsèques des molécules (électroniques, optiques, magnétiques) peuvent être exploitées pour influencer le passage du courant dans le système.

Une des techniques les plus utilisées pour la réalisation de transistors moléculaires est le dépôt successif de couches minces (de quelques Å à quelques centaines de nanomètres) sur un substrat. Cette technique permet la réalisation d'un type de transistors appelés *transistor couches minces* (ou TFT, Thin Film Transistor). Les TFTs sont largement utilisés

dans l'industrie, notamment pour la fabrication de panneaux photovoltaïques ou d'écrans LCD (Liquid Cristal Display). Pour ces applications, leur partie active est composée de silicium amorphe, moins cher et plus souple d'utilisation que le silicium cristallin utilisé dans les MOSFETs. L'intérêt d'utiliser des molécules comme partie active des TFTs serait de réduire encore les coûts de fabrication, notamment en utilisant des techniques d'impression pour le dépôt des molécules. Dans le cas de *transistors couches minces moléculaires* (OTFTs, Organic Thin Film Transistors), la couche active de molécules est déposée directement sur l'oxyde de grille. Les électrodes source et drain peuvent être déposées soit sur l'oxyde de grille avant le dépôt moléculaire, soit directement sur la couche de molécules (Figure 3.9).

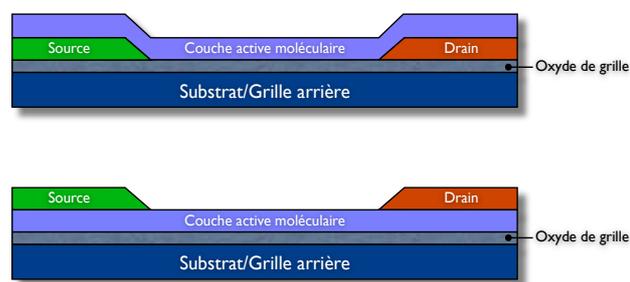


Figure 3.9 : Deux architectures possibles de transistors couches minces.

Les principales molécules candidates pour le remplacement des transistors à base de silicium sont restées pendant de nombreuses années les dérivés du polythiophène. Ce polymère, déposé sous forme de couche mince, atteint une mobilité des porteurs de charge de

$0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,<sup>104</sup> ce qui est bon pour un dépôt moléculaire, mais insuffisant pour prétendre remplacer le silicium amorphe dont la mobilité est de l'ordre de  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>105</sup> L'utilisation de petites molécules comme partie active des OTFTs a permis d'obtenir des mobilités bien meilleures et a relancé dans les années 1990 l'idée d'utiliser des films moléculaires pour ce type de transistors. Ces molécules, capables de s'auto-organiser une fois déposées sous forme de films minces, sont principalement les dérivés du pentacène ou du sexithiophène. Leur mobilité sous forme de films minces dépasse le plus souvent  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>106</sup>

Si la plupart des recherches en cours sur les matériaux moléculaires semi-conducteurs qui constituent les OTFTs sont destinées à améliorer leurs caractéristiques électriques (mobilité, rapport  $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ , ...) pour leur intégration dans des écrans LCD ou des écrans flexibles,<sup>107</sup> certaines études se sont toutefois attardées sur la photo-réponse de ces matériaux afin de les utiliser comme partie active de cellules photovoltaïques ou de photo-détecteurs. De tels systèmes, appelés *phototransistors moléculaires*, présentent en effet l'avantage de combiner la détection de lumière avec la possibilité de bloquer ou d'amplifier le signal électrique grâce à la grille. Dès 2001, Narayan *et al.*<sup>108</sup> démontraient l'utilité de la lumière comme paramètre supplémentaire pour influencer le passage du courant dans un phototransistor utilisant le polythiophène comme partie active. Plus récemment, Pal *et al.*<sup>109</sup> ont largement amélioré les propriétés de photoréponse d'un transistor similaire, basé sur le même polymère (Figure 3.10). D'après les auteurs, cette amélioration est due à une meilleure "cristallinité" du polymère.

---

<sup>104</sup> H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig & D. M. de Leeuw, "Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers", *Nature* **1999**, *401*, 685-688.

<sup>105</sup> P. G. Le Comber, W. E. Spear, "Electronic Transport in Amorphous Silicon Films", *Phys. Rev. Lett.* 1970, *25*, 509-511.

<sup>106</sup> T. Kelley *et al.*, Organic electronics, materials, manufacturing and applications, Chap. 2, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**.

<sup>107</sup> M. Mizukami, N. Hirohata, T. Iseki, K. Ohtawara, T. Tada, S. Yagyu, T. Abe, T. Suzuki, Y. Fujisaki, Y. Inoue, S. Tokito, T. Kurita, "Flexible AM OLED panel driven by bottom-contact OTFTs", *IEEE Elec. Dev. Lett.* **2006**, *27*, 249.

<sup>108</sup> K. S. Narayan, N. Kumar, "Light responsive polymer field-effect transistor", *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1891-1893.

<sup>109</sup> T. Pal, M. Arif, S. I. Khondaker, "High performance organic phototransistor based on regioregular poly(3-hexylthiophene)", *Nanotechnology* **2010**, *21*, 325201.

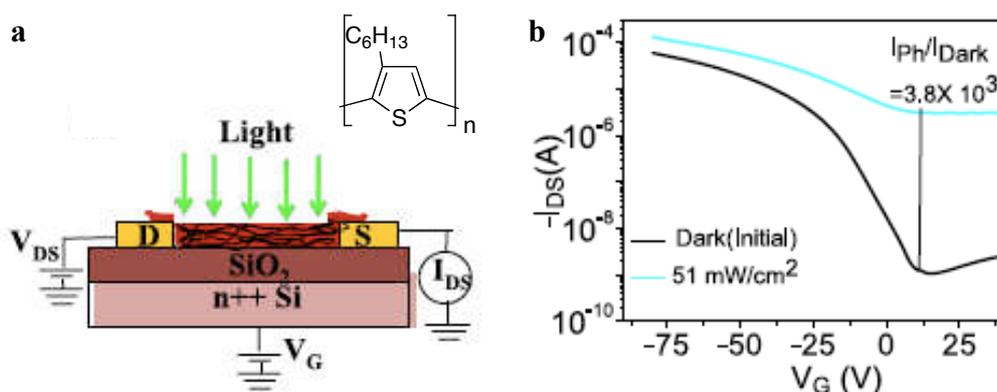


Figure 3.10 : **a** Schéma d'un phototransistor à base de polythiophène. **b** Caractéristiques de transfert de ce transistor, dans le noir (courbe noire) et sous irradiation (courbe bleue).<sup>109</sup>

L'organisation des molécules semble en effet influencer largement les propriétés des systèmes de photovoltaïque, c'est pourquoi de nombreux groupes de recherche utilisent des petites molécules, plus à même de s'organiser de manière cristalline sur des surfaces que les polymères, pour la réalisation de phototransistors. Au niveau moléculaire, l'objectif est de découvrir et de synthétiser des molécules qui aient une bonne photosensibilité, ainsi qu'une bonne mobilité une fois déposées sous forme de films minces. Les dérivés du pentacène, qui forment des films très conducteurs ont bien sûr été testés dans des phototransistors,<sup>110</sup> mais leur caractère sous irradiation ne permet pas d'envisager ces molécules pour la photodétection.<sup>111</sup> En effet, les films de pentacène étant déjà bons conducteurs, la différence entre les courants enregistrés dans le noir et sous irradiation est faible.

Afin de trouver le compromis idéal entre propriétés électriques et photosensibilité du système, différentes molécules organiques ont été testées dans une configuration de phototransistor.<sup>112-114</sup> Le plus souvent ces molécules sont formées de cycles aromatiques accolés afin de leur permettre d'absorber la lumière visible.<sup>112,113</sup> Les meilleurs résultats sont obtenus pour des molécules dont la structure plane permet une autre organisation sur le substrat à la

<sup>110</sup> Y.-H. Kim, J.-I. Han, M.-K. Han, J. E. Anthony, J. Park, S. K. Park, "Highly light-responsive ink-jet printed 6,13-bis(triisopropylsilyl)ethynylpentacene phototransistors with suspended top-contact structure"

<sup>111</sup> J.-M. Choi, J. Lee, D. K. Hwang, J. H. Kim, S. Im, E. Kim, "Comparative study of the photoresponse from tetracene-based and pentacene-based thin-film transistors", *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 043508.

<sup>112</sup> T. P. I Saragi, R. Pudzich, T. Fuhrmann, J. Salbeck, "Organic phototransistor based on intramolecular charge transfer in a bifunctional spiracene", *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2334-2336.

<sup>113</sup> Y.-Y. Noh, D.-Y. Kim, Y. Yashida, K. Yase, B.-J. Jung, E. Lim, H.-K. Shim, "High-photosensitivity p-channel organic phototransistors based on a biphenyl end-capped fused bithiophene ligand", *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 043501.

manière du pentacène. Guo *et al.*<sup>114</sup> ont en effet réalisé un phototransistor basé sur un assemblage de anthra[2,3-*b*]benzo[*d*]thiophène dont la mobilité de  $0,4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , est légèrement inférieure à celle des transistors à base de pentacène, mais dont la réponse électrique à un stimulus lumineux est bien plus nette.

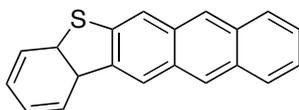


Figure 3.11 : Anthra[2,3-*b*]benzo[*d*]thiophène. Molécule utilisée par Guo *et al.* dans leur étude et permettant d'obtenir un bon compromis entre conductivité et photosensibilité.<sup>114</sup>

Finalement, si les critères principaux pour le choix des molécules en vue de réaliser un phototransistor efficace sont d'une part leur capacité à s'organiser sur une surface et d'autre part leur photosensibilité, pourquoi ne pas utiliser nos complexes  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ? L'étude de ces complexes détaillée dans le chapitre 2 nous indique qu'ils possèdent toutes les caractéristiques pour constituer la partie active d'un phototransistor : ils absorbent la lumière visible, ils possèdent un état excité dont la durée de vie est suffisante pour transférer des charges vers une électrode, et il est possible d'électrodéposer ces complexes de manière organisée sur des surfaces d'or. De plus, à notre connaissance, aucun dispositif de ce type n'a été réalisé avec des complexes métalliques, et la technique d'électropolymérisation de la partie active du transistor a été très peu exploitée.

Voici donc la stratégie envisagée pour réaliser ces transistors : Nous commencerons par électrodéposer le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  sur des nanofils d'or pour voir s'il existe un effet indirect de la molécule sur la conductance de ces nanofils, notamment sous l'influence d'un rayonnement lumineux. Puis nous tenterons de réaliser un phototransistor en électropolymérisant le complexe dans un intervalle de quelques nanomètres entre deux électrodes d'or. Pour ce faire, des échantillons adaptés doivent être fabriqués. Il s'agit de l'objet de la partie suivante du chapitre.

---

<sup>114</sup>Y. Guo, C. Du, C. Di, J. Zheng, X. Sun, Y. Wen, L. Zhang, W. Wu, G. Yu, Y. Liu, "Field dependent and high light sensitive organic phototransistors based on linear asymmetric organic semiconductor", *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 143303.

### 3.2 Fabrication des échantillons

Le rôle de ces échantillons est de connecter une assemblée de molécules de taille nanométrique au monde macroscopique par l'intermédiaire d'instruments de mesure. Cette mission n'est pas triviale. La fabrication d'un dispositif de type phototransistor moléculaire dont la partie active est formée par électropolymérisation du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  impose de nombreuses contraintes. Du point de vue du chimiste tout d'abord, voici quelques éléments à prendre en compte pour la fabrication d'échantillons appropriés :

- Le matériau utilisé au niveau de la jonction moléculaire ne peut être que l'or. En effet, nous avons montré dans le chapitre 2 que l'électropolymérisation des complexes  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  était possible uniquement sur ce matériau.
- Lors du dépôt moléculaire, l'échantillon sera placé en solution dans l'acétonitrile. Aucun élément de l'échantillon et du porte échantillon ne doivent donc être solubles dans ce solvant.
- L'interstice entre les électrodes source et drain doit être suffisamment étroit pour que quelques molécules mises bout-à-bout puissent les joindre (de 1 nm à 40 nm environ).
- La jonction doit être accessible par un rayon lumineux, le but étant de réaliser un transistor photoactivable

L'étude des propriétés électriques de ces dispositifs moléculaires impose quelques critères supplémentaires :

- Les échantillons fabriqués doivent comporter un grand nombre de jonctions, pour pouvoir éventuellement réaliser une étude statistique.
- Afin d'accéder aux propriétés de conduction de la partie active, une troisième électrode, la grille, doit être présente à proximité des jonctions (quelques nanomètres).
- Pour la connexion des jonctions avec le système de mesures, celles-ci doivent être reliées à des plots suffisamment grands pour pouvoir accueillir un fil de microsoudure, ou une pointe de mesure.

Ainsi, les échantillons ont été réalisés en prenant en compte ces critères et en utilisant une méthode de fabrication déjà connue au laboratoire, notamment pour la réalisation de transistors à molécule unique. Cette méthode tire parti de deux techniques de lithographie : la

photolithographie pour les motifs les plus gros (plots, lignes d'amenées et grille) et la lithographie électronique pour les pistes centrales plus fines.

### 3.2.1 Photolithographie

La fabrication des plots de contact, des lignes d'amenées et de la grille passe par une phase de photolithographie. Le substrat de départ est un *wafer* de silicium cristallin de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, recouvert par une couche d'oxyde thermique ( $\text{SiO}_2$ ) de 300 nm. Le principe de la photolithographie est décrit dans le schéma de la Figure 3.12a.

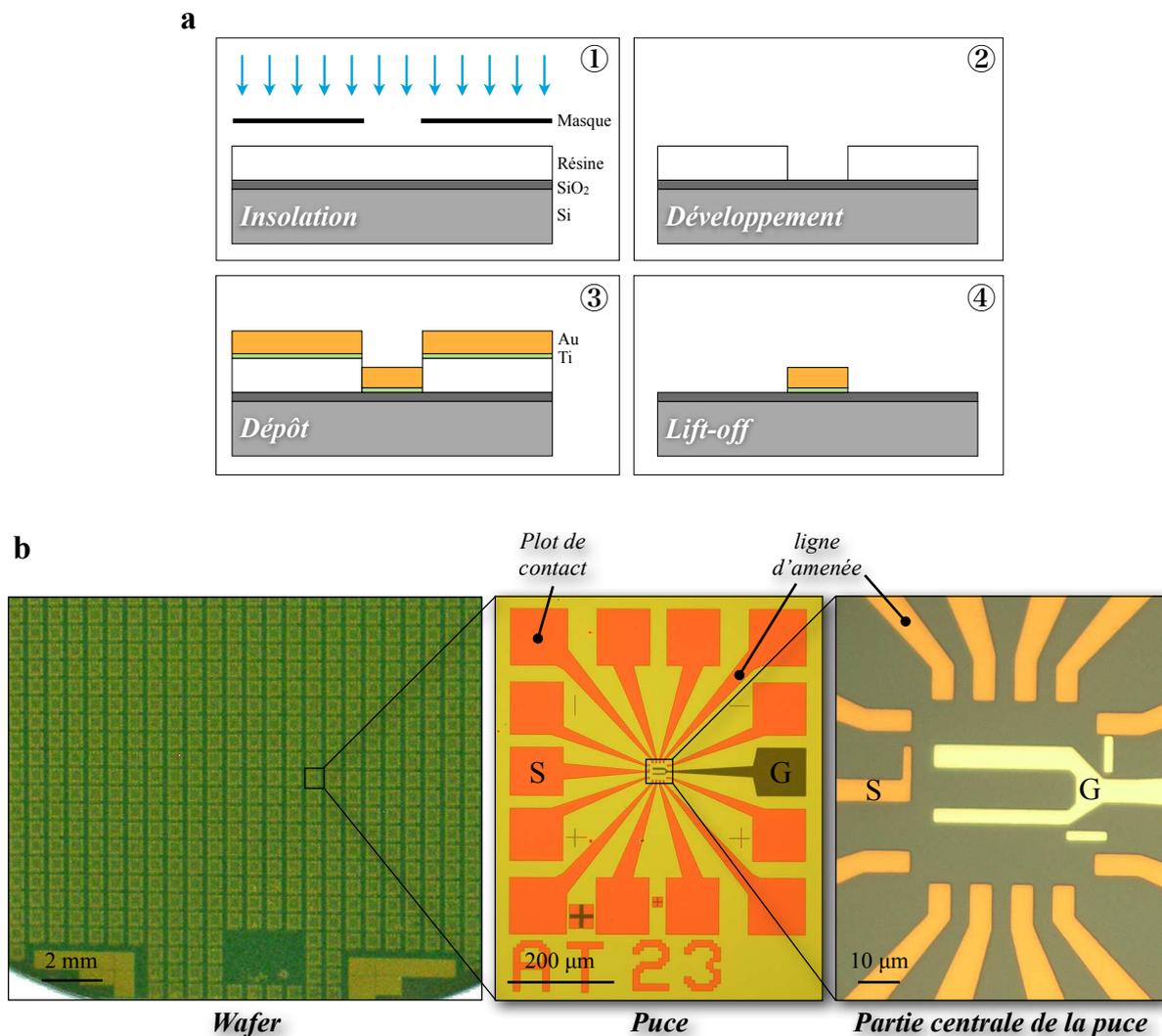


Figure 3.12 : **a** Schéma représentant les quatre étapes principales de photolithographie. **b** Photographies au microscope optique d'un wafer après la phase de photolithographie. Sur les deux images de droite, la grille, dont la partie conductrice en or est recouverte par un oxyde de grille, est facilement reconnaissable par sa différence de couleur. L'électrode notée "S" est l'électrode source commune à toutes les jonctions de la puce (voir après lithographie électronique Figure 3.14).

Tout d'abord, une résine photosensible positive est déposée sur le wafer par spin-coating. Cette résine est alors *insolée* (irradiée) grâce à une lampe *Deep UV*. Un masque est placé entre la lampe et le wafer de manière à ce que seules les zones correspondantes aux motifs que l'on veut déposer soient insolées. Dans ces zones, la résine qui est un polymère photosensible voit sa solubilité modifiée. L'étape de *développement* peut alors être opérée : la plaque est plongée dans un solvant dans lequel uniquement les parties insolées de la résine se dissolvent. Après l'étape de développement, les parties insolées du wafer sont à nu. Les couches métalliques peuvent alors être déposées. Elles sont constituées de deux matériaux : une couche d'accroche en titane de 3 nm, puis un dépôt d'or, d'une épaisseur de 100 nm. Ces métaux sont déposés sur toute la plaque, y compris sur la résine grâce à une technique de dépôt physique en phase vapeur (EBPVD, Electron Beam Physical Vapor Deposition). L'étape de *lift-off* permet ensuite de retirer la résine et donc les couches métalliques déposées sur celle-ci. Ainsi, après cette dernière étape, seuls les motifs désirés restent sur la plaque, en contact direct avec l'oxyde thermique.

Deux phases de photolithographie, sont nécessaires, la première pour le dépôt de la grille, la seconde pour le dépôt des plots et des lignes d'amenée. Ces deux étapes sont similaires, seul le masque utilisé lors de l'insolation diffère. Entre les deux étapes de lithographie, l'oxyde de grille, un oxyde de hafnium ( $\text{HfO}_2$ ), est déposé sur toute la plaque. La technique utilisée pour ce dépôt est l'ALD (Atomic Layer Deposition), plus précise pour le dépôt de couches très minces. La constante diélectrique particulièrement élevée de ce matériau permet de déposer une épaisseur d'oxyde de seulement quelques nanomètres (ici 7 nm), assurant un couplage électrostatique fort entre la grille et le futur canal moléculaire.

Les motifs obtenus après ces deux phases de photolithographie sont illustrés dans la Figure 3.12b.

### 3.2.2 Lithographie électronique

Cette technique est utilisée ici pour la fabrication de pistes d'or très fines, au centre de chaque puce. La lithographie électronique est basée sur le même principe que la photolithographie, schématisé Figure 3.12a. Seules les étapes d'insolation et de dépôt changent. L'étape d'insolation est réalisée avec un microscope électronique à balayage (MEB). Contrairement à la photolithographie où toute la plaque est insolée simultanément pendant quelques secondes, l'insolation par faisceau électronique est lente puisque les motifs sont dessinés un par un grâce

au balayage du faisceau. Le remplacement des photons UV par les électrons permet toutefois d'obtenir une meilleure résolution (jusqu'à 10 nm), nécessaire pour les motifs de petite taille.

