

N° d'ordre : 3493

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DE CHIMIE

par **M. Yoann LEYDET**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : CHIMIE ORGANIQUE

**TRANSFERT D'ÉNERGIE REVERSIBLE DANS DES SYSTEMES
SUPRAMOLECULAIRES ORGANIQUES - INORGANIQUES**

Soutenue le : 11 Décembre 2007

Après avis de :

MM. LAINE Philippe	Chargé de recherche, Université Paris V	Rapporteur
LOISEAU Frédérique	Professeur, Université Grenoble I	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

MM. POZZO Jean-Luc	Professeur, Université de Bordeaux I	Président
LAINÉ Philippe	Chargé de recherche, Université de Paris V	Rapporteur
LOISEAU Frédérique	Professeur, Université Grenoble I	Rapporteur
CREDI Alberto	Professeur, Université Bologne	Examineur
BASSANI Dario	Directeur de recherche, Université Bordeaux I	Directeur de thèse
McCLENAGHAN Nathan	Chargé de recherche, Université Bordeaux	Directeur de thèse

A ma famille &

A ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Cette thèse, réalisée au sein de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM), est l'aboutissement de trois années de travail de recherche dans le groupe des NanostructurEs Organiques (NEO). Je tiens à remercier le Dr. Jean-Pierre Desvergne puis le Dr. Philippe Guarrigues pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail et m'avoir donné l'opportunité d'avoir avec eux une discussion scientifique très enrichissante. Je remercie Pr. Jean-Luc Pozzo pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury, Pr. Frédérique Loiseau et Dr. Philippe Laine pour avoir accepté d'évaluer ce travail en tant que rapporteur et Pr. Alberto Credi pour m'avoir fait l'honneur de siéger parmi les membres du jury.

Je tiens tout d'abord à remercier mes deux guides, Dr. Dario Bassani et Dr. Nathan McClenaghan de m'avoir fait confiance, pour la découverte de la photochimie supramoléculaire et de m'avoir fait connaître toutes les facettes de la recherche des manipulations spectroscopiques aux descentes de ski à Bad Hofgastein lors du congrés CECP 2006 ou à la visite de Bologne lors d'une réunion COST ou de Cordoue lors d'une collaboration.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à Dr. Gediminas Jonusauskas, pour avoir réalisé les expériences de spectroscopie ultra-rapide au CPMOH à l'université de Bordeaux I, pour les discussions photophysiques d'après et pour sa compétence. Ma reconnaissance va également à Dr. Fransisco J. Romeco Salguero pour son expertise sur les matériaux de type silicate microporeux et nanoporeux et pour son accueil dans son laboratoire mais aussi dans sa maison et à la délicieuse cuisine de Sole.

Je voudrais remercier toutes les personnes extérieures au groupe NEO qui ont participé de près ou de loin à ce travail : Christelle Absalon et Christiane Vitry pour avoir réalisé les mesures de spectrométrie de masse, Jean Claude Lartigue pour ses conseils et son aide en

RMN, Jaime Ruiz Aranzaes pour sa philosophie et son expertise en électrochimie et Colette Belin pour ses explications et pour son SPEX.

Dans le désordre, j'aimerais remercier les ancêtres David, Henry (et ses Dong Dong Dong Dong), Mounir, Eric qui m'ont montré la voie, Chu (source d'inspiration de nombreuses chansons), Artur, Guillaume Raffy et son laser, Guillaume Sévez et ses blagues qui puent, Cécile et son caractère (hihi !!!), Alex (la référence en photophysique), Spin (crazy conversation !!!), Edouard (qui me doit le respect à jamais !!!), Géraldine (collaboration produits chimiques), Fabien, Vincent (personnes très sympa) et leur folie Polyrise qui prend forme ce qui montre qu'ils peuvent également être intelligents (haha !!!), Alia et son sourire, Dario et les divers partenaires squasheurs, Nathan, les bières et les fléchettes, Dominique et son ordinateur (Merci encore), Jean Marc et son orchestre excepté Alain Bashoung, Jean Pierre Desvergne et Henri Bouas Laurent pour leurs conseils avisés, Jean Luc (Mr. Le président Directeur) qui rythme par ses fou-rires les pauses café, André pour ses conseils sur la photophysique avec un grand P, sur le SPC et pour sa bonne humeur permanente, Brigitte et son sourire aussi, Marie Hélène et ma maman chimique j'ai nommé Pascale toujours serviable et gentille. Un merci également aux personnes avec qui j'ai pu partager le laboratoire Christophe dit The Linch (je sais pas pourquoi d'ailleurs !!!) mon cœur mon amour, Aurélie (et la bise JetSet) que j'ai vu grandir et à qui je souhaite bon courage, Delphine et Bernard. Tous mes remerciements sont adressés à l'ensemble des personnes croisées au laboratoire au cours de ces 3 années.

Merci à Julie pour m'avoir montré ce qu'était une jolie thèse, pour les discussions chimiques (ou non) et de son accueil à Paris, à Manu pour m'avoir fait découvrir les jolies nuits d'été de Dax, les petites soirées Belotte Foot et les bisous de l'amitié, à la triplète Simon, Akim, Guillaume (le bon, le bête et le truand) pour tous les trips depuis si longtemps, aux amis squasheurs du mardi soir, à Marie, Loïc et Arnaud pour les à côté du laboratoire et à tous mes anciens collègues de l'IECB.

Un merci très spécial à Alexandra pour sa présence à mes côtés, son soutien, son affection (merci au couloir du laboratoire et à Erasmus...).

Tout au long de ces années d'études (et même bien avant) ma maman et mon papa m'ont toujours fait confiance, m'ont toujours soutenu dans mes choix qu'ils trouvent ici mes

plus profonds remerciements... et bien plus encore... Un dernier petit merci à mon frérot et à ma soeurette pour leur présence.

Je tiens enfin à remercier ma famille qui m'a toujours apporté le soutien et les encouragements nécessaires, ma mère et Christian, mon père et ma petite sœur, mon frérot et Julie (par la pensée depuis la Nouvelle Zélande), Xana, ma marraine, Josette et Pierrot, Mamou qui sont venus pour me supporter encore plus lors de ce jour inoubliable du 11 décembre 2007.



A Bordeaux, un jour normal de 2006.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 - Etude bibliographique des processus photoinduits au sein de complexes organiques - inorganiques.....	3
1.1. Introduction	5
1.2. Photochimie générale	5
1.2.1. Absorption de la lumière	5
1.2.2. Transitions électroniques, états excités	6
1.2.3. Processus de désactivation des molécules excitées.....	7
1.3. Présentation des propriétés photophysiques des complexes métal-polypyridines.....	9
1.3.1. Ru(bpy) ₃ ²⁺	9
1.3.1.1. Propriétés à l'état fondamental.....	9
1.3.1.2. Propriétés photophysiques.....	10
1.3.2. Modulation des propriétés photophysiques des complexes métalliques.....	14
1.3.2.1. Variation du ligand.....	14
1.3.2.2. Complexes analogues incorporant d'autres métaux de transition.....	18
1.3.2.3. Systèmes bichromophoriques.....	20
1.4. Transfert d'énergie réversible dans des systèmes dérivés de complexes métalliques	26
1.4.1. Système bichromophorique modulaire avec luminescence retardée.....	26
1.4.1.1. Système prototype	26
1.4.1.2. Niveaux énergétiques relatifs	29
1.4.1.3. Nature de l'espaceur	32
1.4.1.4. Effet multichromophorique	34
1.4.1.5. Systèmes basés sur d'autres centres métalliques.....	36
1.4.2. Système non modulaire	38
1.5. Conclusion.....	40
1.6. Références	42

Chapitre 2 - Complexes Ruthénium (II) polypyridines – pyrène : Transfert d'énergie réversible, effet de milieu et séparation de charge photoinduite 47

2.1. Introduction	49
2.2. Etude du transfert d'énergie réversible en solution.....	50
2.2.1. Préparation des complexes	50
2.2.2. Etudes photophysiques	51
2.3. Etude du transfert d'énergie réversible dans des solides méso/nanoporeux	57
2.3.1. Présentation des supports méso/nanoporeux	57
2.3.1.1. MCM-41	57
2.3.1.2. PMO	59
2.3.1.3. Zéolite Y.....	59
2.3.2. Insertion des complexes de ruthénium dans les solides méso/nanoporeux.....	60
2.3.3. Etudes photophysiques	61
2.3.3.1. Absorption électronique	61
2.3.3.2. Emission stationnaire	63
2.3.3.3. Emission résolue dans le temps.....	64
2.3.3.4. Emission à basse température	66
2.3.4. Pompe à électrons photosensibilisée basée sur des complexes de ruthénium incorporés dans des matériaux nanostructurés	67
2.3.4.1. Présentation du système	67
2.3.4.2. Présentation du système	70
2.3.4.3. Résultats	72
2.4. Etude du transfert d'énergie réversible en solution aqueuse et d'amphiphiles	76
2.4.1. Choix de l'amphiphile et impact sur les mesures des propriétés photophysiques.....	76
2.4.2. Etude photophysique du système bichromophorique en solution aqueuse et micellaire.....	78
2.4.2.1. Absorption électronique	78
2.4.2.2. Emission stationnaire	79
2.4.2.3. Emission résolue dans le temps.....	81
2.4.3. Système bimoléculaire	82
2.4.3.1. Présentation du système	82
2.4.3.2. Comportement photophysique du pyrène	83
2.4.3.3. Etude photophysique du système bimoléculaire	88
2.5. Conclusion.....	95
2.6. Références	96

Chapitre 3 - Complexes cuivre (I) phénanthroline – anthracène : Transfert d'énergie réversible et conversion montante 99

3.1. Introduction	101
3.2. Double équilibre à l'état excité au sein d'un complexe de cuivre (I) phénanthroline bichromophorique.....	106
3.2.1. Introduction	106
3.2.2. Méthodologie de synthèse.....	108
3.2.3. Etude électrochimique.....	111
3.2.4. Etude photophysique	114
3.2.4.1. Absorption électronique	114
3.2.4.2. Emission stationnaire	115
3.2.4.3. Emission à basse température	117
3.2.4.4. Emission résolue dans le temps.....	118
3.2.5. Schéma cinétique.....	125
3.3. Système de conversion montante appliquée au complexe de cuivre (I)	127
3.3.1. Introduction	127
3.3.2. Méthodologie de synthèse.....	129
3.3.3. Etude photophysique	130
3.4. Conclusion.....	133
3.5. Références	134

Chapitre 4 - Vers la génération de molécules entrelacées *via* la photodimérisation du noyau anthracène 137

4.1. Introduction	139
4.2. Synthèse.....	142
4.2.1. Préorganisation des phénanthrolines autour d'un patron ionique : Effet gabarit.....	142
4.2.2. Synthèse des ligands 70 et 71 : Dérivés de l'anthracène couplés avec des unités de phénanthroline	143
4.3. Etudes de complexation	145
4.3.1. Titrages de 70 avec des ions métalliques : Constantes de complexation et stoechiométries.....	145
4.3.2. Complexation des anions par le ligand 71	148
4.4. Etudes photophysiques	150
4.4.1. Comportement photophysique des ligands et des complexes	150
4.4.2. Caténation par photodimérisation de l'anthracène.....	151
4.5. Conclusion.....	155
4.6. Références	156

Conclusion générale	159
Chapitre 5 - Partie expérimentale	161
5.1. Solvants et réactifs.....	163
5.2. Purification et caractérisation des produits.....	163
5.2.1. Chromatographie sur couche mince et sur colonne	163
5.2.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	163
5.2.3. Spectrométrie de masse	164
5.2.4. Voltamétrie cyclique	164
5.3. Etudes photophysiques	164
5.3.1. Systèmes d'irradiation.....	164
5.3.2. Dégazage des solutions	165
5.3.3. Absorption électronique	165
5.3.4. Luminescence en régime stationnaire	165
5.3.5. Détermination des constantes d'association.....	167
5.3.6. Absorption transitoire et luminescence en régime dynamique	167
5.4. Synthèses	168
5.4.1. Complexes Ruthénium (II) polypyridines – pyrène : Transfert d'énergie réversible, effet de milieu et séparation de charge photoinduite (chapitre 2)	168
5.4.2. Complexes Cuivre (I) phénanthroline – anthracène : transfert d'énergie réversible et conversion montante (chapitre 3)	173
5.4.3. Vers la génération de molécules entrelacées via la photodimérisation du noyau d'anthracène (chapitre 4).....	181
5.5. Références	185

INTRODUCTION GENERALE

Les systèmes naturels photoactifs ont la capacité de manipuler avec une grande efficacité l'énergie lumineuse comme dans les processus de la vision ou de la photosynthèse. Cette utilisation optimisée repose sur une absorption efficace de la lumière, un stockage temporaire de l'énergie et un transfert d'énergie sans perte vers un site réactionnel. Ces systèmes sont cependant basés sur des architectures multicomposantes, utilisent des chromophores complexes et demande l'intervention de protéines et d'enzymes. Les principes intervenant dans les processus biologiques constituent cependant des sources d'inspiration intéressantes pour l'élaboration de systèmes artificiels basés sur de la reconnaissance moléculaire, des transferts d'électron ou d'énergie. On peut ainsi envisager l'élaboration d'objets photoactifs fonctionnels utiles pour la conversion de l'énergie solaire, la détection d'espèces chimiques ou la photosensibilisation.

Fournir des chromophores dotés de bonnes propriétés est un défi important pour contribuer au développement d'énergies renouvelables efficaces et compétitives en particulier dans le contexte actuel de réchauffement climatique. L'amélioration des propriétés photophysiques des chromophores constitue un premier pas pour le développement de ces applications. Une meilleure compréhension ainsi qu'un plus grand contrôle des facteurs qui contrôlent la relaxation des états excités peuvent mener à une plus grande flexibilité et à un plus grand impact sur les applications potentielles des espèces photoactives.

Le projet de recherche a pour objet la conception, la synthèse et l'étude photophysique de systèmes supramoléculaires simples caractérisés par un transfert d'énergie réversible. Ce processus intervient dans des systèmes bichromophoriques entre un complexe métal - polypyridine, unité luminescente, et un chromophore organique, unité agissant comme un réservoir d'énergie capable de prolonger la durée de vie de luminescence du complexe inorganique. Le contrôle des paramètres thermodynamiques et cinétiques permet une maîtrise du transfert d'énergie entre les deux chromophores, et est responsable de l'amélioration de la durée de vie du système.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes attachés à l'étude du *transfert d'énergie réversible dans des systèmes supramoléculaires organiques - inorganiques*.

Le chapitre 1 est une étude bibliographique présentant les photoprocessus dans les systèmes organiques - inorganiques dérivés de complexes métalliques luminescents.

Les chapitres 2 à 4 décrivent nos efforts pour atteindre les objectifs suivants :

- ✚ Etudier les effets de milieu sur un transfert d'énergie réversible dans des complexes bichromophoriques de ruthénium (II) polypyridine.
- ✚ Appliquer la stratégie de transfert d'énergie réversible à des complexes de cuivre (I) phénanthroline et montrer son implication dans un processus de conversion montante.
- ✚ Générer des molécules entrelacées *via* une photodimérisation de noyau anthracène.

Ce travail nous a permis d'aborder différents aspects de photochimie supramoléculaire, de la synthèse organique pour la construction des systèmes, à l'utilisation de techniques spectroscopiques pour les études photochimiques (suivi d'irradiation) et photophysiques (spectroscopie d'absorption électronique, d'émission et résolue dans le temps...).

Chapitre 1 - Etude bibliographique des processus photoinduits au sein de complexes organiques - inorganiques

1.1. Introduction

Les complexes métal - polypyridine, basés sur les métaux de transition Ru(II), Re(I), Os(II), Cu(I), et plus particulièrement le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, (bpy = 2,2'-bipyridine ; **1**) font l'objet d'un effort de recherche intense initié dans les années 1960 par Paris et Brandt suite à la découverte d'une luminescence en solution et à l'état solide à température ambiante.¹ Des réactions de transfert d'électrons à l'état excité,² et la capacité, même si peu efficace, d'un photoclivage de l'eau en oxygène et en hydrogène³ ont amplifié cet essor. Ils sont utilisés actuellement dans de nombreuses architectures supramoléculaires et rivalisent avec les dérivés de porphyrines et de métalloporphyrines comme espèces actives de choix pour des processus de transfert d'électron ou d'énergie photoinduits.⁴ Ces espèces jouent un rôle majeur autant en chimie fondamentale qu'en chimie appliquée.⁵

Cet impact fort peut être expliqué par une intéressante combinaison de propriétés d'absorption dans le visible, d'oxydoréduction et de luminescence. Afin d'améliorer ou de moduler ces différentes propriétés photophysiques, différentes stratégies ont été élaborées basées sur des variations de ligands, sur des variations des métaux de transition ou sur des interactions avec d'autres chromophores. Une stratégie originale développée par Ford et Rodgers, est basée sur le transfert d'énergie réversible au sein d'une molécule bichromophorique et provoque une augmentation substantielle de la durée de vie de luminescence du complexe métallique.⁶

Nous présenterons dans ce chapitre une étude bibliographique du comportement photophysique de complexes métal-polypyridine mononucléaires (section 1-3) et inclus dans des systèmes bichromophoriques caractérisés par un transfert d'énergie réversible (section 1-4). La recherche dans ce domaine est très riche et nous nous intéresserons essentiellement aux propriétés photophysiques. Ce domaine nécessite une bonne compréhension des processus impliqués. Il convient donc de rappeler tout d'abord quelques principes généraux indispensables à la compréhension de cette étude.

1.2. Photochimie générale

1.2.1. Absorption de la lumière

La photochimie regroupe les travaux dont la finalité est d'étudier la nature des états excités après absorption d'un photon et leur évolution au cours d'une transformation chimique ou d'un processus photoinduit. L'énergie minimale requise pour une excitation électronique

d'une molécule organique ou d'un complexe inorganique est d'environ 30 à 40 kcal.mol⁻¹ et correspond à une lumière rouge avec une longueur d'onde de l'ordre de 700 nm à 800 nm. Les radiations inférieures en énergie sont généralement trop peu énergétiques pour provoquer une transition électronique. L'énergie maximale est environ égale à 140 kcal.mol⁻¹ et correspond à une lumière ultraviolette avec une longueur d'onde de l'ordre de 200 nm. Les radiations supérieures fortement énergétiques correspondent à des énergies de dissociation des molécules (transitions $\sigma\sigma^*$).

1.2.2. Transitions électroniques, états excités

Un état électronique excité résulte du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire à une autre plus énergétique après l'absorption d'un photon. La transition électronique marque donc une réorganisation des électrons au sein des orbitales (Figure 1-1). Au cours d'une transition électronique, la règle de conservation de spin de Wigner nécessite une conservation du moment de spin global. Pour la plupart des molécules, l'état excité sera initialement un état singulet. L'électron peut éventuellement renverser son spin pour passer à un état triplet moins énergétique. Cette interaction sera favorisée par une interaction spin orbite dont la force augmente au voisinage d'un atome avec un nombre atomique élevé (effet d'atome lourd).

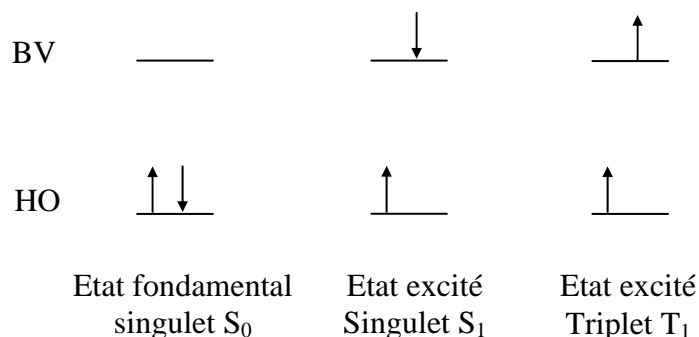


Figure 1-1 : Représentation des états électroniques singulet (S=0) et triplet (S=1). (HO orbitale plus haute occupée ; BV orbitale plus basse vacante).

Selon le principe de Franck-Condon, le temps requis pour l'absorption d'un quantum de lumière et pour le passage d'un électron à l'état excité est si court (environ 10⁻¹⁵ s) comparé à la période de vibration de la molécule (environ 10⁻¹³ s), que la position relative des noyaux ou leurs énergies cinétiques ne changent pas de façon appréciable pendant le temps d'absorption et d'excitation (Figure 1-2). Ce temps très court ne permet donc pas aux noyaux de se déplacer pendant la réorganisation des électrons induite par l'absorption de lumière.

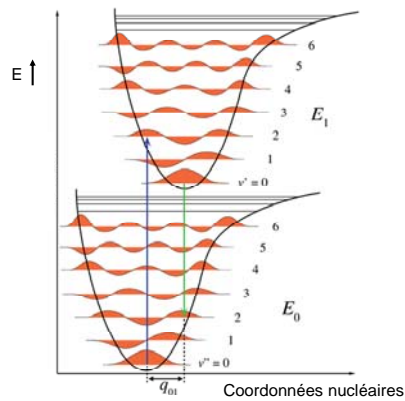


Figure 1-2 : Courbes d'énergie potentielle pour l'état fondamental (S_0) et l'état excité le plus bas en énergie de même multiplicité (S_1). Les transitions électroniques sont représentées verticalement (Principe de Franck-Condon). La transition vibronique entraîne un déplacement des noyaux entre l'état fondamental et l'état excité (noté q_{01}).

La conséquence du principe de Franck-Condon est que la transition électronique verticale intercepte la courbe d'énergie potentielle de l'état excité à un niveau qui correspond à une énergie vibrationnelle (et rotationnelle) excédentaire ($v > 0$). Ce type de transition, correspondant à une excitation à la fois électronique et vibrationnelle, est appelé transition vibronique. La nouvelle distribution des électrons peut engendrer par la suite un changement de géométrie entre l'état excité et l'état fondamental.

1.2.3. Processus de désactivation des molécules excitées

Le diagramme de Jablonski-Perrin⁷ permet la visualisation de l'ensemble des processus de désactivation possibles après absorption d'un photon (Figure 1-3). Une molécule dans un état excité peut se désactiver à travers des processus radiatifs, c'est-à-dire accompagnés par l'émission d'un photon, ou non radiatifs. Au cours du processus de *fluorescence*, l'émission se produit à partir d'un état singulet. Sa durée de vie de luminescence est très courte, 10^{-9} à 10^{-5} s. Si l'émission se produit à partir d'un état triplet, elle est appelée *phosphorescence*. La désactivation par phosphorescence est interdite par les règles de sélection et est donc relativement lente (de l'ordre de 10^6 à 1 s⁻¹). A température ambiante, la phosphorescence est en général un processus très défavorisé pour les molécules organiques dépourvues de couplage spin orbite élevé. La désactivation de l'état triplet se fait, de préférence, par un processus collisionnel si bien que l'observation de phosphorescence se fait en matrice solide pour diminuer considérablement le nombre de collisions : on opère en général à la température de l'azote liquide (77 K).

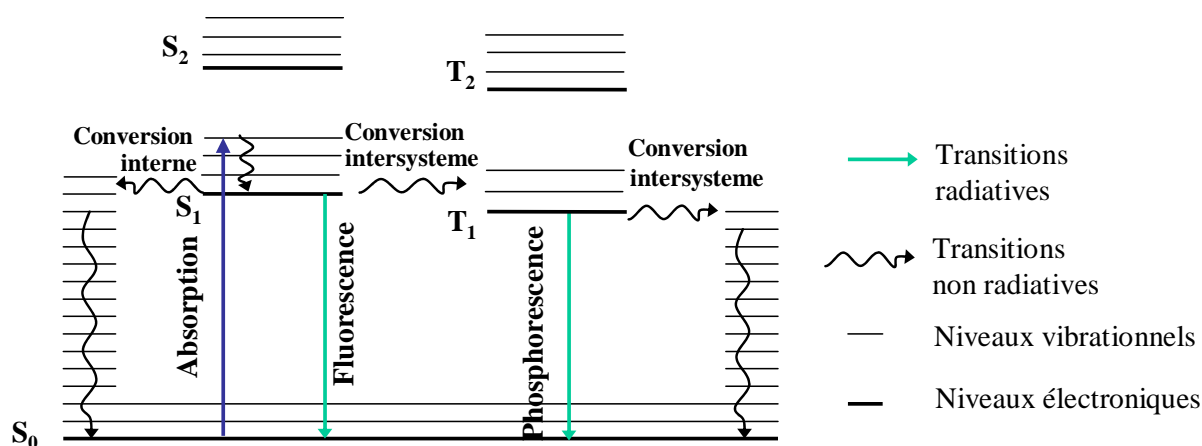


Figure 1-3 : Diagramme de Jablonski-Perrin illustrant les différentes voies de désactivation d'un chromophore (organique ou inorganique).

Quand une molécule se désactive vers l'état fondamental S_0 à partir d'un état singulet excité S_1 , sans émettre de photon, toute l'énergie d'excitation est transformée en chaleur. Ce processus est appelé *conversion interne* et est favorisé par une faible différence énergétique entre l'état fondamental et l'état excité. On a tout d'abord une transition non radiative vers un niveau vibrationnel de l'état fondamental, isoénergétique de l'état S_1 (10^8 à 10^9 s⁻¹), puis une relaxation vibrationnelle (10^{12} à 10^{10} s⁻¹) vers l'état fondamental qui intervient en phase liquide lorsque la molécule perd son excès d'énergie vibrationnelle par collision avec le solvant ou d'autres molécules de soluté.

Le mécanisme du *croisement intersystème* fait intervenir tout d'abord un couplage entre l'état excité S_1 et un état vibrationnel isoénergétique de l'état triplet, puis une relaxation vibrationnelle jusqu'à l'état triplet T_1 . La conversion intersystème est donc une conversion interne avec changement de spin et est interdite par la règle de Wigner. Cette transition est plus lente que la conversion interne. Notons que la transition triplet-singulet étant interdite, le retour à l'état fondamental se fait sur un temps plus long. Ainsi, en absence de voies de désactivation bimoléculaire, la durée de vie de l'état triplet sera beaucoup plus grande que celle de l'état singulet excité.

D'autres processus non radiatifs compétitifs comme les transferts d'électron ou d'énergie peuvent intervenir et seront détaillés ultérieurement.

1.3. Présentation des propriétés photophysiques des complexes métal-polypyridines

1.3.1. $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$

Le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ occupe une place particulière en raison d'une combinaison de stabilité chimique, de réactivité à l'état excité, de propriétés électrochimiques, d'émission et de durée de vie de luminescence. Des revues récentes donnent une vue d'ensemble sur les propriétés et les applications de ce prototype à l'origine de nombreuses thématiques de recherche.^{5,8,9} Dans cette partie, nous décrivons le comportement à l'état fondamental et à l'état excité à l'origine du développement des complexes métalliques.