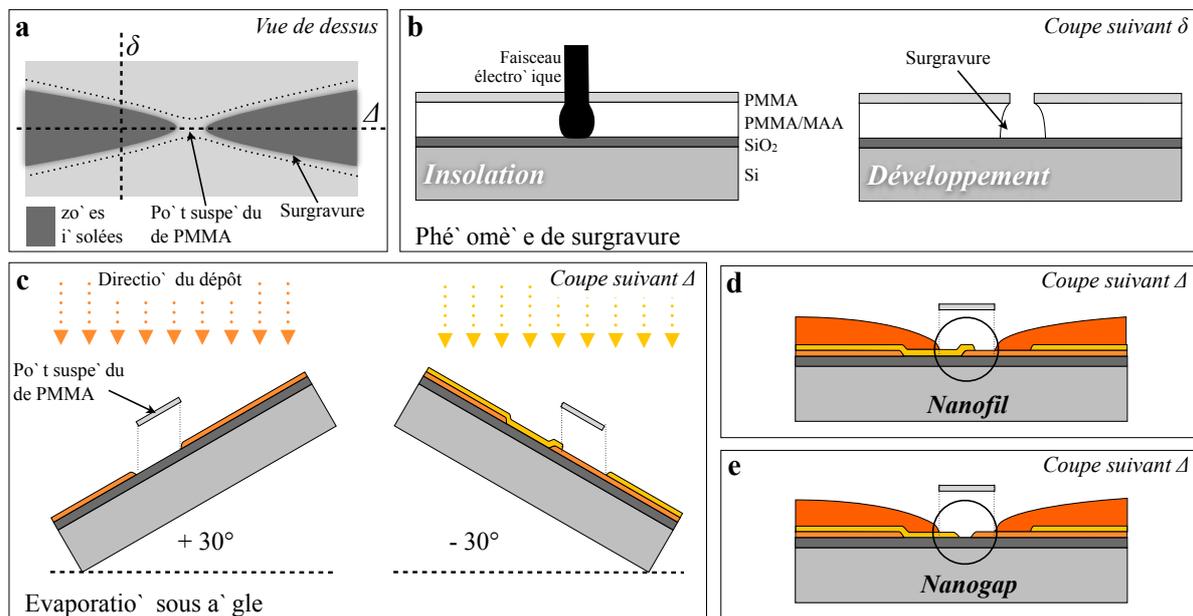


Figure 3.13 : Fabrication des nanofils et nanogaps grâce à la technique de dépôt sous angle basée sur une bicouche de résine. **a** Vue aérienne schématisée de la zone de la future jonction. **b** Phénomène de surgravure sur une bicouche de résine. **c** Les deux dépôts sous angle successifs. **d** Coupe longitudinale d'un nanofil après le troisième dépôt d'or. **e** Coupe longitudinale d'un nanogap après le troisième dépôt d'or.

Grâce à cette technique, deux types de dispositifs ont été fabriqués :

- Les premiers sont des *nanofils* d'or. L'intérêt de ces dispositifs est double : Tout d'abord, ils serviront à évaluer l'influence indirecte de molécules déposées sur ces nanofils sur leur comportement électrique. De plus, ces nanofils sont optimisés pour l'électromigration, une technique efficace pour obtenir des interstices très petits entre deux électrodes (1 à 5 nm). Cette technique sera détaillée dans la partie suivante (3.2.3).
- Les seconds sont des *nanogaps*, constitués de deux électrodes (source et drain) séparées d'une trentaine de nanomètres. Ceux-ci sont destinés à étudier par une approche directe le transport électrique à travers une assemblée de molécules  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  que nous tenterons de déposer par électropolymérisation.

Ces deux types de dispositifs ont été réalisés grâce à la technique de dépôt sous angle décrite dans la Figure 3.13. Cette technique repose sur l'utilisation de deux résines superposées : un copolymère P[MMA-MAA] (Poly[MethylMethAcrylate - MethAcrylic Acid]) pour la première, et une résine PMMA (PolyMethylMethAcrylate) pour la seconde. Ces deux résines

réagissent différemment au faisceau électronique (Figure 3.13b).<sup>115</sup> La résine la plus proche du substrat P[MMA-MAA] est plus sensible au faisceau d'électrons, et induit un phénomène de surgravure. La surgravure est telle qu'elle permet de créer un pont suspendu de résine PMMA (Figure 3.13a et c) au niveau de la future jonction.

Pour la fabrication de nanofils (Figure 3.13d), trois dépôts d'or sont réalisés successivement. Le premier, d'une épaisseur de 10 nm, est réalisé en inclinant l'échantillon de 30°. Pour le second, de même épaisseur, l'inclinaison appliquée est de -30°. Le dernier, d'une épaisseur de 100 nm est réalisé alors que l'échantillon est à plat, et permet une bonne connexion avec les lignes d'amenées. Pour réaliser des gaps d'une largeur comprise entre 25 et 35 nm environ (Figure 3.13e), les angles d'inclinaison des deux premiers dépôts sont réduits à + et -15°. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure 3.14.

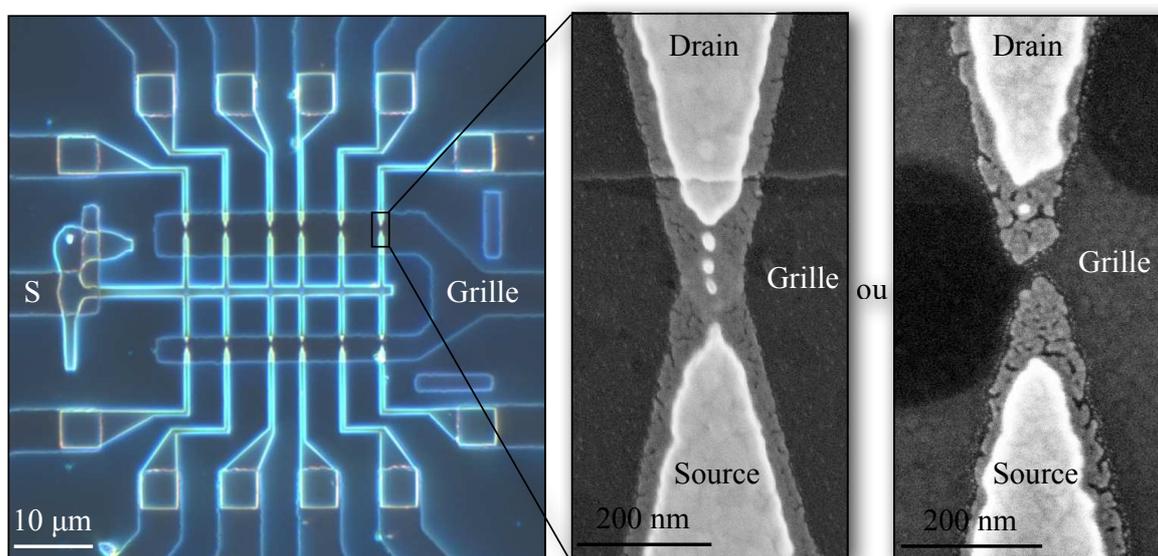


Figure 3.14 : A gauche, une photographie au microscope optique en lumière rasante de la partie centrale d'une puce après la phase de lithographie électronique. Au centre, une photographie au MEB d'un nanofil d'or. A droite, photographie au MEB d'un nanogap d'or (ici environ 30 nm).

### 3.2.3 Electromigration

Afin d'augmenter les chances de connexion des électrodes source et drain par des molécules de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  électropolymérisées, des interstices de quelques nanomètres seulement (1 à 10 nm) ont été fabriqués. Pour cela, la technique de dépôt sous angle ne peut être utilisée, sa reproductibilité est faible pour la fabrication de nanogaps inférieurs à 30 nm. Nous

<sup>115</sup>G. J. Dolan, "Offset masks for lift-off photoprocessing", *Appl. Phys. Lett.* **1977**, *31*, 337-339.

avons donc utilisé une technique d'électromigration, bien plus fiable pour réaliser des interstices nanométriques.

L'électromigration est le déplacement des atomes d'un matériau conducteur sous l'effet d'un flux d'électrons. Ce phénomène apparaît pour de fortes densités de courant, de l'ordre de  $10^5 \text{ A.cm}^{-2}$ .<sup>116</sup> L'électromigration est donc plus susceptible de se produire lorsque la taille d'une piste conductrice est réduite. Longtemps considérée comme un facteur limitant par l'industrie de la microélectronique, l'électromigration a au contraire été mise à profit par certains groupes de recherche pour obtenir des interstices entre deux électrodes de très petites tailles (1 à quelques nm), dans le but de réaliser des transistors unimoléculaires.<sup>117,118</sup>

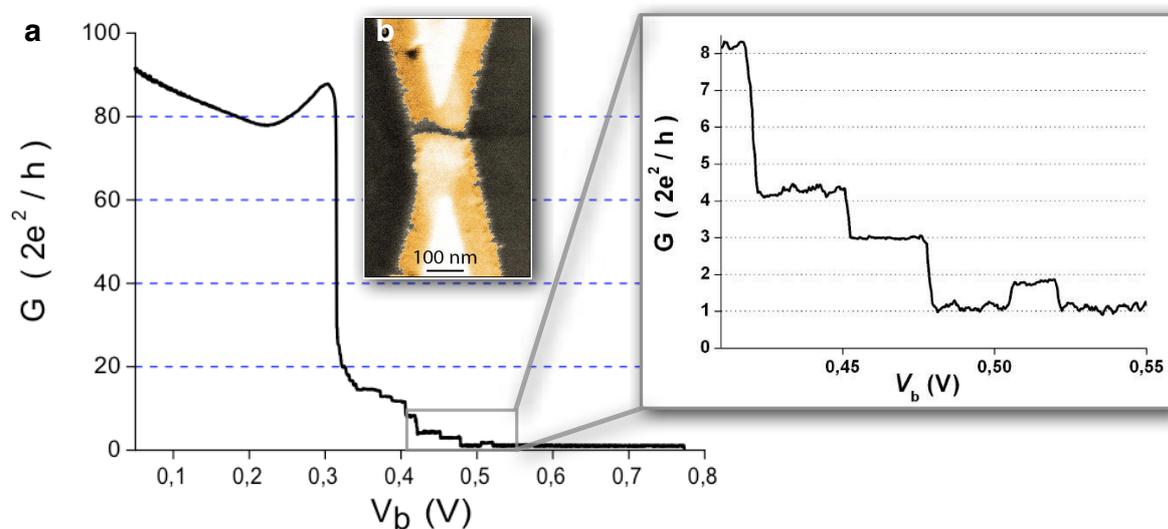


Figure 3.15 : **a** Evolution de la conductance au cours du processus d'électromigration en fonction du potentiel appliqué aux bornes du nanofil. Le zoom sur la fin du processus nous montre clairement des marches situées à des multiples du quantum de conductance ( $G_0 = 2e^2/h$ ) **b** Image de microscopie électronique à balayage, en fausses couleurs, d'un fil d'or après électromigration.<sup>119</sup>

Comme indiqué précédemment, l'électromigration est réalisée sur des nanofils d'or, dont la géométrie est optimisée. D'une largeur de 100 nm et d'une épaisseur de 10 nm, leur faible section permet à l'effet d'électromigration d'avoir lieu prioritairement par rapport à un *effet fusible* (échauffement de la jonction jusqu'au point de fusion du métal) qui produirait des interstices de taille non-contrôlée. Une rampe de tension est appliquée aux bornes de ces nanofils ( $5 \text{ mV.s}^{-1}$ ), et la conductance est mesurée simultanément. Lorsque la conductance atteint

<sup>116</sup> K. N. Tu, "Electromigration in stressed thin films," *Physical Review B* **1992**, *45*, 1409–1413.

<sup>117</sup> H. Park, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park, P. L. McEuen, "Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration", *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 301-303.

<sup>118</sup> N. Roch, S. Florens, V. Bouchiat, W. Wernsdorfer, F. Balestro, "Quantum phase transition in a single-molecule quantum dot", *Nature* **2008**, *453*, 633-638.

<sup>119</sup> Voir Thèse de N. Roch, ref. n° 98, p. 96.

une valeur proche de zéro, un système de détection rapide ramène la tension aux bornes du dispositif à 0 V en 1,5  $\mu$ s. La réactivité du système de mesure est primordiale pour obtenir des interstices de taille nanométrique.

Sur la Figure 3.15, on remarque que l'augmentation de la tension aux bornes du nanofil induit plusieurs effets. On observe tout d'abord une diminution de la conductance, due à l'échauffement progressif du nanofil métallique. Puis cette conductance augmente à nouveau, sous l'effet d'une réorganisation à l'échelle microscopique. Cette réorganisation précède toujours le début de l'électromigration, caractérisée par une chute drastique de la conductance. Si l'électromigration est réalisée à basse température (4 K) et si le balayage en tension est suffisamment lent, on observe à la fin du processus des marches de conductance situées à des multiples du quantum de conductance. Ces marches sont caractéristiques du phénomène d'électromigration, et indiquent un bon contrôle du processus.

### 3.3 Techniques expérimentales

Les dispositifs fabriqués, de type nanofils ou nanogaps, doivent être connectables électriquement, (i) à un potentiostat pour l'électropolymérisation, et (ii) à un système de mesure électrique. Pour cela il est tout d'abord nécessaire de fractionner le wafer en petits échantillons, généralement ces derniers comprennent quatre puces (carrés de 2x2). Les plaques de silicium sont clivées grâce à une pointe en diamant, manuellement, ou automatiquement à l'aide d'un *scriber* (appareil dédié au clivage de plaques de silicium).

La méthode classique consiste à coller un échantillon clivé sur un porte-échantillon comportant de larges pistes de cuivre destinées à la connexion avec le système de mesure. Une des puces de l'échantillon est alors connectée au porte-échantillon par micro-soudure. Cependant, dans notre cas, la colle permettant de fixer l'échantillon au porte-échantillon s'est révélée partiellement soluble dans l'acétonitrile, solvant utilisé lors du dépôt de molécules, et l'étape de micro-soudure a posé de nombreux problèmes, notamment pour les nanofils, très sensibles aux décharges électrostatiques. Ces obstacles nous ont poussé à fabriquer un porte-échantillon spécifique, ne nécessitant pas de coller l'échantillon, et à utiliser un testeur sous pointes afin de s'affranchir de l'étape de micro-soudure. Le testeur sous pointe est constitué de bras mobiles, terminés par des pointes conductrices dont l'extrémité est suffisamment fine

pour se placer sur les plots de contacts d'une puce (carré de 100  $\mu\text{m}$  de côté, voir Figure 3.12). Ces pointes peuvent être reliées soit à un potentiostat pour l'étape de dépôt, soit à un système de mesure de conductance pour l'étape de caractérisation électrique des jonctions. Ces deux configurations sont détaillées dans les paragraphes qui suivent.

### 3.3.1 Electrodeposition

Il s'agit ici de reproduire, dans les conditions expérimentales imposées par la taille des dispositifs, l'électropolymérisation observée sur des électrodes d'or commerciales. La Figure 3.16 illustre le montage réalisé.

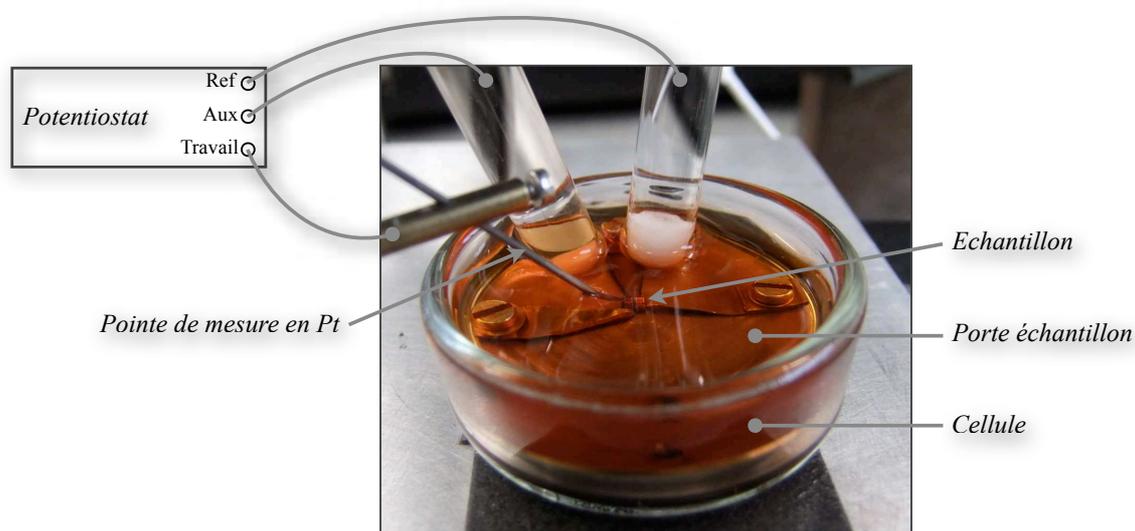


Figure 3.16 : Etape d'électropolymérisation du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  sur le dispositif (nanofil/nanogap)

L'échantillon est maintenu sur le porte-échantillon grâce à trois cales en laiton. La taille du porte-échantillon a été ajustée de manière à ce qu'il rentre parfaitement dans un cristalliseur préalablement sélectionné, qui fera office de cellule électrochimique. Le cristalliseur est lui-même fixé sur son support afin d'éviter tout mouvement de la pointe sur l'échantillon. La pointe du testeur est en tungstène et a été recouverte par une couche de 300 nm de platine, plus difficile à oxyder, et sur lequel le complexe n'électropolymérise pas. La pointe est connectée à un potentiostat en tant qu'électrode de travail, puis est placée sur le plot "source" d'une des puces de l'échantillon. Les pointes peuvent être placées avec précision sur l'échantillon à l'aide de vis micrométriques qui actionnent les bras terminés par les pointes, et d'une loupe binoculaire placée au dessus de l'échantillon (voir la Figure 3.17 pour une vue d'ensemble du montage). L'électrode de référence et l'électrode auxiliaire sont les mêmes que celles utilisées dans toutes les expériences d'électrochimie décrites dans les chapitres précé-

dents. La solution de complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) dans l'acétonitrile est placée dans le cristalliseur juste avant le dépôt.

Un blanc électrochimique dans une solution de TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M nous a permis de fixer la limite supérieure de balayage de potentiel pour l'électrodéposition à 0,95 V. Le dépôt est donc réalisé en balayant entre 0 et 0,95 V, à une vitesse de  $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Une fois le dépôt réalisé, l'échantillon est rincé abondamment à l'acétonitrile et séché sous un jet d'azote pour la mesure de conductance.

### 3.3.2 Mesure de conductance

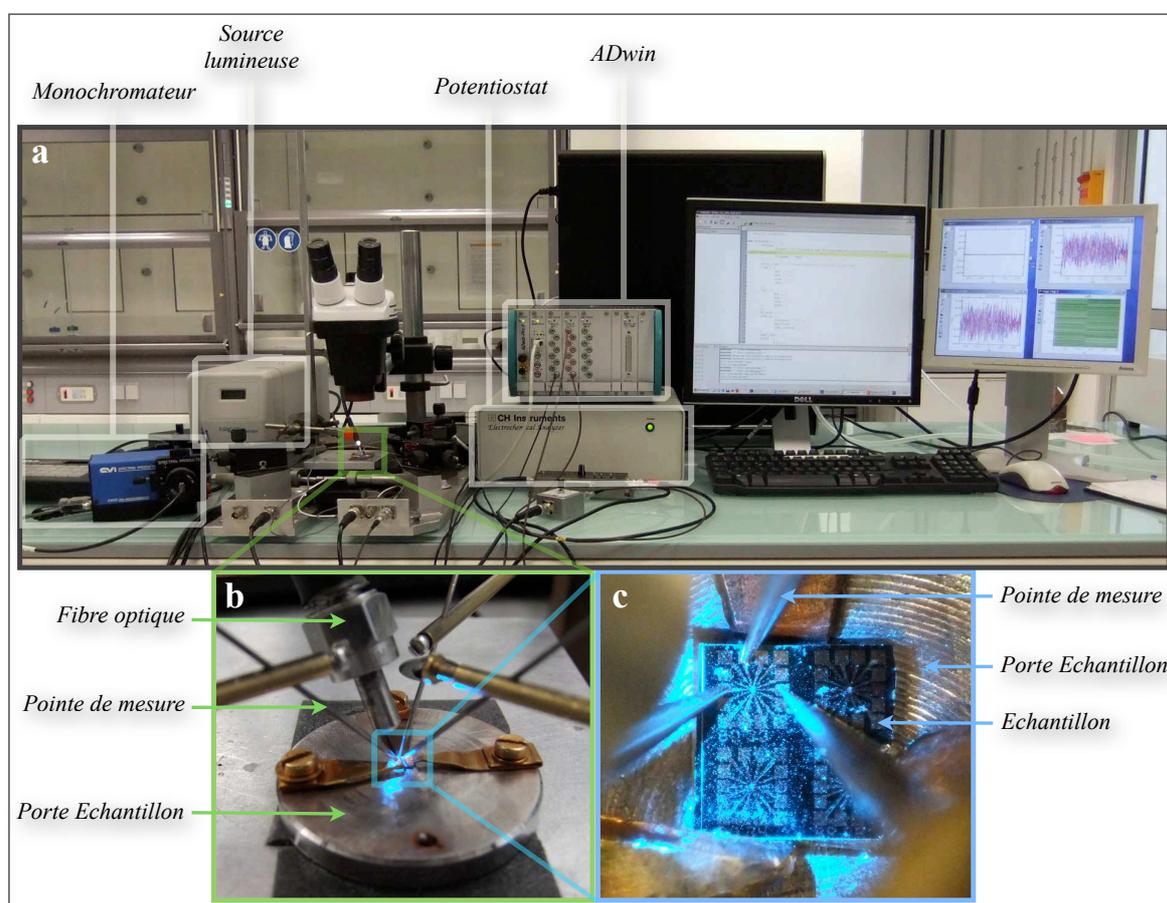


Figure 3.17 : Photographies du système de mesure. **a** La paillasse complète comprenant tous les éléments nécessaires à l'électrodépôt et aux mesures de conductance. **b** Un zoom autour de l'échantillon lors d'une mesure avec la lumière. **c** Vue à travers la loupe binoculaire de l'échantillon pendant la même mesure.

Trois pointes de mesure sont utilisées pour connecter les trois électrodes : la source, le drain, et la grille. Cette configuration nous permet d'étudier la conductance des dispositifs réalisés en fonction du potentiel appliqué sur la grille, et de la lumière. La source lumineuse est une lampe au mercure de 120 W (X-Cite<sup>®</sup> 120) à laquelle est adapté un monochromateur, ré-

glé sur 490 nm. Une fibre optique permet d'amener le rayonnement monochromatique jusqu'à l'échantillon (Figure 3.17).

Un système électronique numérique dit *temps réel* (modèle *ADwin-ProII* développé par Jäger Computergesteuerte Messtechnik GmbH) contrôlé par un ordinateur permet à la fois d'imposer une tension aux bornes du dispositif et de mesurer un signal de réponse. Ce type de système évite de multiplier les appareils de mesure. Cependant, le système ADwin ne gère que des tensions, que ce soit en entrée ou en sortie. Un convertisseur courant-tension est donc nécessaire en entrée, entre le dispositif et l'ADwin. De plus cet appareil dispose de convertisseur analogique/numérique (en entrée) et numérique/analogique (en sortie) de 16 bit. Par ailleurs, les limites de tensions de l'appareil sont de  $\pm 10$  V, ce qui signifie que lorsqu'une rampe de tension est appliquée, le pas minimum est d'environ 300  $\mu$ V. Dans notre cas les rampes de tensions appliquées sont de l'ordre de quelques millivolts, d'où la nécessité de placer un diviseur de tension en sortie de l'ADwin. Un programme spécifique développé au laboratoire permet de contrôler les paramètres de mesure depuis un ordinateur. Le schéma du montage est récapitulé Figure 3.18.

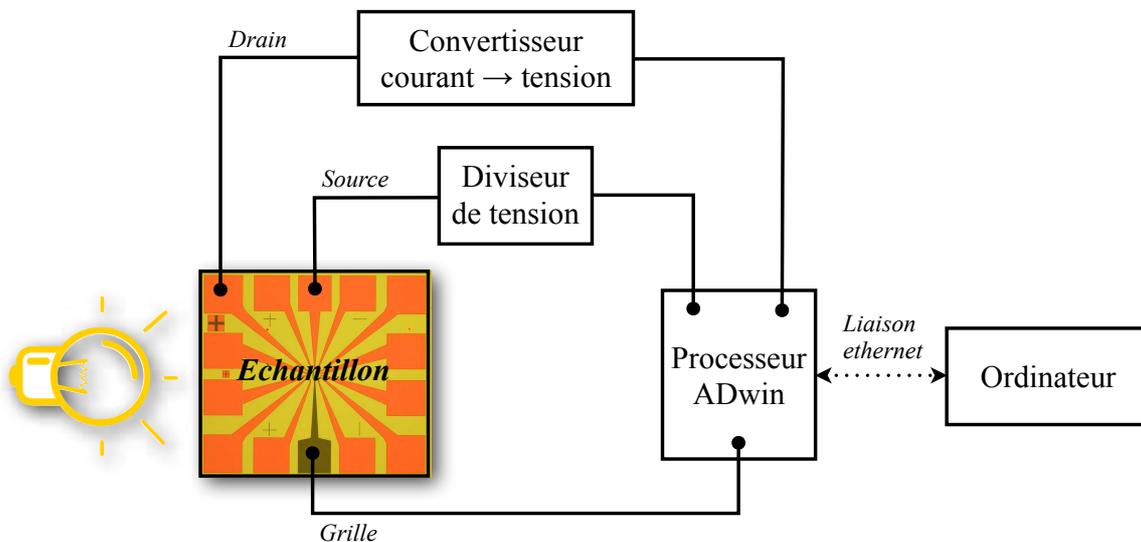


Figure 3.18 : Schéma du système de mesure de conductance. L'électrode drain a été placée aléatoirement sur le schéma, et pourrait se situer sur n'importe quel autre plot qui n'est ni la grille, ni la source.

Les expériences réalisées grâce à ce montage consistent en une simple mesure du courant source drain  $I_{DS}$  lors d'un balayage de la tension aux bornes du dispositif  $V_{DS}$ . Le balayage est répété pour différentes valeurs de tensions de grille  $V_G$ . La conductance est directement calculée par le programme dédié, il s'agit de l'inverse de la pente de la courbe  $I_{DS} = f(V_{DS})$ .

### 3.4 Résultats expérimentaux

Dans cette partie, les résultats préliminaires obtenus sont présentés. Ils concernent la caractérisation du dépôt moléculaire par différentes méthodes de microscopie, puis les mesures de conductance des nanofils, et enfin les tentatives de pontage des nanogaps par électropoly-mérisation du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  et les difficultés rencontrées.

#### 3.4.1 Caractérisation du dépôt moléculaire

Le mécanisme d'électrodéposition a été largement discuté dans le chapitre 2, et nous n'y reviendrons pas dans cette partie. Les questions auxquelles nous allons tenter de répondre ici sont les suivantes :

- Malgré les multiples modifications des conditions par rapport aux expériences d'électrochimie réalisées précédemment (électrode d'or différente, présence d'oxygène, ...), est-il toujours possible d'électropolymériser le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  sur les électrodes fabriquées ?
- Si oui, quelle est l'épaisseur du dépôt ? Est-il suffisamment épais pour ponter un nanogap de 30 nm, ou à défaut, une jonction électromigrée ?

Pour cela, nous nous sommes appuyés principalement sur des méthodes de microscopie optique, et AFM.

#### Microscopie optique

Le mode "lumière rasante" du microscope Zeiss (modèle Axio Imager.M2m) que nous avons utilisé permet de savoir rapidement si le dépôt a eu lieu ou non. En effet, comme le montre la Figure 3.19a, la puce sur laquelle le dépôt a été réalisé (AM36) est aisément différenciable de ses voisines, sur lesquelles aucun potentiel n'a été appliqué. Sur cette puce AM36, l'électropolymérisation du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  a été réalisé ici grâce à une succession de 50 cycles de balayage en potentiel dans les conditions décrites dans la partie 3.3.1. La pointe du testeur, connectée à la borne "travail" du potentiostat, est en contact avec le plot "source" uniquement. La présence de nanofils au centre de la puce rend la totalité de sa surface équipotentielle pendant toute l'expérience, c'est pourquoi la puce est entièrement recouverte de molécules, à l'exception de la grille, qui est la seule électrode non connectée à la

source. L'image a été enregistrée après sonication de l'échantillon pendant 5 minutes dans l'acétonitrile, et séchage sous un jet d'azote.

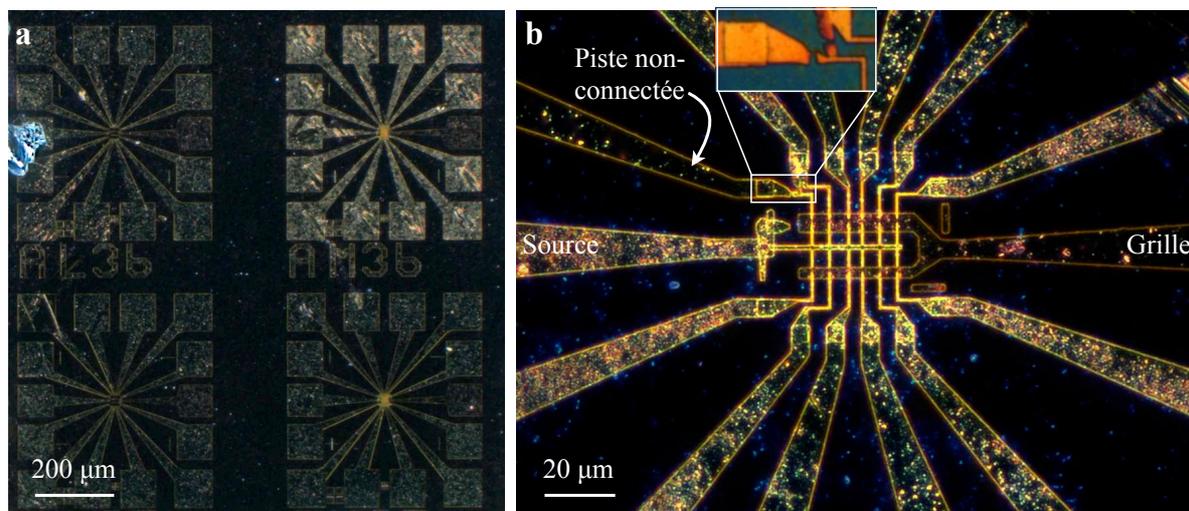


Figure 3.19 : Photographies au microscope optique en mode lumière rasante de deux échantillons différents. Tous deux comportent des nanofils dans leur partie centrale. Lors du dépôt (50 cycles), la pointe est placée sur l'électrode source. **a** A faible grossissement, il est déjà possible de distinguer la puce sur laquelle l'électrodéposition a eu lieu (AM36) des autres puces. **b** A plus fort grossissement, sur un autre échantillon, on remarque la présence du dépôt seulement sur les pistes connectées électriquement avec la source.

Les mêmes conditions de dépôt ont été employées pour l'échantillon de la Figure 3.19**b**. En observant cet échantillon à un grossissement plus fort, on remarque là encore que les pistes d'or sur lesquelles les molécules sont déposées sont aisément différenciables des autres. La piste située juste au-dessus de l'électrode source sur l'image ne semble pas avoir été concernée par l'électrodépôt. Effectivement, en augmentant encore le grossissement, on distingue une cassure sur la piste, de toute évidence responsable de l'absence de dépôt sur cette électrode drain. Cette image nous permet aussi de remarquer que le dépôt est inhomogène, ce qui pourrait poser des difficultés par la suite.

La microscopie optique est donc un outil efficace pour vérifier la présence d'un dépôt moléculaire sur les électrodes, mais nous donne peu d'informations sur la structure du film, notamment sur son épaisseur.

### Microscopie à force atomique

Les techniques de microscopie en champ proche, telles que l'AFM ou le STM (Scanning Tunneling Microscope), sont très précises suivant l'axe vertical (quelques Å), et sont donc idéales pour déterminer l'épaisseur d'une marche. L'AFM est une technique très peu contrai-

gnante, ne nécessitant pas de travailler sous vide poussé, contrairement au STM. Sa mise en œuvre est rapide, et son mode de fonctionnement permet de caractériser tout type de surface. L'utilisation du mode "tapping", pour lequel la pointe oscille à proximité de la surface et entre en contact avec celle-ci de manière intermittente, permet de ne pas dégrader la zone balayée par la pointe. Le mode "contact" de l'AFM est plus invasif, car la pointe interagit de façon continue avec la surface.

Dans un premier temps, nous avons réalisé les images en mode *tapping* d'un nanofil d'or avant et après électrodéposition du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  (Figure 3.20). Le complexe est électrodéposé grâce à 50 cycles de balayage de potentiel dans les conditions décrites précédemment.

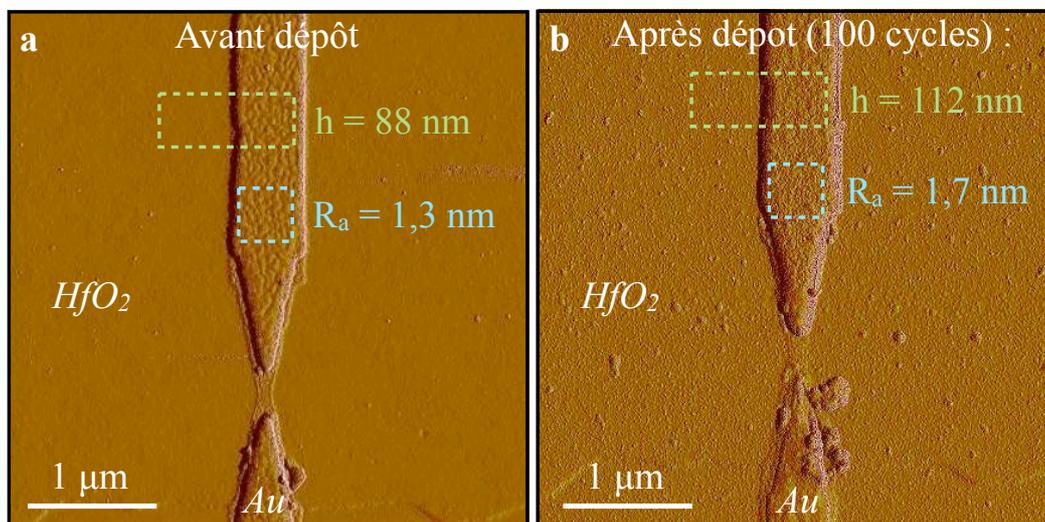


Figure 3.20 : Images de microscopie à force atomique en mode "tapping" d'un nanofil d'or avant (a) et après (b) un dépôt moléculaire. La valeur  $h$  représente la différence d'altitude entre l'oxyde de grille et la piste en or moyennée sur toute la zone encadrée par les pointillés verts.  $R_a$  est la rugosité arithmétique moyenne sur la zone encadrée par les pointillés bleus.

Sur les images de la Figure 3.20, on distingue bien la différence d'aspect de la surface d'or avant et après le dépôt. Cette différence peut être quantifiée en calculant une valeur de rugosité. La *rugosité arithmétique*  $R_a$ , dont la valeur apparaît en bleu sur les images est la moyenne arithmétique des valeurs absolues des distances ( $y_i$ ) entre la ligne du profil et la "ligne centrale". Cette dernière est placée telle que les pics et les creux soient répartis également de chaque côté de cette ligne.

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|$$

En prenant pour référence l'oxyde de grille sur lequel les pistes d'or sont déposées dans cette zone de la puce, il est possible de comparer la hauteur de la piste avant et après le dépôt. Cette hauteur  $h$  apparaît en vert sur les images, et correspond à une valeur moyenne dans la zone en pointillés verts. La hauteur de la piste après le dépôt dépasse de 24 nm la valeur avant le dépôt. Cette valeur correspond probablement à l'épaisseur du film moléculaire électrodéposé. Toutefois, on remarque que l'aspect de l'oxyde de grille a aussi changé. S'il est peu probable que le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  soit électropolymérisé sur l'oxyde  $\text{HfO}_2$ , il est possible que des cristaux de  $\text{TBAPF}_6$ , l'électrolyte présent en forte concentration dans la solution lors du dépôt, restent accrochés sur cette surface, même après rinçage à l'acétonitrile. L'épaisseur de la couche de  $\text{TBAPF}_6$  présente sur l'oxyde est toutefois difficile à estimer, or cette valeur est essentielle si l'on désire estimer l'épaisseur de la couche moléculaire déposée sur les pistes d'or.

Afin d'obtenir une référence plus sûre et donc une estimation plus juste de l'épaisseur du film moléculaire électrodéposé, nous avons utilisé une technique alternative basée sur le mode *contact* de l'AFM. Cette technique consiste à "racler" à l'aide de la pointe AFM une zone de la surface comportant des molécules afin de chasser ces dernières de la zone et de ne laisser que le métal sous-jacent. Pour cela, la force appliquée par la pointe sur la surface doit être ajustée afin d'enlever le maximum de molécules tout en conservant l'intégrité de l'électrode d'or. En effet, l'or est un métal particulièrement ductile, qui pourrait être affecté par le passage de la pointe. Cette expérience est illustrée dans la Figure 3.21.

Cette expérience a été réalisée sur quatre puces. Sur trois d'entre elles le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  avait préalablement été électropolymérisé, en faisant varier le nombre de cycles de balayage en potentiel pour chaque puce : 30 cycles pour la première, 50 pour la seconde, et 100 cycles pour la troisième puce. La quatrième puce est laissée vierge de tout dépôt. Pour chaque puce, l'étude de l'épaisseur du dépôt moléculaire a été effectuée au niveau d'une des lignes d'amenées. Une image en mode *tapping* de 3  $\mu\text{m}$  de côté est d'abord réalisée (Figure 3.21①). L'AFM est ensuite passé en mode *contact*, et la zone de balayage est limitée à un carré de 500 nm de côté. Cette zone est balayée en aller-retour (Figure 3.21②) afin de retirer les molécules, puis le mode *tapping* est rétabli pour visualiser le résultat (Figure 3.21③). Un profil de cette dernière image permet d'extraire la profondeur du trou créé, et donc l'épaisseur du dépôt moléculaire. Le même procédé est reproduit sur les trois puces comportant des

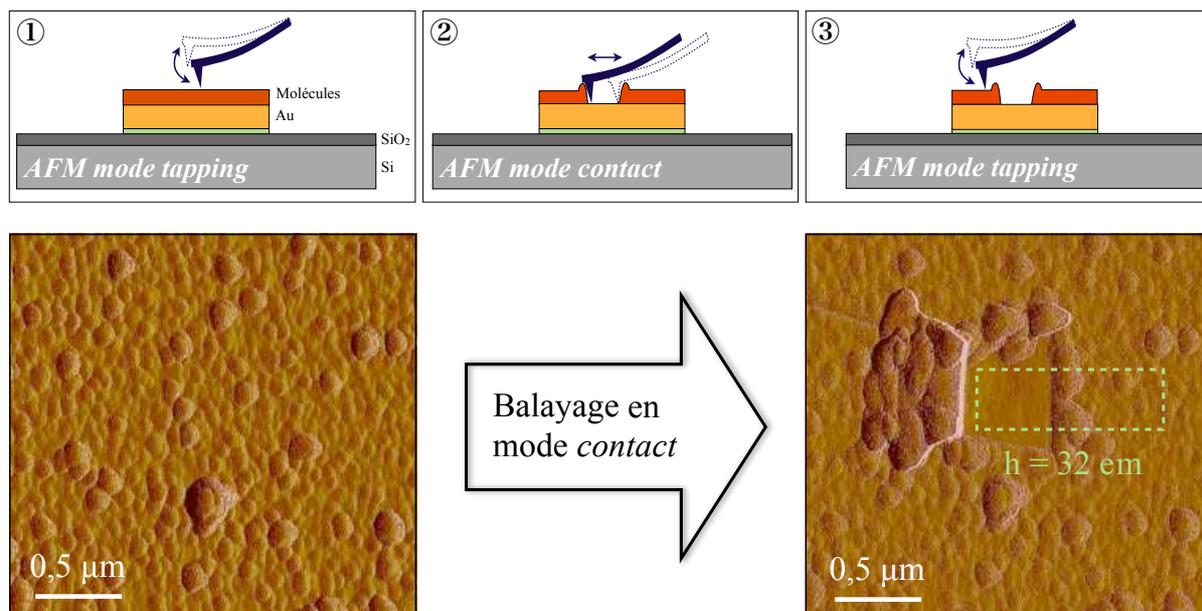


Figure 3.21 : En-haut, schémas représentant les trois étapes de l'expérience. En-bas, les images en mode tapping de la puce ayant subi 100 cycles de balayage en potentiel pour l'électrodéposition du complexe  $[Ru^{II}(tpySH)_2]^{2+}$ . Ces images montrent une partie d'une ligne d'amenée avant (gauche) et après (droite) le "gratage" de la zone centrale en mode contact.

molécules, ainsi que sur l'or nu et sur une surface de  $HfO_2$  adjacente aux puces. Le  $HfO_2$ , d'une épaisseur de 7 nm déposée sur le  $SiO_2$ , est beaucoup plus dur que l'or, et nous permet de comparer la profondeur creusée sur ce matériau et sur l'or nu. On vérifie ainsi que l'on ne creuse par trop la surface d'or lors du balayage en mode *contact*, et donc que la force appliquée sur la pointe AFM est adaptée. Les résultats d'épaisseur obtenus grâce à cette technique sont récapitulés dans le graphique de la Figure 3.22.