1.3.1.1. Propriétés à l'état fondamental

A l'état fondamental, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est un complexe octaédrique, diamagnétique et possède une symétrie D_3 (Figure 1-4). Il est composé d'un cation Ru^{2+} , ion métallique d^6 de la seconde ligne, et de trois ligands 2,2'-bipyridine, ligands bidentes qui présentent, en général, leurs orbitales σ localisées sur les atomes d'azote et leurs orbitales π délocalisées sur les noyaux aromatiques. Le ligand bipyridine a également un caractère π -accepteur vis-à-vis du ruthénium (II) comme l'indique la longueur de la liaison Ru-N (205,6 pm) sensiblement plus courte que dans le complexe $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (210,4 pm).¹⁰ Il s'ensuit que $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ démontre une grande stabilité chimique. Ainsi, il peut être par exemple stocké en solution aqueuse durant plusieurs mois¹¹ et n'est affecté ni par une solution d'acide concentré à reflux, ni par une solution aqueuse de soude à 50%.¹²

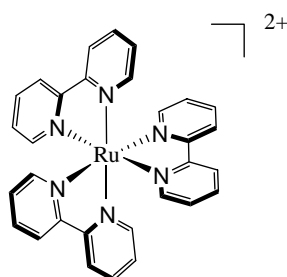


Figure 1-4 : Structure du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. (Un seul énantiomère est représenté sur les 2 envisageables (Δ et Λ).)

La voltamétrie cyclique dans l'acétonitrile, à température ambiante, de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ indique des processus monoélectroniques réversibles pour la vague d'oxydation et pour les trois vagues de réduction¹³ (Figure 1-5). L'oxydation (1) implique une orbitale centrée sur le

métal à un potentiel de 1,25V (vs. SCE) et a pour conséquence la création d'un complexe Ru(III), inerte à toute substitution de ligands.



La réduction (2) implique une l'orbitale π^* centrée sur le ligand du fait du champ de ligand fort existant dans $[\text{Ru(bpy)}_3]^{2+}$ à un potentiel de -1,4V, -1,6V et -1,8V (vs. SCE) et n'affecte pas l'orbitale centrée sur le métal. Elle a pour conséquence la création d'un complexe Ru(II) comportant un ligand radical anion, espèce également inerte.

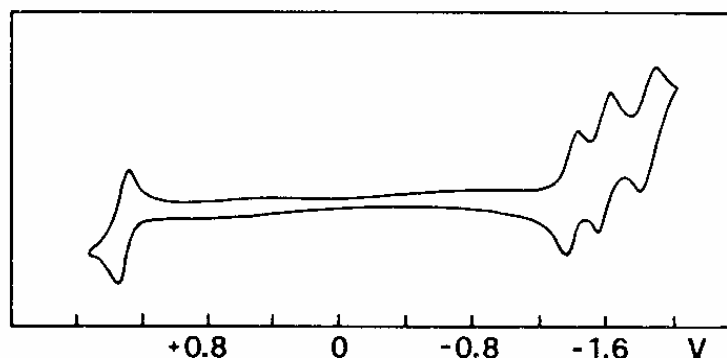
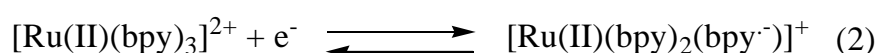


Figure 1-5 : Voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Ru(bpy)}_3]^{2+}$ à température ambiante en solution d'acétonitrile dégazée (potentiel vs. SCE).

A basse température, $[\text{Ru(bpy)}_3]^{2+}$ peut accueillir jusqu'à 6 électrons induisant la formation du complexe fortement réduit $[\text{Ru(bpy}^{2-\cdot})_3]^{4-}$.¹⁴ Ces propriétés illustrent le comportement riche en électrons du métal, et accepteur d'électrons du ligand mais également la stabilité à l'état fondamental des produits réduits et oxydés.

1.3.1.2. Propriétés photophysiques

L'état fondamental et les différents états excités de $[\text{Ru(bpy)}_3]^{2+}$ peuvent être décrits simplement par des processus monoélectroniques en suivant l'approximation des orbitales moléculaires localisées.¹⁵ Les différentes transitions et états électroniques sont ainsi représentés dans un diagramme d'orbitales moléculaires simplifié (Figure 1-6). L'indice L ou M signifie que l'orbitale moléculaire est localisée respectivement sur le ligand ou le métal.

Trois types de transition caractérisent $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$:

- ✚ La transition centrée sur le métal correspond à la promotion d'un électron de orbitale $d\pi$ vers une orbitale $d\sigma^*$. Elle est marquée par de grandes distorsions entre l'état fondamental et l'état excité et est responsable des réactions de photodissociation ou racémisation du complexe de ruthénium.
- ✚ La transition centrée sur le ligand correspond au passage d'un électron d'une orbitale π vers une orbitale π^* . Elle est peu affectée par la complexation du métal et présente des caractéristiques très similaires au ligand libre.
- ✚ La transition du métal vers le ligand correspond au passage d'un électron d'une orbitale centrée sur le métal $d\pi$ vers une orbitale centrée sur le ligand π^* . Cette transition est responsable de l'apparition de nouvelles propriétés spécifiques au complexe et de la richesse des applications de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

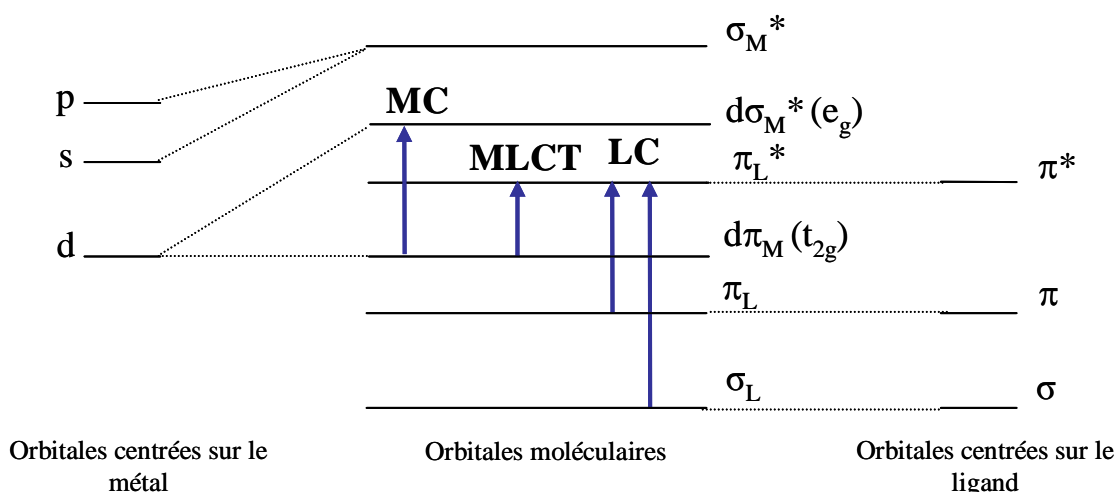


Figure 1-6 : Diagramme d'orbitales moléculaires simplifié présentant les niveaux énergétiques différents de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et les principaux types de transitions envisageables.

Enfin, il convient de souligner que, du fait de la présence de l'atome lourd de ruthénium, il existe un couplage spin-orbite important, notamment pour les transitions MC et MLCT de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. En dépit de la présence de l'atome de ruthénium, un caractère singulet ou triplet peut être attribué à chacune de ces transitions. Il a été montré que l'état $^1\text{MLCT}$ possède un caractère triplet à 10%.¹⁶

Le spectre d'absorption de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ montre plusieurs bandes⁸ (Figure 1-7) :

Trois types de transition caractérisent $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$:

- ✚ La bande à 285 nm correspondent à des transitions centrées sur le ligand (Etat ^1LC)
- ✚ Les deux autres bandes intenses à 240 et 450 nm sont attribuées à des transitions de transfert de charge métal-ligand (Etat $^1\text{MLCT}$)
- ✚ Les épaulements à 322 et 344 nm correspondraient à des transitions centrées sur le métal (Etat ^1MC).

A basse température (éthanol / méthanol à 77K), une bande de très faible intensité apparaît vers 550 nm, attribuée au peuplement direct de l'état $^3\text{MLCT}$.

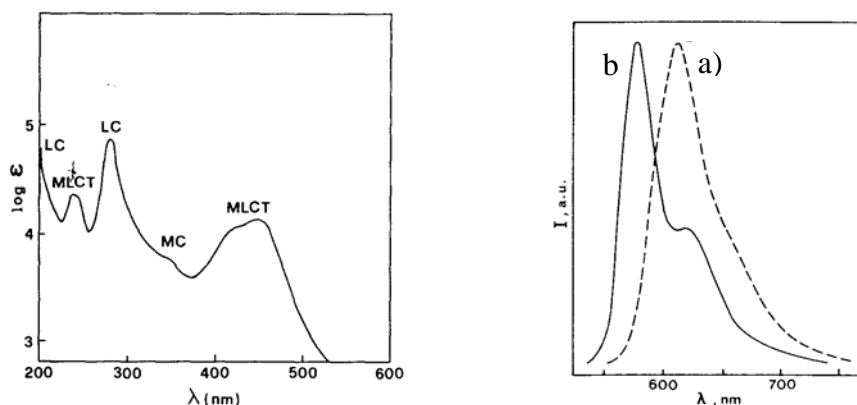


Figure 1-7 : Spectre d'absorption (à gauche) et d'émission (à droite) à température ambiante (a) et à 77K (éthanol / méthanol) (b) de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

L'excitation de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans une de ses bandes d'absorption donne lieu à une émission sensible à l'oxygène et à la température (Figure 1-7). La luminescence de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ provient de l'état triplet $^3\text{MLCT}$, état excité de plus basse énergie.¹⁷ Aucune fluorescence n'est observée à partir du complexe. De plus, la diminution des durées de vie de luminescence lorsque la température croît ($5,1 \mu\text{s}$ à 77 K ; $0,9 \mu\text{s}$ à 298 K) est compatible avec la présence d'un état non émissif plus énergétique, source d'un nouveau chemin de désactivation non radiatif après franchissement d'une barrière d'activation.⁸

Le schéma photophysique de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, représenté dans la figure 1-8, rend compte des phénomènes observés. L'état $^1\text{MLCT}$, atteint après absorption de lumière, passe rapidement vers un ensemble de plusieurs états $^3\text{MLCT}$. Le passage intersystème se fait avec

un rendement quantique égal à 1 après un temps de 300 fs.¹⁸ L'état excité, initialement partagé entre les trois ligands, évolue sur une échelle de temps subpicoseconde vers un état où l'énergie électronique est localisée sur un ligand unique.¹⁹ La désexcitation se fait par émission de lumière ou par des processus non radiatifs. Le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est marqué par une désexcitation non radiative importante. La contribution de la luminescence n'excède pas 10 %.

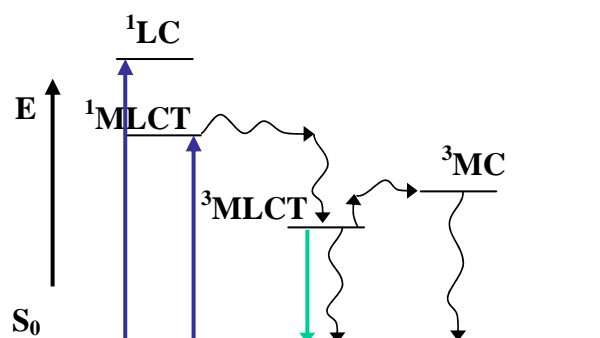


Figure 1-8 : Diagramme énergétique illustrant le comportement photophysique de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (flèches continues : processus radiatifs, flèches ondulées : processus non radiatifs).

Un équilibre activé thermiquement permet la population de l'état ^3MC , responsable d'une part de favoriser la désexcitation du complexe par voie non radiative, et d'autre part de conduire à des réactions de décooordination, de photosubstitution et de photoracémisation.⁹ La liaison Ru-N peut en effet être clivée induisant la formation d'une espèce pentacoordinée. Dans des solvants apolaires et en présence d'ions coordonnants tels que l'ion chlorure, elle peut évoluer vers la formation d'un complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ à la décooordination d'un ligand 2,2'-bypyridine. Cette réaction peut être minimisée en travaillant à basse température, en évitant la présence d'ions coordonnants (en utilisant par exemple PF_6^- dans des solvants de faible polarité), ou en travaillant dans des solvants aqueux.

L'absorption de lumière change considérablement la répartition de la densité électronique du complexe. Cette variation à l'état excité change ainsi considérablement les propriétés de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par rapport à l'état fondamental et tout particulièrement ses propriétés d'oxydoréduction (Figure 1-9).²⁰ A l'état excité, il devient à la fois meilleur oxydant et meilleur réducteur. Ainsi, ce complexe peut être inerte à l'état fondamental mais s'avère un oxydant et un réducteur puissant après absorption de lumière, donnant lieu à des réactions d'oxydoréduction efficaces à l'état excité.

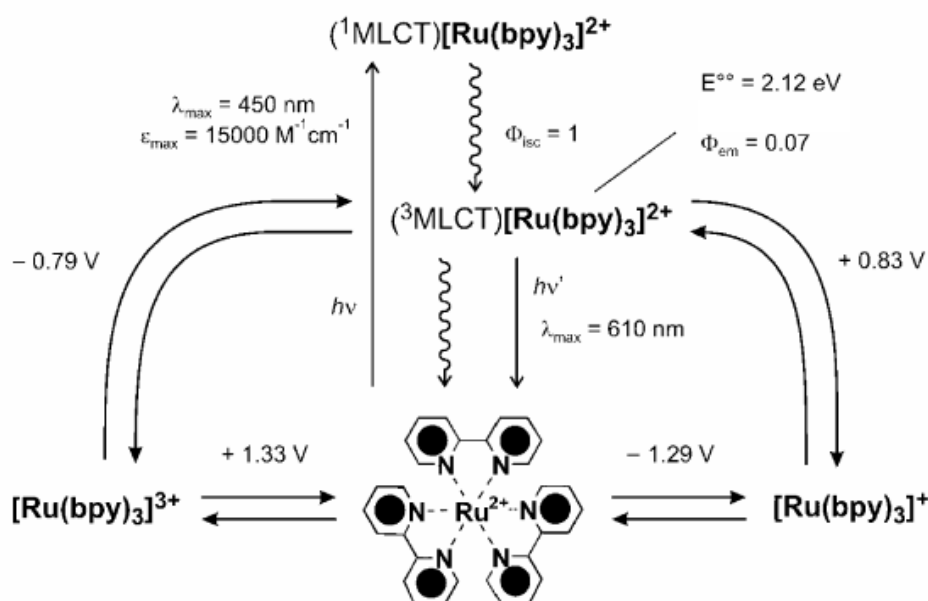


Figure 1-9 : Comparaison entre les propriétés à l'état excité et à l'état fondamental pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en solution dans l'acétonitrile.

La stabilité, les propriétés redox et spectroscopiques de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en font un excellent candidat pour de nombreuses applications pratiques comme la collection et conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique ou électrique,²¹ le dosage de l'oxygène par photoluminescence,²² la conception de matériaux électroluminescents²³ (OLED), le développement de machines moléculaires²⁰ et comme marqueur luminescent en biologie.²⁴

1.3.2. Modulation des propriétés photophysiques des complexes métalliques

Les modifications structurales de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ peuvent directement influencer ses propriétés à l'état fondamental et ses propriétés photophysiques. Différentes stratégies ont ainsi été développées afin de moduler ou d'améliorer les propriétés photophysiques des complexes métalliques basées sur la variation de ligands, la variation du cation métallique ou l'intervention d'autres chromophores dans des systèmes multichromophoriques.

1.3.2.1. Variation du ligand

Le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ peut être aisément modifié en changeant sa première sphère de coordination. La modification du ligand 2,2'-bipyridine, l'introduction de nouveaux ligands afin de créer des complexes hétéroleptiques de type $\text{RuL}_2\text{L}'$ ou $\text{RuLL}'\text{L}''$ ²⁵ (L, L' et L'' étant bidentes) ou l'incorporation de nouveaux ligands non chromophoriques n'intervenant pas dans la formation de l'état MLCT (Le ligand considéré comme

chromophorique étant le ligand le plus réductible) ont permis le développement de nombreux analogues. La variation de la sphère de coordination a un impact sur de nombreuses propriétés telles que l'encombrement stérique du complexe, la densité électronique au niveau du métal, les propriétés de transfert de charge à l'état excité ou l'énergie des orbitales liantes et antiliantes du complexe si bien que les propriétés photophysiques de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ peuvent facilement être modulées.

✚ Incorporation de ligands non chromophoriques

L'incorporation de ligands tels que Cl^- , CN^- ou SCN^- dans un complexe métallique induit des changements importants de l'état MLCT vis-à-vis du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ qui provoque une augmentation de la densité électronique de l'ion métallique. Ceci entraîne une plus grande sensibilité à l'environnement *via* des interactions avec la seconde sphère de coordination et peut impliquer le solvant ou un cation. Ainsi, les propriétés spectroscopiques du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$, décrit initialement par Scandola et coll., sont fortement dépendantes du solvant.²⁶ Son potentiel d'oxydation passe de 0,78V dans l'eau à 0,27V (vs. SCE) dans l'acétonitrile. Le solvant module donc les propriétés redox pour agir soit comme un donneur ou soit comme un accepteur d'électron. Il peut aussi être incorporé dans des assemblages polynucléaires grâce à sa capacité de former des liaisons hydrogène avec des cations. La structure peut être monodimensionnelle ou multidimensionnelle en substituant la 2,2-bipyridine par 2,2'-bipyrimidine **2** (Figure 1-10).²⁷

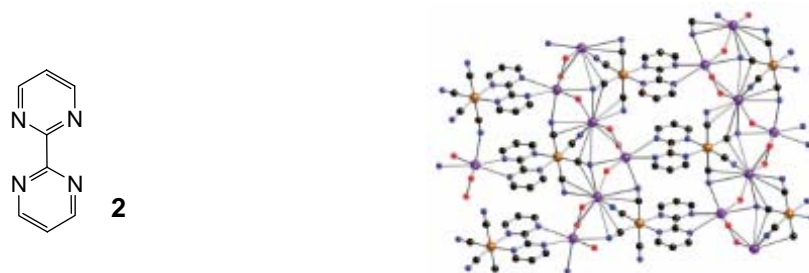


Figure 1-10 : Structure de la 2,2'-bipyrimidine **2** (à gauche) et assemblage bidimensionnelle de $\text{K}_2[\text{Ru}_2(\text{CN})_4]$ (Ru = orange, K = violet, N = bleu, O = rouge, C = noir) (à droite).

Le changement de ligands non chromophoriques induit plus généralement des variations corrélées linéairement à des propriétés d'absorption, de luminescence et des propriétés d'oxydoréduction des complexes de ruthénium.²⁸ Cette tendance est liée à l'existence d'un état MLCT.

✚ Modification des ligands chromophoriques

L'introduction de nouveaux ligands n'a pas des effets similaires pour chacun des états excités et peut influencer la nature de l'état excité le moins énergétique responsable des propriétés spectroscopiques du complexe métallique. Ainsi, l'état ^3MC est influencé essentiellement par la force du champ de ligand, l'encombrement stérique dans la sphère de coordination ou l'angle de chélation du métal. L'état $^3\text{MLCT}$ dépend du potentiel d'oxydation du métal et du potentiel de réduction du ligand impliqué dans la transition, tandis que ^3LC l'est par des propriétés intrinsèques au ligand.⁸

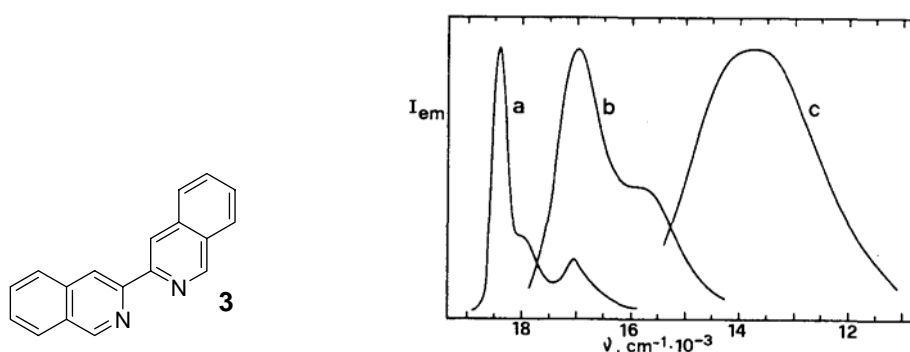


Figure 1-11 : Structure du ligand 3,3'-isoquinoléine **3** (à gauche) ; Emission stationnaire à basse température des complexes $[\text{Ru}(\mathbf{3})_3]^{2+}$ (a), $[\text{Ru}(\mathbf{3})_2(\text{bpy})]^{2+}$ (b), $\text{Ru}(\mathbf{3})_2\text{Cl}_2$ (c) (à droite) (matrice éthanol / méthanol).

Les ligands peuvent ainsi jouer un rôle prépondérant sur la nature de l'état le moins énergétique et sur la luminescence du complexe. La 3,3'-biisoquinoléine **3** induit un encombrement plus grand dans la sphère de coordination que la 2,2'-bipyridine.²⁹ Ainsi, l'éloignement plus important défavorise le transfert de charge entre le métal et le ligand si bien que le complexe $[\text{Ru}(\mathbf{3})_3]^{2+}$ présente un état ^3LC comme état le plus bas en énergie. Cet état est peuplé efficacement du fait du couplage spin-orbite, et présente un caractère triplet marqué. Bien que sa durée de vie soit beaucoup plus importante, la luminescence n'est présente qu'à basse température. La substitution par deux groupements chlorures induit l'état ^3MC comme état le plus bas en énergie pour le complexe $\text{Ru}(\mathbf{3})_2\text{Cl}_2$. Ce complexe présente à basse température une bande d'émission non structurée, moins énergétique, dotée d'une faible durée de vie et reste non luminescent à température ambiante. La substitution d'un des ligands par une 2,2'-bipyridine change la nature de l'état excité le plus bas en énergie en $^3\text{MLCT}$. Le complexe $[\text{Ru}(\mathbf{3})_2(\text{bpy})]^{2+}$ devient luminescent (Figure 1-11).

Un autre facteur influencé par l'introduction de nouveaux ligands est la vitesse de désexcitation (voies non radiatives) des complexes métalliques. Une approche qui permet d'allonger la durée de vie de luminescence repose sur l'abaissement énergétique du niveau $^3\text{MLCT}$ pour limiter la population thermique de l'état ^3MC . En effet, la constante de désexcitation non radiative k_{nr} d'un complexe métallique est dépendante des constantes de désexcitation non radiative k_0 et k_1 , concernant respectivement l'état $^3\text{MLCT}$ et l'état ^3MC , leur différence d'énergie ΔE (équation 3).

$$k_{nr} = k_0 + k_1 \cdot e\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad (3)$$

Où R est la constante du gaz parfait et T la température.

Une délocalisation plus importante sur un ligand, induite par exemple par la présence de substituants conjugués sur le ligand sur la 2,2'-bipyridine, favorise la réduction du ligand et abaisse l'énergie de l'état $^3\text{MLCT}$. L'allongement de la durée de vie de luminescence du complexe dinucléaire $\{[(\text{bpy})_2\text{Ru}_2]\mathbf{4}\}^{4+}$ à 1,31 μs est une conséquence directe de la délocalisation accrue au niveau du ligand **4** (Figure 1-12). De nombreux complexes ont ainsi été développés sur ce concept en utilisant comme espaceur des liaisons triples et/ ou des systèmes conjugués plus étendus.³⁰

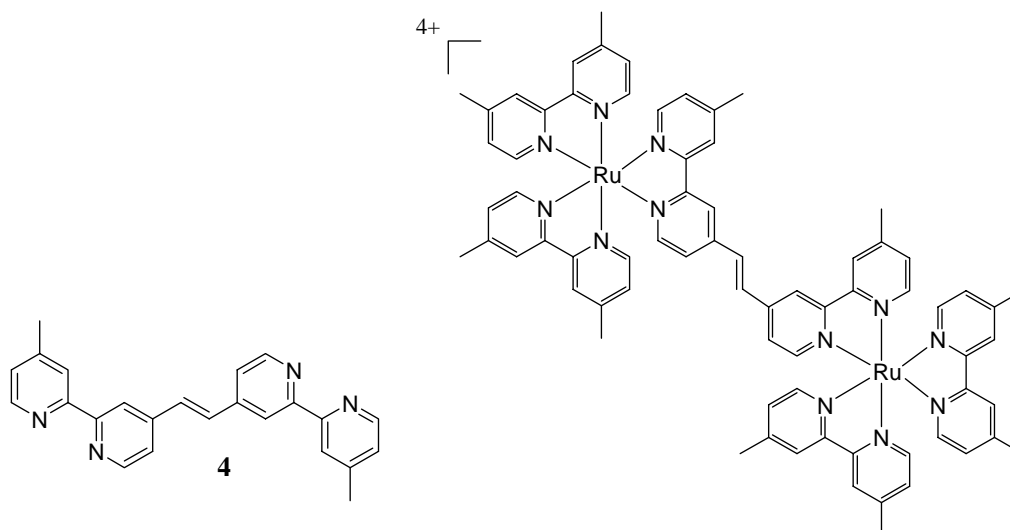


Figure 1-12 : Structure du ligand conjugué **4** et du complexe dinucléaire $\{[(\text{bpy})_2\text{Ru}_2]\mathbf{4}\}^{4+}$. Le lien conjugué entre les deux complexes assure une stabilisation de l'état $^3\text{MLCT}$.

Le degré de distorsion de l'état excité par rapport à l'état fondamental gouverne également la vitesse de désexcitation non radiative des complexes. Elle sera d'autant plus

lente que les systèmes ne subissent pas de distorsion par rapport à la géométrie de l'état fondamental. La forme du ligand et son positionnement par rapport au métal, et l'évolution de sa géométrie à l'état excité sont des points cruciaux pour favoriser la luminescence de l'état excité $^3\text{MLCT}$ au dépend de l'état ^3MC .

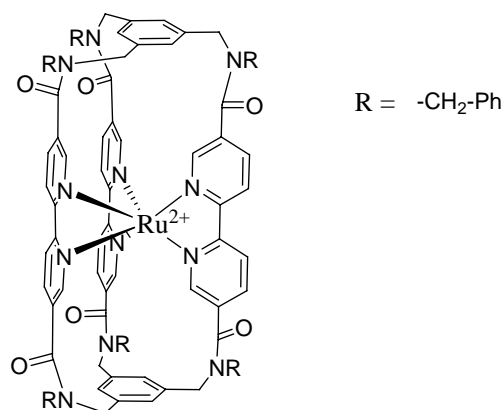


Figure 1-13 : Structure du complexe $[\text{Ru}(\mathbf{5})_3]^{2+}$. Le ligand macrocycle provoque une photostabilité plus importante.

Le complexe cage $[\text{Ru}(\mathbf{5})_3]^{2+}$, développé par Balzani et coll., présente des propriétés photophysiques proches de celles du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ mais sa stabilité vis-à-vis de la photodissociation des ligands est augmentée de 10^4 fois ($\phi_{\text{Diss}} = 1,7 \times 10^{-2}$ vs. $\phi_{\text{Diss}} \leq 10^{-6}$ pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\mathbf{5})_3]^{2+}$ respectivement).³¹ En effet, la distorsion de la sphère de coordination est rendue plus difficile par la structure macrocyclique du ligand (Figure 1-13). La conséquence est une durée de vie de luminescence prolongée (1,7 μs).

1.3.2.2. Complexes analogues incorporant d'autres métaux de transition

L'incorporation de différents métaux de transition modifie les propriétés à l'état fondamental et à l'état excité du fait de la grande variation de la configuration électronique, de la densité électronique au niveau du métal ainsi que la modification de l'énergie des orbitales métalliques. La formation d'un état excité MLCT est donc une condition nécessaire pour obtenir des propriétés intéressantes à température ambiante. Il en résulte que le potentiel d'oxydation du métal et le potentiel de réduction du ligand sont en adéquation avec un transfert de charge.

Ions métalliques d^6

Les complexes d'osmium (II) ont la particularité de ne pas permettre la population de l'état ^3MC à partir de l'état $^3\text{MLCT}$ due à une différence d'énergie trop importante entre les

deux états et ne sont pas affectés par des réactions de photodissociation.³² L'état $^3\text{MLCT}$ est d'une part accessible directement à partir de l'état fondamental en raison d'une bande d'absorption et d'autre part le complexe $[\text{Os}(\text{dmb})_3]$ ($\text{dmb} = 4,4'$ -diméthyl-2,2'-bipyridine, **6**) possède une luminescence à 745 nm. Cependant, ces composés sont marqués par des constantes de désexcitation non radiative plus importantes par rapport aux complexes de ruthénium ($^3\text{MLCT}$ plus bas en énergie) et sont caractérisés ainsi par de plus faibles durées de vie de luminescence (de l'ordre de 35 ns).³² Ils représentent cependant des composantes métalliques intéressantes du fait de leurs propriétés d'absorption et de luminescence.

Le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ présente des propriétés compatibles avec la formation d'un état MLCT mais n'est pas luminescent à température ambiante. Dans ce cas, l'état excité le moins énergétique est un état ^3MC .⁹ Le développement des complexes de fer(II) est donc soumis au développement de ligands appropriés afin de déstabiliser l'état ^3MC au profit de l'état $^3\text{MLCT}$.

✚ Ions métalliques à haut degré d'oxydation

Les complexes comportant des métaux à haut degré d'oxydation comme les ions Rh(III) ou Ir(III) possèdent une charge importante au niveau du métal. La bande MLCT est observée à de plus courtes longueurs d'onde et se trouve dans la même gamme énergétique que les transitions centrées sur le ligand. Comme nous le verrons plus loin, ces composantes peuvent être intéressantes pour la fabrication de diodes luminescentes blanches.³³

✚ Ions métalliques à faible degré d'oxydation

Les complexes comportant des métaux à faible degré d'oxydation comme les espèces Mo(0) et Re(I) comportent nécessairement des groupements pour stabiliser les orbitales métalliques, pour diminuer la sensibilité à l'oxydation du métal et pour induire une transition MLCT dans la région visible. Les complexes de cuivre (I) présentent des propriétés d'absorption et de luminescence à l'état excité très comparables à $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et également une géométrie tétraédrique particulière³⁴. Ils sont caractérisés par des rendements quantiques et des durées de vie de luminescence faibles. Ils représentent des alternatives attractives en raison de leur moindre toxicité, de leur coût et d'une plus grande abondance par rapport aux complexes métalliques luminescents précédemment cités. Ces composés feront l'objet du troisième chapitre de cette thèse.

La variation de nombreux paramètres structuraux est responsable d'une collection importante de molécules caractérisées par un état excité MLCT qui représente une grande variété de propriétés en terme d'absorption, d'oxydoréduction ou de luminescence.

1.3.2.3. Systèmes bichromophoriques

Les interactions des complexes métalliques avec d'autres chromophores dans des systèmes bichromophoriques peuvent engendrer de nouvelles propriétés photophysiques. En effet, la présence de nouveaux chromophores propose des voies de désexcitation qui peuvent moduler les propriétés de luminescence par rapport au complexe métallique isolé. Ainsi, le système bichromophorique constitué du complexe d'euporium (III) $[\text{Eu}(\mathbf{7})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ et du complexe d'iridium (III) $[\text{Ir}(\mathbf{8})_2\mathbf{9}]$ est responsable de la génération d'une lumière blanche (Figure 1-14).³³ Le transfert d'énergie partiel du complexe d'iridium (III) excité vers le complexe d'euporium (III) induit une variation des caractéristiques de luminescence du complexe métallique. L'intégrité de l'assemblage moléculaire $\{[\text{Ir}(\mathbf{8})_2\mathbf{9}]_2\text{Eu}(\mathbf{7})\}^+$ est assurée par la complexation de deux groupements carboxylates provenant des ligands **9** de deux complexes d'iridium (Figure 1-14).

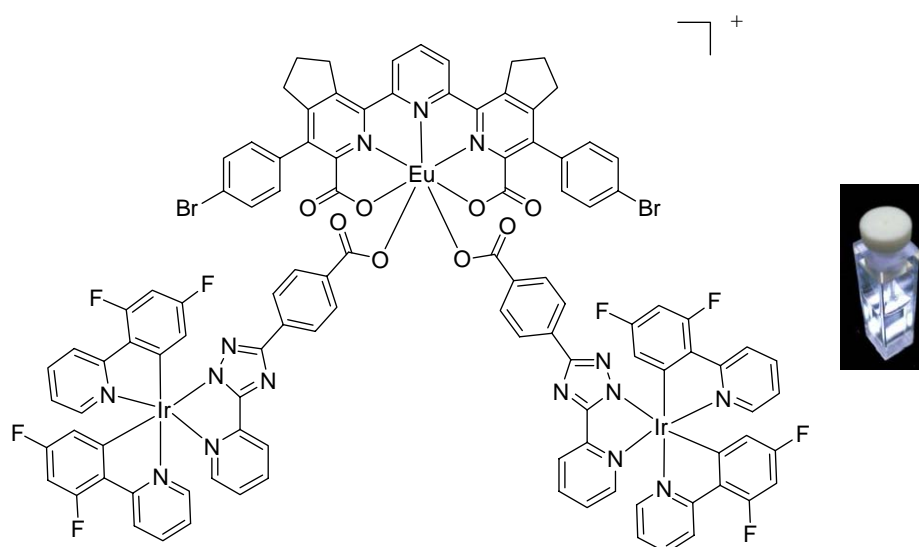


Figure 1-14 : Structure de l'assemblage $\{[\text{Ir}(\mathbf{8})_2\mathbf{9}]_2\text{Eu}(\mathbf{7})\}^+$ entre le complexe d'iridium(III) $[\text{Ir}(\mathbf{8})_2\mathbf{9}]$ et d'euporium(III) $[\text{Eu}(\mathbf{7})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ et son émission blanche résultante (encadré).

Les chromophores auxiliaires peuvent également être impliqués dans une réaction chimique avec le complexe métallique à l'état excité. L'excitation du noyau métallique dans le système bichromophorique $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\mathbf{10}]^{2+}$ dans le domaine du visible provoque la réduction du motif méthylviologène (accepteur d'électron) et, par conséquent, la séparation des deux unités emboîtées en raison d'une affinité moins importante pour le macrocyclole **11**

(Figure 1-15).³⁵ Ce système, en présence d'un donneur d'électron sacrificiel, donne ainsi naissance à une machine moléculaire dont le comportement a été assimilé par les auteurs à celui d'un piston.

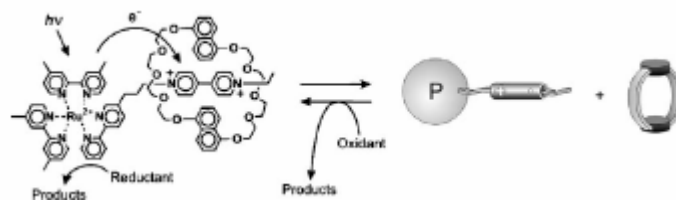
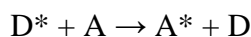
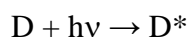


Figure 1-15 : Machine moléculaire de type piston basée sur un transfert d'électron photoinduit entre un complexe $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\mathbf{10}]^{2+}$ comportant un méthylviologène. Le donneur d'électron permet de former à nouveau le système $[\text{Ru}(\text{dmb})_2\mathbf{10}]^{2+} \cdot \mathbf{11}$.

Les variations de propriétés provoquées par l'intervention d'autres chromophores sont responsables de nombreuses autres applications telles que la production de courant par effet photovoltaïque ou la détection ultrasensible. Les deux principaux processus photophysiques impliqués dans des systèmes bichromophoriques sont le transfert d'énergie ou d'électron. Leurs mécanismes sont détaillés dans la partie suivante.

⚡ Transfert d'énergie

Le transfert d'énergie entre une molécule excitée « donneur » D^* et une molécule « accepteur » A est un processus bimoléculaire de désactivation du donneur. Ce transfert d'énergie peut être appelé extinction (quenching) s'il s'agit d'une désactivation de D ou photosensibilisation si on considère l'excitation de A .



Un transfert d'énergie peut se produire quelles que soient la nature et la multiplicité des états D^* et A , à condition toutefois que l'énergie de D^* soit supérieure à celle de A^* , que le transfert d'énergie soit plus rapide que la durée de vie de D^* et qu'il y ait conservation du spin. Après le transfert, le donneur retournera toujours à l'état fondamental. Ce processus peut être également considéré de manière intramoléculaire selon des mécanismes identiques.

Il existe plusieurs types de transfert d'énergie (transfert radiatif, transfert non radiatif) ; certains sont spécifiques aux transferts en phase liquide et d'autres aux transferts en phase

solide. Nous nous intéresserons aux transferts d'énergie non radiatifs par le mécanisme de Dexter et de Förster. Ces transferts d'énergie nécessitent des interactions électroniques spécifiques entre les molécules impliquées.

Le transfert d'énergie de type Dexter par échange d'électrons nécessite que les espèces D^* et A soient très rapprochées pour qu'il y ait un recouvrement spatial des orbitales. Le chromophore D^* transfère un électron vers l'orbitale la plus basse vacante de A et, simultanément, A transfère un électron de son orbitale la plus haute occupée vers l'orbitale correspondante de D, ainsi aucun ion n'est détecté comme intermédiaire (Figure 1.16).³⁶

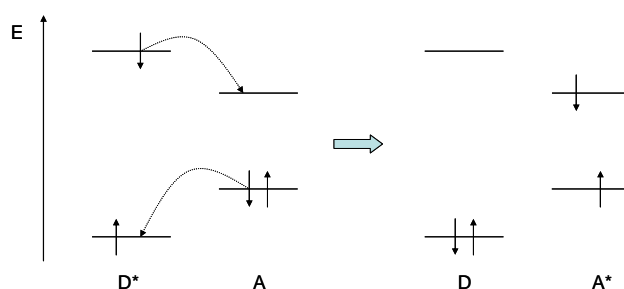


Figure 1-16 : Mécanisme du transfert d'énergie de type Dexter.

La vitesse de transfert est donnée par l'équation (4) de Dexter³⁶ :

$$k_{ET} = KJ \exp(-2R/L) \quad (4)$$

où le facteur pré-exponentiel J représente l'intégrale de recouvrement spectrale (émission du donneur et absorption de l'accepteur) et K les interactions des orbitales inhérentes à l'échange de l'électron. R est la distance entre le donneur et l'accepteur relative au rayon de Van der Waals, L . Il est important de noter que J est normalisé par rapport au coefficient d'extinction de A et ne dépend pas de la grandeur de ϵ_A . Ainsi, k_{ET} est prédit comme étant indépendant des caractéristiques d'absorption de A tandis que sa décroissance est exponentielle par rapport à la distance R du fait de la dépendance vis-à-vis du recouvrement orbitalaire des deux espèces.

Le transfert d'énergie de type Förster, dit coulombique, est dominé par une interaction dipôle – dipôle sur de longues distances, pouvant atteindre 100 Å. Ces interactions perturbent les structures électroniques du donneur et de l'accepteur et sont transmises par le champ

électromagnétique de D* et A. L'oscillation du dipôle de transition en D* induit une oscillation du dipôle de transition en A (Figure 1-17).³⁷

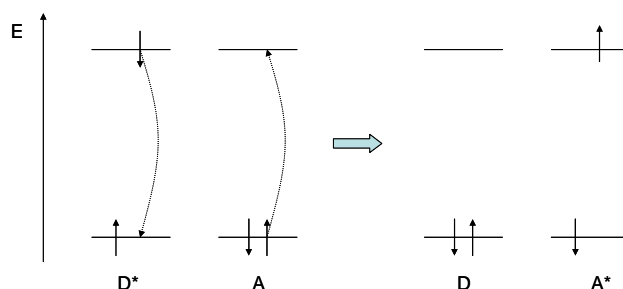


Figure 1-17 : Mécanisme de transfert d'énergie de type Förster.

Dans le cas d'un transfert d'énergie de type Förster, la vitesse de transfert est donnée par l'équation (5)³⁷ :

$$k_{ET} = \frac{c \Phi_e \kappa^2}{n^4 \tau R^6} \int_0^\infty f_M(\nu) \varepsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4} = k \frac{\kappa^2 k_D^0}{R^6} J(\varepsilon_A) \quad (5)$$

où c est la vitesse de la lumière, R est la distance entre A et D, n est l'indice de réfraction du solvant, Φ_e est le rendement quantique d'émission de D*, κ est un facteur d'orientation des dipôles dans l'espace (égal à 2/3 en solution homogène), τ est la durée de vie de D*, et, finalement, l'intégrale correspond au recouvrement du spectre d'émission de D et d'absorption de A. Pour une désactivation donnée k_d de D*, la valeur de k_{ET}/k_D (une mesure de l'efficacité de transfert d'énergie) décroît beaucoup plus rapidement avec la distance R pour un mécanisme d'échange (mécanisme de Dexter) que pour un mécanisme dipôle – dipôle (mécanisme de Förster). Le graphique suivant montre l'évolution de $\ln(k_{ET}/k_D)$ en fonction de R_{DA} (Figure 1-18).

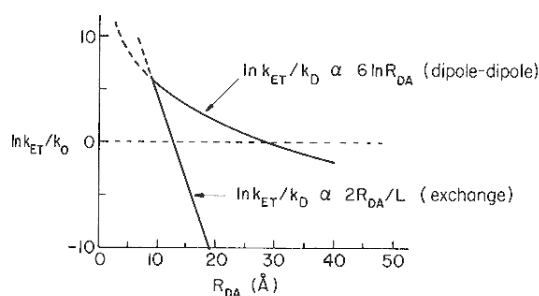


Figure 1-18 : Efficacité de transfert d'énergie vs. $6\ln R_{DA}$ pour le transfert d'énergie de type Förster et $2R_{DA}/L$ pour le transfert d'énergie de type Dexter^{36,37}.

🚦 Le transfert d'électron de type réducteur ou oxydant.

Un chromophore photosensibilisant P, excité par la lumière, passe dans son état excité P* par déplacement d'un électron de son orbitale occupée vers une orbitale vacante de plus haute énergie. Cela implique que dans son état excité la molécule est à la fois un meilleur agent oxydant et un meilleur agent réducteur que ce qu'elle était dans son état fondamental. Il y a ainsi deux types de transfert d'électron, l'un étant oxydant et l'autre, réducteur.³⁸ Dans le cas d'un transfert d'électron réducteur, P* est réduit par l'espèce A plus riche en électron (Figure 1-19) tandis que dans le cas d'un transfert d'électron oxydant, l'électron se trouvant sur l'orbitale la plus haute en énergie du chromophore excité P* est transféré vers un piègeur A pauvre en électron (Figure 1-20). Le type de transfert d'électron qui se produit dépend donc de la nature de l'espèce A qui interagit avec le chromophore P*.

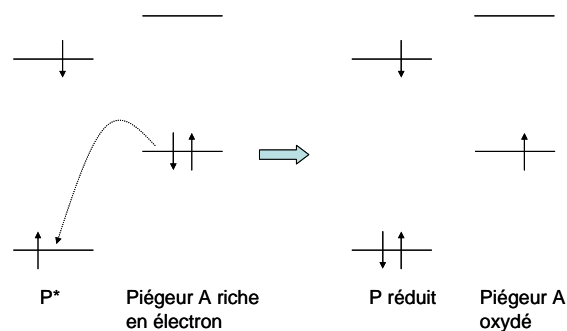


Figure 1-19 : Transfert d'électron réducteur.

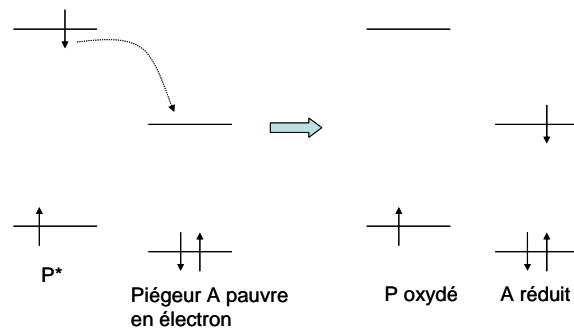


Figure 1-20 : Transfert d'électron oxydant.

La constante de vitesse du transfert d'électron peut être obtenue à partir de l'équation (6) selon la théorie de Marcus :

$$k_{ET} = \kappa \beta \sigma^2 \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \kappa \beta \sigma^2 \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4 \lambda RT}\right) \quad (6)$$

où ΔG^\ddagger est l'énergie libre d'activation, κ est le coefficient de transmission ($\kappa \ll 1$ pour une interaction faible entre le donneur et l'accepteur et $\kappa \approx 1$ pour une très forte interaction entre les orbitales du donneur et de l'accepteur), ΔG^0 est l'énergie libre du système, $\beta \sigma^2$ est la fréquence de collision, R la constante des gaz parfaits, T est la température et λ est l'énergie de réorganisation (égale à la somme des énergies de réorganisation des molécules λ_v et du solvant λ_s). L'énergie de réorganisation des molécules, aussi appelée énergie de réorganisation interne, tient compte du changement de géométrie (angles, longueurs de liaisons ...) entre l'état des réactifs et l'état des produits. L'énergie de réorganisation du solvant, énergie de réorganisation externe, tient compte de la réorientation des dipôles du solvant en réponse à la nouvelle distribution des charges.

La variation d'énergie libre associée à un transfert d'électron peut être calculée par l'équation (7) de Rehm-Weller :

$$\Delta G = E_{(D^+/D)} - E_{(A/A^-)} - e_0^2 / \epsilon_a - E_{00} \quad (7)$$

où $E_{(D^+/D)}$ et $E_{(A/A^-)}$ sont respectivement les potentiels d'oxydation du donneur D et de réduction de l'accepteur A. Le terme e_0^2 / ϵ_a est l'énergie coulombienne apportée lorsque les deux espèces se trouvent à une distance a dans le solvant de constante diélectrique ϵ , et E_{00} est l'énergie d'excitation électronique de D.

Les systèmes bichromophoriques rencontrés dans la littérature sont ainsi capables de former des architectures supramoléculaires photoactives très diversifiées dotées de propriétés photophysiques multiples. Cependant, l'utilisation contrôlée des paramètres thermodynamiques et cinétiques à l'état excité de chaque chromophore n'a été que très rarement abordée et permettrait des modifications rationnelles sur les mécanismes et/ou les vitesses de désexcitation du système. La coexistence de plusieurs états excités dans des systèmes multichromophoriques peut être responsable des modifications importantes des propriétés de luminescence.

1.4. Transfert d'énergie réversible dans des systèmes dérivés de complexes métalliques

1.4.1. Système bichromophorique modulaire avec luminescence retardée

1.4.1.1. Système prototype

Une stratégie, développée en 1992 par Ford et Rodgers, met en jeu le système bichromophorique $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{12}]^{2+}$ dérivé de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Figure 1-21), où un transfert d'énergie réversible entre la partie inorganique et le pyrène induit une forte augmentation de durée de vie de luminescence vis-à-vis du noyau $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.⁶ La présence d'un chromophore organique présentant un état triplet isoénergétique au $^3\text{MLCT}$ et doté de vitesse de désexcitation très lente permet de repeupler l'état $^3\text{MLCT}$. Ce mécanisme est à l'origine de la prolongation de la durée de vie du complexe. L'espaceur inerte, $-(\text{CH}_2)_3-$ permet de conserver les propriétés intrinsèques de chaque chromophore tout en ne perturbant pas l'efficacité du transfert d'énergie. Cette unité joue un rôle important sur les mécanismes photophysiques du système bichromophorique.

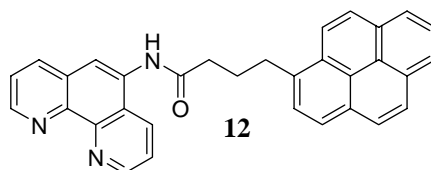


Figure 1-21 : Structure du ligand **12** comportant un site complexant (phénanthroline) et un chromophore auxiliaire (pyrène).

Ce mécanisme demande que certains paramètres thermodynamiques et cinétiques soient respectés (Figure 1-22).⁶

La différence d'énergie entre les deux états triplets les plus bas en énergie doit être de l'ordre de l'énergie thermique. Ainsi, chaque état est thermiquement accessible à partir de l'autre à température ambiante. Un processus de transfert d'énergie s'instaure entre les états triplets induisant l'établissement d'un équilibre à l'état excité. Dans $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{12}]^{2+}$, il existe un écart énergétique de -595 cm^{-1} entre l'état $^3\text{MLCT}$ centré sur le complexe de ruthénium et l'état $^3\pi\pi^*$ centré sur le pyrène. Le transfert d'énergie descendant (*ie.* le transfert d'énergie de $^3\text{MLCT}$ vers ^3LC) se produit avec une vitesse k_I de $1,3 \times 10^8\text{ s}^{-1}$ tandis que le transfert d'énergie montant se fait avec une vitesse k_{-I} 18 fois moins importante.

Les constantes de transfert d'énergie k_1 et k_{-1} doivent être très supérieures aux constantes de désexcitation du complexe de ruthénium k_r et du pyrène k_p afin d'assister à un équilibre entre les deux états excités. La constante d'équilibre à l'état excité K_{eq} , définie comme le rapport des constantes de transfert d'énergie k_1 et k_{-1} , est directement dépendante de l'écart énergétique entre les deux composantes. La constante k_{-1} sera d'autant plus faible que l'écart énergétique augmente. S'il devient trop important, le transfert d'énergie retour est négligeable et l'équilibre à l'état excité n'existe plus.

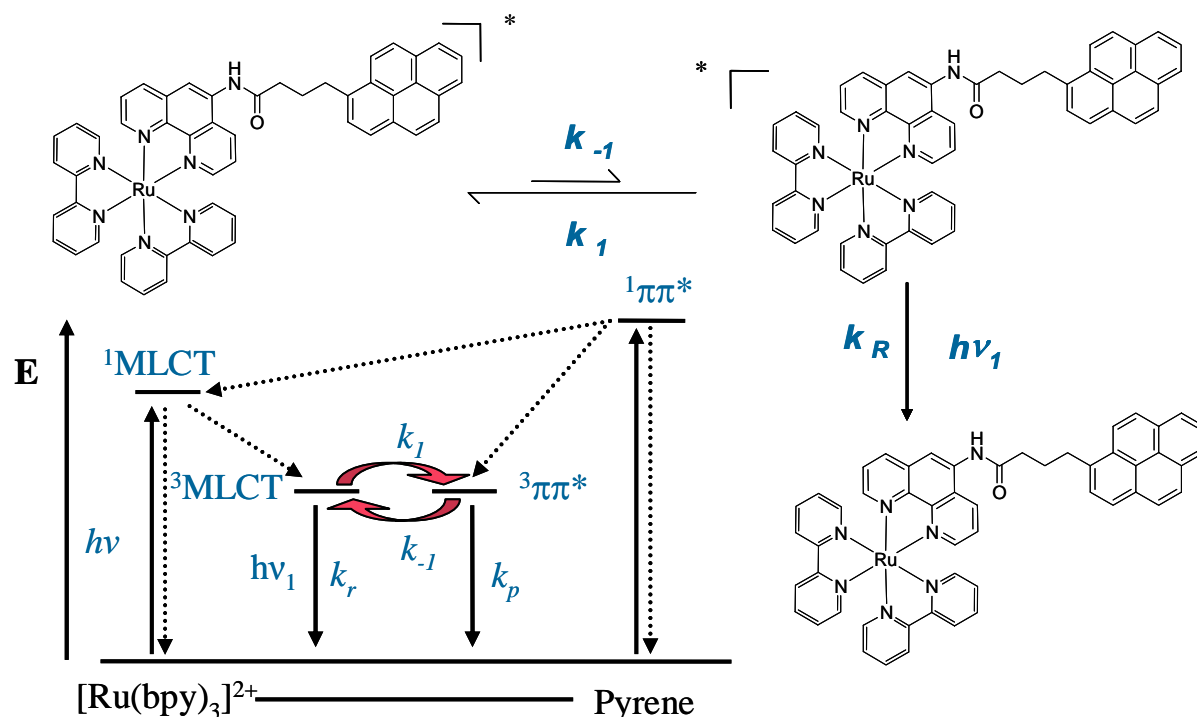


Figure 1-22 : Structure et comportement photophysique du complexe bichromophorique $[Ru(bpy)_2]12^{2+}$ et le diagramme Jablonski-Perrin associé décrivant les états excités pertinents intervenant dans le processus d'équilibre (flèches rouges) et les processus radiatifs (flèches pleines) et non radiatifs (flèches pointillés). Les charges de complexe métallique ont été retirées par souci de clarté.

La vitesse de désexcitation des états triplets des chromophores aromatiques étant intrinsèquement très lente, de l'ordre de 10^3 s^{-1} du fait de son faible couplage spin orbite, la vitesse de désexcitation k_r du centre métallique (*ie.* 10^6 s^{-1})³⁹ se trouve très supérieure. Ainsi, l'unique voie de désexcitation vers l'état fondamental se trouve à partir de l'état 3^3MLCT du centre métallique qui est régulièrement repeuplé du fait de l'équilibre avec l'état excité $3^3\pi\pi^*$. Le pyrène conserve ainsi l'énergie à l'état excité.

La constante cinétique de désexcitation du système équilibré k_{obs} correspond à la combinaison linéaire des constantes de désexcitation k_r et k_p (équation 8).⁴⁰

$$k_{obs} = \alpha \times k_r + (1 - \alpha) \times k_p \quad (8)$$

Il est également à noter que le rendement quantique de luminescence reste constant, ce qui démontre que l'énergie revient efficacement au centre émissif. Le prolongement de la durée de vie de luminescence par cette approche peut éventuellement provoquer une diminution du rendement quantique global quand les processus de désexcitation ne sont pas totalement négligeables par rapport aux processus de désexcitation du complexe métallique. Il ne peut cependant jamais dépasser le rendement quantique de luminescence du chromophore.

L'excitation du système bichromophorique $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{12}]^{2+}$ donne lieu à une émission identique au complexe modèle et est marquée par une plus grande sensibilité à l'oxygène. Le déclin de luminescence monoexponentiel d'une durée de vie de 800 ns pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ (phen = 1,10-phenanthroline, **13**) devient biexponentiel en présence du pyrène. Il est constitué d'une composante courte de 7,2 ns correspondant principalement à l'inhibition par l'état $^3\pi\pi^*$ du chromophore auxiliaire et d'une composante longue de 11,2 μs correspondant à la désexcitation du système équilibré. Le spectre d'absorption transitoire résultant de l'excitation sélective de l'état $^3\text{MLCT}$ à 532 nm est identique à la transition $T_n \leftarrow T_1$ observée pour l'acide 1-pyrènebutyrique. De plus, son déclin est équivalent à celui de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{12}]^{2+}$.