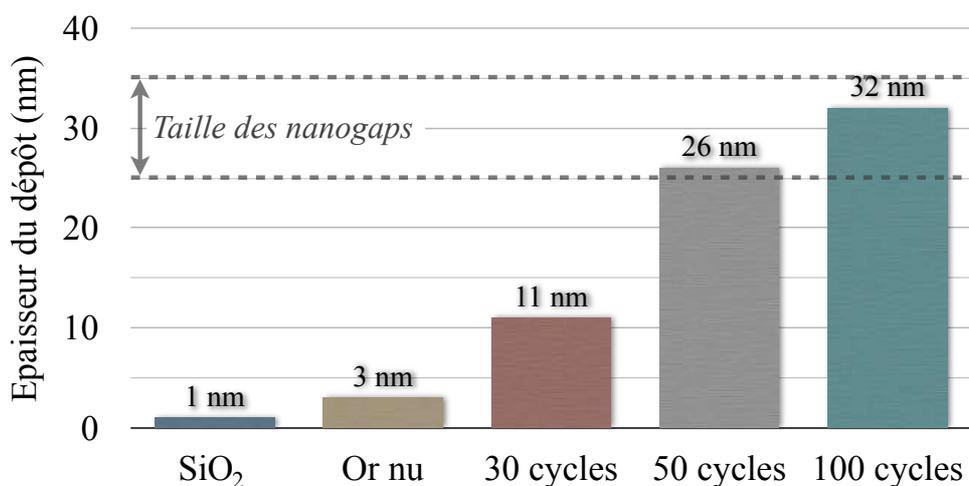


Figure 3.22 : Différence de hauteur entre la zone "creusée" par la pointe AFM en mode contact, et la surface du dépôt moléculaire.

Ces résultats nous suggèrent que l'épaisseur de molécules déposées grâce à 100 cycles d'électropolymérisation est suffisante pour ponter un nanogap fabriqué par dépôt sous angle (25-35nm de large), et *a fortiori* pour joindre deux électrodes formées par électromigration et donc séparées par un interstice de 1 à 5 nm.

### 3.4.2 Mesure de conductance de nanofils d'or

Avant de réaliser un phototransistor par électropolymérisation du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  dans un interstice entre deux électrodes, et donc de mesurer l'influence de la lumière sur la conductance de ce système, il est important de savoir s'il existe un photocourant induit de manière *indirecte*, par transfert de charge des molécules vers les électrodes. Le dépôt moléculaire est en effet réalisé sur toute la surface d'or connectée à l'électrode de travail, et si un tel phénomène existe, il est nécessaire de connaître son amplitude afin de le distinguer du transport *direct* à travers la jonction. Pour cela, nous avons étudié la conductance de nanofils d'or dont la fabrication est décrite dans la partie 3.2, sous l'influence des différents paramètres modifiables dans notre système : la tension de grille, le dépôt de molécules et l'irradiation lumineuse.

Les mesures de conductance réalisées dans un premier temps sur des nanofils nus consistent en une succession de balayages de la tension source-drain  $V_{DS}$  entre -50 et + 50 mV pour différentes valeurs de tension de grille  $V_G$  allant de 0 à  $\pm 3$  V par pas de 0,5 V. Ces mesures nous ont permis de constater que la tension de grille n'exerçait aucune influence sur la conductance du nanofil. Ce résultat est logique puisque le nanofil est métallique, et l'effet de champ a très peu d'influence sur la conductivité déjà élevée de ce type de matériau. Un exemple typique de mesure de conductance de ces nanofils nus est tracé en bleu dans la Figure 3.23. La conductance obtenue ici est de 5,4 mS. Sur la puce étudiée (12 nanofils), la conductance moyenne observée pour ces nanofils d'or nus est de 5,1 mS ( $\pm 0,4$  mS).

Sur la même puce, le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  est électropolymérisé, dans un premier temps grâce à 20 cycles de balayage en potentiel entre 0 et 0,95 V par rapport à la référence  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Après ce dépôt, l'influence de la tension de grille est à nouveau étudiée en procédant de la même façon que pour les nanofils nus. Là encore, pour tous les nanofils étudiés, la grille semble n'avoir aucune influence sur leur conductance. Toutefois, comme illustré dans la Figure 3.23, une diminution significative de la conductance est observée après le dépôt. Sur la puce étudiée, la conductance moyenne est de 4,5 mS, soit une diminution de 13% par rapport

à la conductance des nanofils nus. Cette diminution de conductance pourrait être due à l'interaction des molécules avec les nanofils, mais il est plus probable, d'après les expériences qui suivent, qu'une dégradation du nanofil pendant la phase d'électropolymérisation du complexe soit à l'origine de ce phénomène.

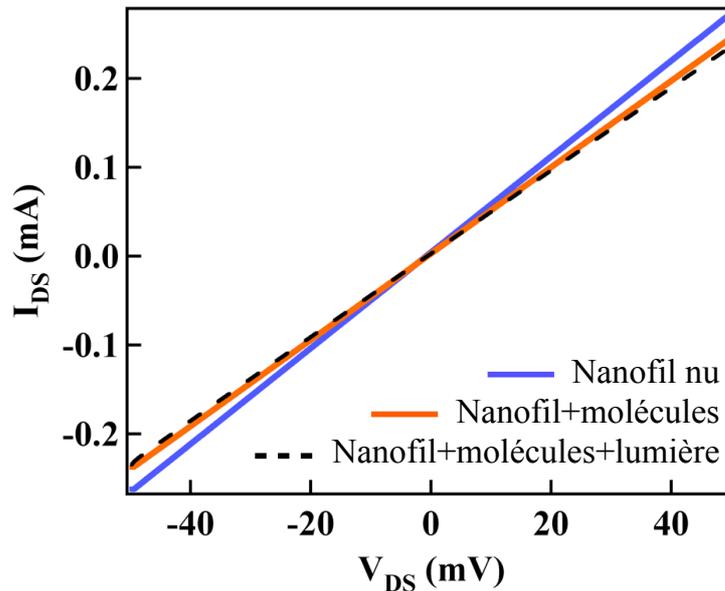


Figure 3.23 : Comparaison des courbes du courant source-drain  $I_{DS}$  en fonction de la tension  $V_{DS}$  pour un même nanofil nu (courbe bleue), puis après un dépôt moléculaire de 20 cycles, dans le noir (courbe orange), et sous irradiation lumineuse monochromatique centrée à 490 nm (courbe discontinue). Ici,  $V_G = 0$  V.

Ces mêmes nanofils sont ensuite soumis à un stimulus lumineux pendant la mesure de conductance. Pour une tension de grille nulle, 6 balayages de la tension  $V_{DS}$  entre - 50 mV et + 50 mV sont appliqués successivement aux bornes des nanofils dans les conditions suivantes :

- 1<sup>er</sup> balayage : pas de lumière
- 2<sup>e</sup> balayage : rayonnement monochromatique centré à 490 nm
- 3<sup>e</sup> balayage : pas de lumière
- 4<sup>e</sup> balayage : rayonnement polychromatique directement transmis de la sortie de la lampe vers l'échantillon. (Puissance de la lampe réduite à 50%)
- 5<sup>e</sup> balayage : pas de lumière
- 6<sup>e</sup> balayage : rayonnement polychromatique directement transmis de la sortie de la lampe vers l'échantillon (Puissance maximale de la lampe)

Dans ces conditions, aucune modification significative de la conductance des nanofils n'a pu être observée, comme le montre l'exemple illustré par la Figure 3.23 si l'on compare la courbe orange (pas de lumière) avec la courbe noire discontinue (lumière monochromatique 490 nm).

La faible quantité de molécules électropolymérisées à la surface des nanofils pourrait être à l'origine de l'absence de réponse aux différents stimuli appliqués. Ainsi, afin d'immobiliser une plus grande quantité de molécules à la surface des nanofils, 100 cycles supplémentaires de balayage en potentiel sont réalisés. Malheureusement, après ce cyclage, la conductance de tous les nanofils de la puce est nulle. L'expérience est répétée sur d'autres puces, mais à chaque fois, les nanofils semblent casser au cours du dépôt, après quelques dizaines de cycles de balayage en potentiel.

Finalement, les nanofils d'or, avant et après le dépôt moléculaire, n'ont pas de réponse vis-à-vis de la tension de grille ou d'une irradiation lumineuse. Ce résultat est conforme aux propriétés des matériaux métalliques et ne remet pas en cause la suite des expériences. La dégradation des nanofils au cours du dépôt moléculaire pourrait être plus problématique. En effet, afin de ponter un nanogap de 30 nm, il est nécessaire de réaliser au moins 100 cycles de balayage en potentiel, or seuls quelques dizaines de cycles ont pu être réalisés avant la rupture des nanofils. Toutefois, les nanogaps devraient être moins sensibles à la phase de dépôt moléculaire, et devraient nous permettre de déposer une plus grande quantité de molécules.

### 3.4.3 Essais de pontage de nanogaps par le complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$

Dans un premier temps, les nanogaps fabriqués par dépôt sous angle, et dont la taille de l'interstice est comprise entre 25 et 35 nm, ont été utilisés pour tenter de fabriquer un phototransistor moléculaire. Tout d'abord, une première mesure électrique est réalisée afin de vérifier que la conductance des nanogaps est nulle. Lorsque c'est le cas, l'étape suivante consiste à électropolymériser le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  sur l'électrode *source*, en espérant qu'au moins une des chaînes polymères, suffisamment longue, connecte une des électrodes drain. Jusqu'à 150 cycles de balayage en potentiel ont été réalisés pour l'électrodéposition. On vérifie alors par microscopie optique que le dépôt a bien eu lieu. Le changement de couleur des pistes de l'électrode source nous indique la présence de molécules déposées (Figure 3.24).

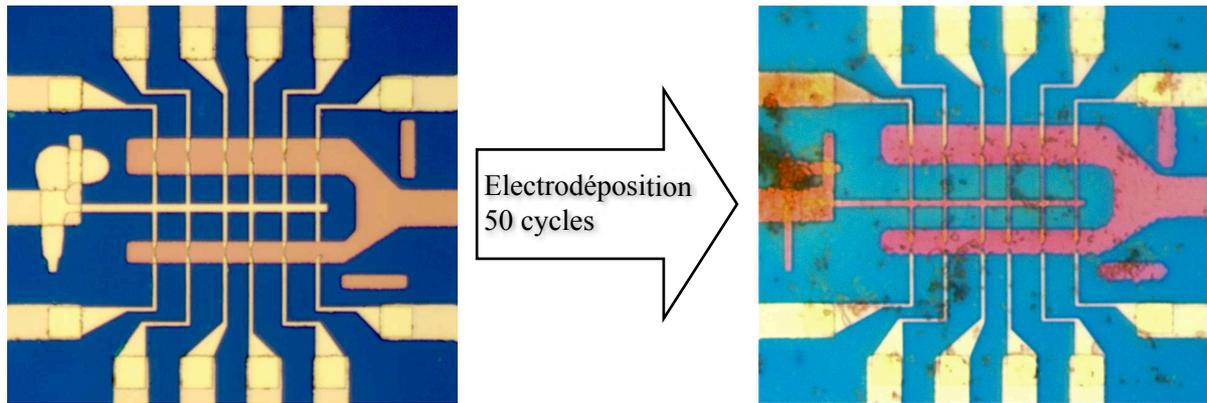


Figure 3.24 : Images de microscopie optique de la zone centrale d'une puce avant (gauche) et après (droite) un dépôt moléculaire réalisé dans les conditions suivantes : 50 cycles de balayage entre 0 et 0,95 V ;  $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$  ; la pointe de mesure connectée à la borne travail du potentiostat est placée sur l'électrode source. Sur la photo de droite on note la différence de couleur entre les pistes centrales situées avant le nanogap, connectées à l'électrode source (devenues roses après le dépôt de molécules), et les électrodes drain, non connectées (qui restent jaunes).

Puis une nouvelle série de mesures électriques est menée dans le but de rechercher les nanogaps pontés par les molécules. La première mesure est réalisée à une tension  $V_{DS}$  fixée à + 50 mV, et en variant la tension  $V_G$  entre 0 et 5 V, puis entre 0 et - 5 V. La courbe  $I_{DS} = f(V_G)$  ainsi tracée est une courbe de transfert. Pour la seconde mesure, on fait varier la tension  $V_{DS}$  entre 0 et 2 V, alors que la tension de grille est fixée à 0 V. Ces mesures sont répétées sous irradiation lumineuse de la même façon que pour les nanofils (490 nm, puis polychromatique en variant la puissance).

Sur un total de 44 nanogaps testés, aucun n'a montré de comportement significatif d'une jonction moléculaire. Un courant très irrégulier a toutefois pu être observé lors de l'étude des caractéristiques de transfert (variation de  $V_G$ ) pour une grande partie des jonctions, notamment après de nombreux cycles d'électrodéposition (Figure 3.25a). Ce courant a été identifié comme une fuite de grille, puisqu'il est positif pour des valeurs de  $V_G$  positives, et négatif pour des valeurs de  $V_G$  négatives. Ce comportement est anormal, il est significatif d'une dégradation de l'oxyde de grille. Cet oxyde est généralement capable de supporter des tensions de grille allant jusqu'à 8 V, or ici, lors de la rampe de  $V_G$  vers les valeurs positives, la courbe de la Figure 3.25 nous montre que les premières fuites interviennent autour de  $V_G = 1,5 \text{ V}$ .

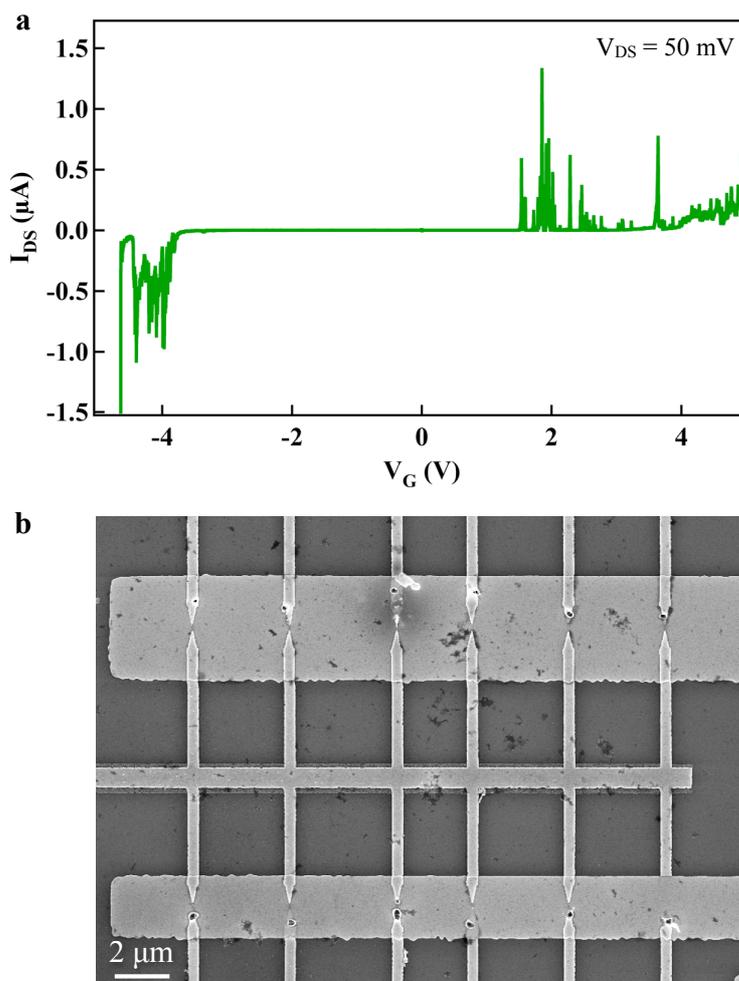


Figure 3.25 : **a** Courbe de transfert typique d'un nanogap après électrodéposition du complexe  $[Ru^{II}(tpySH)_2]^{2+}$  (ici 150 cycles). Le courant sous forme de pics observé ici est un courant de fuite de grille. **b** Image de microscopie électronique à balayage d'une puce comportant des nanogaps après le dépôt de molécules et la série de tests électriques. Les points noirs foncés montrent les zones où la grille est abimée.

En observant les échantillons au microscope électronique à balayage (Figure 3.25**b**), on distingue des zones d'apparence très sombre au niveau de chaque électrode *drain* de l'échantillon, indiquant une connexion possible entre ces dernières et la grille.

La dégradation de l'oxyde de grille semble être due aux balayages en potentiel nécessaires au dépôt moléculaire. Ce phénomène apparaît en effet seulement sur les puces ayant reçu un dépôt moléculaire, sur un même échantillon, les grilles des puces n'ayant pas subi de dépôt ne fuient pas. Une diminution du nombre de cycles lors de l'électrodéposition pourrait donc résoudre le problème. Mais pour cela, l'utilisation de nanogaps de 30 nm est inadaptée, puisque nous avons vu précédemment qu'une centaine de cycles de balayages en potentiel était nécessaire pour dépasser 30 nm d'épaisseur du dépôt. C'est pourquoi nous avons utilisé la technique d'électromigration. Les nanogaps de 1 à 5 nm obtenus grâce à cette technique nous

permettraient de réduire considérablement le nombre de cycles lors du dépôt, et donc l'impact de l'électrodéposition sur les échantillons.

Ainsi, les échantillons comprenant des nanofils optimisés pour l'électromigration sont tout d'abord testés électriquement par une mesure de conductance afin de vérifier leur intégrité. La procédure d'électromigration décrite dans la partie 3.2.3 est alors lancée, et la conductance est à nouveau mesurée. Celle-ci est nulle pour les jonctions électromigrées. Une observation au microscope optique permet de vérifier que les nanofils n'ont pas cassé par effet fusible. On peut alors procéder au dépôt moléculaire, de la même façon que pour les nanogaps de 30 nm, excepté que le nombre de cycles de balayage en potentiel est réduit. Après 10, 20, 30 et jusqu'à 40 cycles, les propriétés de transfert du nanogap sont étudiées comme précédemment ( $V_{DS} = 50$  mV,  $V_G = 0 \rightarrow +5$  V puis  $0 \rightarrow -5$  V). Puis le courant  $I_{DS}$  est à nouveau mesuré pour  $V_G = 0$  V et  $V_{DS} = 0 \rightarrow 2$  V. Là encore, aucun courant pouvant correspondre au comportement d'une assemblée de molécules n'a été observé, et à partir de 20 cycles lors du dépôt, des courants de fuite de la grille sont observés. Les images MEB réalisées montrent les mêmes dégradations de la grille que pour les nanogaps de 30 nm.

Finalement, nous n'avons pas réussi à joindre deux électrodes séparées par un nanogap, quelque soit sa taille, par la méthode d'électropolymérisation des complexes  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ . Les nombreux obstacles qui se sont présentés n'ont pas pu être surmontés dans le temps dont nous disposions. Une des difficultés principales a clairement été l'incompatibilité des échantillons fabriqués, et notamment de l'oxyde de grille utilisé, avec la technique d'électropolymérisation par cycles de balayage en potentiel. Cette incompatibilité a eu pour conséquence la dégradation systématique des échantillons lors du dépôt moléculaire.

### 3.5 Conclusion, perspectives

Dans ce chapitre, nous avons tenté de mettre en application les propriétés d'affinité pour l'or, la capacité à électropolymériser et le caractère photosensible du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  pour construire un dispositif de type phototransistor. Cet objectif n'a pas pu être atteint. Pourtant des échantillons spécifiques dont les caractéristiques correspondaient *a priori* aux exigences du dépôt moléculaire ont été préparés. De plus, une expérience préliminaire utilisant la microscopie à force atomique de manière originale avait permis de détermi-

ner le nombre de cycles nécessaires pour réaliser un dépôt d'épaisseur suffisante. Mais exception faite lorsqu'il provenait de fuites de grille, aucun courant n'a pu être observé, malgré les nombreux essais de pontage de nanogaps de tailles diverses.

Si de nombreuses mesures ont donc été avortées à cause de l'oxyde de grille devenu trop fragile, cela n'explique pas le fait que l'on n'ait jamais observé de courant source-drain. Ceci pourrait s'expliquer par une conductivité insuffisante de la molécule  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$ . Sa structure, qui comprend sur chaque ligand un pont éthylène saturé, est en effet loin d'être idéale pour la conduction électronique. Une molécule totalement conjuguée aurait été plus adaptée. On imagine bien que si une molécule de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  a une résistance élevée, plusieurs dizaines de ces molécules mises bout-à-bout, comme c'est le cas lors de l'électropolymérisation, ont une résistance plusieurs dizaines de fois plus grande. Afin de contourner ce problème, la synthèse d'un complexe tris-bidentate de ruthénium(II) dont un des ligands, totalement conjugué, est équipé à ses extrémités de deux fonctions thioéther a été entreprise. Les synthèses du ligand, basé sur une phénanthroline, et du complexe sont décrites dans la partie expérimentale. Le temps a manqué pour pouvoir étudier ce complexe plus avant.

Le potentiel de ces dispositifs formés par électrodéposition d'une assemblée de molécules semble donc être limité. Une alternative consisterait à réduire les dimensions de la partie active du phototransistor jusqu'à n'avoir qu'une seule molécule de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  placée dans un nanogap adapté à sa taille. Le complexe serait alors considéré comme un point quantique, attaché aux électrodes par l'intermédiaire de ses fonctions thiol. C'est une voie que nous avons commencé à développer, en choisissant d'utiliser des nanoparticules d'or pour la connexion de la molécule. En effet, comme l'on déjà réalisé l'équipe de T. Bjørnholm<sup>120</sup> avec une molécule de HS-PEG-SH (PEG = polyéthylène glycol), il est possible d'attacher une molécule possédant deux groupements thiols à deux nanoparticules d'or de très petite taille (3-5 nm), puis de faire croître ces particules sous forme de bâtonnets d'une longueur atteignant 500 nm, et ne dépassant pas 30 nm de largeur. Ces bâtonnets sont alors facilement repérables par microscopie, et peuvent être connectés à des électrodes afin d'être inclus dans un circuit électrique comme ceux que nous avons utilisés dans ce chapitre. La synthèse de ces bâtonnets a été développée par Murphy *et al.*<sup>121</sup> et permet de produire des nano-objets unidimensionnels

---

<sup>120</sup>T. Jain, F. Westerlund, E. Johnson, K. Moth-Poulsen, T. Bjørnholm, "Self-Assembled Nanogaps via Seed-Mediated Growth of End-to-End Linked Gold Nanorods", *ACS Nano* **2009**, *3*, 828–834.

<sup>121</sup>C. J. Murphy, A. M. Gole, S. E. Hunyadi, C. J. Orendorff, "One-Dimensional Colloidal Gold and Silver Nanostructures", *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7544–7554.

de taille contrôlée, grâce à l'utilisation dans le milieu de croissance d'un surfactant en forte concentration.

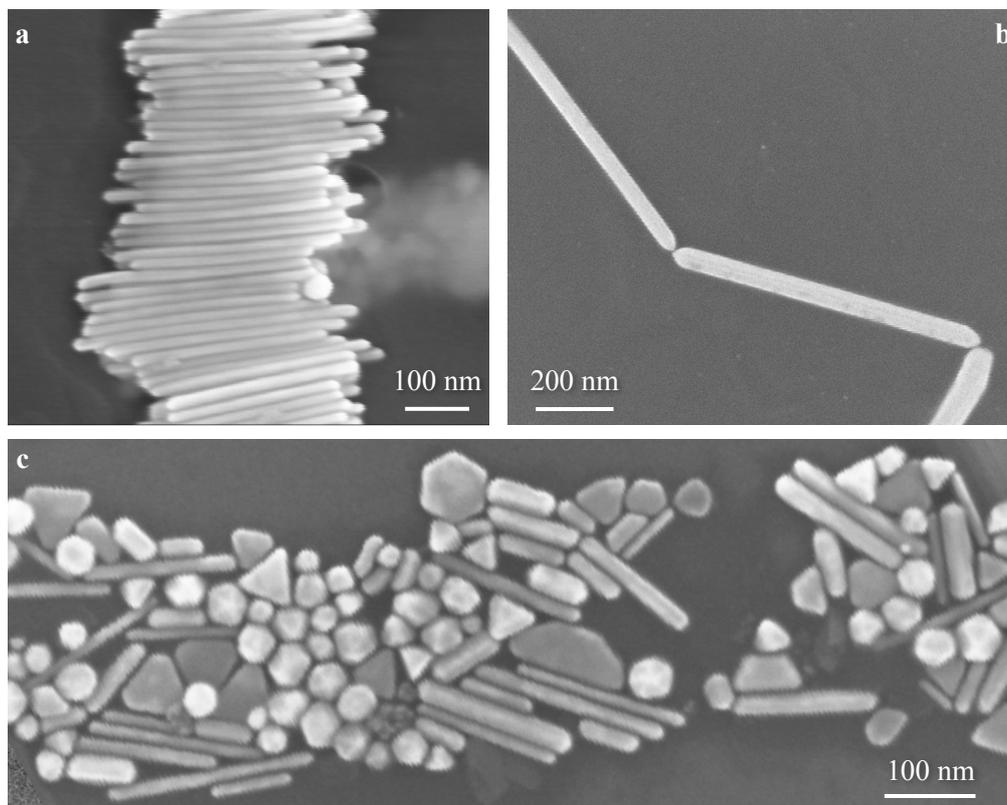


Figure 3.26 : Images de microscopie électronique à balayage. **a** Fagot de bâtonnets d'or fabriqués par la méthode "seed-mediated" de Murphy *et al.* **b** Configuration idéale, bien que très peu reproductible pour l'instant, de bâtonnets d'or joints bout-à-bout par une ou quelques molécules. **c** Un exemple exceptionnellement diversifié des différentes formes de nanoparticules produites lors de la synthèse de bâtonnets.

Nous avons commencé à travailler sur ces bâtonnets d'or, et essayé notamment de reproduire les expériences de Murphy *et al.* (Figure 3.26). L'image de la Figure 3.26a montre un groupe de bâtonnets organisés sous forme de fagot grâce à l'interaction de couches de surfactant présentes à la surface des bâtonnets. Issu de la synthèse, le surfactant permet de donner la forme allongée à ces nanoparticules. Pour utiliser ces bâtonnets par la suite, et notamment pour réaliser des images MEB, la concentration en surfactant est réduite grâce à une succession de centrifugations. Les bâtonnets se déposent alors de manière désordonnée à la surface du substrat. La Figure 3.26b montre un cas particulier de bâtonnets liés bout-à-bout. Idéalement, c'est le type d'assemblage que nous cherchons à obtenir, avec une molécule de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  dans l'interstice entre les bâtonnets.

La production de bâtonnets ne présente donc pas de difficulté majeure, mais leur purification est plus ardue. La synthèse produit en effet d'autres particules d'or de différentes

formes (Figure 3.26c). La séparation, faite par centrifugation principalement, de ces différents types de particules est difficile.

Malgré les difficultés rencontrées, c'est dans cette direction que nous voudrions orienter la suite des travaux. Cette technique originale de connexion de molécules se rapproche en effet davantage d'une vraie méthode *bottom-up* pour la fabrication d'un dispositif. De plus, elle représente une nouvelle manière de réaliser des transistors à molécule unique, car si certains groupes de recherche ont réussi à placer une molécule entre deux bâtonnets d'or,<sup>122,123</sup> très peu se sont intéressés à la connexion de ce type d'assemblage dans un circuit électrique,<sup>124</sup> et aucun à notre connaissance n'a tenté d'en faire un dispositif photosensible.

---

<sup>122</sup> P.R. Selvakannan, E. Dumas, F. Dumur, C. Péchoux, P. Beaunier, A. Etcheberry, F. Sécheresse, H. Remita, C. R. Mayer, "Coordination chemistry approach for the end-to-end assembly of gold nanorods", *J. Colloid Interf. Sci.* **2010**, 349, 93–97.

<sup>123</sup> K. G. Thomas, S. Barazzouk, B. Itty Ipe, S. T. S. Joseph, P. V. Kamat, "Uniaxial plasmon coupling through longitudinal self-assembly of gold nanorods", *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 13066-13068.

<sup>124</sup> T. Dadosh, Y. Gordin, R. Krahné, I. Khivrich, D. Mahalu, V. Frydman, J. Sperling, A. Yacoby, I. Bar-Joseph "Measurement of the conductance of single conjugated molecules", *Nature* **2005**, 436, 677-680.



## Conclusion générale

Ce manuscrit porte sur la synthèse et l'étude des propriétés photophysiques, électrochimiques et photoélectrochimiques de nouveaux complexes métalliques à ligands terdentates, avec pour objectif à long terme la réalisation de triades moléculaires et la fabrication de transistors photosensibles.

Les ligands carbène (**CNC**) utilisés pour la réalisation d'un photosensibilisateur inorganique à base de  $\text{Ru}^{\text{II}}$  ont révélé quelques avantages. Leur architecture, lorsqu'ils sont coordonnés au ruthénium, impose des métallacycles à 6 chaînons, propices à la formation d'un complexe de géométrie octaédrique quasi-parfaite. De plus, les carbènes possèdent un fort caractère donneur d'électron. L'association de ces deux propriétés des ligands **CNC** permet d'augmenter l'énergie de l'état  $^3\text{MC}$ , évolution favorable à une désactivation radiative, ainsi que celle de l'état  $^3\text{MLCT}$  des complexes dans lesquels ils sont insérés. Cette plus grande quantité d'énergie électronique stockée grâce au photosensibilisateur représente un avantage dans la perspective d'une exploitation de ces molécules au sein d'une triade pour la conversion d'énergie lumineuse.

Toutefois, les complexes de  $\text{Ru}^{\text{II}}$  homoleptiques et hétéroleptiques basés sur ces ligands **CNC** ne sont pas des photosensibilisateurs idéals. Le complexe homoleptique  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNC})_2]^{2+}$  n'est pas luminescent à température ambiante, quant au complexe hétéroleptique  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{CNC})]^{2+}$ , la durée de vie de son état  $^3\text{MLCT}$  est de 5 ns dans les mêmes conditions. En outre, les tentatives de fonctionnalisation des ligands **CNC** s'étant révélées particulièrement délicates, l'incorporation de ces complexes dans une triade n'a pas été tentée.

Pour l'immobilisation sur surface d'or de complexes photoactifs, nous nous sommes orientés vers des ligands plus classiques basés sur des terpyridines, dont la fonctionnalisation est bien décrite. Des terpyridines soufrées (**tpySH**) ont été associées à des ions  $\text{Ru}^{\text{II}}$  ou  $\text{Fe}^{\text{II}}$

pour former des complexes homoleptiques  $[M(\text{tpySH})_2]^{2+}$ . Ces complexes nous ont permis d'obtenir des résultats inattendus et tout à fait originaux. En effet, nous avons montré que les complexes  $[M(\text{tpySH})_2]^{2+}$  électropolymérisent grâce au couplage oxydant des fonctions thiols des ligands. Ce phénomène n'avait jamais été reporté dans la littérature. De plus, tout semble indiquer que les chaînes polymériques ainsi formées croissent de manière organisée sur les surfaces d'or. Nous avons mis à profit cette propriété dans la fabrication de deux types de dispositifs :

- Des diades  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}$  ont été réalisées en formant d'abord une monocouche auto-assemblée de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  à la surface d'une électrode d'or, puis en couplant le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  au complexe de fer préalablement immobilisé par formation d'un pont disulfure. Cet assemblage associant un photosensibilisateur et un relais d'électron à la surface d'une électrode a été testé comme photocathode. Sous éclairage et en présence d'un accepteur d'électron irréversible, un photocourant de  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a pu être enregistré.
- De plus, les propriétés inédites d'électropolymérisation du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  ont été exploitées pour le développement d'une technique originale de fabrication de transistors moléculaires photoactivables. Toutefois, nos efforts pour électropolymériser des complexes  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpySH})_2]^{2+}$  dans un nanogap entre deux électrodes d'or ont été vains : l'étape de dépôt de la molécule dans les conditions utilisées détériore l'oxyde de grille.

### **Quelques perspectives...**

La suite des recherches sur les ligands tridentates pour la réalisation de photosensibilisateurs se tourne actuellement vers des ligands différents, les ligands **CNC** ayant montré leurs limites. En tenant compte des résultats décrits dans ce manuscrit, l'une des principales caractéristiques de ces nouveaux ligands sera leur architecture menant à la formation de métallacycles à six chaînons.

La fabrication de photoanodes est envisagée, notamment en utilisant le complexe de cobalt décrit à la fin du second chapitre. Sur le même principe que les diades  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}$ , une diade  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}$  serait immobilisée sur une surface d'or. Pour aller plus loin, on peut envisager la construction d'une triade  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$  à la surface d'une électrode, toujours en utilisant les propriétés de couplage électroinduit de ce type de complexes.

Une approche unimoléculaire, qui consiste à connecter en solution une molécule à deux nanoparticules d'or puis à connecter l'ensemble à un circuit électrique, sera testée pour la construction de dispositifs photosensibles. Grâce à cette technique encore en cours de développement, il n'est plus nécessaire d'appliquer un potentiel pour déposer les molécules, l'intégrité des échantillons est ainsi préservée. De plus, contrairement à l'approche développée dans ce manuscrit, ce sont les molécules qui imposent la taille du nanogap entre les électrodes.



# Experimental procedures

## 1 Organic and inorganic synthesis

### 1.1 Solvents, reagents and apparatus

DMSO (Acros, 99,7%), methanol (SDS, analytical grade), ethanol (Carlo Erba, RPE grade), acetonitrile (Rathburn, HPLC grade), dichloromethane (SDS anhydrous, analytical grade), chloroform (Carlo Erba, HPLC grade), toluene (Fisher Scientific, analytical grade or Carlo Erba, RPE grade), hexane (Acros, 95%) and pentane (Carlo Erba, pur) were purchased and used as received. THF was distilled over sodium/benzophenone, under argon, triethylamine was distilled over KOH and under argon. Water was purified by reverse osmometry with an Elgastat purification system (5 MΩ.cm). The organic and inorganic reagents used in the procedures described below were purchased from Aldrich, Acros or Alfa Aesar and were used without further purification.

$^1\text{H}$ -NMR and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra were recorded at room temperature on Bruker Avance 300 or 400 MHz spectrometers.  $^1\text{H}$  chemical shifts were referenced to residual solvent peaks. Coupling constants values (J) are given in hertz and chemical shifts ( $\delta$ ) in ppm. The abbreviations used are: s = singlet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet and br = broad.

UV-vis spectra were recorded on a Varian Cary 100 or on a MCS 500 UV-NIR Zeiss spectrophotometer using conventional quartz cells or all-quartz immersion probes (Hellma Inc.).

Mass spectrometry measurements were carried out at the DCM mass spectrometry facility with a Finnigan Polaris Q (ThermoQuest) or an Esquire 3000 Plus (Bruker Daltonics). The

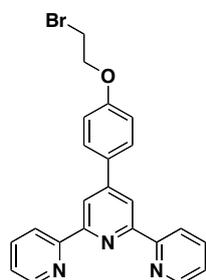
techniques used were desorption/chemical ionization (DCI, NH<sub>3</sub>/isobutane or methane) or electrospray ionization (ESI).

X-Ray diffraction analyses were carried out at the DCM facility on a SMART CCD diffractometer (Mo-K $\alpha$  radiation, graphite monochromator,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). All calculations were performed using the program SHELXTL.

## 1.2 Synthesis of ligands and complexes

### LIGANDS

4-hydroxybenzaldehyde was purchased and used as received, while 4-(2-bromoethoxy)benzaldehyde, <sup>125</sup> 4'-(4-hydrophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**tpyOH**), <sup>126</sup> 1,1-[2,6-pyridinediylbis(methylene)]bis[3-methyl-imidazolium] (**CNC**) and 1,1-[2,6-pyridinediylbis(methylene)]bis[3-methylbenzimidazolium] (**benzCNC**) were synthesized according to previously described procedures.<sup>127</sup>



#### *4'-(4-(2-bromoethoxy)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (tpyBr):*

2-acetylpyridine (1.03 mL, 9.21 mmol) was added to a solution of 4-(2-bromoethoxy)benzaldehyde (1.055 g, 4.61 mmol) in methanol (32 mL). Ammonia 29% (30 mL) and crushed NaOH beads (0.370 g, 9.21 mmol) were added at the same time. A white precipitate appeared rapidly. The solution was stirred at 50°C for 3 days. The resulting orange suspension was filtered on a büchner. The off-white solid was rinsed with H<sub>2</sub>O and CH<sub>3</sub>OH and taken up in CHCl<sub>3</sub>. After evaporating the solvent the residue was purified by column chromatography on silica gel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH/Et<sub>3</sub>N : 100/1/0.1) to yield 400 mg (25%) of the desired terpyridine.

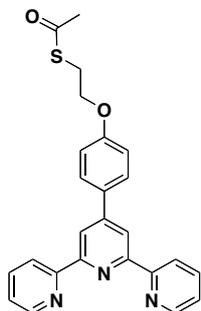
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ (ppm) : 8.73 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 4.78, <sup>4</sup>*J* = 1.80, <sup>5</sup>*J* = 0.91 Hz, 2H), 8.71 (s, 2H), 8.67 (dt, <sup>3</sup>*J* = 7.99, <sup>4</sup>*J* = 1.03 Hz, 2H), 7.88 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.85 Hz, 2H), 7.87 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.89, <sup>4</sup>*J* = 1.82 Hz, 2H), 7.35 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 7.49, <sup>4</sup>*J* = 4.40, <sup>5</sup>*J* = 1.22 Hz, 2H), 7.05 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.85 Hz, 2H), 4.37 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.29 Hz, 2H), 3.68 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.29 Hz, 2H). ESI-MS: *m/z* = 433.1 ([M+H]<sup>+</sup>);

<sup>125</sup> S. Sundriyala, B. Viswanadb, P. Ramaraob, A. K. Chakrabortia, P. V. Bharatam, "New PPAR $\gamma$  ligands based on barbituric acid: Virtual screening, synthesis and receptor binding studies", *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 4959–4962

<sup>126</sup> Voir G. Hanan *et al.*, ref n° 66, p. 46.

<sup>127</sup> Voir S. Gründemann *et al.*, ref n°33, p.18.

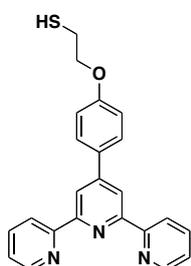
calcd. for  $C_{23}H_{19}BrN_3O = 433.07$ .



**4'-(4-(2-thioacetyloxy)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (tpySAc):**

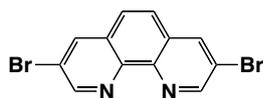
Starting terpyridine **tpyBr** (100 mg, 0.23 mmol) and potassium thioacetate (34 mg, 0.3 mmol) were dissolved in 30 mL of DMF and the solution was stirred at 60 °C for 3 hours. The DMF was evaporated under reduced pressure and the residue was taken up into  $CHCl_3/H_2O$ . The organic layers were combined and dried over  $MgSO_4$  and the solvent was evaporated under reduced pressure to yield 98 mg (quantitative yield) of pure terpyridine **tpySAc** as a white solid.

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm) : 8.73 (ddd,  $^3J = 4.79$ ,  $^4J = 1.78$ ,  $^5J = 0.90$  Hz, 2H), 8.70 (s, 2H), 8.66 (dt,  $^3J = 7.97$ ,  $^4J = 1.02$  Hz, 2H), 7.87 (d,  $^3J = 8.85$  Hz, 2H), 7.86 (td,  $^3J = 7.89$ ,  $^4J = 1.84$  Hz, 2H), 7.34 (ddd,  $^3J = 7.48$ ,  $^4J = 4.80$ ,  $^5J = 1.21$  Hz, 2H), 7.03 (d,  $^3J = 8.85$  Hz, 2H), 4.17 (t,  $^3J = 6.43$  Hz, 2H), 3.31 (t,  $^3J = 6.42$  Hz, 2H), 2.38 (s, 3H). ESI-MS:  $m/z = 428.1$  ( $[M+H]^+$ ); calcd. for  $C_{25}H_{22}N_3O_2S = 428.14$ .



**4'-(4-(2-mercaptoethoxy)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (tpySH):**

Starting terpyridine **tpySAc** (50 mg, 0.11 mmol) was dissolved in 15 mL of THF and the solution was degassed for 15 min. HCl (3 mL of a 37 % aqueous solution) and degassed  $CH_3OH$  (15 mL) were added to the solution and the mixture was stirred at 60 °C, under  $N_2$ , for 24 hours. After cooling down to room temperature, a 1M  $KH_2PO_4/K_2HPO_4$  buffer solution at pH 7 was added. The product was extracted in  $CHCl_3/H_2O$ , the organic phases were combined and dried over  $MgSO_4$ . The solvent was evaporated. The crude product was used directly in the complexation step, without further purification.