Ces données expérimentales montrent un transfert d'énergie rapide, réversible et efficace entre les états $^3\pi\pi^*$ et $^3\text{MLCT}$. Cette étude constitue la première observation d'un équilibre atteint *via* un transfert d'énergie intramoléculaire triplet-triplet entre un complexe métallique et un chromophore organique. (Un processus identique a été préalablement observé entre le dioxygène et le phtalocyanine.⁴¹) Le chromophore additionnel joue le rôle d'un réservoir d'énergie qui conserve temporairement l'état excité provoquant un allongement de la durée de vie de luminescence du complexe métallique. Ce processus simple et efficace intervient de manière parfaitement contrôlée et prévisible sur les propriétés de luminescence du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

1.4.1.2. Niveaux énergétiques relatifs

Une étude décrite par Wilson et coll. souligne l'importance de l'énergie triplet du chromophore organique auxiliaire et de sa position relative par rapport à l'état $^3\text{MLCT}$.⁴² Elle met en jeu le système bichromophorique $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ dans lequel le pyrène est attaché au centre métallique par un simple pont éthylène et compare ses propriétés photophysiques à deux analogues incorporant comme chromophore additionnel soit un anthracène (ligand **15**) ou soit un naphthalène (ligand **16**) (Figure 1-23).

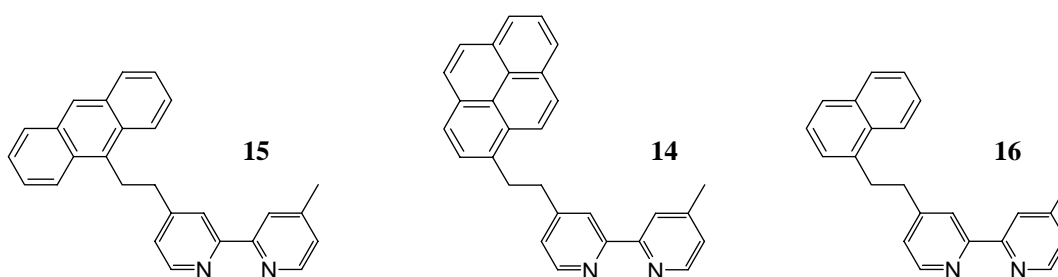


Figure 1-23 : Structure des ligands **14**, **15** et **16** où les chromophores auxiliaires sont respectivement le pyrène, l'anthracène et le naphthalène.

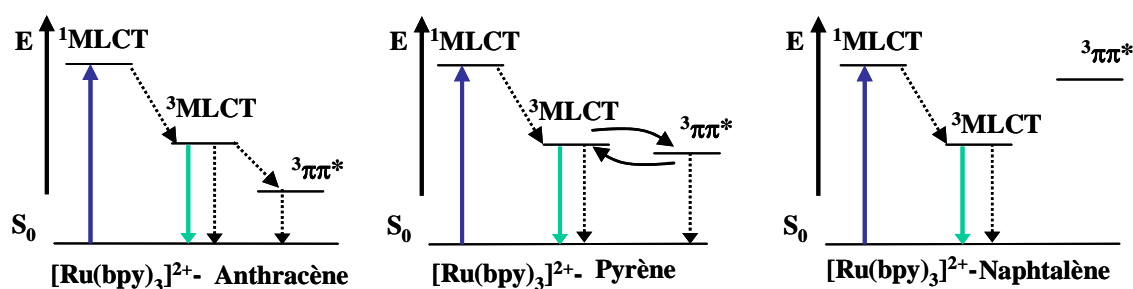


Figure 1-24 : Diagrammes de Jablonski-Perrin décrivant les processus photophysiques de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{15}]^{2+}$ (à gauche), de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ (au centre), et de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{16}]^{2+}$ (à droite). Les processus radiatifs (flèches vertes) et non radiatifs (flèches hachurées). (L'équilibre entre états excités est représenté par des flèches continues.)

Dans le cas du pyrène ($[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$), un équilibre à l'état excité est à nouveau observé menant à une durée de vie de luminescence pour l'état $^3\text{MLCT}$ de $5,23 \mu\text{s}$ en solution de méthanol dégazée. En effet, les énergies de $^3\pi\pi^*$ et $^3\text{MLCT}$ sont quasi isoénergétiques avec une énergie de $16,4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. L'absorption transitoire montre une transition $T_n \leftarrow T_1$ à 415 nm caractéristique du pyrène et reflète que l'énergie est localisée à 80-90% sur le chromophore organique à l'équilibre.

Dans les deux autres cas, aucun équilibre à l'état excité n'est observé. En effet, le naphthalène possède son état $^3\pi\pi^*$ à $21,3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ soit $\Delta E = 4900 \text{ cm}^{-1}$. L'état triplet du

naphtalène n'est donc pas peuplé dans le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{16}]^{2+}$ et la durée de vie de luminescence de $^3\text{MLCT}$ de 810 ns est semblable à $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. L'anthracène possède, quant à lui, un état $^3\pi\pi^*$ à $14,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ soit $\Delta E = -1900 \text{ cm}^{-1}$. Il existe ainsi un transfert d'énergie irréversible vers l'anthracène si bien que le complexe métallique $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{15}]^{2+}$ n'est plus luminescent (Figure 1-24).

La position relative des états excités peut être modifiée en considérant un complexe de ruthénium mixte cyano-polypyridine où les interactions en seconde sphère de coordination provoquent des variations non négligeables de l'énergie de l'état $^3\text{MLCT}$ du fait de la modification de la densité électronique au niveau du métal.⁴³ Ce changement peut provoquer des variations extrêmes des propriétés photophysiques et la direction du transfert d'énergie peut être inversée. Une étude met en jeu le système bichromophorique $[\text{Ru}\mathbf{14}(\text{CN})_4]^{2-}$ dans différents milieux (Figure 1-25).⁴⁴

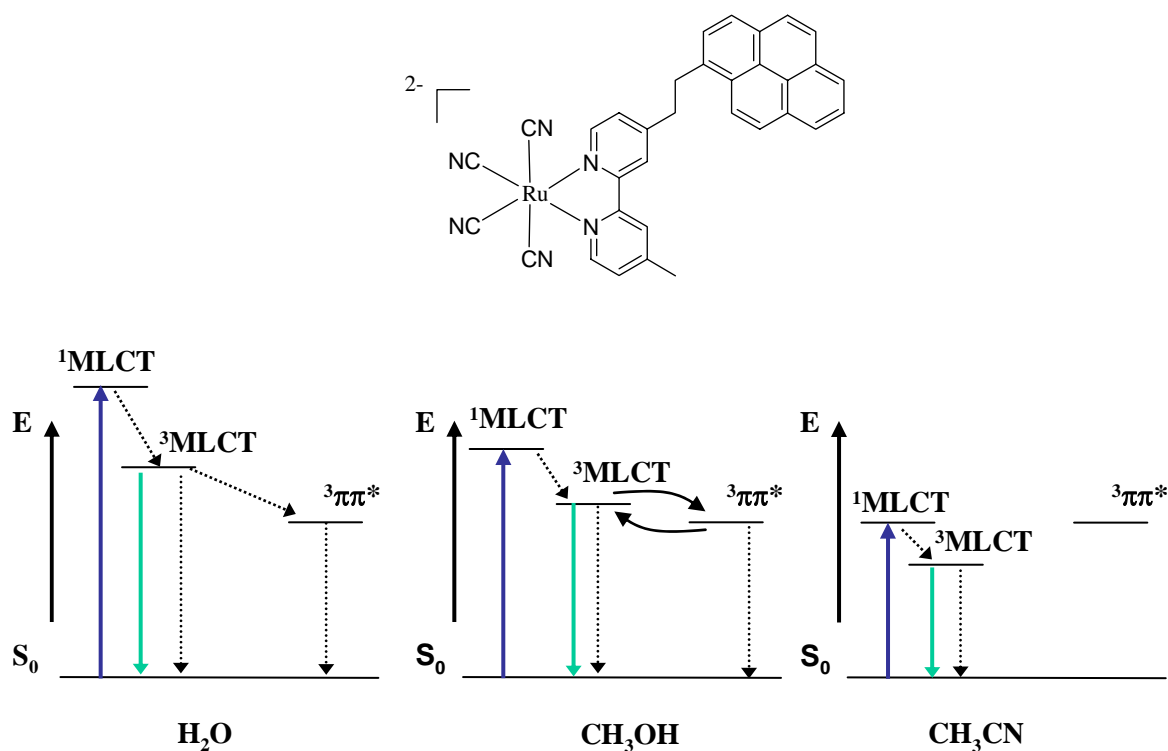


Figure 1-25 : Diagrammes de Jablonski-Perrin décrivant les processus photophysiques de $[\text{Ru}\mathbf{14}(\text{CN})_4]^{2-}$ dans l'eau (à gauche), dans le méthanol (au centre), dans l'acétonitrile (à droite). Les processus radiatifs (flèches vertes) et non radiatifs (flèches hachurées). (L'équilibre entre états excités est représentés par des flèches continues.)

Dans l'eau, l'émission du complexe $[\text{Ru}\mathbf{14}(\text{CN})_4]^{2-}$ est complètement inhibée du fait d'un transfert d'énergie rapide de 200ps et irréversible vers le pyrène qui possède un état $^3\pi\pi^*$

plus bas en énergie. L'écart énergétique de 1900 cm^{-1} empêche le retour de l'énergie vers le $^3\text{MLCT}$.

Dans l'acétonitrile, l'écart énergétique devient -1100 cm^{-1} et l'ordre énergétique des états triplets est inversé. L'état $^3\pi\pi^*$ n'est donc pas peuplé et la durée de vie de luminescence de $^3\text{MLCT}$ de 7 ns, est très inférieure à $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$ du fait d'un moindre écart énergétique avec l'état fondamental.

Dans le méthanol, un équilibre à l'état excité est à nouveau observé menant à une durée de vie de luminescence pour l'état $^3\text{MLCT}$ de 260 ns. En effet, l'écart d'énergie est de 400 cm^{-1} . Les états $^3\pi\pi^*$ et $^3\text{MLCT}$ sont quasi isoénergétiques et une forte augmentation de la durée de vie de luminescence est observée.

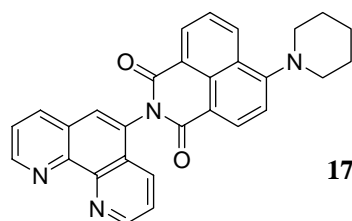


Figure 1-26 : Structure du ligand **17** où le chromophore organique auxiliaire est le 4-piperidinyl-1,8-naphtalène (PNI).

La modification du positionnement des états excités peut également être provoquée par une variation de la nature du chromophore organique. Ainsi, le système bichromophorique $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{17}]^{2+}$ développé par Castellano et coll. comporte comme chromophore organique le 4-piperidinyl-1,8-naphtalène (Figure 1-26) et possède une longue durée de vie de luminescence.⁴⁵ Cet exemple constitue la première observation d'un équilibre à l'état triplet dans un complexe de ruthénium(II) n'englobant pas le pyrène. Cette forte augmentation est le résultat d'un équilibre à l'état excité entre l'état $^3\text{MLCT}$ et $^3\text{ILCT}$, (ILCT = Transfert de Charge Intra-Ligand) légèrement moins énergétique, existant dans le chromophore naphtalimide. Les durées de vie s'étendent de $16\ \mu\text{s}$ dans l'acétone à $115\ \mu\text{s}$ dans le DMSO. Le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{17}]^{2+}$ suit la tendance $\text{DMSO} > \text{EtOH} > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{MeOH} > \text{MeCN} > \text{Me}_2\text{CO}$. Par contre, aucune tendance expliquant la forte augmentation de durée de vie de luminescence n'a été mise en évidence par rapport aux paramètres de solvant.

1.4.1.3. Nature de l'espaceur

La variation de la nature de l'espaceur entre les composantes actives donne accès à de nouvelles architectures présentant des durées de vie de luminescence allongées par rapport aux chromophores modèles (Figure 1-27). L'espèce $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{18}]^{2+}$ présente une chaîne éther courte et flexible entre les deux chromophores et possède une durée de vie de luminescence de 10,5 μs en solution dégazée d'acétonitrile. L'espèce dinucléaire $\{[(\text{bpy})_2\text{Ru}]_2\mathbf{19}\}^{2+}$ est équipée également d'un lien flexible et a une durée de vie de 8 μs .⁴⁶ L'espèce $[\text{Ru}\mathbf{20}]^{2+}$ veut coupler les effets de stabilisation d'un complexe hémicage et les effets d'un équilibre à l'état excité. Les résultats expérimentaux montrent un manque de rigidité conformationnelle si bien que les propriétés photophysiques restent du même ordre que le complexe prototype $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{12}]^{2+}$.⁴⁷

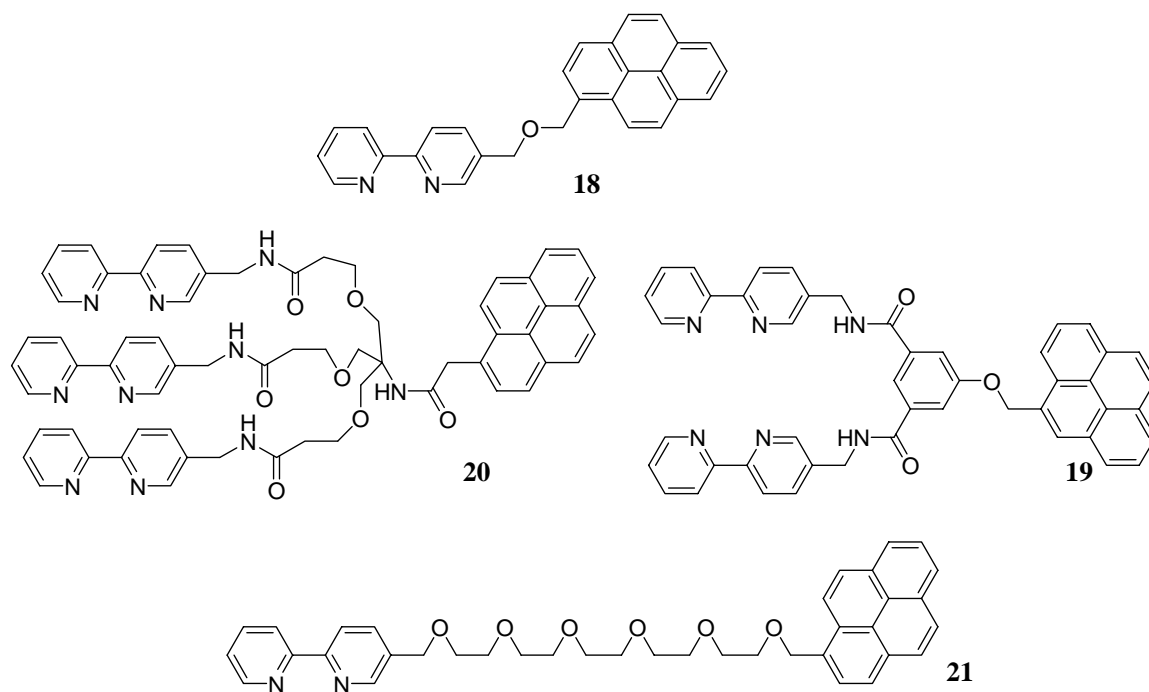


Figure 1-27 : Structure des ligands **18**, **19**, **20**, et **21** où la nature de l'espaceur permet une modulation de la structure des complexes métalliques.

Une étude sur l'effet de la distance entre les deux chromophores a été menée par Barigelletti et coll. et compare les propriétés photophysiques des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{18}]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{21}]^{2+}$ différenciés par la longueur de la chaîne flexible polyéthylène glycol séparant les deux chromophores.⁴⁸ Une durée de vie de luminescence de l'ordre de 9 μs est mesurée pour chaque espèce démontrant une faible dépendance de la longueur de la chaîne polyéthylène glycol. De plus, les processus d'énergie descendants indiquent paradoxalement

une cinétique plus grande pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{21}]^{2+}$ présentant une longue chaîne par rapport au complexe modèle $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{18}]^{2+}$ ($2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ vs. $4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ respectivement). Ces résultats sont attribués à la flexibilité de l'espaceur. Il apparaît une distance interchromophore de 12 Å plus courte pour le système doté d'une plus grande chaîne en raison de son repliement par rapport à une distance de 13,6 Å pour le complexe modèle.

Prodi et Juris ont décrit une variante dans laquelle l'espaceur est constitué par un ion Zn^{2+} . Le cation provoque l'assemblage de l'acide acétique 1-pyrène déprotoné en utilisant le site libre de coordination de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}-\text{O}-\text{bpy})]^{2+}$. La supermolécule $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{22}]^{2+}$ formée avec un rendement supérieur à 95% a une durée de vie de luminescence de 380 ns, bien supérieure à celle de 149 ns pour le complexe modèle en solution aérée d'acétonitrile.⁴⁹ Les auteurs suggèrent que ce type de système peut être utilisé en chimie combinatoire en utilisant plusieurs espèces dotées de groupements carboxylates (Figure 1-28).

Des effets de solvant liés à la nature de l'espaceur ont également été mis en évidence par Gehlen et coll. grâce à l'étude de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{23}]^{2+}$ dans différents milieux où un complexe de ruthénium et un pyrène sont séparés par une liaison peptidique (Figure 1-28).⁵⁰ Un déclin biexponentiel est enregistré dans l'acétonitrile, constitué d'une composante longue importante (*ie.* 46 μs), mais ne représentant que moins de 4% de la luminescence totale, et d'une composante courte de 0,98 μs similaire à la durée de vie de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. De plus, le rendement quantique de luminescence total reste constant. Ainsi, ces éléments suggèrent que le transfert d'énergie est quasiment inefficace. Dans le dichlorométhane, les durées de vie de luminescence passent à 0,64 μs et 2,3 μs tandis que le déclin devient monoexponentiel dans le méthanol avec une durée de vie de 0,9 μs .

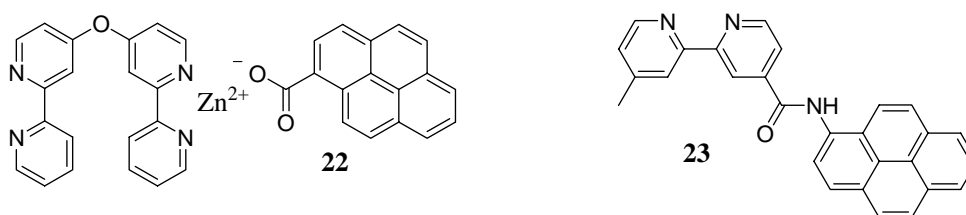


Figure 1-28 : Structure des ligands **22** et **23**, où l'espaceur est constitué par un ion Zn^{2+} ou par un amide.

L'observation de cinétiques de transfert d'énergie lentes jusqu'à $2,9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ dans le cas du dichlorométhane confirme son inefficacité. Un couplage électronique faible entre les deux chromophores a été proposé pour rendre compte de la lenteur du transfert d'énergie et de

l'absence d'équilibre à l'état excité. L'espaceur amide a été sélectionné du fait de son rôle de médiateur dans les interactions longues distances rencontrés dans les systèmes naturels.⁵¹

1.4.1.4. Effet multichromophorique

Il a été démontré précédemment l'importance des vitesses relatives des processus de transfert d'énergie aller - retour et du positionnement relatif des états les plus bas en énergie sur l'équilibre à l'état excité. Cependant, l'introduction d'un facteur de dégénérescence peut également avoir un effet sur l'augmentation de la durée de vie de luminescence car il modifie la distribution de la population existant à l'équilibre. Ainsi, l'introduction d'un plus grand nombre de chromophores organiques a pour effet de renforcer la présence d'état excité localisé sur la partie organique.

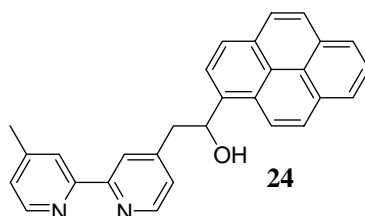


Figure 1-29 : Structure du ligand **24**.

Une première étude, menée par Castellano et coll., tend à démontrer l'effet multichromophorique. Elle est basée sur les espèces $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{24}]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\mathbf{24})_3]^{2+}$ qui possèdent respectivement un et trois pyrènes (Figure 1-24). Les durées de vie de luminescence ont été évaluées à 2,96 μs pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{24}]^{2+}$ et à 9 μs pour $[\text{Ru}(\mathbf{24})_3]^{2+}$ dans des solutions dégazées d'acétonitrile.⁵² Ces résultats indiquent un équilibre présent à l'état excité pour les deux espèces. L'origine de la différence de durée de vie entre la diade et la tétrade réside uniquement dans le nombre différent de chromophores. Pour la première espèce, 64% de la population à l'état excité est estimé posséder son énergie localisée sur le pyrène (la constante d'équilibre est estimée à 1,8) tandis que pour la seconde espèce, la proportion passe à 87% avec une augmentation de la constante d'équilibre d'un facteur 3,7. Cette élévation est due à une augmentation de k_I liée à celle du nombre d'état $^3\pi\pi^*$ en considérant que le transfert d'énergie retour ne change pas du fait de l'implication d'un unique centre métallique.

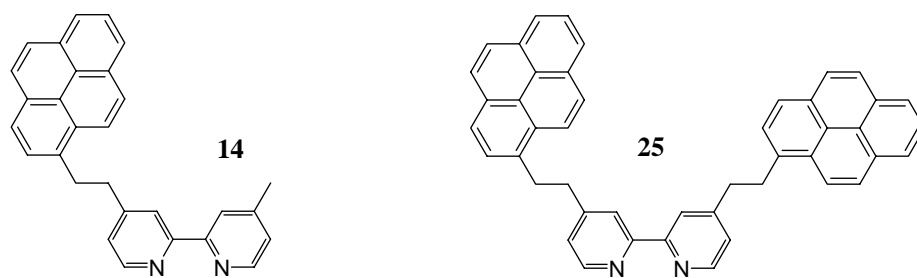


Figure 1-30 : Structure des ligands **14** et **25** comportant 1 et 2 pyrènes ;

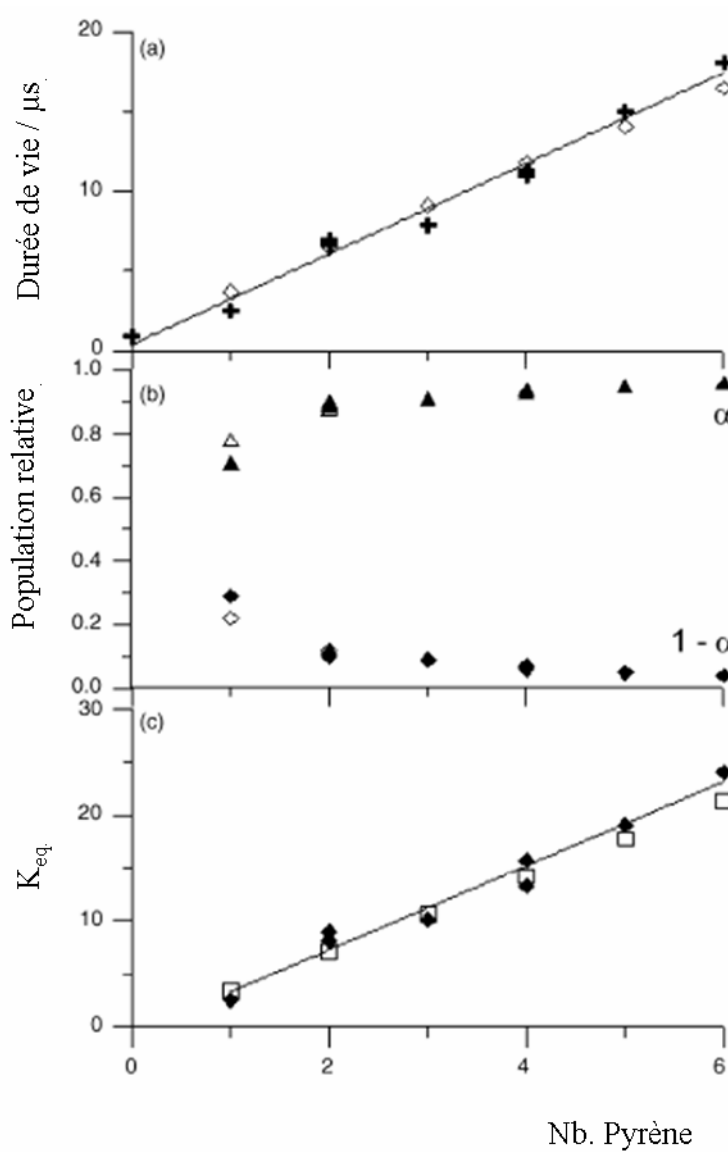


Figure 1-31 : Corrélation de la durée de vie, de la population relative des états excités et de la constante d'association en fonction du nombre de pyrène.

Une étude plus systématique sur l'effet du nombre de chromophores met en évidence une corrélation linéaire entre le nombre de chromophores impliqués dans le système et la durée de vie de luminescence, la constante d'équilibre à l'état excité et la population d'états excités sur chaque chromophore (Figure 1-31).⁴⁰ Elle est basée sur la préparation de neuf complexes mononucléaires à partir des trois ligands **6** (dmb), **14** et **25** comportant respectivement 0, 1 ou 2 pyrènes (Figure 1-30).

Les durées de vie s'étendent ainsi de 0,8 μs pour $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$ qui ne comporte aucune unité pyrène à 18,1 μs pour $[\text{Ru}(\mathbf{25})_3]^{2+}$ qui contient six pyrènes en solution dégazée d'acétonitrile à température ambiante. Aucune déviation de la linéarité n'est observée même lors de l'introduction de six chromophores organiques présentant des états quasi isoénergétiques, si bien qu'en moyenne 2,7 μs peuvent être additionnés à la durée de vie de luminescence à chaque nouveau chromophore ajouté (Figure 1-31). De plus, l'arrangement des chromophores autour du métal et les connections sur chaque ligand n'ont que des effets minimes sur la durée de vie de luminescence observée.

1.4.1.5. Systèmes basés sur d'autres centres métalliques

Cette stratégie est soumise à de nombreuses contraintes ce qui explique pourquoi très peu d'exemples existe. En particulier, la difficulté de trouver deux chromophores ayant des états triplets les plus bas en énergie, isoénergétiques et présentant également des paramètres cinétiques favorables rend le développement de nouveaux systèmes très difficile. Cette approche a néanmoins pu être employée avec les complexes $[\text{Os}(\text{dmb})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ (tby = 2,2':6',2'-terpyridine) qui sont marqués par des cinétiques de désexcitation non radiatives rapides du fait de l'énergie faible de $^3\text{MLCT}$ ³² ou de l'accessibilité thermique de l'état $^3\text{MC}^5$ non luminescent. Ces deux complexes ont la caractéristique de posséder l'énergie de leur état $^3\text{MLCT}$ proche en énergie de l'état $^3\pi\pi^*$ de l'anthracène.

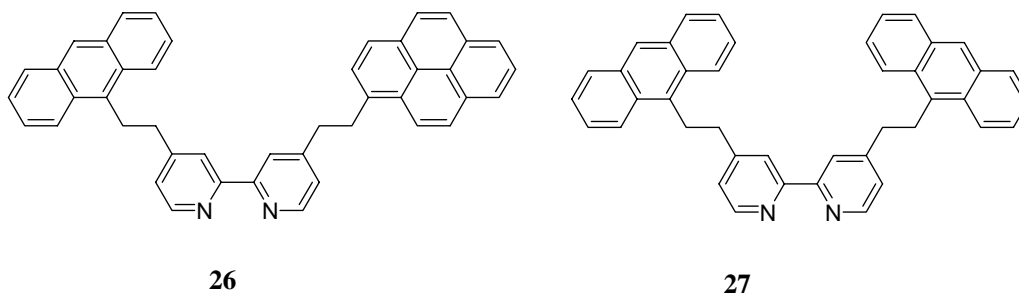


Figure 1-32 : Structure des ligands **26** et **27** comportant d'une part un anthracène et un pyrène et d'autre part deux anthracènes.

La durée de vie de luminescence pour $[\text{Os}(\text{dmb})_3]^{2+}$ n'est que de 35 ns dans l'acétonitrile dégazé et s'élève en présence d'anthracène (61 ns pour $[\text{Os}(\mathbf{26})_3]^{2+}$ et à 65 ns pour $[\text{Os}(\mathbf{27})_3]^{2+}$) (Figure 1-32).³² Dans le premier cas, le complexe d'osmium est doté de trois anthracènes et de trois pyrènes, dans le second de six anthracènes. L'unité pyrène n'est pas directement impliquée dans le processus d'équilibre mais sert uniquement d'antenne collectrice grâce à une énergie supérieure par rapport à celles des autres composantes.

L'augmentation de la durée de vie pour les complexes d'osmium est discernable mais reste modeste ce qui peut être expliqué par l'imperfection du positionnement énergétique des états triplets. En effet, l'état $^3\pi\pi^*$ de l'anthracène est localisé à une énergie supérieure à l'état $^3\text{MCLT}$ ($\Delta E = 700 \text{ cm}^{-1}$). La proportion de la population de l'état excité localisée sur l'anthracène est seulement de 9 % dans $[\text{Os}(\mathbf{26})_3]^{2+}$ et de 17 % dans $[\text{Os}(\mathbf{27})_3]^{2+}$. Un traitement statistique des données en incluant la dégénérescence des états donne des valeurs théoriques très similaires aux valeurs expérimentales (58 ns et 65 ns).³²

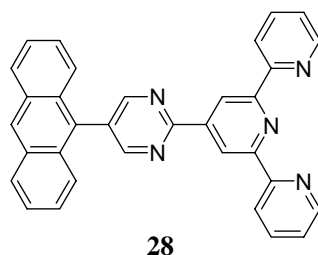


Figure 1-33 : Structure du ligand **28** composé d'une unité complexante 2,2':6',2''-terpyridine et d'un anthracène séparé l'un de l'autre par une pyrimidine.

L'augmentation de durée de vie de luminescence est beaucoup plus efficace dans le cas de $[\text{Ru}(\text{trpy})_2]^{2+}$ du fait d'un positionnement énergétique plus favorable des états triplets. En effet, il existe un écart énergétique de -840 cm^{-1} pour $[\text{Ru}(\text{trpy})\mathbf{28}]^{2+}$ et de -960 cm^{-1} pour $[\text{Ru}(\mathbf{28})_2]^{2+}$ (Figure 1-33). Dans le cas du complexe hétéroleptique contenant un anthracène, une durée de vie de luminescence de 400 ns dans l'acétonitrile dégazé est mesurée (15 ns pour le complexe parent hétéroleptique) tandis que dans le cas du complexe homoleptique contenant deux anthracènes, une durée de vie de 1,8 μs est obtenue (21 ns pour le complexe parent homoleptique). La différence énergétique plus importante pour le complexe homoleptique mène à une élévation de durée de vie de luminescence plus importante. Il s'agit d'une des plus longues durées de vie de luminescence reportées pour des complexes de ruthénium (II) basés sur des ligands tridentes. Bien qu'aucun espaceur ne soit présent, une forte gêne stérique porte les groupements aromatiques anthracène et pyrimidine vers

l'orthogonalité, ce qui génère un espaceur virtuel permettant le processus d'équilibre à l'état excité.⁵³

Une modification structurale de ce type d'espaceur peut provoquer des modulations importantes du comportement photophysique du complexe métallique. Dans le complexe hétéroleptique $[\text{Ru}(\text{ttpy})\mathbf{29}]^{3+}$ ($\text{ttby} = 4'-(p\text{-toluène})-(2,2':6',2'\text{-terpyridine})$), un groupement phényle est intercalé entre une unité $2,2':6',2'\text{-terpyridine}$ (trpy) et un $2,4,6\text{-triarylpyridinium}$ comportant un substituant nitro ($\text{TP}^+\text{-NO}_2$). L'excitation du complexe métallique provoque en premier lieu un équilibre entre l'état ${}^3\text{MLCT}$ du noyau $[\text{Ru}(\text{ttpy})(\text{trpy})]^{2+}$ et l'état ${}^3\text{LC}$ de l'unité $\text{TP}^+\text{-NO}_2$ suivi de la formation d'un état de séparation de charge résultant d'un transfert d'électron photoinduit entre le noyau métallique donneur et l'accepteur $\text{TP}^+\text{-NO}_2$.

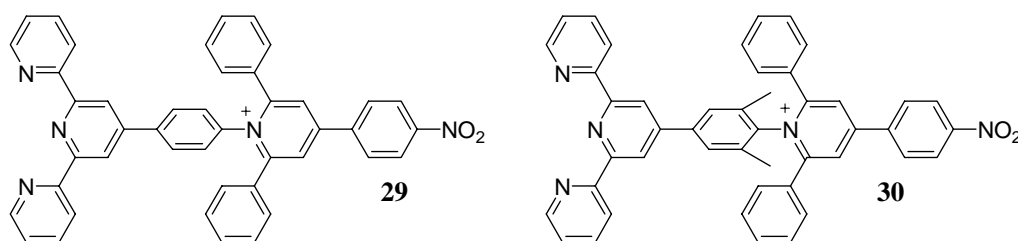


Figure 1-34 : Structure des ligands **29** et **30** composés d'une unité complexante $2,2':6',2'\text{-terpyridine}$ et d'un $2,4,6\text{-triarylpyridinium}$ comportant un substituant nitro ($\text{TP}^+\text{-NO}_2$).

L'ajout de deux méthyles au niveau de l'espaceur restreint les changements conformationnels de l'unité $\text{TP}^+\text{-NO}_2$ et provoque un comportement photophysique différent pour le complexe $[\text{Ru}(\text{ttpy})\mathbf{30}]^{3+}$. Dans ce cas, le transfert d'électron oxydant a lieu entre l'état ${}^3\text{MLCT}$ du noyau métallique vers l'accepteur $\text{TP}^+\text{-NO}_2$ sans équilibre préalable entre états excités, processus inhibé par les nouvelles interactions stériques. Ainsi, la structure de l'espaceur joue un rôle prépondérant sur les conditions d'équilibre et sur les processus de désexcitation du complexe métallique (Figure 1-34).⁵⁴

1.4.2. Système non modulaire

Un système apparenté au prototype $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{12}]^{2+}$ a été développé à partir des mêmes chromophores et permet une augmentation plus importante de durées de vie de luminescence. Schmehl et coll. ont décrit le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{31}]^{2+}$ dans lequel le pyrène est directement relié à une bipyridine par une simple liaison C-C (Figure 1-35). L'écart énergétique entre les états ${}^3\text{MLCT}$ et ${}^3\pi\pi^*$ est légèrement affecté et est trouvé à 200 cm^{-1} .

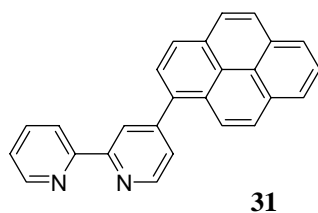


Figure 1-35 : Structure du ligand **31** où une 2,2'-bipyridine est reliée à un pyrène par une liaison simple.

Une durée de vie remarquablement longue de 50 μs a été mesurée en solution d'acétonitrile dégazée provenant de l'état $^3\text{MLCT}$ impliquant le ligand bipyridine substitué **31** (Figure 1-35).⁵⁵ L'analyse du déclin de luminescence biexponentiel montre que le transfert d'énergie est plus lent que la vitesse de désexcitation de l'état $^3\text{MLCT}$ mais en même temps plus rapide que la désexcitation de l'état $^3\pi\pi^*$. Les conditions cinétiques où $k_r > k_I > k_p$ sont différentes des conditions cinétiques du prototype où $k_I, k_{-I} > k_r \gg k_p$ ne permettent plus que l'équilibre à l'état excité soit atteint (nomenclature de la figure 1-22). Ainsi, malgré l'utilisation de composantes identiques, l'espèce présentant les deux chromophores liés par liaison covalente démontre des propriétés photophysiques fondamentalement différentes.

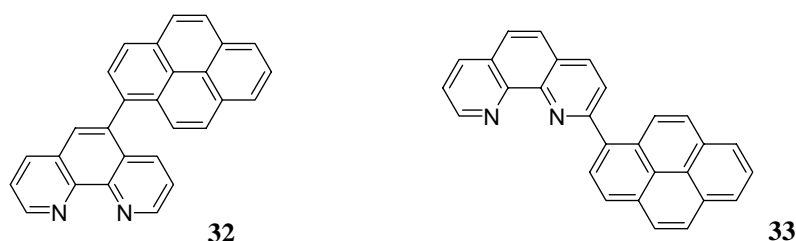


Figure 1-36 : Structure des ligands **32** et **33** différenciés par la position de l'anthracène sur une phénanthroline.

La position relative du pyrène vis-à-vis du centre métallique s'avère être importante. En effet, les propriétés du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{32}]^{2+}$ basé sur un ligand 1,10-phénanthroline substitué en position 5 par un pyrène contrastent avec celles enregistrées pour le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{33}]^{2+}$ où le pyrène est lié en position 2 de la phénanthroline (Figure 1-36).⁵⁶ Le premier a une émission $^3\text{MLCT}$ dont la durée de vie est de l'ordre de 24 μs , tandis que le second montre une faible luminescence avec une durée de vie de 4 ns, beaucoup plus courte que celle enregistrée pour le complexe modèle $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ (0,8 μs). L'orientation du pyrène, perpendiculaire à celle de la phénanthroline implique des interactions stériques importantes de la sphère de coordination du complexe dans le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{33}]^{2+}$ ce qui

provoque la population de l'état ^3MC thermiquement accessible et une désexcitation rapide de l'état $^3\text{MCLT}$ (Figure 1-36). Ces interactions stériques étant absentes, le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{32}]^{2+}$ présente un comportement photophysique proche de celui de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{31}]^{2+}$.

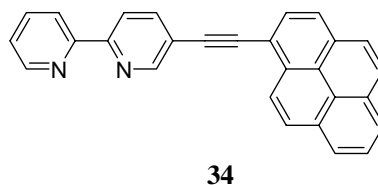


Figure 1-37 : Structure du ligand **34** où une 2,2'-bipyridine et un pyrène sont reliés l'un à l'autre par une liaison éthylénique.

Un autre moyen d'accroître la durée de vie de luminescence d'un complexe métallique consiste à introduire une communication électronique entre le pyrène et l'unité complexante. Harriman et Ziessel ont reporté le ligand **34** où les deux chromophores sont liés par un pont acétylène. Un régime d'équilibre est à nouveau observé du fait de l'augmentation des constantes cinétiques de transfert d'énergie aller et retour. L'émission du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{34}]^{2+}$ est caractéristique d'un triplet $^3\text{MLCT}$ et présente une durée de vie de 42 μs à 295 K dans l'acétonitrile dégazé (Figure 1-37).⁵⁷

1.5. Conclusion

Les complexes métal-polypyridines sont introduits actuellement dans de nombreuses architectures supramoléculaires du fait de leurs qualités de stabilité, d'oxydoréduction, d'absorption, de luminescence. La variation de ligand, du centre métallique ou la présence d'autres chromophores est responsable du développement et de la modulation de leurs propriétés photophysiques. La conception rationnelle de systèmes supramoléculaires composés d'un chromophore organique lié à un complexe métal-polypyridine mène à une prolongation importante de durée de vie de luminescence. Un équilibre à l'état excité entre les états $^3\text{MLCT}$ et $^3\pi\pi^*$ quasi isoénergétiques a lieu et provoque une émission de $^3\text{MLCT}$ du centre métallique avec une plus grande durée de vie. Le chromophore organique joue ici le rôle d'un réservoir d'énergie à l'état excité en raison de paramètres cinétiques favorables, en particulier la vitesse du transfert d'énergie interchromophore et la vitesse de désexcitation des différents composants. La modulation des durées de vie a pu être obtenue à partir de systèmes multichromophores et/ou d'effets de solvant.

Le développement de composés à longue durée de vie peut avoir un impact important sur des applications comme la détection chimique. En effet, la luminescence d'une sonde peut être mesurée après que l'auto-fluorescence soit terminée, ou utilisée directement comme détecteur d'oxygène moléculaire en raison d'une sensibilité accrue à l'oxygène. De tels systèmes peuvent également être couplés avec un récepteur pour donner une stratégie générale de détection de la présence d'analytes. De plus, une plus longue durée de vie des états excités augmente l'efficacité en photosensibilisation dans des processus biomoléculaires et favorise l'établissement de processus multiélectroniques où la vitesse de désexcitation des molécules est le principal facteur limitant.

L'objectif de cette thèse est de participer à l'essor de la stratégie d'augmentation de la durée de vie de complexes métalliques luminescents par le mécanisme d'équilibre entre états excités en étudiant dans un premier temps le comportement photophysique des complexes de ruthénium (II) bichromophoriques introduits dans différents milieux abiotiques et biomimétiques et en appliquant dans un second temps cette stratégie à des complexes de cuivre (I), pour obtenir des molécules dotées de nouvelles propriétés à l'état excité.

1.6. Références

- 1 Paris, J. P.; Brandt, W. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5001 ; Hipps, K. W.; Crosby, G. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7042 ; Crosby, G. A.; Perkins W. G.; Klassen D. M., *J. Phys. Chem.* **1965**, *43*, 1498.
- 2 Gafney H. D.; Adamson A. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8238.
- ³ Creutz C.; Sutin N., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1975**, *72*, 2858.
- ⁴ Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L., *Electron Transfer in Chemistry* **2001**, *3*, 272 ; Lahav, M.; Gabriel, T.; Shipway, A. N.; Willner, I., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 258. ; Flamigni, L.; Marconi, G.; Dixon, I. M.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P., *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6663 ; Prodi, A.; Indelli, M. T.; Kleverlaan, C. J.; Alessio, E.; Scandola, F., *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *229*, 51 ; Haycock, R. A.; Yartsev, A.; Michelsen, U.; Sundstrom, V.; Hunter, C. A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3616.
- ⁵ Balzani V.; Juris A., *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 97.
- ⁶ Ford, W. E.; Rodgers, M. A. J., *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2917.
- ⁷ Valeur, B.; *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, Wiley-VCH, **2002**, Weinheim.
- ⁸ Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Von Zelewsky, A., *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85
- ⁹ Meyer, T. J., *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1193
- ¹⁰ Stynes H. C.; Ibers J.A., *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2304.
- ¹¹ Brandt W. W.; Smith G. S., *Anal. Chem.* **1949**, *21*, 1313
- ¹² Burstall F. H.; *J. Chem. Soc.* **1936**, 173.
- ¹³ Kakatani T.; Morihiro Y.; Senda M.; Takahashi R.; Matsumoto K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2847.

-
- ¹⁴ Ohsawa Y.; DeArmond M. K.; Hanck K. W.; Morris D. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6522.
- ¹⁵ Balzani V. ; Juris A. ; M. Venturi, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759.
- ¹⁶ Kober E. M.; Meyer T. J., *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3967.
- ¹⁷ Klassen, D. M.; Crosby, G. A., *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 1853.
- ¹⁸ McCusker, J. K., *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 876.
- ¹⁹ Yeh, A. T.; Shank, C. V.; McCusker, J. K., *Springer Ser. Chem. Phys.* **2001**, *66*, 494.
- ²⁰ Balzani, V.; Bergamini, G.; Marchioni, F.; Ceroni, P., *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1254.
- ²¹ Grätzel M., *Nature* **1991**, *353*, 737
- ²² a) Asai K.; Kanda H.; Kunimasu T.; Liu T.; Sullivan J. P., *J. Aircraft*, **1997**, *34*, 34 ; b) Ji H. -F.; Shen Y.; Hubner J.-P.; Carroll B. F.; Schmehl R. H. ; Simon J. A.; Schanze K. S., *Applied Spectroscopy*, **2000**, *54*, 856.
- ²³ a) Chen C. H.; Shi J., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *171*, 161. ; b) Rudmann H.; Shimada S.; Rubner M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4918.
- ²⁴ Friedman A. E.; Chambron J.-C.; Sauvage J.-P.; Turro N. J.; Barton J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4960.
- ²⁵ Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J., *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3334.
- ²⁶ Bignozzi, C. A.; Chiorboli, C.; Indelli, M. T.; Rampi Scandola, M. A.; Varani, G.; Scandola, F., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7872.
- ²⁷ Adams, H.; Alsindi Wassim, Z.; Davies Graham, M.; Duriska Martin, B.; Easun Timothy, L.; Fenton Hazel, E.; Herrera, J.-M.; George Michael, W.; Ronayne Kate, L.; Sun, X.-Z.; Towrie, M.; Ward Michael, D., *Dalton Trans.* **2006**, 39.

-
- ²⁸ Barigelletti, F.; Juris, A.; Balzani, V.; Belser, P.; Von Zelewsky, A., *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4115.
- ²⁹ V.; Belser, P.; Von Zelewsky, A.; Juris, A.; Barigelletti, F.; Tucci A.; Balzani, V., *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *91*, 1047.
- ³⁰ Boyde, S.; Strouse, G. F.; Jones, W. E., Jr.; Meyer, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7395.
- ³¹ Barigelletti, F.; De Cola, L.; Balzani, V.; Belser, P.; Von Zelewsky, A.; Voegtle, F.; Ebmeyer, F.; Grammenudi, S., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4662.
- ³² Maubert, B.; McClenaghan, N. D.; Indelli, M. T.; Campagna, S., *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 447.
- ³³ Coppo, P.; Duati, M.; Kozhevnikov Valery, N.; Hofstraat Johannes, W.; De Cola, L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1806.
- ³⁴ Armaroli, N., *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 113.
- ³⁵ Ashton P. R.; Ballardini R.; Balzani V.; Constable E.C.; Credi A.; Kocian O.; Langford S.J.; Preece J.A.; Prodi L.; Schofield E.R.; Spencer N.; Stoddart J.F; Wenger S., *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2411.
- ³⁶ T. Förster, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.
- ³⁷ T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7 ; N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin / Cummings, **1978**, Menlo Park..
- ³⁸ Ward, M.D., *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 3657.
- ³⁹ Kober, E. M.; Meyer, T. J., *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3877.
- ⁴⁰ McClenaghan, N. D.; Barigelletti, F.; Maubert, B.; Campagna, S., *Chem. Commun.* **2002**, 602.
- ⁴¹ Ford, W. E.; Rihter, B. D.; Kenney, M. E.; Rodgers, M. A. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2362 ; Firey, P. A.; Ford, W. E.; Sounik, J. R.; Kenney, M. E.; Rodgers, M. A. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7626.

-
- ⁴² Wilson, G. J.; Launikonis, A.; Sasse, W. H. F.; Mau, A. W. H., *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4860 ; Wilson, G. J.; Sasse, W. H. F.; Mau, A. W. H., *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 583.
- ⁴³ Balzani, V.; Sabbatini, N.; Scandola, F., *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 319 ; Scandola, F.; Indelli, M. T., *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 973.
- ⁴⁴ Indelli, M. T.; Ghirotti, M.; Prodi, A.; Chiorboli, C.; Scandola, F.; McClenaghan, N. D.; Puntoriero, F.; Campagna, S., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5489.
- ⁴⁵ Tyson, D. S.; Luman, C. R.; Zhou, X.; Castellano, F. N., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4063.
- ⁴⁶ Leroy, S.; Soujanya T.; Sohna Sohna J.-E.; Fages, F., *Int. J. Photoenergy* **2001**, *3*, 57.
- ⁴⁷ Sohna Sohna, J. E.; Carrier, V.; Fages, F.; Amouyal, E., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6061.
- ⁴⁸ Morales, A. F.; Accorsi, G.; Armaroli, N.; Barigelletti, F.; Pope, S. J. A.; Ward, M. D., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6711.
- ⁴⁹ Juris, A.; Prodi, L., *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1132.
- ⁵⁰ de Carvalho, I. M. M.; Moreira, I. d. S.; Gehlen, M. H., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1525.
- ⁵¹ Isied, S. S.; Ogawa, M. Y.; Wishart, J. F., *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 381.
- ⁵² Tyson, D. S.; Castellano, F. N., *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10955.
- ⁵³ Passalacqua, R.; Loiseau, F.; Campagna, S.; Fang, Y.-Q.; Hanan, G. S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1608.
- ⁵⁴ Laine, P. P.; Bedioui, F.; Loiseau, F.; Chiorboli, C.; Campagna, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7510.
- ⁵⁵ Simon, J. A.; Curry, S. L.; Schmehl, R. H.; Schatz, T. R.; Piotrowiak, P.; Jin, X.; Thummel, R. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11012.

⁵⁶ Tyson, D. S.; Bialecki, J.; Castellano, F. N., *Chem. Commun.* **2000**, 2355 ; Tyson, D. S.; Henbest, K. B.; Bialecki, J.; Castellano, F. N., *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8154.

⁵⁷ Harriman, A.; Hissler, M.; Khatyr, A.; Ziessel, R., *Chem. Commun.* **1999**, 735.

**Chapitre 2 - Complexes Ruthénium (II)
polypyridine – pyrène : Transfert d'énergie
réversible, effet de milieu et
séparation de charge photoinduite**

2.1. Introduction

L'organisation, issue de phénomènes d'autoassemblage ou d'interactions aux interfaces solide/liquide, conduit à une influence non négligeable sur les processus photoinduits dans de nombreux systèmes en modifiant la distance et l'orientation entre chromophores.¹ Le contrôle de ces paramètres peut conduire à des transferts d'électron ou d'énergie électronique plus efficaces qu'en solution homogène où les processus de diffusion sont dominants.

Le processus d'équilibre entre états excités n'a été étudié qu'en solution homogène. De nombreuses variations ont déjà été introduites au niveau de la structure moléculaire des systèmes mis en jeu que ce soit au niveau du centre métallique, du chromophore organique ou de l'espaceur.² Cependant, aucune étude n'a considéré ce processus dans des milieux confinés et/ou organisés, ce qui constituerait une voie de valorisation importante pour des applications mettant en scène des complexes à longue durée de vie.

Ce chapitre présente deux approches de mise en oeuvre d'un transfert d'énergie réversible dans des milieux organisés :

- ✚ Dans des solides mésoporeux de type silicate, dans un matériau nanoporeux de type aluminosilicate pour la mise en oeuvre d'un dispositif de séparation de charge.
- ✚ En solution aqueuse et/ou dans des domaines amphiphiles en l'étendant à des systèmes organisés non covalents.

Nous avons envisagé pour ces différentes études de comparer les propriétés photophysiques du complexe métallique $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$ et du système bichromophorique dérivé $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ (Figure 2-1). Ce dernier est probablement le système le plus simple présentant un équilibre entre états excités. Il est composé d'un complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ relié à un pyrène par un espaceur éthylène.³ Leurs comportements photophysiques en solution sont préalablement présentés.

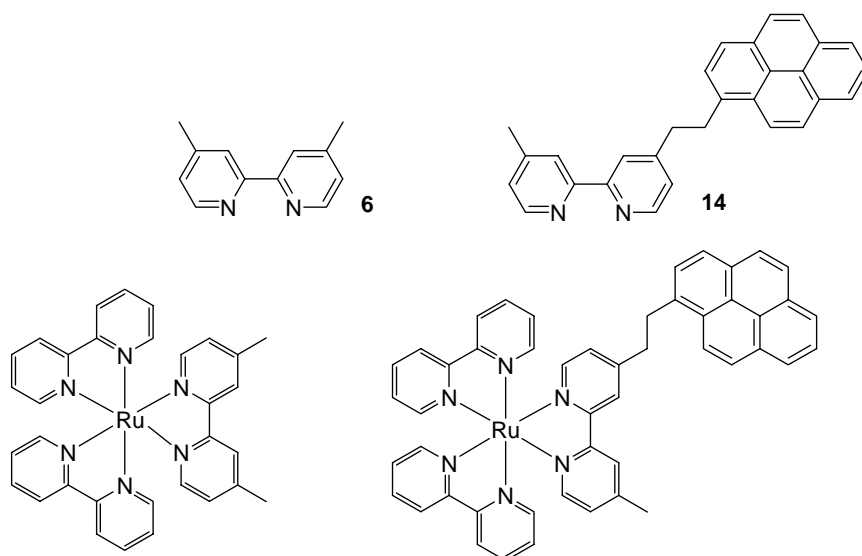


Figure 2-1 : Structure moléculaire des ligands **6**, **14** et des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$. Les charges ont été retirées par souci de clarté.

2.2. Etude du transfert d'énergie réversible en solution

L'équilibre à l'état excité entre le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et le pyrène, paire la plus étudiée, s'avère très peu sensible en solution aux variations de polarité du milieu. Les écarts énergétiques rencontrés entre les états $^3\text{MLCT}$ et $^3\pi\pi^*$ varient de -250cm^{-1} à -595cm^{-1} suivant la structure des espaceurs et le solvant d'étude.^{3,4} Le processus d'équilibre est aussi bien présent en solvants apolaires (CH_2Cl_2 ; $E_{\text{N}}^{\text{T}}=0,269$) qu'en solvants polaires aprotiques (CH_3CN ; $E_{\text{N}}^{\text{T}}=0,460$) ou protiques (CH_3OH ; $E_{\text{N}}^{\text{T}}=0,762$). Néanmoins, le transfert d'énergie réversible repose sur des conditions thermodynamiques et cinétiques précises, et une (dé)stabilisation énergétique importante des états excités des différentes composantes du système peut bouleverser les propriétés de luminescence du complexe métallique. La généralisation de ce concept est également soumise à des interrogations liées au caractère inerte du milieu et à des réactions parasites entre le milieu et les chromophores pouvant potentiellement réduire le rendement quantique de luminescence.