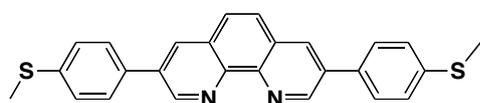
**3,8-dibromo-1,10-phenanthroline, phenBr:**

In a 1 L round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer, anhydrous 1,10-phenanthroline (5 g, 27.7 mmol) was dissolved in 200 mL of 1-chlorobutane.  $S_2Cl_2$  (7.2 mL, 91.1 mmol) was added dropwise to the solution. After stirring for 15 min, pyridine (7.3 mL, 91.1 mmol) and then  $Br_2$  (4.7 mL, 91.1 mmol) were added dropwise and the mixture was refluxed overnight. After cooling down to room temperature, the liquid phase

was removed by decantation. To the orange solid was added a 2.5 M NaOH solution (150 mL) and 100 mL of  $\text{CHCl}_3$ , and the mixture was stirred for 2 hours to dissolve the solid as much as possible. The biphasic solution was transferred to a separatory funnel. The organic phase was collected and filtered, washed with HCl 0.5 M, saturated  $\text{NaHCO}_3$ , and the solvent was evaporated under vacuum. The brown solid was first recrystallized in a  $\text{CHCl}_3$ /Heptane (70/30) mixture, affording 2.2 g (23 %) of yellowish crystals. NMR showed the presence of three different brominated phenanthrolines, namely, mono-, di-, and tri-bromophenanthroline, in the crystals, and neither crystallization nor chromatography could separate them.

Thus a selective precipitation was ran as follow. The quantity of each phenanthroline derivative was estimated by NMR. The solid mixture was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.23 M) at  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ , and 1 equivalent (with respect to. monobromophenanthroline) of HCl (1 M in ether) was added. During return to room temperature, monobromophenanthroline precipitated as a yellow solid. The solvent of the filtrate, still containing the di- and tri-bromophenanthroline, was evaporated, and the residue was taken up in a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{CH}_3\text{OH}$ /toluene (3:1:1) mixture (0.05 M). The solution is cooled down to  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , and 1 equivalent of HCl (2 M in diethylether) with respect to the desired dibromophenanthroline was added. After warming up to room temperature and addition of 0.5 vol. eq. of diethylether, the dibromophenanthroline precipitated as a yellow solid. The precipitate was filtered off, treated with NaOH 0.1 M, and dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Evaporation of the solvent yielded 0.66 g (30 %, 7 % overall yield) of pure 3,8-dibromo-1,10-phenanthroline.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) 7.76 (s, 2H), 8.41 (d, 2H,  $^3J = 2.3$  Hz), 9.18 (d, 2H,  $^3J = 2.3$  Hz). ESI-MS:  $m/z = 336.9$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ); calcd. for  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}_2\text{N}_2 = 336.90$ .



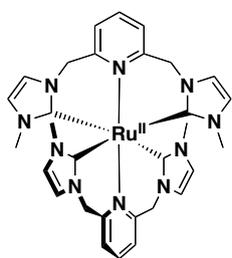
**3,8-bis(4-(methylthio)phenyl)-1,10-phenanthroline,  
phenSMe:**

In a 100 mL three-necked round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer and a condenser, under anhydrous conditions, *n*-BuLi (0.7 mL of a 2.5 M solution in hexane, 1.77 mmol) was added to a solution of 4-bromothioanisole (365 mg, 1.77 mmol) in dry THF (5 mL) at  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ . The white suspension was stirred for an hour.  $\text{ZnCl}_2$  (297 mg, 2.19 mmol) in solution in dry THF (5 mL) was transferred to the reaction mixture at  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  *via* cannula. The colorless, transparent solution was allowed to warm up to room temperature and a solution of 3,8-dibromophenanthroline (204 mg, 0.59 mmol) and  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (73 mg, 0.059 mmol) in dry THF

(10 mL) was transferred to the reaction mixture via cannula. The resulting greenish mixture was stirred at reflux (80 °C), under argon, overnight. The resulting yellow suspension was filtered off and rinsed with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The bright yellow solid was sonicated in a saturated aqueous solution of EDTA, and the solution was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in a separatory funnel. Evaporation of the solvent afforded 254 mg (100 %) of the pure desired product.

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz): δ (ppm) 9.42 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 2.3 Hz), 8.37 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 2.3 Hz), 7.87 (s, 2H), 7.72 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 7.43 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 2.57 (s, 6H). ESI-MS: *m/z* = 425.1 ([M+H]<sup>+</sup>); calcd. for C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> = 425.11.

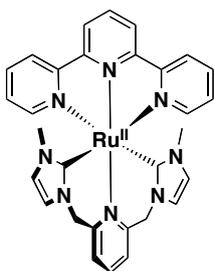
## RUTHENIUM COMPLEXES



### *[Ru<sup>II</sup>(CNC)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>:*

A suspension of anhydrous RuCl<sub>3</sub> (121 mg, 0.58 mmol), 1,1'-[2,6-pyridinediylbis(methylene)]bis[3-methylimidazolium]dibromide (500 mg, 1.17 mmol) and sodium acetate trihydrate (397 mg, 2.92 mmol) in 15 mL ethylene glycol was stirred at 140 °C for 5 hours. After cooling to room temperature, addition of a saturated aqueous solution of KPF<sub>6</sub> caused the precipitation of a yellowish compound. After filtration, the resulting solid was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O/KNO<sub>3sat</sub> 100/5/0.5) affording 161 mg (15%) of the desired complex as a yellow solid.

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 MHz): δ (ppm) 7.84 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H), 7.53 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 4H), 7.28 (d, <sup>3</sup>J = 1.9 Hz, 4H), 6.91 (d, <sup>3</sup>J = 1.9 Hz, 4H), 5.20 (d, <sup>2</sup>J = 15.4 Hz, 4H), 4.31 (d, <sup>2</sup>J = 15.4 Hz, 4H), 2.13 (s, 12H). <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN, 100 MHz): δ (ppm) 188.97, 159.44, 136.74, 124.96, 122.45, 121.01, 55.39, 33.30. ESI-MS: *m/z* = 781.1 ([M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>); calcd. for C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>F<sub>6</sub>N<sub>10</sub>PRu = 781.17.

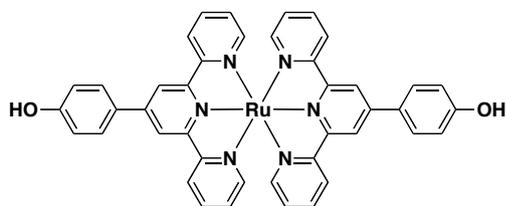


### *[Ru<sup>II</sup>(tpy)(CNC)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>:*

A suspension of [Ru<sup>III</sup>(tpy)Cl<sub>3</sub>] (100 mg, 0.23 mmol), 1,1'-[2,6-pyridinediylbis(methylene)]bis[3-methylimidazolium] bis(hexafluorophosphate) (200 mg, 0.36 mmol) and sodium acetate (670 mg, 3.6 mmol) in ethylene glycol (5 mL) was stirred at 140 °C for 3 hours. After cooling to room temperature, addition of a saturated aqueous solution of KPF<sub>6</sub> caused the precipitation

of a red-brownish compound. After filtration, the resulting solid was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O/KNO<sub>3sat</sub> 100/5/0.5) affording 54 mg (26%) of the desired complex as a red solid.

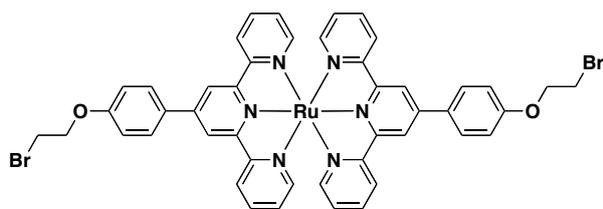
<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz): δ (ppm) 8.35 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H), 8.32 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H), 8.20 (d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2H), 8.15 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1H), 8.08 (t, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H), 7.98 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.8, <sup>4</sup>J = 5.8, <sup>5</sup>J = 1.5 Hz, 2H), 7.87 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz), 7.35 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.4, <sup>4</sup>J = 5.7, <sup>5</sup>J = 1.5 Hz, 2H), 7.09 (d, <sup>3</sup>J = 1.9 Hz, 2H), 6.60 (d, <sup>3</sup>J = 1.9 Hz, 2H), 5.29 (s, 4H), 2.10 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN, 100 MHz): δ (ppm) 178.30, 159.11, 159.08, 158.42, 154.53, 138.79, 136.88, 132.99, 126.68, 126.46, 123.87, 123.35, 122.5, 121.01, 54.17, 34.24. ESI-MS: *m/z* = 747.2 ([M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>); calcd. for C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>F<sub>6</sub>N<sub>8</sub>PRu = 747.1.



***Bis(hexafluorophosphate bis(4'-(4-hydroxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine) Ruthenium(II),***  
***[Ru<sup>II</sup>(tpyOH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>:***

4'-(4-hydroxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (113 mg, 0.35 mmol) was suspended in 17 mL ethylene glycol. RuCl<sub>3</sub> (40 mg, 0.19 mmol) was added to the suspension and the mixture was stirred for 2 h at 160 °C. The resulting red solution was cooled down, and saturated aqueous KPF<sub>6</sub> was added to precipitate the complex. The red precipitate was filtered, and solubilized again with acetone. The solution was concentrated under vacuum, and the compound was precipitated again by addition of water. Filtration and evaporation of the solvent yielded 160 mg (89 %) of the desired product as a red solid.

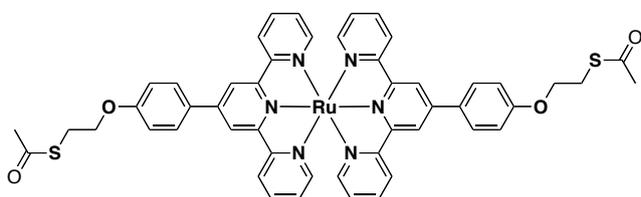
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ(ppm) : 8.95 (s, 4H), 8.63 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4H), 8.11 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H), 7.93 (td, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 4H), 7.67 (s, 4H), 7.43 (dd, <sup>3</sup>J = 5.5, <sup>4</sup>J = 0.7 Hz, 4H), 7.18 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 4H), 7.17 (td, <sup>3</sup>J = 7.4, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 4H). ESI-MS: *m/z* = 897.1 ([M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>); calcd. for C<sub>42</sub>H<sub>30</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>PRu = 897.11.



***Bis(hexafluorophosphate bis(4'-(4-(2-bromoethoxy)phenyl)-2,2':6',2'')-terpyridine) Ruthenium(II),***  
***[Ru<sup>II</sup>(tpyBr)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>:***

Starting [Ru<sup>II</sup>(tpyOH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (160 mg, 0.15 mmol) was dissolved in 12 mL CH<sub>3</sub>CN and 10 mL of 1,2-dibromoethane were added to the red solution. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (260 mg, 1.53 mmol) was then added and the mixture was stirred at 85 °C for 5 h. Solvents were evaporated under reduced pressure and the resulting red solid was dissolved in a minimum of acetone. Saturated aqueous KPF<sub>6</sub> was added to precipitate the complex. After filtration, the product was purified on a column chromatography (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O/KNO<sub>3sat</sub> : 100/5/0.5) affording 157 mg (81 %) of the desired product.

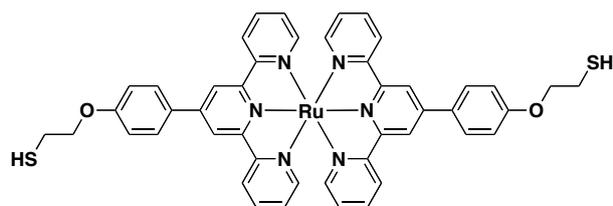
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ(ppm) : 8.96 (s, 4H), 8.63 (dt, <sup>3</sup>J = 8.0, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, 4H), 8.19 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 4H), 7.93 (td, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 4H), 7.43 (ddd, <sup>3</sup>J = 5.6, <sup>4</sup>J = 1.5, <sup>5</sup>J = 0.7 Hz, 4H), 7.31 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 4H), 7.17 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.6, <sup>4</sup>J = 5.6, <sup>5</sup>J = 1.3 Hz, 4H), 4.52 (t, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 4H), 3.83 (t, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, 4H). ESI-MS: *m/z* = 1109.0 ([M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>); calcd. for C<sub>46</sub>H<sub>36</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>PRu = 1109.00.



***Bis(hexafluorophosphate bis(4'-(4-(2-thioacetyl-ethoxy)phenyl)-2,2':6',2'')-terpyridine) Ruthenium(II)***  
***[Ru<sup>II</sup>(tpySAc)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>:***

Starting [Ru<sup>II</sup>(tpyBr)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (157 mg, 0.12 mmol) and potassium thioacetate (30 mg, 0.25 mmol) were dissolved in 10 mL CH<sub>3</sub>CN. The solution was heated to 60 °C and stirred for 15 h. Saturated aqueous KPF<sub>6</sub> was added to precipitate the complex. Filtration yielded 155 mg (quantitative yield) of the desired product as a red solid.

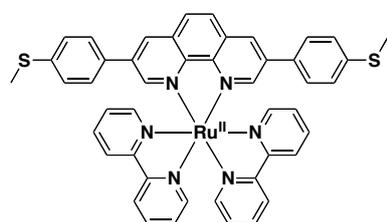
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ(ppm) : 8.97 (s, 4H), 8.65 (dt, <sup>3</sup>J = 8.0, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, 4H), 8.19 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 4H), 7.93 (td, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 4H), 7.43 (ddd, <sup>3</sup>J = 5.6, <sup>4</sup>J = 1.5, <sup>5</sup>J = 0.7 Hz, 4H), 7.29 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 4H), 7.17 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.4, <sup>4</sup>J = 5.8, <sup>5</sup>J = 1.3 Hz, 4H), 4.29 (t, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 4H), 3.35 (t, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 4H), 2.39 (s, 6H). ESI-MS: *m/z* = 1101.1 ([M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>); calcd. for C<sub>50</sub>H<sub>42</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>PRuS<sub>2</sub> = 1101.14.



**Bishexafluorophosphate bis(4'-(4-(2-mercapto-ethoxy)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine) Ruthenium(II)**  
 $[Ru^{II}(tpySH)_2]^{2+}$ :

Thioacetyl-protected  $[Ru^{II}(tpySAc)_2]^{2+}$  (100 mg, 0.08 mmol) was dissolved in 21 mL degassed  $CH_3CN$ . HCl 37 % was diluted 2 times with degassed water and 1.6 mL (8 mmol, 100 eq.) of the latter solution was added to the ruthenium complex solution. The mixture was stirred under argon, at 85 °C overnight. Saturated aqueous  $KPF_6$  was added to precipitate the complex. Filtration yielded 60 mg (65 %) of the complex bearing the unprotected thiol as a red solid.

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_3CN$ )  $\delta$ (ppm) : 8.96 (s, 4H), 8.64 (dt,  $^3J = 8.0$ ,  $^4J = 0.8$  Hz, 4H), 8.19 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 4H), 7.94 (td,  $^3J = 7.9$ ,  $^4J = 1.5$  Hz, 4H), 7.43 (dd,  $^3J = 5.5$ ,  $^4J = 0.7$  Hz, 4H), 7.30 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 4H), 7.17 (ddd,  $^3J = 7.4$ ,  $^4J = 5.8$ ,  $^5J = 1.4$  Hz, 4H), 4.30 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 4H), 2.98 (dt,  $^3J = 8.3$ ,  $^4J = 6.4$  Hz, 4H). ESI-MS:  $m/z = 1017.1$  ( $[M-PF_6]^+$ ); calcd. for  $C_{46}H_{38}F_6N_6O_2PRuS_2 = 1017.12$ .



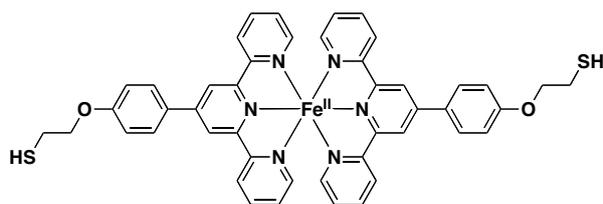
$[Ru^{II}(phenSMe)(bpy)_2]^{2+}$ :

3,8-bis(4-(methylthio)phenyl)-1,10-phenanthroline, **phenSMe** (29 mg,  $6.8 \cdot 10^{-2}$  mmol) and  $Ru(bpy)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$  (33,3 mg,  $6,8 \cdot 10^{-2}$  mmol) were suspended in ethylene glycol (8 mL) and

stirred at 140 °C for 2 h. The mixture was then allowed to cool down to room temperature and a saturated aqueous  $KPF_6$  solution was added to precipitate the product. The solid was filtered off to afford 73 mg (quantitative yield) of complex  $[Ru^{II}(phenSMe)(bpy)_2]^{2+}$  as a red powder.

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_3CN$ )  $\delta$ (ppm) : 8.80 (d,  $^4J = 1.9$  Hz, 2H), 8.53 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2H), 8.48 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H), 8.26 (s, 2H), 8.13 (d,  $^3J = 1.8$  Hz, 2H), 8.10 (td,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 2H), 7.99 (td,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 2H), 7.90 (dt,  $^3J = 5.6$ ,  $^4J = 0.6$  Hz, 2H), 7.70 (dt,  $^3J = 5.6$ ,  $^4J = 0.6$  Hz, 2H), 7.49 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 4H), 7.47 (ddd,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 5.7$  Hz,  $^5J = 1.4$  Hz, 2H), 7.36 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 4H), 7.25 (ddd,  $^3J = 7.5$  Hz, 5.7 Hz, 1.4 Hz, 2H), 2.52 (s, 6H). ESI-MS:  $m/z = 983.2$  ( $[M-PF_6]^+$ ); calcd. for  $C_{46}H_{36}F_6N_6PRuS_2 = 983.11$ .

## IRON COMPLEX

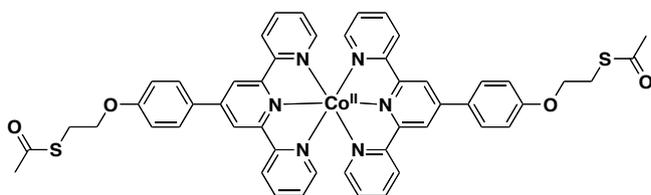


*Bishexafluorophosphate bis(4'-(4-(2-mercaptoethoxy)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine) Iron(II), [Fe<sup>II</sup>(tpySH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>:*

Crude **tpySH** was suspended in degassed CH<sub>3</sub>CN (10 mL) and stirred under argon. FeSO<sub>4</sub> (excess) was then added and the mixture turned purple instantly. After stirring for 30 min at room temperature, addition of saturated aqueous KPF<sub>6</sub> caused the precipitation of a purple solid. The solid was filtered off, rinsed with water, and taken up in acetone. Evaporation of the solvent yielded 38 mg (58 % overall yield) of pure [Fe<sup>II</sup>(tpySH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ(ppm) : 9.14 (s, 4H), 8.61 (dt, <sup>3</sup>J = 8.0, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, 4H), 8.31 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 4H), 7.90 (td, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 4H), 7.35 (dd, <sup>3</sup>J = 5.5, <sup>4</sup>J = 0.7 Hz, 4H), 7.20 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H), 7.08 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.4, <sup>4</sup>J = 5.8, <sup>5</sup>J = 1.4 Hz, 4H), 4.33 (t, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 4H), 3.00 (dt, <sup>3</sup>J = 8.3, <sup>4</sup>J = 6.4 Hz, 4H). ESI-MS: *m/z* = 971.2 ([M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>); calcd. for C<sub>46</sub>H<sub>38</sub>F<sub>6</sub>FeN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub> = 971.15.

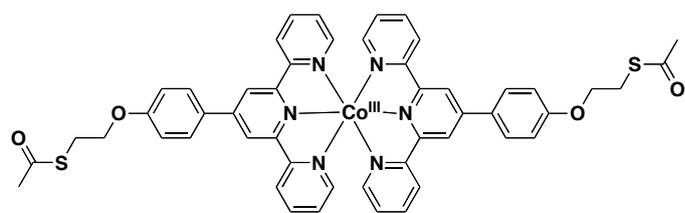
## COBALT COMPLEXES



*Bishexafluorophosphate bis(4'-(4-(2-thioacetyl-ethoxy)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine) Cobalt(II), [Co<sup>II</sup>(tpySAC)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>:*

Ligand **tpySAC** (52 mg, 0.12 mmol) was dissolved in 10 mL of a CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH 9:1 vol. mixture. Cobalt(II) acetate (15 mg, 0.06 mmol) is then added, and the orange solution is stirred at 60 °C for 2 hours. The resulting product is concentrated under reduced pressure, and acetone is added to the red-brown compound. Addition of a saturated aqueous solution of KPF<sub>6</sub> caused the precipitation of the complex. Filtration yielded 68 mg (97%) of [Co<sup>II</sup>(tpySAC)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> as a yellow solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ(ppm) : 54.85 (s, 4H), 45.02 (s, 4H), 32.15 (s, 4H), 13.98 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 4H), 9.01 (s, 4H), 8.94 (d, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 4H), 5.42 (t, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 4H), 4.23 (t, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 4H) 2.86 (s, 6H). ESI-MS: *m/z* = 456.6 ([M-2PF<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>); calcd. for C<sub>50</sub>H<sub>42</sub>CoN<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> = 456.6.