2.2.1. Préparation des complexes

La préparation des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$, est réalisée à partir du ligand 4,4'-diméthyl-2,2'-dipyridine **6** ou 4-méthyl-4'-(2-pyrenylethyl)-2,2'-bipyridine **14** et du complexe commercial $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ en une étape (Figure 2-2). D'autre part, le complexe $[\text{Ru}(\mathbf{14})_3]^{2+}$ est préparé à partir du ligand **14** et de RuCl_3 (Figure 2-3).⁵

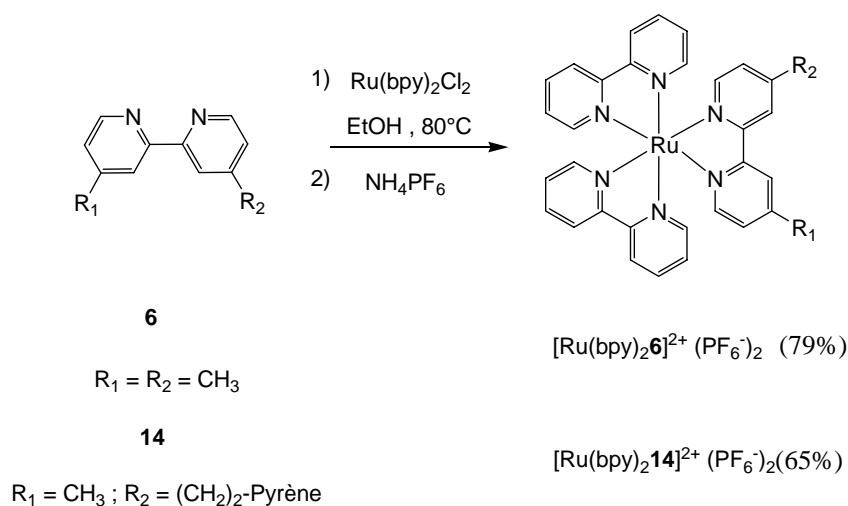


Figure 2-2 : Synthèse des complexes hétéroleptiques $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ de type $[\text{RuL}_2\text{L}']^{2+}$. Les charges ont été retirées par souci de clarté.

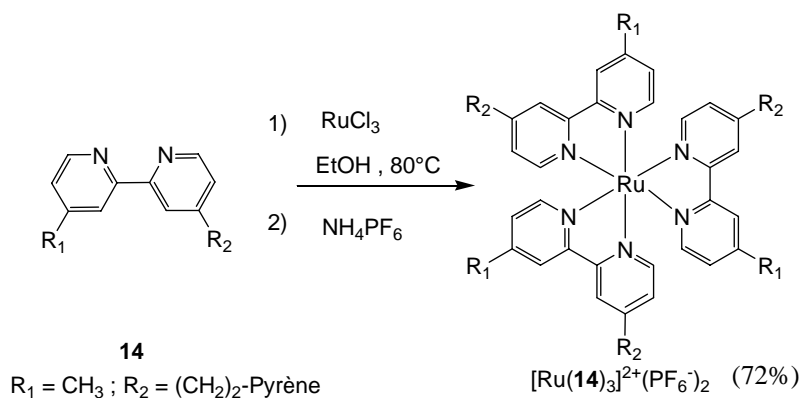


Figure 2-3 : Synthèse du complexe homoleptique $[\text{Ru}(\mathbf{14})_3]^{2+}$. Les charges ont été retirées par souci de clarté.

L'échange de deux chlorures par un ligand bidenté dérivé de la 2,2'-bipyridine, signalé par le passage d'une coloration pourpre à rouge, est réalisé dans l'éthanol à 80°C. Il est suivi d'un échange des contre ions chlorures par des ions hexafluorophosphates pour induire une solubilisation des complexes dans les solvants organiques et prévenir des réactions de photodécoordination.⁶ Cette opération permet également l'isolation des complexes du milieu réactionnel par précipitation.

2.2.2. Etudes photophysiques

Les spectres d'absorption électronique des différents ligands libres et complexes ont été enregistrés dans l'acétonitrile (Figure 2-4). L'absorption dans la région spectrale UV, identique à celle des ligands libres, est constituée de bandes intenses et structurées (ϵ de

l'ordre de 10^4 à $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) tandis que la partie visible est dominée par une nouvelle bande non structurée à 457 nm (ϵ de l'ordre de $1,5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) attribuée à la transition $^1\text{MLCT}$. Pour le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$, des bandes additionnelles sont observées dans la région proche UV montrant une structure vibronique fine et sont attribuées à la transition $^1\text{L}_a$ de l'unité pyrène. Le maximum de la bande MLCT passe à 461 nm mais le spectre du système chromophorique possède les bandes non modifiées de chaque chromophore. La chaîne hydrocarbonée assure ainsi une rupture de conjugaison nécessaire pour assurer un couplage faible entre les différents chromophores et conserver leurs propriétés photophysiques respectives.

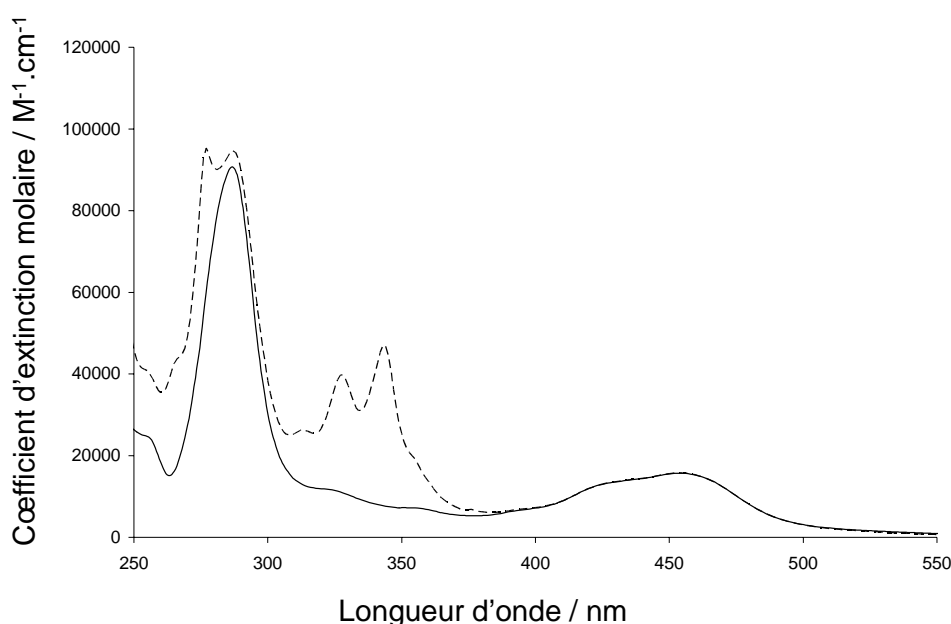


Figure 2-4 : Spectres d'absorption électronique des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$ (ligne continue) et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ (ligne pointillée) en solution d'acétonitrile.

Le spectre de luminescence du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$ en solution d'acétonitrile (Figure 2-5) est caractérisé par une large bande non structurée dans la région du visible provenant de la désexcitation radiative de l'état $^3\text{MLCT}$. Le maximum de cette bande se situe à 626 nm tandis que le rendement quantique de luminescence est de 0,07 (+/- 10%). Le déclin de luminescence monoexponentiel est caractérisé par une durée de vie de 900 ns en solution dégazée. Le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ présente des propriétés très similaires. Le maximum de luminescence présente un léger déplacement hypsochrome ($\lambda_{\text{em}} = 624 \text{ nm}$), ce qui peut être expliqué par un effet donneur du groupement $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-pyrène}$ plus important que celui du méthyle. Aucune émission de luminescence provenant du pyrène (similaire à celle du ligand à

375 nm) n'est observée lors de l'excitation du complexe à 349 nm ce qui est consistant avec un transfert d'énergie quantitatif de l'état $^1\pi\pi^*$ du pyrène vers l'état 1MLCT . Le complexe présente donc les mêmes propriétés de luminescence quelque soit la longueur d'onde d'excitation et le rendement quantique de luminescence est identique à celui de $[Ru(bpy)_2\mathbf{6}]^{2+}$ ($\Phi = 0,07$ (+/- 10%)).

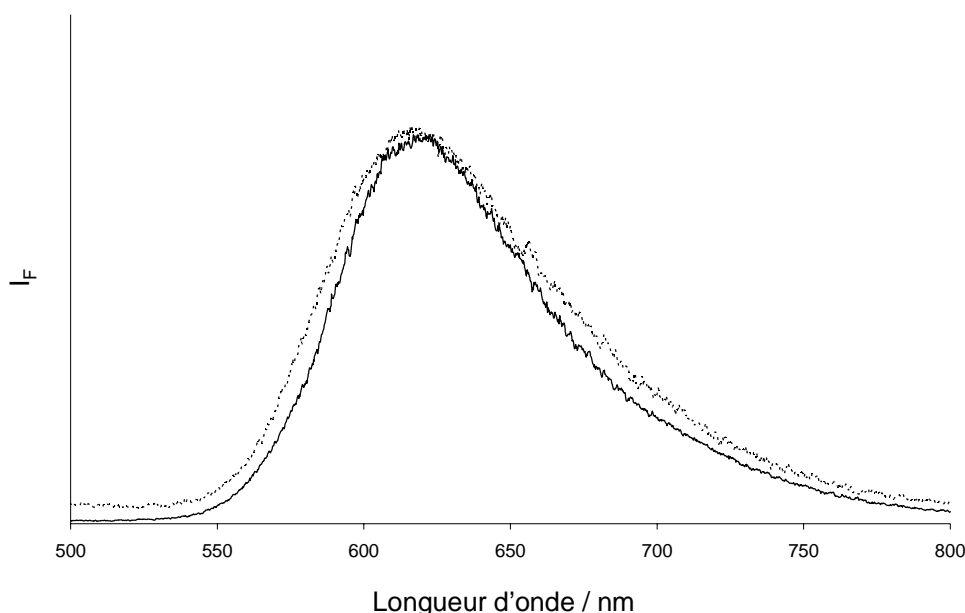


Figure 2-5 : Spectres d'émission stationnaire (spectres non corrigés et normalisés) des complexes $[Ru(bpy)_3\mathbf{6}]^{2+}$ (ligne continue) et $[Ru(bpy)_3\mathbf{14}]^{2+}$ (ligne pointillée) en solution d'acétonitrile à température ambiante.

Une variation importante dans le comportement photophysique du système bichromophorique $[Ru(bpy)_2\mathbf{14}]^{2+}$ par rapport au complexe modèle $[Ru(bpy)_2\mathbf{6}]^{2+}$ réside dans l'exaltation de la durée de vie de luminescence en raison du transfert d'énergie réversible. Ceci implique naturellement une plus grande sensibilité à l'oxygène vis-à-vis du complexe modèle. Le déclin devient biexponentiel pour le système bichromophorique $[Ru(bpy)_2\mathbf{14}]^{2+}$ et est caractérisé par une composante de 2800 ns et une composante courte de durée de vie non quantifiable avec la résolution temporelle de l'appareillage (inférieure à 6 ns).

Une collaboration a été entreprise avec G. Jonusauskas (CPMOH, Université Bordeaux I) afin d'évaluer plus précisément la valeur de la composante courte du déclin de $[Ru(bpy)_2\mathbf{14}]^{2+}$. Des mesures de durée de vie de luminescence ont pu être menées en employant comme source lumineuse un laser femtoseconde (impulsion 30 fs). L'excitation de $[Ru(bpy)_2\mathbf{14}]^{2+}$ à 450 nm a permis une excitation sélective de l'état 1MLCT . Une bande d'émission est observée à

630 nm spécifique de l'état $^3\text{MCLT}$ dont la composante courte du déclin biexponentiel est de 3,23 ns (Figure 2-6).

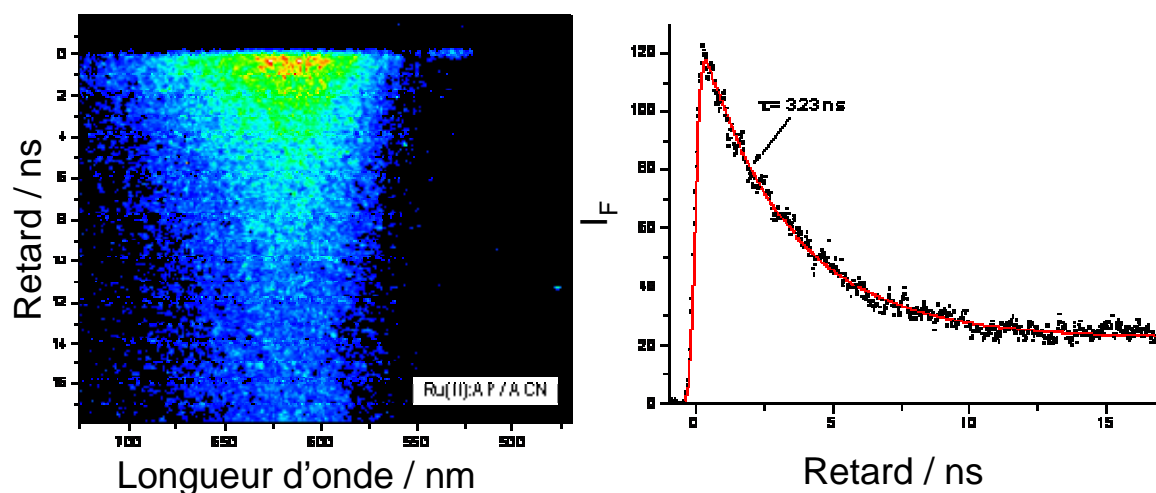


Figure 2-6 : Emission résolue dans le temps de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ en solution d'acétonitrile dégazée (à gauche) et le déclin de luminescence à 630 nm (à droite).

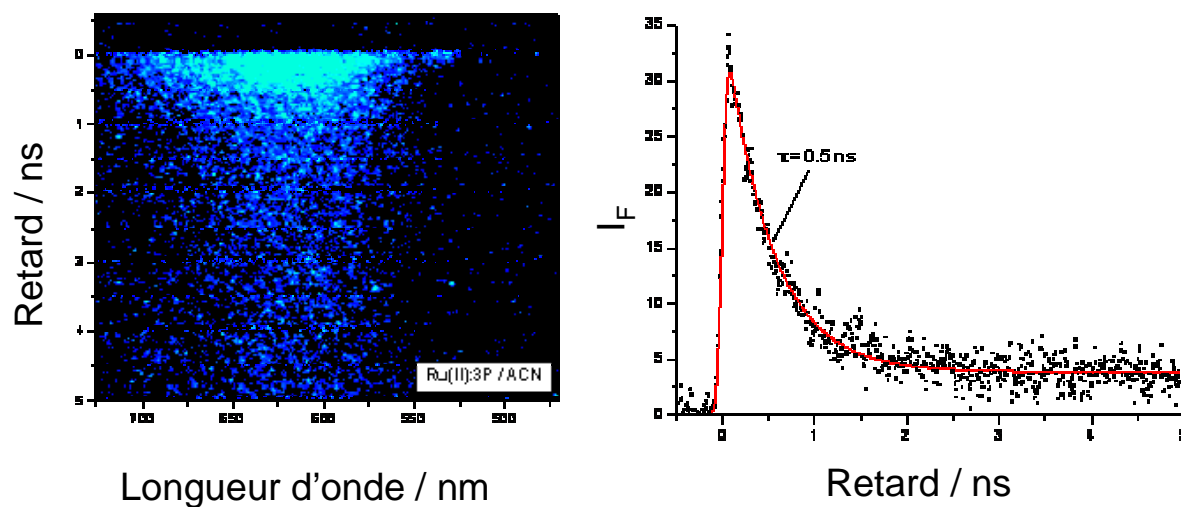


Figure 2-7 : Emission résolue dans le temps de $[\text{Ru}(\mathbf{14})_3]^{2+}$ en solution d'acétonitrile dégazée (à gauche) et le déclin de luminescence à 630 nm (à droite).

Une étude identique a également été réalisée pour le complexe homoleptique $[\text{Ru}(\mathbf{14})_3]^{2+}$ qui possède un plus grand nombre de chromophores auxiliaires (3 pour 1). Ce complexe est caractérisé par un déclin biexponentiel et par une durée de vie de luminescence plus importante ($7,9 \mu\text{s}$).⁵ La valeur de la composante courte a été mesurée à 0,5 ns. Cette diminution de durée de vie est le signe d'une cinétique de transfert d'énergie plus rapide en

raison de l'introduction d'un facteur de dégénérescence de l'état $^3\pi\pi^*$ du chromophore auxiliaire (Figure 2-7).

Nous avons évoqué dans le chapitre 1 que la constante cinétique de désexcitation du système équilibré k_{obs} correspond à la combinaison linéaire des constantes de désexcitation k_r et k_p (équation 1).⁶

$$k_{obs} = \alpha \times k_r + (1 - \alpha) \times k_p \quad (1)$$

Nous pouvons ainsi estimer les populations relatives présentes sur chaque état excité et évaluer la constante d'équilibre existante pour chaque complexe à partir des durées de vie de luminescence des complexes métalliques (composante longue) (Tableau 2-1).

Complexe	τ / ns	k_r / s ⁻¹	k_p / s ⁻¹	α	1- α	K_{eq}
[Ru(bpy) ₂ 6] ²⁺	900	1,1x10 ⁶	10 ³	100 %	0 %	-
[Ru(bpy) ₂ 14] ²⁺	2800	1,1x10 ⁶	10 ³	35 %	65 %	1,9
[Ru(14) ₃] ²⁺	7900	1,1x10 ⁶	10 ³	12 %	88 %	7,3

Tableau 2-1 : Détermination de la localisation de l'énergie électronique pour les complexes [Ru(bpy)₂**6**]²⁺, [Ru(bpy)₂**14**]²⁺ et [Ru(**14**)₃]²⁺. ^a La constante de désexcitation calculée pour le complexe [Ru(bpy)₂**6**]²⁺ est considérée constante pour les systèmes bichromophoriques ; ^b $K_{eq} = (1-\alpha) / \alpha$.

Il est confirmé que le complexe bichromophorique [Ru(bpy)₂**14**]²⁺ possède ainsi son énergie électronique localisée principalement sur l'état $^3\pi\pi^*$ du pyrène (à 65 %). Cette proportion est accentuée pour le complexe [Ru(**14**)₃]²⁺ par la présence des trois chromophores auxiliaires (à 88%).

La constante cinétique de désexcitation k_{obs} précèdent l'équilibre entre états excités pour les systèmes bichromophoriques est définie à partir de la courte durée de vie de luminescence comme la somme des constantes cinétiques k_I et k_{-I} caractérisant l'équilibre entre l'état 3MLCT et l'état $^3\pi\pi^*$ du pyrène (équation 2).

$$k_{obs} = k_I + k_{-I} \quad (2)$$

Nous pouvons ainsi estimer les constantes cinétiques de transfert d'énergie k_I et k_{-I} caractérisant l'équilibre à l'état excité pour les systèmes bichromophoriques [Ru(bpy)₂**14**]²⁺ et

$[\text{Ru}(\mathbf{14})_3]^{2+}$ en considérant cette fois la constante d'équilibre K_{eq} comme le rapport k_I / k_{-I} (Tableau 2-2).

Complexe	τ / ns	K_{eq}^a	k_I / s^{-1}	k_{-I} / s^{-1}
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$	3,23	1,9	$2,1 \times 10^8$	$1,1 \times 10^8$
$[\text{Ru}(\mathbf{14})_3]^{2+}$	0,5	7,3	$1,8 \times 10^9$	$2,4 \times 10^8$

Tableau 2-2 : Détermination des constantes cinétiques k_I et k_{-I} caractérisant l'équilibre entre états excités pour les complexes bichromophoriques $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\mathbf{14})_3]^{2+}$; ^a La constante d'équilibre peut également être défini par $K_{\text{eq}} = k_I / k_{-I}$.

Les constantes cinétiques k_I et k_{-I} du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ sont caractérisées par des cinétiques d'ordre de grandeur 2 à 3 fois supérieur à la désexcitation du système équilibré ce qui confirme que le régime d'équilibre est atteint. Le rapport k_I / k_{-I} est augmenté dans le cas du complexe $[\text{Ru}(\mathbf{14})_3]^{2+}$ en raison d'un plus grand nombre de pyrènes ce qui explique l'augmentation de population sur l'état excité ${}^3\pi\pi^*$ du pyrène.

Les comportements photophysiques des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\mathbf{14})_3]^{2+}$ considérant les mesures de durée de vie de luminescence sont montrés dans les schémas cinétiques associées (Figure 2-8).

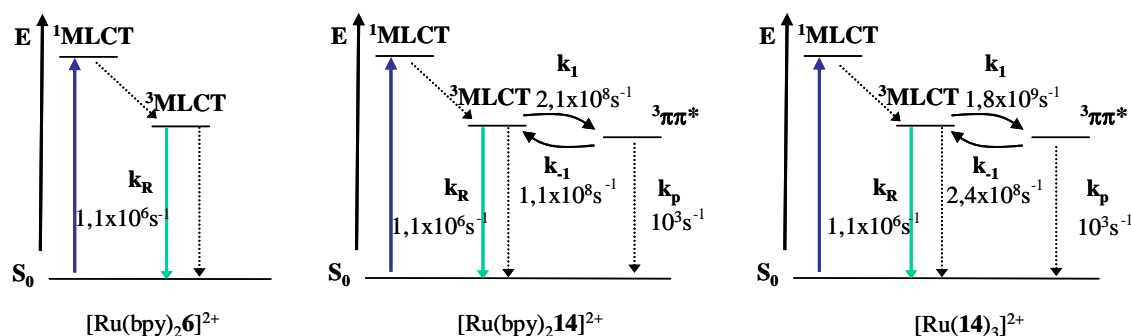


Figure 2-8 : Schémas cinétiques du complexe modèle $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$ et des complexes bichromophoriques $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$, $[\text{Ru}(\mathbf{14})_3]^{2+}$ et leurs constantes cinétiques associées.

La durée de vie de luminescence s'avère être un excellent indicateur de la présence du processus d'équilibre à l'état excité. Les études suivantes seront réalisées dans les différents milieux proposés et s'appuieront essentiellement sur ces mesures et sur leur comparaison avec les études en solution.

2.3. Etude du transfert d'énergie réversible dans des solides méso/nanoporeux

Bien que les processus de transfert d'énergie en solution soient intéressants d'un point de vue fondamental, l'élaboration de matériaux photoactifs fonctionnels à partir de milieux organisés représente une voie importante pour des applications en détection ou en catalyse. Dans cette optique, nous avons étudié le comportement photophysique des complexes métalliques précédents au niveau des matériaux hôtes MCM-41 **35**, matériau silicate mésoporeux dotés de canaux unidimensionnels,⁷ dans le PMO **36**, (matériau organosilicate périodique) analogue plus hydrophobe de même morphologie basée sur l'introduction de ponts éthylènes entre deux groupes Si-O adjacents⁸ et dans la zéolite Y **37**, matériau aluminosilicate de topologie FAU (*ie.* famille Faujasite) présentant des pores tridimensionnels nanométriques.⁹ Nous avons utilisé dans un second temps une zéolite comportant un complexe de ruthénium(II) pour agir sur une réaction de séparation de charge dans un système de type pompe à électrons photoactivée et afin de tester l'efficacité du processus de transfert d'énergie réversible.

2.3.1. Présentation des supports méso/nanoporeux

Les solides mésoporeux MCM-41, PMO et la zéolite Y considérés pour cette étude possèdent des propriétés intéressantes d'un point de vue structural (surface spécifique importante, distribution étroite de la taille des pores). Ils possèdent également une grande stabilité, sont inertes photochimiquement et présentent des capacités d'échange importantes. Ce sont également des milieux chargés négativement si bien qu'une incorporation de cations Na⁺, K⁺ est possible au sein de ces matériaux. Leur préparation et leur caractérisation ont été réalisées en collaboration avec F. J. Romero-Salguero (Université de Cordoue, Espagne).

2.3.1.1. MCM-41

La préparation de ce solide mésoporeux est basée sur la déposition sol-gel de silicates activés et d'un surfactant cationique (bromure de cetyltriméthylammonium, CTAB, **38**) formant des micelles cylindriques dans l'eau. C'est cet assemblage supramoléculaire qui est responsable de la morphologie finale du matériau (Figures 2-9 et 2-10).⁸

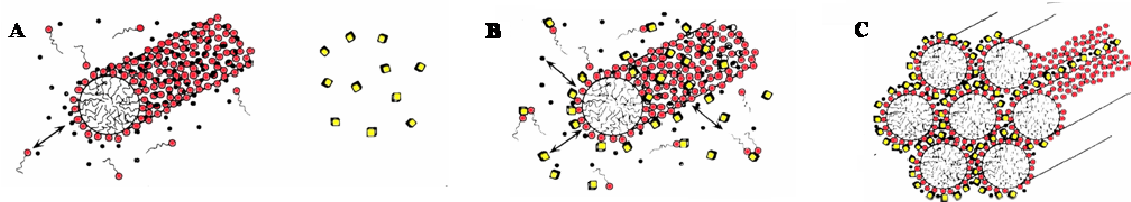


Figure 2-9 : Synthèse d'un matériau inorganique guidée par la formation de micelles cylindriques.

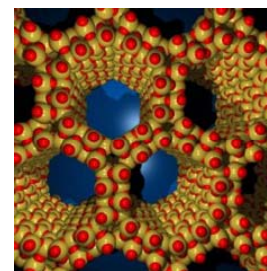
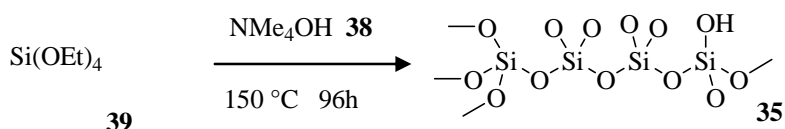


Figure 2-10 : Synthèse de MCM-41, et représentation de sa structure mésoporeuse. Ce matériau est caractérisé par une excellente distribution de la taille des pores dont le diamètre est de 33 Å.

En pratique, le précurseur **39** est dans un premier temps introduit goutte à goutte dans une solution à pH basique de surfactant dont la concentration est au dessus de la concentration micellaire critique (Figure 2-9, étape A). Puis, un échange de contres anions a lieu du fait de l'interaction électrostatique favorable entre les anions silicates et les cations des amphiphiles cetyl-tétraméthylammonium guidant les particules de silices à la surface de la micelle (Figure 2-9, étape B). La solution est chauffée provoquant une organisation des micelles. Une polymérisation de **39** mène finalement à une structure hexagonale compacte (Figure 2-9, étape C). Le matériau est finalement obtenu en éliminant le surfactant par calcination.

L'analyse par diffraction des rayons X de ce matériau montre quatre pics caractérisés par des valeurs de 2θ égales à $2,19^\circ$, $3,17^\circ$, $4,26^\circ$, et $5,63^\circ$ qui peuvent respectivement être attribuées aux plans de Bragg (100), (110), (200) et (210). Ces valeurs sont indicatives d'un matériau ordonné doté de pores hexagonaux bidimensionnels. Les images de microscopie montrent une structure cylindrique longitudinale de l'ordre du micromètre (Figure 2-11). De plus, les isothermes de sorption d'azote indiquent une grande surface spécifique calculée à $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ tandis que la présence d'une hystérèse révèle la présence de pores d'un diamètre de 33 Å (Figure 2-11).

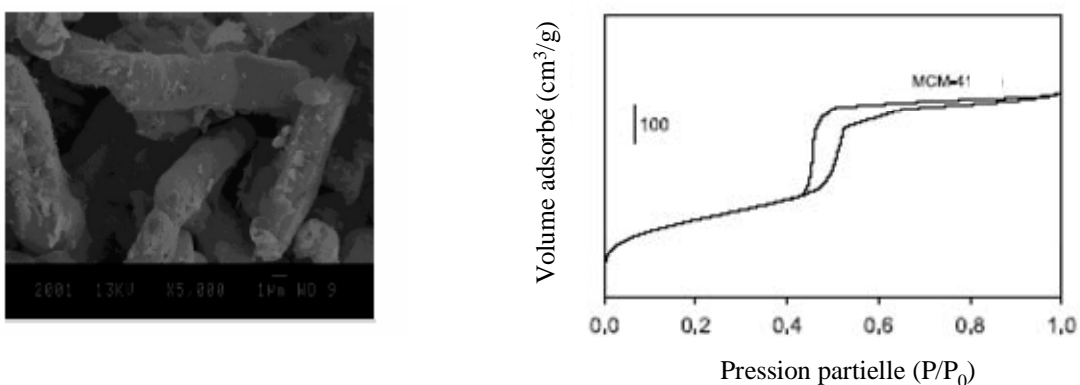


Figure 2-11 : Microscopie du solide MCM-41 montrant la structure cylindrique de l'ordre du micromètre (à gauche) et isotherme de sorption d'azote du solide MCM-41 (La méthode BET permet de mesurer la surface spécifique par absorption d'un gaz de diagramme de sorption de l'azote).

2.3.1.2. PMO

Ce matériau possède une structure et des caractéristiques très similaires à MCM-41. Cependant, la présence de motifs périodiques éthylène rend la matériau plus hydrophobe.⁹

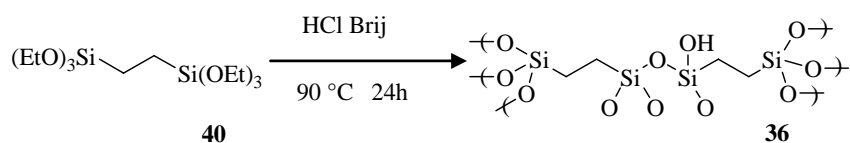


Figure 2-12 : Synthèse de PMO à partir du précurseur **40**. Ce matériau est également caractérisé par une excellente distribution de la taille des pores dont le diamètre est de 35 Å.

Sa préparation a été adaptée au motif **40** à savoir que les conditions de synthèse deviennent acides et le mode d'élimination du surfactant est basé sur des lavages d'acide chlorhydrique à reflux (Figure 2-12). Ce matériau montre trois pics caractérisés par des valeurs de 2θ égales à $1,44^\circ$, $2,48^\circ$ et $2,90^\circ$ qui peuvent respectivement être attribuées au plan de Bragg (100), (110) et (200). Ces valeurs sont indicatives d'un matériau doté d'une structure hexagonale avec une dimension de maille de 70,7 Å. Sa surface spécifique est estimée à $1056 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ avec des pores présentant un diamètre moyen de 35 Å.

2.3.1.3. Zéolite Y

La zéolite Y est un matériau nanoporeux commercial de topologie FAU.¹⁰ Elle est constituée de larges pores tridimensionnels de taille micrométrique avec des ouvertures d'un diamètre de 0,74 nm et des nanocages de 1,3 nm (Figure 2-13). Ce matériau présente une

grande capacité d'échange et est utilisé à grande échelle dans l'industrie pétrochimique ou dans le traitement de l'eau.



Figure 2-13 : Photographie d'une zéolite naturelle (à gauche) Représentation schématique de la structure d'une zéolite Y. La nanocage centrale présente une taille de 1,3 nm (à droite).

Ce matériau aluminosilicate peut contenir de nombreux cations métalliques. Dans cette étude, ce matériau sera utilisé sous forme de zéolite HY (protonée, **37**) et NaY (contre cation Na^+ , **41**). La préparation de cette zéolite est réalisée en introduisant le solide commercial HY dans une solution de NaCl (0,2 M) pendant 48h à 50° C. Il est finalement obtenu après une série de lavages pour éliminer la présence d'ions chlorure (contrôlé par test nitrate d'argent) et suivi par une étape de calcination à 500°C pendant 8 heures.

2.3.2. Adsorption des complexes de ruthénium dans les solides méso/nanoporeux

L'adsorption des complexes métalliques dans les milieux méso/nanoporeux est réalisée à partir l'addition de support solide (100 mg) dans une solution de complexe (5 mL, 10^{-4} M). L'évolution de la concentration de la solution surnageante est suivie par absorption électronique. La disparition progressive observée des complexes métalliques de la solution surnageante constitue une preuve indirecte de leur adsorption par des différents matériaux. Aucune différence de comportement n'est observée entre le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$ et le système bichromophorique $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ pour chaque solide, mais les conditions d'adsorption ne sont pas identiques pour chaque support (Tableau 2-3).

Le solvant est une variable importante dans les conditions expérimentales. L'affinité doit être suffisante pour permettre la solubilisation du complexe métallique mais ne doit pas être trop grande pour ne pas interdire l'insertion dans le solide. Ainsi, une solution de complexe métallique dans l'acétonitrile induit une intégration partielle des complexes métalliques au sein de PMO, tandis qu'une solution d'éthanol à 50 °C permet une incorporation totale.

Support	Solvant	Conditions	Proportion de complexes adsorbés
MCM-41	CH ₃ CN	48h à 50°C	95 – 100%
PMO	CH ₃ CN	48h à 50°C	incomplète
PMO	EtOH	48h à 50°C	95 – 100%
Y	CH ₃ CN	48h à reflux	95 – 100%

Tableau 2-3 : Conditions d'adsorption des complexes au sein des supports

L'incorporation dans chaque milieu est quasi quantitative pour les deux types de complexes. (Le support étant dans un second temps lavé plusieurs fois pour éliminer les molécules qui ne sont pas en forte interaction avec le milieu ou placées en périphérie.) Cela correspond pour les solides MCM-41 et PMO que chaque complexe occupe en moyenne une surface de 10 à 100 nm² en considérant l'importante surface spécifique. La concentration en complexe métallique a été choisie à 10⁻⁴ M pour ne pas induire de phénomène d'inhibition entre les différents chromophores mais ne constitue pas la limite d'adsorption au sein des milieux mésoporeux.

Il apparaît que les deux complexes sont trop volumineux pour pénétrer au sein des pores de diamètre de 0,74 nm de la zéolite Y même si la solution est portée à reflux. Une coloration du solide est observée, ce qui permet d'affirmer qu'il existe une forte interaction de nature électrostatique entre le support solide et les complexes inorganiques. Cette hypothèse est confirmée par un lavage de la zéolite comportant les complexes avec une solution aqueuse de grande force ionique (NaCl à 0,2 M) qui provoque une coloration instantanée de la solution du fait de libération quantitative du complexe de la surface de la zéolite. Les interactions électrostatiques formées avec la surface de Y sont inhibées conduisant à une libération rapide en solution contrairement aux complexes métalliques encapsulés au sein des pores où un lavage identique ne provoque aucune migration.¹⁰ De tels systèmes seront envisagés pour la suite de l'étude.

2.3.3. Etudes photophysiques

2.3.3.1. Absorption électronique

Les spectres d'absorption électronique de chacun des deux complexes ont été enregistrés à partir d'une diffusion du matériau dans l'acétonitrile incluant les complexes (Figure 2-14) et sont comparés aux spectres en solution homogène. Ils présentent dans chaque

cas une allure identique avec, dans la région du visible, la bande MLCT caractéristique du complexe de ruthénium, et dans la région proche UV pour le système bichromophorique, la bande de l'unité pyrène.

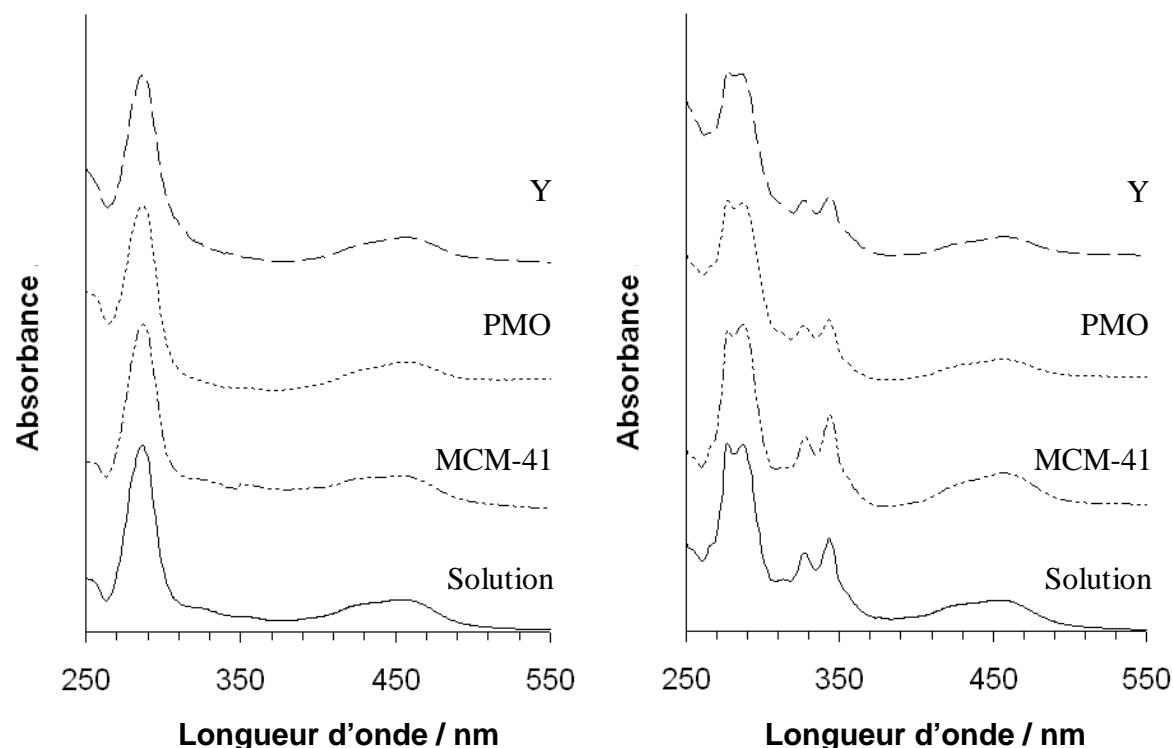


Figure 2-14 : Spectres d'absorption électronique pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$ (à gauche) et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ (à droite) Du haut vers le bas : complexes à la surface de la zéolite Y ; inclus dans PMO ; inclus dans MCM-41 ; en solution d'acétonitrile. Les matériaux hôtes sont en suspension dans l'acétonitrile dans chaque cas sauf pour le solide PMO où de l'éthanol a été utilisé.

		Absorption (λ_{max} / nm)			
		CH_3CN	MCM-41 / CH_3CN	PMO / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Y / CH_3CN
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$	MLCT	453	454	457	456
	$\pi\pi^*$	347	347	347	347
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$	MLCT	454	456	457	456
	$\pi\pi^*$	347	347	347	347

Tableau 2-4 : Propriétés d'absorption des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ en solution d'acétonitrile et en interaction avec les différents supports.

Les maxima des deux bandes ne sont pas affectés par les interactions avec les différents supports. On observe uniquement un léger déplacement bathochrome pour la bande MLCT, expliqué par une légère stabilisation du dipôle inhérent à la transition par le milieu ionique

environnement (Tableau 2.4). Une analyse quantitative sur l'absorption n'a pu être réalisée du fait de la diffusion de la lumière par les particules de solides en suspension et de l'hétérogénéité de l'échantillon.

2.3.3.2. Emission stationnaire

Les spectres d'émission stationnaire pour chacun des deux complexes ont été enregistrés à température ambiante à partir d'une suspension du matériau dans l'acétonitrile (1mg / 3mL) comportant les complexes (Figure 2-15). Ils présentent dans chaque cas une allure identique aux spectres en solution homogène avec une large bande non structurée caractéristique de l'état $^3\text{MLCT}$. Des changements subtils dans les maxima d'émission sont néanmoins observés pour chaque support de manière équivalente pour les deux complexes. Des différences énergétiques de l'ordre de -300 cm^{-1} sont obtenues en considérant les valeurs supérieures et inférieures observées pour les maxima d'émission (Tableau 2-5).

		Emission (λ_{em} / nm)			
		CH ₃ CN	MCM-41/ CH ₃ CN	PMO / C ₂ H ₅ OH	Y / CH ₃ CN
[Ru(bpy) ₂ 6] ²⁺	$^3\text{MLCT}$	626	618	622	628
[Ru(bpy) ₂ 14] ²⁺	$^3\text{MLCT}$	624	617	620	628

Tableau 2-5 : Propriétés d'émission stationnaire des complexes [Ru(bpy)₂**6**]²⁺ et [Ru(bpy)₂**14**]²⁺ en solution d'acétonitrile et dans les différents supports.

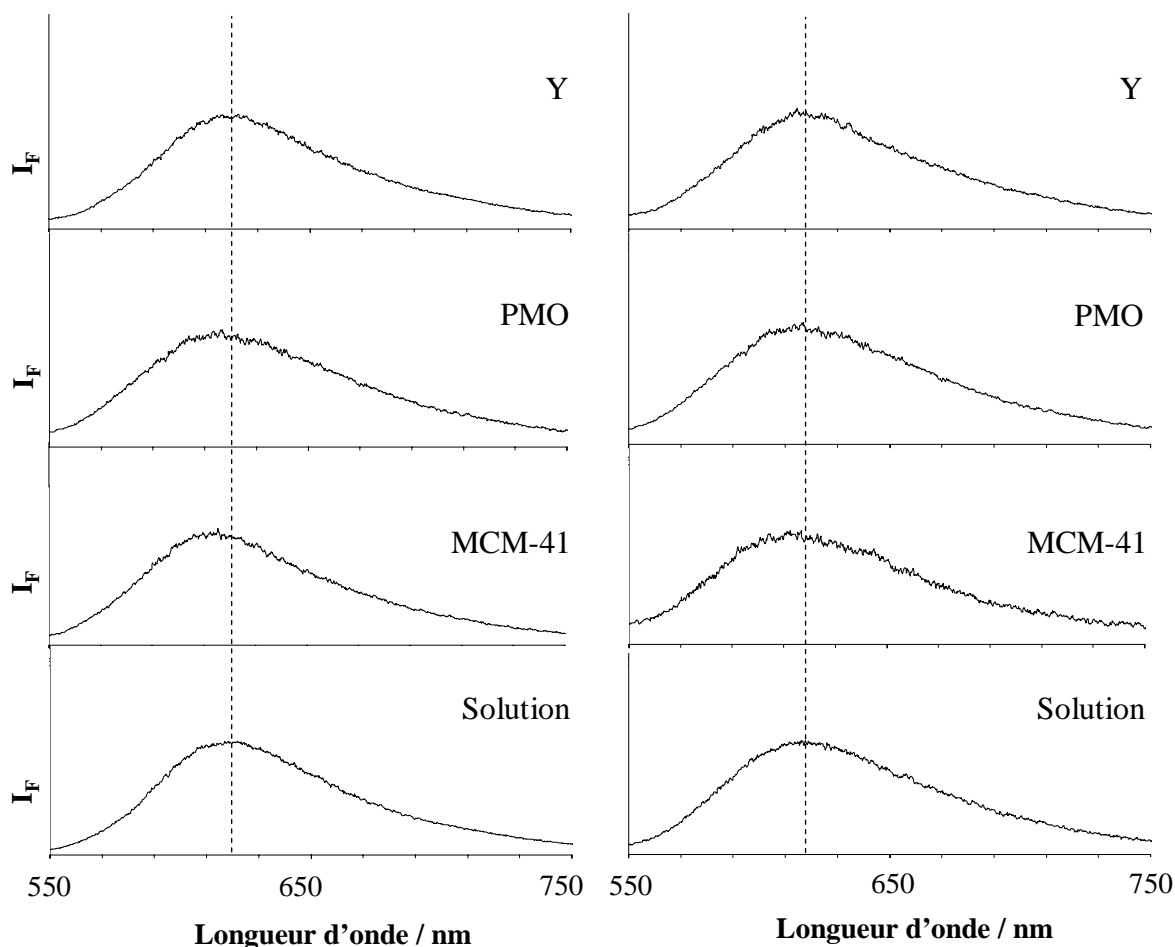


Figure 2-15 : Spectres d'émission non corrigés normalisés pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$ (à gauche) et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ (à droite). Du haut vers le bas : complexes à la surface de la zéolite Y ; inclus dans PMO ; inclus dans MCM-41 ; en solution d'acétonitrile. Les matériaux hôtes sont en suspension dans l'acétonitrile dans chaque cas sauf pour le solide PMO où l'éthanol a été utilisé. Longueur d'onde d'excitation 430 nm.

Ces variations suggèrent que différentes subtiles stabilisations ont lieu dans les différents matériaux. Dans le cas de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$, où l'énergie est répartie entre deux états excités différents, ces variations peuvent avoir des conséquences importantes sur les populations de chaque état excité, sur le comportement photophysique du système et en particulier sur les durées de vie de luminescence.

2.3.3.3. Emission résolue dans le temps

La durée de vie de luminescence observée dans les différents matériaux est d'autant plus faible que le maximum d'émission se décale vers le rouge. Cette tendance est observée pour les deux types de complexe et est en accord avec la loi de l'écart énergétique démontrée pour les complexes de ruthénium (II) et d'osmium (II) polypyridine.¹¹

En solution aérée, les complexes sont moins sensibles à l'oxygène moléculaire dans le solide qu'en solution, ce qui est attribué à la plus faible diffusion du gaz dans les canaux nanométriques. De plus, une durée de vie biexponentielle est enregistrée pour le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$ @ PMO dans l'acétonitrile. La valeur la plus courte est consistante avec celle observée pour le complexe en solution tandis que la composante la plus longue est attribuée à la durée de vie du complexe inclus dans le solide ce qui montre la migration des complexes dans la solution d'acétonitrile.

En solution dégazée, la durée de vie de luminescence de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$ est peu affectée par la présence du support (variations inférieures à 20%). Les voies de désexcitation non radiative, dominantes pour les complexes de ruthénium, ne sont donc pas amplifiées par la présence du solide. Les légères modifications des vitesses non radiatives sont insuffisantes pour rendre compte totalement du prolongement des durées de vie de luminescence observées pour le système bichromophorique. Le processus d'équilibre entre états excités opérationnel en solution homogène semble avoir lieu aussi dans les différents solides, ce qui est consistant avec les accroissements de durée de vie de luminescence obtenus pour le complexe bichromophorique. Les durées de vie monoexponentielles pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ varient de 2,3 à 4,8 μs pour des échantillons dégazés à température ambiante en fonction des solides. La courte durée de vie anticipée pour ce type de système n'est pas observée en raison de la résolution de notre appareillage (Tableau 2-6).

	Durée de vie / (ns)				
	CH_3CN	MCM-41 / CH_3CN	PMO / CH_3CN	PMO / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Y / CH_3CN
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$	120	250	120, 250 ^a	250	340
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$	900	1100	-	1000	730
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$	190	410	-	400	560
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$	2800	4800	-	3800	2300

Tableau 2-6 : Propriétés d'émission résolue dans le temps des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ en solution d'acétonitrile et dans les différents supports en condition aérée puis dégazée (mesuré par SPC, lampe à décharge d'azote). ^a déclin de luminescence biexponentiel.

2.3.3.4. Emission à basse température

Des spectres de phosphorescence à basse température (77 K) ont été enregistrés pour chaque complexe dans une matrice de butyronitrile pour confirmer les tendances observées pour les variations des maxima de luminescence et obtenir des informations sur le positionnement relatif des états excités et leurs variations dans les différents supports (Figure 2-16). Dans chaque cas, des spectres similaires sont obtenus pour le complexe parent et sont indépendants du support utilisé. Les maxima observés ne varient pas significativement ($\lambda_{em}=586$ nm), indiquant que les stabilisations énergétiques relevées à température ambiante sont indétectables à basse température. Ces résultats suggèrent que les facteurs expliquant une stabilisation à température ambiante comme une réorganisation du solvant autour de l'hôte ou une relaxation structurale du complexe sont bloqués dans la matrice solide.

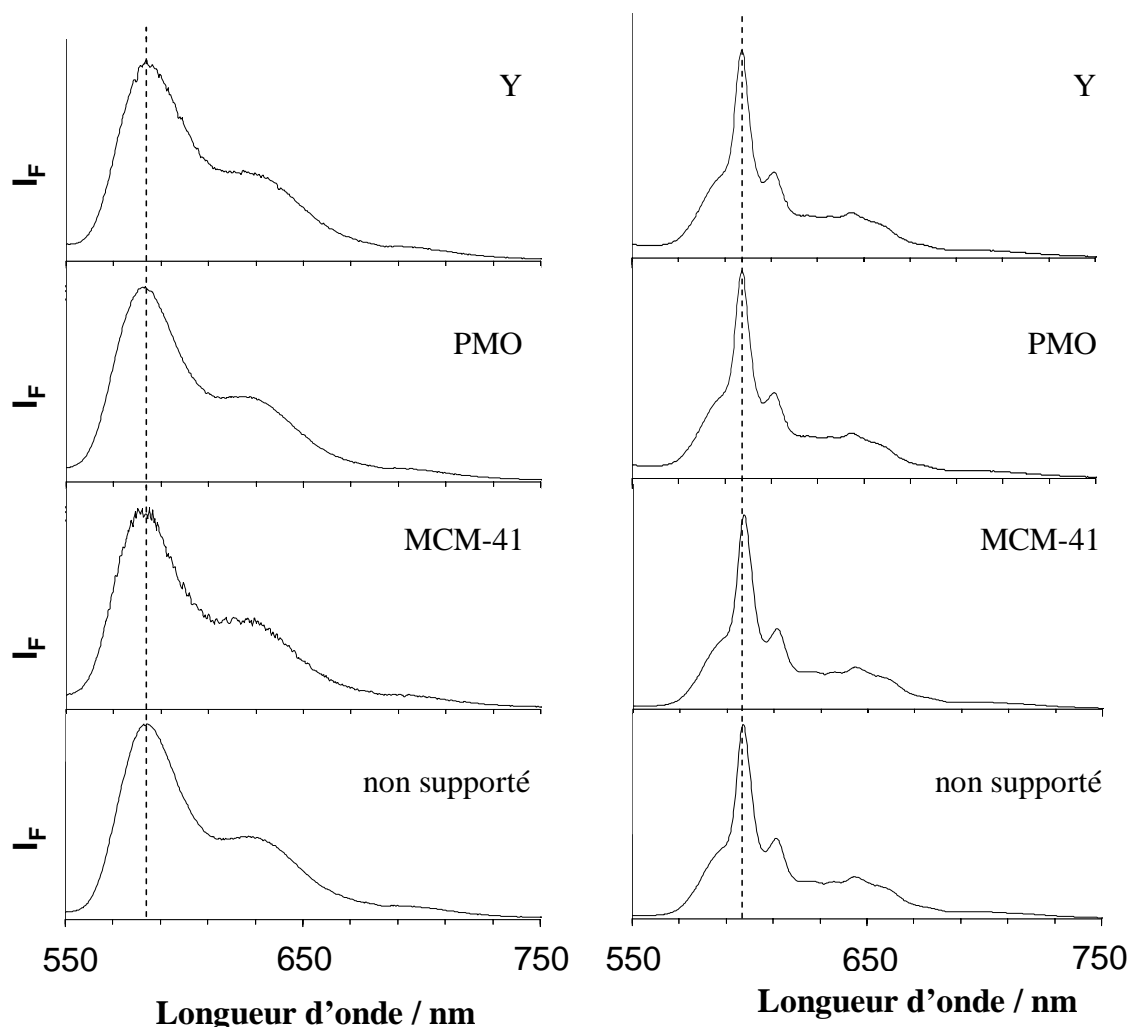


Figure 2-16 : Spectres d'émission non corrigés normalisés pour $[Ru(bpy)_2\mathbf{6}]^{2+}$ (à gauche) et $[Ru(bpy)_2\mathbf{14}]^{2+}$ (à droite) à 77K dans une matrice de butyronitrile Du haut vers le bas : complexes à la surface de la zéolite Y ; inclus dans PMO ; inclus dans MCM-41 ; non supporté. Longueur d'excitation 430 nm.

Les spectres correspondant au système bichromophorique $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ sont significativement différents de ceux enregistrés pour le complexe modèle, montrant dans chaque cas que l'émission provient d'un état excité qui correspond à l'émission $^3\pi\pi^*$ du pyrène, situé à une énergie légèrement plus faible ($\lambda_{\text{ém}} = 598 \text{ nm}$). La différence d'énergie est évaluée à -350 cm^{-1} .

Nous avons fait la démonstration que le transfert d'énergie réversible se produit également au niveau des solides silicates mésoporeux et nanoporeux aluminosilicates. Par la suite, nous avons souhaité tirer profit de l'augmentation de la durée de vie des complexes métalliques dans un dispositif de séparation de charge.

2.3.4. Pompe à électrons photosensibilisée basée sur des complexes de ruthénium incorporés dans des matériaux nanostructurés

2.3.4.1. Présentation du système

La séparation de charge ionique est basée sur la séparation spatiale d'une paire d'ions (D^+ , A^-) issue d'un transfert d'électron photoinduit (PET) entre un donneur D et un accepteur A. La capacité d'induire et de maintenir l'état de séparation de charge est essentielle pour la viabilité et la réussite des systèmes de production d'énergie photoinduits naturels ou artificiels. Pour y parvenir, le transfert d'électrons retour à partir de la paire d'ions (D^+ , A^-) doit être ralenti (Figure 2-17).

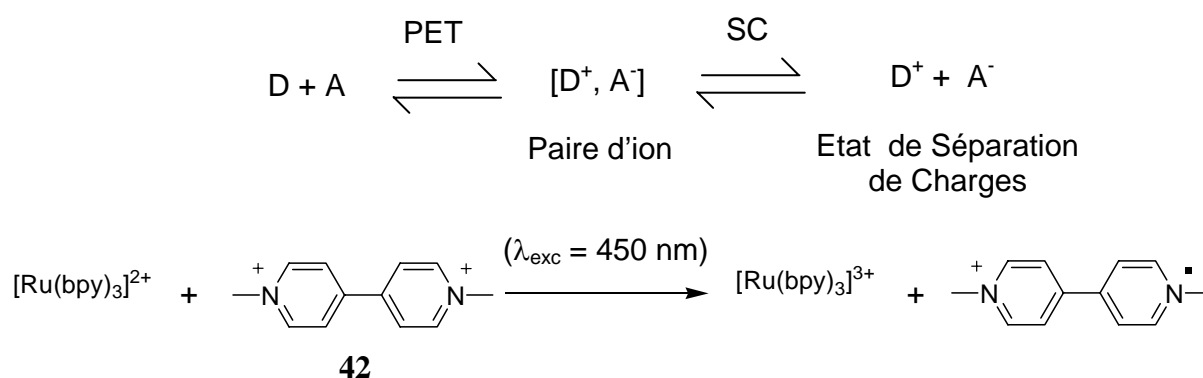


Figure 2-17 : Equation générale de la formation d'un état de séparation de charge (en haut) ; Exemple appliqué au transfert d'électron photoinduit entre $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et le méthylviologène **42**.