***Bis(hexafluorophosphate bis(4'-(4-(2-thioacetyl-ethoxy)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine) Cobalt(III),***  
 **$[Co^{III}(tpySAc)_2]^{3+}$ :**

Complex  $[Co^{II}(tpySAc)_2]^{2+}$  (18 mg,  $1.5 \cdot 10^{-2}$  mmol) was dissolved in 30 mL of  $CH_3CN + TBAPF_6$  0.1 M in a standard electrochemical cell equipped for electrolysis, as described in part 2 of this experimental chapter. The evolution of species in solution during the electrolysis was followed by UV-Vis spectroscopy. The potential was first set to -0.04 V and slowly increased to reach 0.15 mV at the end of the electrolysis. The oxidation process was stopped when the charge reached 0.87 C (slightly over 1 eq.), and as the last UV-Vis spectra remained unchanged. The solution was then transferred to a round-bottom flask to evaporate most of the solvent. To the resulting oil, an ethanol/methanol (9:1 v/v) solvent mixture was added, causing the precipitation of the complex. Filtration yielded 13 mg (64%) of the complex  $[Co^{III}(tpySAc)_2]^{3+}$ .

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_3CN$ )  $\delta$ (ppm) : 9.20 (s, 4H), 8.70 (d,  $^3J = 7.8$ , 4H), 8.34 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 4H), 8.25 (td,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 4H), 7.40 (m, 12H), 4.34 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 4H), 3.37 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 4H), 2.40 (s, 6H) . ESI-MS:  $m/z = 302.3$  ( $[M-3PF_6]^{3+}$ ); calcd. for  $C_{46}H_{38}F_6FeN_6O_2PS_2 = 304.40$ .

## 2 Electrochemistry and photocurrent measurements

### 2.1 Electrochemistry, SAMs formation and electropolymerization

$CH_3CN$  (Rathburn, HPLC grade S), was used as received. Electrolytes were purchased and used without further purification (minimum purity 99%): tetra-n-butylammonium perchlorate (TBAP, Fluka puriss.), tetra-n-butylammonium hexafluorophosphate ( $TBAPF_6$ , Aldrich), silver nitrate ( $AgNO_3$ , Prolabo).

$Ag/AgNO_3$  ( $10^{-2}$  M +  $TBAPF_6$   $10^{-1}$  M in  $CH_3CN$ ) was used as a reference electrode for every experiment described in this thesis. Potentials referred to this system can be converted to  $Fc/Fc^+$  by subtracting 87 mV, to SCE by adding 298 mV, or to NHE by adding 548 mV in ac-

etonitrile at 25 °C.<sup>128</sup>

Cyclic voltammetry (CV) and rotating disc electrode (RDE) voltammetry were recorded using a CHI-620b potentiostat (CH Instruments) or SP300 Biologic. The analytical studies were conducted under an argon atmosphere (glove box or argon stream) in a standard one-compartment, three-electrodes electrochemical cell. Tetra-n-butylammonium salts (mostly TBAPF<sub>6</sub>) were used as supporting electrolytes (0.1 M) in acetonitrile. Vitreous carbon (Ø = 3 mm), platinum (Ø = 2 mm) and gold (Ø = 2 mm) working electrodes (CH Instruments) were polished with diamond paste (Mecaprex Presi, 1 µm) before each recording. Counter electrode consisted of a simple platinum wire separated from the main compartment by a frit. Standard sweep rates of 0.1 and 0.01 V.s<sup>-1</sup> were used in CV and RDE experiments respectively. Voltamperometry with a rotating disk electrode (RDE) was carried out with a radiometer equipment (CTV101 radiometer analytical) at a rotation rate of 500 rad.min<sup>-1</sup> using a glassy carbon (Ø= 3 mm) or platinum (Ø= 2 mm) RDE tip. Electrolysis were conducted at 25°C using a cylinder-shaped platinum gauze or a carbon foam working electrode.

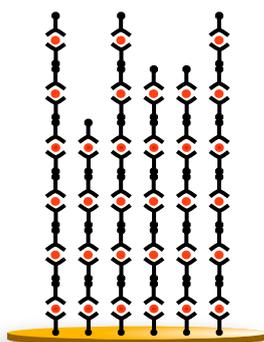
Spectroelectrochemical measurements were carried out at 25 °C under an argon atmosphere (glove box or argon stream) in a standard one-compartment, three-electrodes electrochemical cell with a biologic SP300 potentiostat coupled to an MCS 500 UV-NIR Zeiss spectrophotometer using 1, 5 or 10 mm all-quartz Hellma immersion probes. The light sources are halogen (CLH 500 20 W) and deuterium lamps (CLD 500) equipped with optic fibers (041.002-UV SN 012105).



***SAM formation of  $M(tpySH)_2^{2+}$ -type complexes on Au and Pt electrodes:***

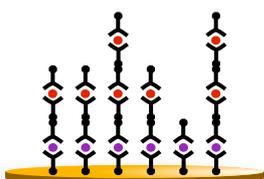
The gold disc electrode was polished thoroughly with diamond paste. A blank reduction cycle from 0 V down to -2 V was then ran in a TBAPF<sub>6</sub> 0.1 M solution in acetonitrile with the gold electrode as a working electrode. This reduction cycle was essential to molecular grafting. The gold electrode was then immersed in a 5.10<sup>-4</sup> M solution of [M(tpySH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (M = Ru<sup>II</sup> or Fe<sup>II</sup>) for 15 to 20 h. Before electrochemical or photochemical experiments, the modified electrode was rinsed with acetonitrile.

<sup>128</sup> V. V. Pavlishchuk, A.W. Addison, "Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C", *Inorganica Chimica Acta*, **2000**, 298, 97–102.



### *Electropolymerisation of $M(tpySH)_2^{2+}$ -type complexes on gold:*

The gold disc electrode was polished thoroughly with diamond paste. A blank reduction cycle from 0 V down to -2 V was then ran in a TBAPF<sub>6</sub> 0.1 M solution in acetonitrile with the gold electrode as a working electrode. This reduction cycle was essential to molecular grafting. The gold electrode was then immersed in a  $5 \cdot 10^{-4}$  M solution of  $[M(tpySH)_2]^{2+}$  ( $M = Ru^{II}$  or  $Fe^{II}$ ) containing 0.1 M of TBAPF<sub>6</sub> as an electrolyte. Several voltammetry cycles between 0 and 1 V were ran at a  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  scan rate. Electrochemical studies of the electropolymerized film were performed after rinsing abundantly the modified electrode with acetonitrile, and transferring it to a solution of TBAPF<sub>6</sub> 0.1 M in acetonitrile.

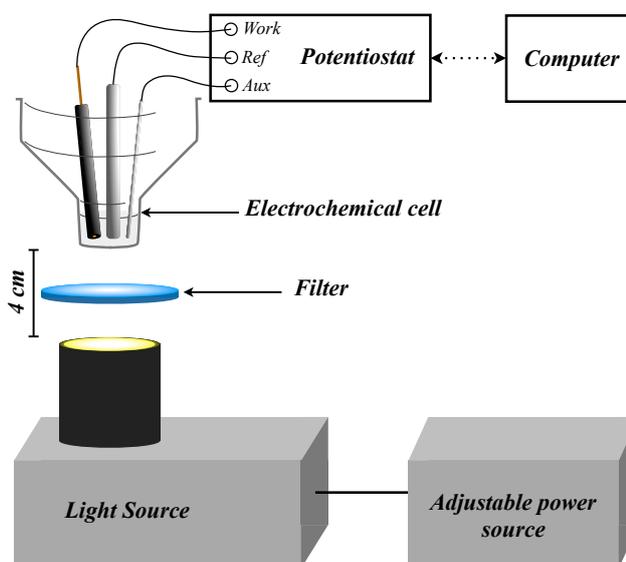


### *Heterogeneous multilayers of $M(tpySH)_2^{2+}$ -type complexes on gold:*

First, a self-assembled monolayer of the first complex was formed on the surface of the electrode, using the same procedure as described previously in this chapter. Then, after rinsing the electrode abundantly with acetonitrile, it was transferred to a  $5 \cdot 10^{-4}$  M solution of the second complex containing 0.1 M of TBAPF<sub>6</sub> as an electrolyte. A series of 3 to 5 cycles at a  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  scan rate were then ran to electropolymerize the second complex on top of the first one.

## 2.2 Photocurrent measurements

A standard electrochemistry setting as described above was used for photocurrent measurements. The modified electrodes were irradiated in the visible region with a 100 W tungsten lamp (Oriel 66184) equipped with a constant current power supply (Oriel 68830) fixed at 180 W. A large band-pass (310-845 nm) Schott&Mainz filter was placed between



the light source and the cell to eliminate most UV and IR light. The electrochemical cell was held 4 cm above the lamp for every measurement. In these conditions, the radiant power landing on the surface of the electrode is 0.6 W at 490 nm.

A CHI-620b potentiostat (CH-Instruments) in chronoamperometry mode was used for current vs. time measurements. During the experiment, the light was switched on and off every 50 seconds simply by placing a metallic plate over the lamp outlet.

### 3 Luminescence measurements

The steady-state emission spectra were recorded on a Cary Eclipse spectrofluorimeter. Samples for luminescence experiments at room temperature were prepared in CH<sub>3</sub>CN and degassed directly in the 1 cm quartz cell used for the recording. Low temperature luminescence was studied at 77 K using butyronitrile or an ethanol/methanol (4:1 vol.) mixture as a solid matrix. A quartz EPR tube was used to confine the solution and was placed in a quartz dewar containing liquid nitrogen during the course of the measurement. Emission quantum yields  $\phi_S$  were determined using the following equation:

$$\phi_S = \phi_{ref} \times \frac{A_{ref}}{A_S} \times \frac{I_S}{I_{ref}} \times \left( \frac{n_S}{n_{ref}} \right)^2$$

where  $I$ , the emission intensity, was calculated from the spectrum area  $\int I(\lambda)d\lambda$ ,  $A$  represents the absorption at the excitation wavelength.  $n$  is the refractive index of the solvents used. The superscripts "S" and "ref" refer respectively to the sample and to the standard, usually the latter was a CH<sub>3</sub>CN solution of [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> ( $\phi_{ref} = 0.062$ ).<sup>129</sup>

The luminescence lifetime of the complexes were measured after irradiation at  $\lambda = 400$  nm, obtained by the second harmonic of a Titanium:Sapphire laser (picosecond Tsunami laser spectra physics 3950-M1BB). The Fluotime 200 from AMS Technologies is used for decay acquisition. It consists of a GaAs microchannel plate photomultiplier tube (Hamamatsu model R3809U-50) coupled to a time-correlated single photon counting system from Picoquant (PicoHarp300). The optimized time resolution of the system was as low as 30 ps. These measurements were recorded using the technical support from the chemistry platform "Nano-Bio campus" in Grenoble.

---

<sup>129</sup>J. V. Caspar, T. J. Meyer, "Photochemistry of Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>. Solvent effects", *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5583–5590.



## Crystallographic data

Compound reference	[Ru <sup>II</sup> (CNC) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	[Ru <sup>II</sup> (tpy)(CNC)] <sup>2+</sup>	[Ru <sup>II</sup> (benzCNC) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>
<b>Chemical formula</b>	C <sub>30</sub> H <sub>34</sub> F <sub>12</sub> N <sub>10</sub> P <sub>2</sub> Ru	C <sub>32</sub> H <sub>31</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>9</sub> Ru	
<b>Formula Mass</b>	925.66	802.54	1185.43
<b>Crystal system</b>	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
<b>Space Group</b>	<i>P2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P21/n</i>
<b>a/Å</b>	21.715(1)	37.10(1)	11.115(3)
<b>b/Å</b>	9.014(3)	11.357(6)	17.058(3)
<b>c/Å</b>	20.493(2)	16.695(2)	27.617(4)
<b>α(°)</b>	90	90	90
<b>β(°)</b>	116.975(1)	116.36(2)	100.03(1)
<b>γ(°)</b>	90	90	90
<b>Unit cell volume/ Å<sup>3</sup></b>	3575(1)	6302(4)	5156(2)
<b>T/K</b>	200.0	200.0	200.0
<b>No. of formula units per unit cell, Z</b>	4	8	4
<b>No. of reflections measured</b>	51323	25426	39139
<b>No. of independent reflections</b>	6278	5591	7739
<b>R<sub>int</sub></b>	0.09496	0.05146	0.07965
<b>Final R<sub>1</sub> values (all data)</b>	0,0474	0.0372	0.0590
<b>Final wR(F<sup>2</sup>) values (all data)</b>	0,0481	0.0468	0.0740
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.795	1.505	1.946



## Bibliographie

- [1] S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, "Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors (OFETs)", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070-4098.
- [2] J. S. Lindsey, D. F. Bocian, "Molecules for charge-based information storage", *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 638–650.
- [3] J. Gómez-Herrero, F. Zamora, "Coordination polymers for nanoelectronics", *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5311-5317.
- [4] R. J. Forster, T. E. Keyes, "Photonic interfacial supramolecular assemblies incorporating transition metals", *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1833–1853.S.
- [5] M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J-P. Cleuziou, M. Ruben, W. Wernsdorfer, "Supramolecular spin valves", *Nature Materials* **2011**, *10*, 502-506.
- [6] Z. Liu, A. A. Yasser, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, "Molecular memories that survive silicon device processing and real-world operation", *Science* **2003**, *302*, 1543-1545.
- [7] R. Mas-Ballesté, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, "One-dimensional coordination polymers on surfaces: towards single molecule devices", *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4220–4233.
- [8] A. Reynal, E. Palomares, "Ruthenium polypyridyl sensitizers in dye solar cells based on mesoporous TiO<sub>2</sub>", *Eur J. Inorg. Chem.* **2011**, *29*, 4509–4526.
- [9] J. J. Concepcion, J. W. Jurss, M. K. Brennaman, P. G. Hoertz, A. O. T. Patrocínio, N. Y. Murakami Iha, J. L. Templeton, T. J. Meyer, "Making oxygen with ruthenium complexes", *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1954–1965.
- [10] T. A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocq, C. Chachaty, R. V. Bensasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Liddell, W. R. Lehman, G. A. Nemeth, A. L. Moore, "Photodriven charge separation in a carotenoporphyryl-quinone triad", *Nature* **1984**, *307*, 630-632.
- [11] M. Borgström, N. Shaikh, O. Johansson, M. F. Anderlund, S. Styring, B. Åkermark, A. Magnuson, L. Hammarström, "Light induced manganese oxidation and long-lived charge separation in a Mn<sup>II</sup>-Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>-acceptor triad", *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17504-17515.
- [12] L. Flamigni, E. Baranoff, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, "A triad based on an Iridium(III) bisterpyridine complex leading to a charge-separated state with a 120 μs lifetime at room temperature", *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6592-6606.
- [13] S. Chakraborty, T. J. Wadas, H. Hester, R. Schmehl, R. Eisenberg, "Platinum chromophore-based systems for photoinduced charge separation: a molecular design approach for artificial photosynthesis", *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6865–6878.
- [14] J.-P. Collin, S. Guillerez, J.-P. Sauvage, F. Barigelli, L. De Cola, L. Flamigni, V. Balzani, "Photoinduced processes in dyads and triads containing a ruthenium(II)-bis(terpyridine) photosensitizer covalently linked to electron donor and acceptor groups", *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4230-4238.
- [15] V. Balzani, V. Carassiti, *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic Press, Lon-

- don, **1970**.
- [16] F. Puntoriero, Verso una possibile conversione fotochimica dell'energia solare. Nuovi sistemi artificiali multicomponenti foto- e redox- attivi, Tesi di dottorato di ricerca in scienze chimiche, Università degli studi di Messina, **2001**.
- [17] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Von Zelewsky, "Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry and chemiluminescence", *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.
- [18] Voir A. Juris, *et al.*, ref. n°17, p. 9.
- [19] K. Nakamaru, "Solvent effect on the non-radiative deactivation of the excited state of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) ion", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 1639-1640.
- [20] A. Inagaki, M. Akita, "Visible light promoted bimetallic catalysis", *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1220-1239.
- [21] E. Baranoff, J.-P. Collin, L. Flamigni, J.-P. Sauvage, "From ruthenium(II) to iridium(III): 15 years of triads based on bis-terpyridine complexes", *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 147-155.
- [22] J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Baltani, F. Barigelletti, L. De Cola, and L. Flamigni, "Ruthenium(II) and osmium(II) bis(terpyridine) complexes in covalently-linked multicomponent systems: synthesis, electrochemical behavior, absorption spectra, and photochemical and photophysical properties", *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993-1019.
- [23] J.-P. Collin, D. Jouvenot, M. Koizumi, J.-P. Sauvage, "A ruthenium(II)-complexed rotaxane whose ring incorporates a 6,6'-diphenyl-2,2'-bipyridine: synthesis and light-driven motions", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1850-1855.
- [24] J. R. Winkler, T. L. Netzel, C. Creutz, and N. Sutin, "Direct observation of metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) excited states of pentaammineruthenium(II) complexes", *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2381-2392.
- [25] M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, "Complexes of the ruthenium(II)-2,2':6',2''-terpyridine family. Effect of electron -accepting and -donating substituents on the photophysical and electrochemical properties", *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2159-2167.
- [26] M. L. Stone, G. Crosby, "Charge-transfer luminescence from ruthenium(II) complexes containing tridentate ligands", *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *79*, 169-173.
- [27] E. A. Medlycott, G. S. Hanan, "Designing tridentate ligands for ruthenium(II) complexes with prolonged room temperature luminescence lifetimes" *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 133-142.
- [28] Y.-Q. Fang, N. J. Taylor, G. S. Hanan, F. Loiseau, R. Passalacqua, S. Campagna, H. Nierengarten, A. Van Dorsselaer, "A strategy for improving the room-temperature luminescence properties of Ru(II) complexes with tridentate ligands", *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 7912-7913.
- [29] M. Duati, S. Tasca, F. C. Lynch, H. Bohlen, J. G. Vos, S. Stagni, M. D. Ward, "Enhancement of luminescence lifetimes of mononuclear ruthenium(II)-terpyridine complexes by manipulation of the  $\sigma$ -donor strength of ligands" *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 8377-8384.
- [30] H. Wolpher, O. Johansson, M. Abrahamsson, M. Kritikos, L. Sun, B. Akermark, "A tridentate ligand for preparation of bisterpyridine-like ruthenium(II) complexes with an increased excited state lifetime" *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, *7*, 337-340.
- [31] M. Abrahamsson, M. Jäger, T. Österman, L. Eriksson, P. Persson, H.-C. Becker, O. Johansson, L. Hammarström, "A 3  $\mu$ s room temperature excited state lifetime of a bis tridentate Ru<sup>II</sup>-polypyridine complex for rod-like molecular arrays" *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12616.
- [32] F. Schramm, V. Meded, H. Fliegl, K. Fink, O. Fuhr, Z. Qu, W. Klopffer, S. Finn, T. E. Keyes, M. Ruben, "Expanding the coordination cage: A ruthenium(II)-polypyridine complex exhibiting high quantum yields under ambient conditions" *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 5677.
- [33] S. Gründemann, M. Albrecht, J. A. Loch, J. W. Faller, R. H. Crabtree, "Tridentate carbene CCC and CNC pincer palladium(II) complexes: structure, fluxionality, and catalytic activity" *Organometallics*, **2001**, *20*, 5485-5488.
- [34] J. Dinda, S. Liatard, J. Chauvin, D. Jouvenot and F. Loiseau, "Electronic and geometrical ma-

- nipulation of the excited state of bis-terdentate homo- and heteroleptic ruthenium complexes", *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 3683-3688.
- [35] H.-J. Park, K. H. Kim, S. Y. Choi, H.-M. Kim, W. I. Lee, Y. K. Kang, Y. K. Chung, "Unsymmetric Ru(II) complexes with N-heterocyclic carbene and/or terpyridine ligands: synthesis, characterization, ground- and excited-state electronic structures and their application for DSSC sensitizers", *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7340-7352.
- [36] K. Lashgari, M. Kritikos, R. Norrestam, T. Norrby, "Bis(terpyridine)ruthenium(II) bis(hexafluorophosphate) diacetonitrile solvate", *Acta Cryst., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1999**, 55, 64-67.
- [37] A. Deronzier, J.-C. Moutet, "Polypyrrole films containing metal complexes: syntheses and applications", *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 147, 339-371.
- [38] M. Mazzeo, D. Pisignano, F. Della Sala, J. Thompson, R. I. R. Blyth, G. Gigli, R. Cingolani, "Organic single-layer white light-emitting diodes by exciplex emission from spin-coated blends of blue-emitting molecules", *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 334-336.
- [39] J. B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, "Stability and self-exchange in alkanethiol monolayers", *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12528-12536.
- [40] R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, D. L. Allara, "Spontaneously organized molecular assemblies. 3. Preparation and properties of solution adsorbed monolayers of organic disulfides on gold surfaces", *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2358-2368.
- [41] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, "Synthesis, structure, and properties of model organic surfaces", *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, 43, 437-463.
- [42] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, "Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces", *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4481-4483.
- [43] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, "Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry", *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3559-3568.
- [44] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, "Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold", *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 321-335.
- [45] C. D. Bain, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, "Comparison of self-assembled monolayers on gold: coadsorption of thiols and disulfides", *Langmuir* **1989**, 5, 723-727.
- [46] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, M. Schütz, S. Maisch, F. Effenberger, M. Brunnbauer, F. Stellacci, "Low voltage organic transistor with an amorphous molecular gate dielectric", *Nature* **2004**, 431, 963-966.
- [47] J. M. Tour, L. Jones II, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parik, S. V. Atre, "Self-assembled monolayers and multilayers of conjugated thiols,  $\alpha,\omega$ -dithiols, and thioacetyl-containing adsorbates. Understanding attachments between potential molecular wires and gold surfaces", *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9529-9534.
- [48] P. Kohli, K. K. Taylor, J. J. Harris, G. J. Blanchard, "Assembly of covalently-coupled disulfide multilayers on gold", *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11962-11968.
- [49] S. W. Joo, S. W. Han, K. Kim, "Multilayer formation of 1,2-ethanedithiol on gold: surface-enhanced raman scattering and ellipsometry study", *Langmuir* **2000**, 16, 5391-5396.
- [50] M. S. Ravenscroft, H. O. Finklea, "Kinetics of electron transfer to attached redox centers on gold electrodes in nonaqueous electrolytes", *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 3843-3850.
- [51] C. E. D. Chidsey, C. R. Bertozzi, T. M. Putvinski, A. M. Muijsce, "Coadsorption of ferrocene-terminated and unsubstituted alkanethiols on gold: electroactive self-assembled monolayers", *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4301-4306.
- [52] M. W. J. Beulen, M. I. Kastenbergh, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, "Electrochemical stability of self-assembled monolayers on gold", *Langmuir* **1998**, 14, 7463-7467.
- [53] F. A. Murphy, S. Suarez, E. Figgemeier, E. R. Schofield, S. M. Draper, "Robust self-assembled monolayers of Ru<sup>II</sup> and Os<sup>II</sup> polypyridines on gold surfaces: exploring new potentials", *Chem.*

- Eur. J.* **2009**, *15*, 5740–5748.
- [54] Y. S. Obeng, A. J. Bard, "Electrogenerated chemiluminescence. 53. Electrochemistry and emission from adsorbed monolayers or a tris(bipyridyl)ruthenium(II)-based surfactant on gold and tin oxide electrodes", *Langmuir* **1991**, *7*, 195-201.
- [55] T.-Y. Dong, C. Huang, C.-P. Chen, M.-C. Lin, "Molecular self-assembled monolayers of ruthenium(II)-terpyridine dithiol complex on gold electrode and nanoparticles", *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5147-5155.
- [56] P. Bertoncello, E. T. Kefalas, Z. Pikramenou, P. R. Unwin, R. J. Forster, "Adsorption dynamics and electrochemical and photophysical properties of thiolated ruthenium 2,2'-bipyridine monolayers", *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10063-10069.
- [57] E. Figgemeier, L. Merz, B. A. Hermann, Y. C. Zimmermann, C. E. Housecroft, H.-J. Güntherodt, E. C. Constable, "Self-assembled monolayers of ruthenium and osmium bis-terpyridine complexes. Insights of the structure and interaction energies by combining scanning tunneling microscopy and electrochemistry", *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1157-1162.
- [58] R. S. Freire and L. T. Kubota, "Electrochemical behavior of the bis(2,2'-bipyridyl)copper(II) complex immobilized on a self-assembled monolayer modified electrode for L-ascorbic acid detection", *Analyst* **2002**, *127*, 1502-1506.
- [59] K. Seo, A. V. Konchenko, J. Lee, G. S. Bang, H. Lee, "Molecular conductance switch-on of single ruthenium complex molecules", *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2553–2559.
- [60] M. Maskus, H. D. Abruña, "Synthesis and characterization of redox-active metal complexes sequentially self-assembled onto gold electrodes via a new thiol-terpyridine ligand", *Langmuir* **1996**, *12*, 4455–4462.
- [61] H. Nishihara, K. Kanaizuka, Y. Nishimori, Y. Yamanoi, "Construction of redox- and photo-functional molecular systems on electrode surface for application to molecular devices", *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2674-2687.
- [62] N. Tuccitto, V. Torrisi, M. Cavazzini, T. Morotti, F. Puntoriero, S. Quici, S. Campagna, A. Licciardello, "Stepwise formation of ruthenium(II) complexes by direct reaction on organized assemblies of thiol-terpyridine species on gold", *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 227-230.
- [63] B. O'Regan, M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films", *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- [64] N. Terasaki, T. Akiyama, S. Yamada, "Structural characterization and photoelectrochemical properties of the self-assembled monolayers of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-viologen linked compounds formed on the gold surface", *Langmuir* **2002**, *18*, 8666-8671.
- [65] A. A. Bhuiyan, J. R. Kincaid, "Synthesis and photophysical properties of zeolite-entrapped bis-terpyridine ruthenium(II). Dramatic consequences of ligand-field-state destabilization", *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2525-2530.
- [66] J. Wang, G. S. Hanan, "A facile route to sterically hindered and non-hindered 4'-aryl-2,2':6',2''-terpyridines", *Synlett* **2005**, *8*, 1251-1254.
- [67] Voir Maestri *et al.*, ref. n° 25, p. 16.
- [68] A. J. Bard, H. Lund, *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, Organic section, Volume XII, Marcel Dekker, Inc., New York & Basel, **1978**.
- [69] S. Chon, W. Paik, "Adsorption of self-assembling sulfur compounds through electrochemical reactions : Effects of potential, acid and oxidizing agents", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3405-3410.
- [70] Voir Maestri *et al.*, ref. n°25, p.16, ou voir la Figure 1.22 p.32.
- [71] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, New York, **1980**.
- [72] E. Campagnoli, J. Hjelm, C. J. Milios, M. Sjodin, Z. Pikramenou, R. J. Forster, "Adsorption dynamics and interfacial properties of thiol-based cobalt terpyridine monolayers", *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 6692–6699.
- [73] P. Salvatore, A. G. Hansen, K. Moth-Poulsen, T. Bjørnholm, R. J. Nichol, J. Ulstrup, "Voltammetry and in situ scanning tunnelling spectroscopy of osmium, iron, and ruthenium com-

- plexes of 2,2':6',2"-terpyridine covalently linked to Au(111)-electrodes", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 14394–14403.
- [74] S. Cosnier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, "Oxidative electropolymerization of polypyridinyl complexes of ruthenium(II) containing pyrrole groups", *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *193*, 193-204.
- [75] S. Cosnier, A. Deronzier, J.-F. Roland, "Polypyridinyl complexes of ruthenium(II) having 4,4'-dicarboxyester-2-2'-bipyridine ligands attached covalently to polypyrrole films", *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *285*, 133-147.
- [76] S. Gottesfeld, A. Redondo, I. Rubinstein, S. W. Feldberg, "Resistance-induced peaks in cyclic voltammograms of systems that can be switched electrochemically between an insulating and conductive state", *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *265*, 15-22.
- [77] J.-P. Collin, A. Deronzier, M. Essakalli, "Photoelectrodes based on electropolymerized molecular ruthenium and osmium diads", *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 5906–5909.
- [78] Voir A. A. Bhuiyan *et al.*, ref n° 65, p. 45.
- [79] N. Terasaki, S. Nitahara, T. Akiyama, S. Yamada, "Structural characterization and photocurrent properties of cis-di(thiocyanato)-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) ruthenium(II) monolayers on the gold surfaces", *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 2795-2798.
- [80] X.-Y. Wang, A. Del Guerso, S. Baitalik, G. Simon, G. B. Shaw, L. X. Chen, R. Schmehl, "The influence of bridging ligand electronic structure on the photophysical properties of noble metal diimine and triimine light harvesting systems", *Photosynth. Res.* **2006**, *87*, 83-103.
- [81] V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, "Towards the development of molecular wires: electron localization, exchange, & transfer in alkyne-bridged multinuclear complexes", *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2705-2707.
- [82] J. Lombard, J.-C. Leprêtre, J. Chauvin, M.-N. Collomb, A. Deronzier, "Photoredox vs. energy transfer in a Ru(II)–Fe(II) supramolecular complex built with an heteroditopic bipyridine-terpyridine ligand", *Dalton Trans.*, **2008**, 658-666.
- [83] R. H. Holyer, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle, R. G. Wilkins, "The kinetics of replacement reactions of complexes of the transition metals with 2,2',2"-terpyridine", *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 622–625.
- [84] S. Vaduvescu, P. G. Potvin, "Linear multinuclear Ru<sup>II</sup> photosensitizers", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *8*, 1763-1769.
- [85] D. E. Morrisa, K. W. Hancka, M. K. DeArmond, "Electrochemical and ESR studies of [Fe(terpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> and [Ru(terpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> and their reduction products", *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *149*, 115-130.
- [86] J. K. McCusker, K. N. Walda, R. C. Dunn, J. D. Simon, D. Magde, D. N. Hendrickson, "Subpicosecond <sup>1</sup>MLCT → <sup>5</sup>T<sub>2</sub> intersystem crossing of low-spin polypyridyl ferrous complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 298–307.
- [87] Voir J. Lombard *et al.*, ref. n°82, p.70.
- [88] A. Yoshimura, K. Nozaki, N. Ikeda, T. Ohno, "Photoinduced electron transfer and back electron transfer within binuclear complexes of ruthenium(II) and cobalt(III)", *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7521–7522.
- [89] J. Lombard, R. Boulaouche, D. A. Jose, J. Chauvin, M.-N. Collomb, A. Deronzier, "Synthesis and properties of trinuclear polypyridyl complexes Ru(II)–Co(II)–Ru(II) and Ru(II)–Co(III)–Ru(II): Their photoinduced interconversion", *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 234-242.
- [90] J. S. Judge, W.A. Baker, "On the spin equilibrium in bis(2,2',2"-terpyridine) cobalt(II) salts", *Inorg. Chim. Acta* **1967**, *1*, 68.
- [91] H. S. Chow, E. C. Constable, C. E. Housecroft, K. J. Kulicke, Y. Tao, "When electron exchange is chemical exchange-assignment of 1H NMR spectra of paramagnetic cobalt(II)-2,2':6',2"-terpyridine complexes", *Dalton Trans.* **2005**, 236-237.
- [92] Voir Maskus *et al.* ref. n° 60 et Nishihara *et al.* ref. n° 61, p. 43.
- [93] H. Mathieu, *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*. 2<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris, **1990**.

- [94] F. Levy, *Traité des matériaux : Physique et technologies des semiconducteurs*, Vol. 18, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, **1995**.
- [95] Voir par exemple [www.intel.com](http://www.intel.com)
- [96] A. Aviram, M. Ratner, "Molecular rectifiers", *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277-283.
- [97] Voir par exemple [www.sony.fr/biz/oled](http://www.sony.fr/biz/oled)
- [98] N. Roch, Transistors à molécule unique : des effets Kondo exotiques à la spintronique moléculaire, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, **2009**.
- [99] R. Haight, L. Sekaric, A. Afzali, D. Newns, "Controlling the electronic properties of silicon nanowires with functional molecular groups", *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3165-3170.
- [100] E. Stern, J. F. Klemic, D. A. Routenberg, P. N. Wyrembak, D. B. Turner-Evans, A. D. Hamilton, D. A. LaVan, T. M. Fahmy, M. A. Reed, "Label-free immunodetection with CMOS-compatible semiconducting nanowires", *Nature* **2007**, *445*, 519-522.
- [101] C. Li, W. Fan, B. Lei, D. Zhang, S. Han, T. Tang, X. Liu, Z. Liu, S. Asano, M. Meyyappan, J. Han, C. Zhou, "Multilevel memory based on molecular devices", *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1949-1951.
- [102] D. S. Hecht, R. J. A. Ramirez, M. Briman, E. Artukovic, K. S. Chichak, J. F. Stoddart, G. Gruner, "Bioinspired detection of light using a porphyrin-sensitized single-wall nanotube field effect transistor" *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2031-2036.
- [103] C. B. Winkelmann, I. Ionica, X. Chevalier, G. Royal, C. Bucher, V. Bouchiat, "Optical switching of porphyrin-coated silicon nanowire field effect transistors", *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1454-1458.
- [104] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig & D. M. de Leeuw, "Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers", *Nature* **1999**, *401*, 685-688.
- [105] P. G. Le Comber, W. E. Spear, "Electronic Transport in Amorphous Silicon Films", *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *25*, 509-511.
- [106] T. Kelley et al., Organic electronics, materials, manufacturing and applications, Chap. 2, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**.
- [107] M. Mizukami, N. Hirohata, T. Iseki, K. Ohtawara, T. Tada, S. Yagyu, T. Abe, T. Suzuki, Y. Fujisaki, Y. Inoue, S. Tokito, T. Kurita, "Flexible AM OLED panel driven by bottom-contact OTFTs", *IEEE Elec. Dev. Lett.* **2006**, *27*, 249.
- [108] K. S. Narayan, N. Kumar, "Light responsive polymer field-effect transistor", *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1891-1893.
- [109] T. Pal, M. Arif, S. I. Khondaker, "High performance organic phototransistor based on regio-regular poly(3-hexylthiophene)", *Nanotechnology* **2010**, *21*, 325201.
- [110] Y.-H. Kim, J.-I. Han, M.-K. Han, J. E. Anthony, J. Park, S. K. Park, "Highly light-responsive ink-jet printed 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene phototransistors with suspended top-contact structure"
- [111] J.-M. Choi, J. Lee, D. K. Hwang, J. H. Kim, S. Im, E. Kim, "Comparative study of the photoreponse from tetracene-based and pentacene-based thin-film transistors", *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 043508.
- [112] T. P. I Saragi, R. Pudzich, T. Fuhrmann, J. Salbeck, "Organic phototransistor based on intramolecular charge transfer in a bifunctional spiro compound", *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2334-2336.
- [113] Y.-Y. Noh, D.-Y. Kim, Y. Yoshida, K. Yase, B.-J. Jung, E. Lim, H.-K. Shim, "High-photosensitivity *p*-channel organic phototransistors based on a biphenyl end-capped fused bithiophene oligomer", *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 043501.
- [114] Y. Guo, C. Du, C. Di, J. Zheng, X. Sun, Y. Wen, L. Zhang, W. Wu, G. Yu, Y. Liu, "Field dependent and high light sensitive organic phototransistors based on linear asymmetric organic semiconductor", *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 143303.
- [115] G. J. Dolan, "Offset masks for lift-off photoprocessing", *Appl. Phys. Lett.* **1977**, *31*, 337-339.

- [116] K. N. Tu, "Electromigration in stressed thin films," *Physical Review B* **1992**, *45*, 1409–1413.
- [117] H. Park, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park, P. L. McEuen, "Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration", *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 301-303.
- [118] N. Roch, S. Florens, V. Bouchiat, W. Wernsdorfer, F. Balestro, "Quantum phase transition in a single-molecule quantum dot", *Nature* **2008**, *453*, 633-638.
- [119] Voir Thèse de N. Roch, ref. n° 98, p. 96.
- [120] T. Jain, F. Westerlund, E. Johnson, K. Moth-Poulsen, T. Bjørnholm, "Self-Assembled Nanogaps via Seed-Mediated Growth of End-to-End Linked Gold Nanorods", *ACS Nano* **2009**, *3*, 828–834.
- [121] C. J. Murphy, A. M. Gole, S. E. Hunyadi, C. J. Orendorff, "One-Dimensional Colloidal Gold and Silver Nanostructures", *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7544-7554.
- [122] P.R. Selvakannan, E. Dumas, F. Dumur, C. Péchoux, P. Beaunier, A. Etcheberry, F. Sécheresse, H. Remita, C. R. Mayer, "Coordination chemistry approach for the end-to-end assembly of gold nanorods", *J. Colloid Interf. Sci.* **2010**, *349*, 93–97.
- [123] K. G. Thomas, S. Barazzouk, B. Itty Ipe, S. T. S. Joseph, P. V. Kamat, "Uniaxial plasmon coupling through longitudinal self-assembly of gold nanorods", *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13066-13068.
- [124] T. Dadosh, Y. Gordin, R. Krahne, I. Khivrich, D. Mahalu, V. Frydman, J. Sperling, A. Yacoby, I. Bar-Joseph "Measurement of the conductance of single conjugated molecules", *Nature* **2005**, *436*, 677-680.
- [125] S. Sundriyala, B. Viswanadb, P. Ramaraob, A. K. Chakrabortia, P. V. Bharatam, "New PPAR $\gamma$  ligands based on barbituric acid: Virtual screening, synthesis and receptor binding studies", *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 4959–4962
- [126] Voir G. Hanan *et al.*, ref n° 66, p. 46.
- [127] Voir S. Gründemann *et al.*, ref n°33, p.18.
- [128] V. V. Pavlishchuk, A.W. Addison, "Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C", *Inorganica Chimica Acta*, 2000, *298*, 97–102.
- [129] J. V. Caspar, T. J. Meyer, "Photochemistry of Ru(bpy) $_3^{2+}$ . Solvent effects", *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5583–5590.

## Abstract

This thesis deals with the synthesis and characterization of several bis-terdentate complexes, and their potential use for the construction of photoactive molecular triads, or the fabrication of photoactive devices.

The first chapter focuses on the photophysical properties of two new bis-terdentate Ru<sup>II</sup> complexes. The first one is a homoleptic complex containing two N-heterocyclic carbene-based ligands (CNC) allowing close-to-perfect octahedral coordination geometry. The second one is a heteroleptic complex bearing a CNC ligand and an ancillary terpyridine ligand. This second complex displays room temperature luminescence whereas both homoleptic terpyridine-based and CNC-based Ru<sup>II</sup> complexes are only luminescent at 77 K.

The second chapter describes the electrochemical properties of a [M(tpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-type (M = Ru<sup>II</sup> or Fe<sup>II</sup>) complex bearing thiol groups on both of the terpyridines are described. These complexes display electropolymerization properties through oxidation of thiols into disulfides. This phenomenon happens only on gold, suggesting that the polymer chains organize on the surface of the electrodes. Moreover, self-assembled monolayers of the Ru<sup>II</sup> complexes were formed on gold, and their ability to exchange charges with the electrode upon irradiation was studied. Finally, self-organisation and electropolymerization properties were used to form [Ru<sup>II</sup>]-[Fe<sup>II</sup>] diads on a gold surface, and their photoresponse was recorded.

The last chapter describes the attempts to construct a molecular photosensitive device by electropolymerizing the Ru<sup>II</sup> complexes depicted in the second chapter in nanogaps between gold electrodes.

---

Keywords: Ruthenium(II) complexes, Terpyridine, Electropolymerization, Self-assembled multilayers, Photoinduced electron transfer, Nanodevice.

---

## Résumé

Ce mémoire est consacré à la synthèse et la caractérisation de complexes bis-terdentates de ruthénium pour leur potentielle utilisation dans des triades photosensibles, ou pour la fabrication de dispositifs photosensibles.

La première partie se concentre sur les propriétés photophysiques de deux complexes de Ru<sup>II</sup> bis-terdentates. Le premier est un complexe homoleptique, formé de ligands tridentates comprenant deux sous-unités carbène (CNC), le second est un complexe hétéroleptique composé d'un ligand CNC et d'une terpyridine. Ce complexe hétéroleptique est luminescent à température ambiante, contrairement à ses deux complexes parents homoleptiques.

Les propriétés électrochimiques et photoélectrochimiques de complexes de type [M(tpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (M=Fe<sup>II</sup> ou Ru<sup>II</sup>), dont les ligands terpyridine sont substitués par des groupements thiols, sont étudiées dans une seconde partie. Ces complexes électropolymérisent de manière organisée sur des électrodes d'or, par oxydation des thiols en disulfures. Ces propriétés ont été utilisées pour construire des diades [Ru<sup>II</sup>]-[Fe<sup>II</sup>] sur des électrodes d'or, dont le photocourant a pu être mesuré.

Dans le dernier chapitre, les propriétés photophysiques et d'électropolymérisation du complexe de ruthénium décrit dans le chapitre 2 sont utilisées pour tenter de fabriquer un transistor photoactivable.

---

Mots clés : Complexe de ruthénium(II), Terpyridine, Electropolymérisation, Multicouches auto-assemblées, Transfert d'électron photoinduit, Nanodispositif.

---