Un des systèmes photoredox les plus étudiés pour le stockage de l'énergie solaire repose sur le couple donneur accepteur $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et méthylviologène (MV^{2+}) qui conduit à une paire d'ion $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+} / \text{MV}^{\cdot+}\}$ caractérisée par une faible capacité à échapper de la cage de solvant.¹² Ceci constitue une limitation pour l'instauration d'un état de séparation de charges

compte tenu de la compétition avec le transfert d'électron retour non désiré. Meyer et coll. ont prouvé auparavant que l'intervention d'anthracène comme médiateur évite une recombinaison de charges trop rapide avec le méthylviologène en raison d'un transfert d'énergie à partir de l'état $^3\text{MLCT}$ du centre métallique vers l'état $^3\pi\pi^*$ de l'anthracène.¹³ Ce nouvel état est caractérisé par une cinétique de séparation de charge plus rapide. Wilson et coll. ont confirmé que l'intervention d'un état excité triplet centré sur un chromophore organique aromatique augmente l'efficacité pour échapper à la cage de solvant dans un système bichromophorique (Figures 2-18 et 2-19).¹⁴

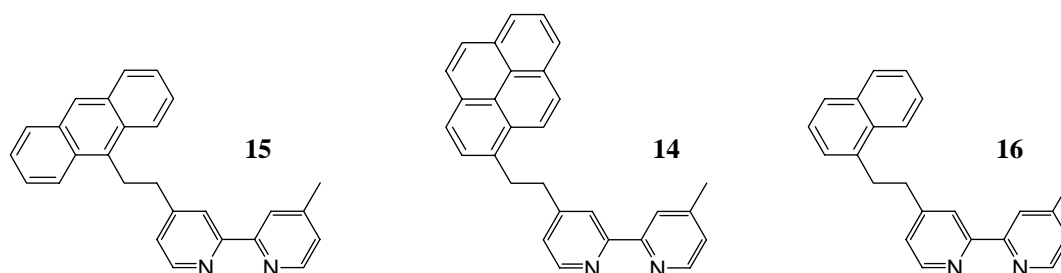


Figure 2-18 : Structure des ligands **14**, **15** et **16** où les chromophores auxiliaires sont respectivement le pyrène, l'anthracène et le naphthalène.

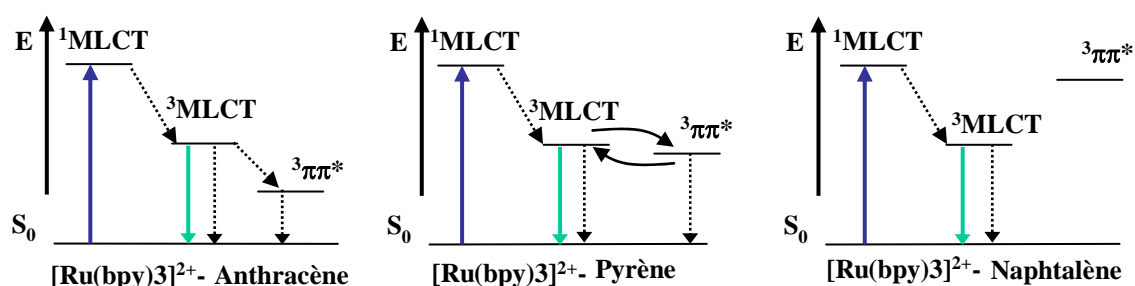


Figure 2-19 : Diagrammes de Jablonski-Perrin décrivant les processus photophysiques de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{15}]^{2+}$ (à gauche), de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ (au centre), et de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{16}]^{2+}$ (à droite). Les processus radiatifs (flèches vertes) et non radiatifs (flèches hachurées). (L'équilibre entre états excités est représenté par des flèches continues.)

Dans un système comportant un naphthalène relié à un complexe Ru(II) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{16}]^{2+}$), où l'état excité $^3\pi\pi^*$ est plus haut en énergie que l'état $^3\text{MLCT}$, l'efficacité de formation de l'état de séparation de charge reste sensiblement constante (10 % plus faible dans le cas du système bichromophorique), pendant qu'elle augmente de plus de 70% dans le méthanol ou l'acétonitrile pour un système doté d'un anthracène où l'état $^3\pi\pi^*$ est le plus bas en énergie ($[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{15}]^{2+}$). Pour le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ comportant un pyrène, l'efficacité du processus reflète le partage de l'état excité à l'équilibre entre les deux états excités (Figure 2-20).

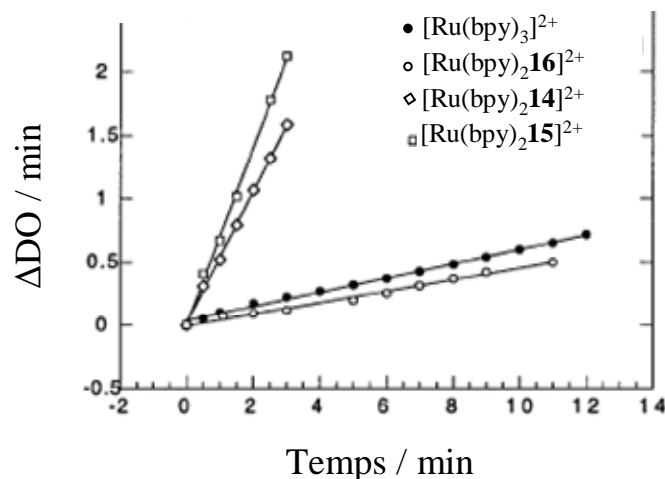


Figure 2-20 : Comparaison de l'efficacité de formation d'un état de séparation de charge avec le méthylviologène **42** pour les complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (ronds noirs), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ (losanges), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{15}]^{2+}$ (carrés) et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{16}]^{2+}$ (ronds blancs). La densité optique mesurée correspondant à une bande caractéristique de la formation de l'espèce issue de la monoréduction de **42** à 605 nm.

Par ailleurs, une stratégie a été développée pour promouvoir un état de séparation de charge doté d'une longue durée de vie basée sur l'utilisation de zéolites. Le système développé par Yoon et coll. est basé sur une réaction de transfert d'électron photoinduit entre $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ encapsulé au sein d'une zéolite et un dérivé encombré de méthylviologène stériquement exclu du matériau nanoporeux dans lequel la formation de l'état de séparation de charge est également facilitée par le mouvement d'ion supporté par des éthers couronnes.¹⁰

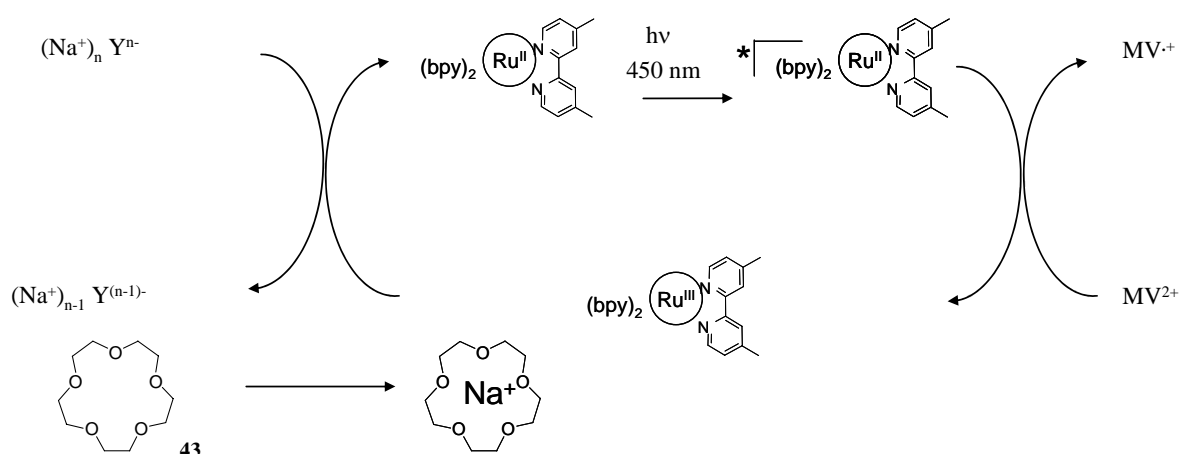


Figure 2-21 : Mécanisme d'action de la pompe à électrons photoactivée de Yoon et coll. couplant le système hétérogène composé d'une zéolite et un mouvement d'ions supporté par des éthers couronnes.

Une irradiation entre 400 et 500 nm induit une excitation sélective de la transition $^3\text{MLCT}$ du complexe de ruthénium qui réagit avec une molécule de méthylviologène pour donner l'espèce monoréduite et un dérivé Ru (III). Le passage Ru(III) à Ru(II) par une

réduction grâce au support aluminosilicate induit la libération en solution d'un ion Na^+ pour compenser la charge dans le matériau. Le transfert d'électron retour est bloqué par la présence en solution de l'éther couronne **43** qui complexe l'ion Na^+ s'additionnant à l'effet de la diffusion de l'accepteur en solution. Ce système constitue un système efficace de pompe à électron photosensibilisée (Figure 2-21). De plus, ce mécanisme ne nécessite qu'une quantité catalytique en complexe de ruthénium pour le bon fonctionnement du système. La zéolite joue le rôle de donneur sacrificiel et permet la régénération du complexe de ruthénium (II).

Nous souhaitons combiner la capacité du système pompe à électrons de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, localisé sur une zéolite, et l'efficacité d'échappement de la cage formée par la paire d'ion $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{3+} / \text{MV}^{\cdot+}\}$ suite au transfert d'électron photoinduit de l'état excité triplet du chromophore organique. Le système multicomposant est ainsi employé pour augmenter la capacité de pomper des électrons (Figure 2-22).

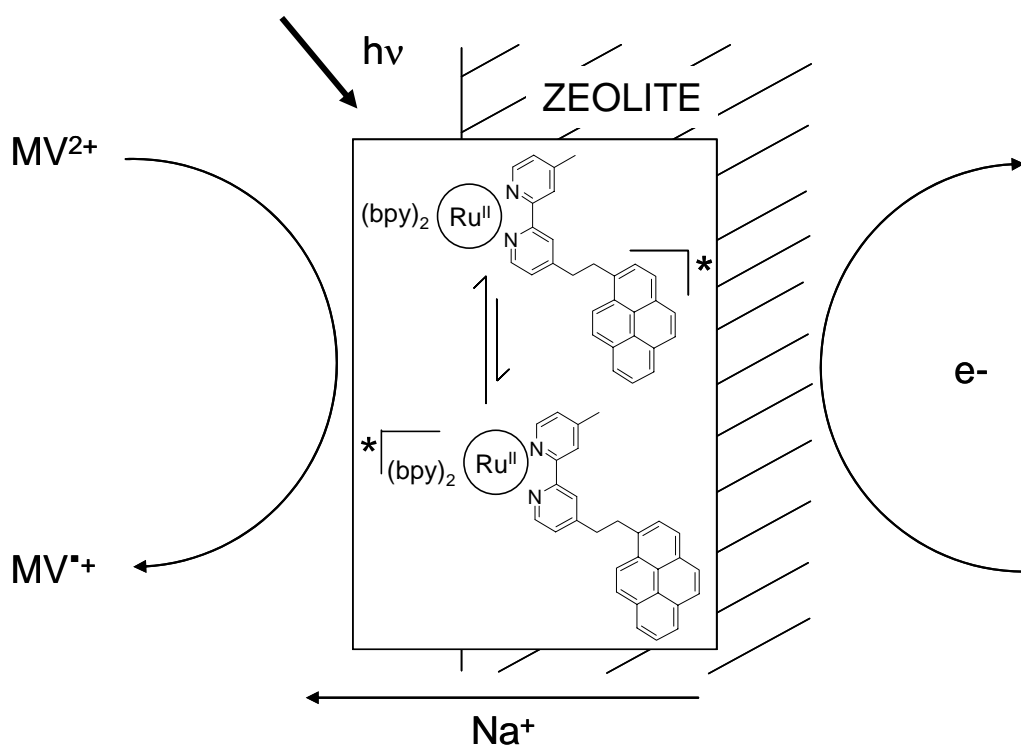


Figure 2-22 : Pompe à électrons photosensibilisée basée sur le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$, présent sur la surface de la zéolite NaY et un dérivé de méthylviologène stériquement encombré présent en solution en présence d'éther couronne et d'un mouvement d'ion.

2.3.4.2. Présentation du système

Le complexe peut être soit placé en surface de la zéolite comme précédemment, soit encapsulé au cœur de la zéolite. La préparation de ce second type de zéolite est réalisée en

deux étapes mais ne peut être conduite que pour des complexes homoleptiques. En effet, la taille des complexes de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ rend impossible leur introduction au sein de la zéolite, et nécessite l'utilisation de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ qui possède une taille compatible avec le diamètre des pores. Ensuite, le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est obtenu par échange de ligand en introduisant les ligands 2,2'-bipyridine en solution dans un ratio 3,5/1 par rapport au complexe encapsulé. Le matériau formé par la méthode dite « ship in a bottle » est purifié avant les mesures photophysiques par extraction soxhlet et lavage avec des solutions de NaCl (0,2 M) afin d'éliminer la présence de ligands en excès et des complexes mal encapsulés (Figure 2-23).¹⁰

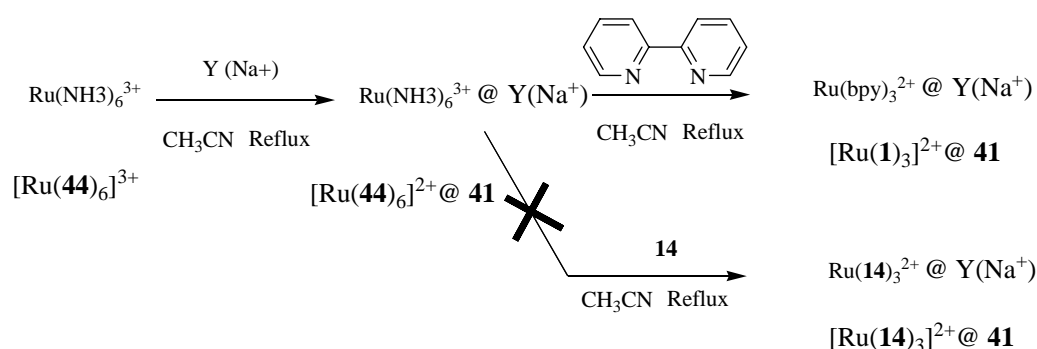


Figure 2-23 : Stratégie de formation des complexes homoleptiques $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\mathbf{14})_3]^{2+}$ à l'intérieur des nanocages de la zéolite.

Une procédure identique est appliquée au complexe bichromophorique $[\text{Ru}(\mathbf{14})_3]^{2+}$. La formation de ce complexe comportant trois pyrènes ne semble ainsi pas possible au sein de la zéolite probablement en raison de la taille trop importante du complexe multichromophorique. Les spectres d'absorption électronique et d'émission révèlent l'absence d'une bande d'absorption à 450 nm et d'émission à 620 nm soulignant que le complexe $[\text{Ru}(\mathbf{14})_3]^{2+}$ n'a pu être encapsulé dans la nanocage de la zéolite.

L'accepteur d'électrons est composé d'un dérivé du méthylviologène où un méthyle est substitué par un groupement trityle. Le diamètre de ce substituant encombré est estimé à 1,1 nm, ce qui est supérieur à la taille de l'ouverture des supercages de la zéolite Y. La capacité du méthylviologène à rentrer dans les cages de la zéolite est ainsi bloquée et l'accepteur diffuse en solution. Sa préparation est menée en trois étapes. Le 4-tritylphénol **45**, disponible commercialement, est dans un premier temps alkylé par le 1,3-dibromopropane pour donner le composé **46**. Une monosubstitution de la 4,4'-bipyridine par le groupement encombré **46** permet d'obtenir le précurseur **47**. Enfin, une méthylation suivi d'un échange d'anion permet

d'obtenir le méthylviologène encombré **48** sous forme de sel de hexafluorophosphate (Figure 2-24).

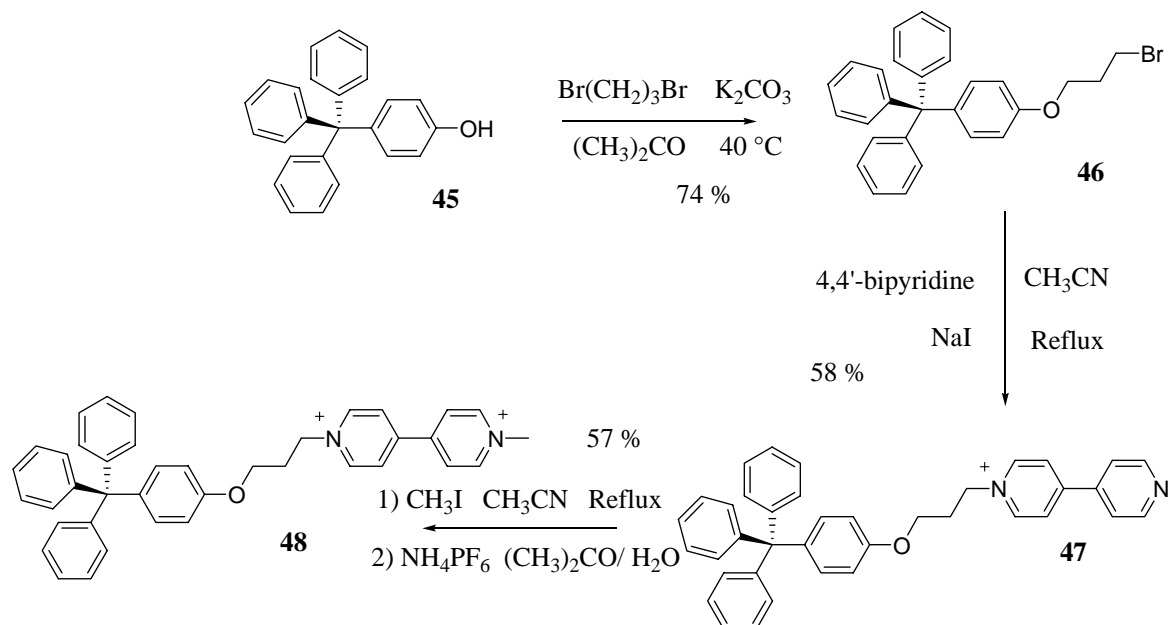


Figure 2-24 : Synthèse du dérivé de méthylviologène stériquement encombré **16**.

Le système hétérogène est constitué du complexe de ruthénium placé en surface ou au cœur de la zéolite NaY et de l'éther couronne **43** (30 équivalents) et de l'accepteur **48** (50 équivalents) dissous dans une solution d'acétonitrile. Nous avons préparé différents échantillons en solution dégazée en variant la position du ruthénium par rapport à la zéolite et en comparant les efficacités de différents systèmes bichromophoriques (Tableau 2-7).

Echantillons			
Donneur	Localisation NaY	Ether couronne	Accepteur
[Ru(bpy) ₂ 6] ²⁺	Surface	43 (30 éq.)	48 (50 éq.)
[Ru(bpy) ₂ 14] ²⁺	Surface	43 (30 éq.)	48 (50 éq.)
[Ru(14) ₃] ²⁺	Surface	43 (30 éq.)	48 (50 éq.)
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	Nanocage	43 (30 éq.)	48 (50 éq.)

Tableau 2-7 : Nature et composition des échantillons envisagés pour la création d'un état de séparation de charge.

2.3.4.3. Résultats

Les échantillons ont été irradiés avec une lumière visible de longueur d'onde comprise entre 400 et 500 nm grâce à un filtre bande passante, ce qui permet d'exciter sélectivement le

noyau métallique. Le montage est montré dans la figure 2-25. Le suivi de l'irradiation est réalisé par absorption électronique de la solution surnageante. L'échantillon n'est soumis à aucune agitation pour ne pas perturber la mesure.



Figure 2-25 : Photographie du montage d'irradiation. La lumière est guidée à 1 cm de la solution par une fibre optique (longueur d'onde d'excitation 400 – 500nm).

L'irradiation du système induit la formation progressive de deux nouvelles bandes à 395 nm et à 605 nm caractéristiques de la monoréduction du méthylviologène en solution. La solution prend une coloration bleue (Figure 2-26). La vitesse de séparation de charge s'avère être plus lente que dans un système en solution homogène. En effet, la réaction de séparation de charge en solution est de l'ordre de la minute tandis qu'elle prend plusieurs heures pour le système hétérogène. Cette tendance peut être expliquée par une présence catalytique en complexe de ruthénium et par l'hétérogénéité du système où la formation de la paire d'ions peut être freiné par le support.

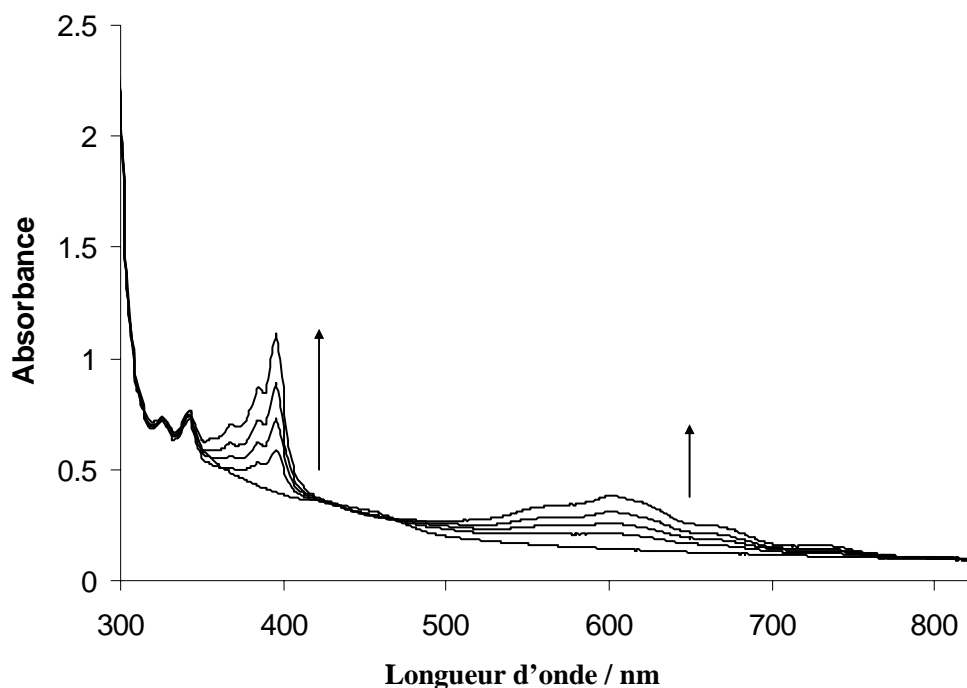


Figure 2-26 : Les spectres d'absorption électronique de la solution d'acétonitrile surnageante après irradiation (400-500nm) pour les systèmes hétérogènes composés du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$, compris dans la zéolite NaY, d'éther couronne **43** et du méthylviologène **48**. Les temps d'irradiation sont 0, 120, 180, 300, 510 min et correspondent aux spectres dans l'ordre croissant des absorbances à 605nm.

Après avoir procédé au mélange, on relève qu'une faible quantité de complexe (*ie.* 15 %) peut être libérée en solution et reste constante durant plusieurs jours à en juger l'absorption électronique de la solution surnageante. Une correction est alors réalisée pour tenir compte de la présence de complexe métallique en solution puisque la réaction étudiée est beaucoup plus rapide en solution que pour le système hétérogène. Une comparaison de la capacité de participer à la réaction de séparation de charge entre le complexe parent et les systèmes bichromophoriques est réalisée en mesurant l'absorption à 605 nm (Figure 2-27).

L'efficacité des complexes modèles situés au centre des nanocages et à la surface de la zéolite est quasi équivalente. La localisation du complexe métallique ne s'avère ainsi pas primordiale et a un impact limité sur la réaction de séparation de charge. En effet, les complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ présentent des cinétiques de formation de l'état de séparation de charge similaire après 300 minutes. La répartition du donneur et de l'accepteur dans des phases différentes n'est donc pas strictement indispensable.

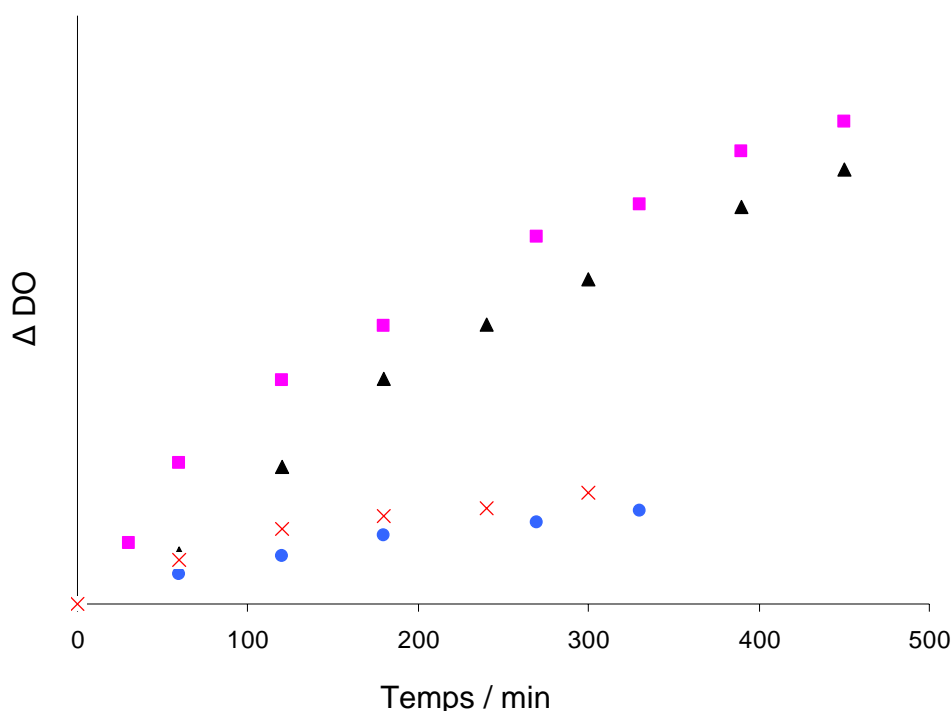


Figure 2-27 : Augmentation de l'absorption à 605 nm en fonction du temps d'irradiation due à la production du radical cation méthylviologène en présence du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$ (rond bleu), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ (triangle), $[\text{Ru}(\mathbf{14})_3]^{2+}$ (carré rose), compris à la surface de la zéolite NaY et $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ @ NaY (croix rouge), d'ether couronne **43** et du méthylviologène stériquement encombré **48**.

En considérant les efficacités respectives des complexes parent $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$ et de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$, il devient clair que le système basé sur le complexe bichromophorique est trois fois plus performant que l'analogue ne présentant pas de chromophore organique additionnel. Cette augmentation est approximativement l'ordre de la différence entre les durées de vie des états excités des deux complexes. Cependant, il est à noter que 35 % de la population des complexes excités ont leurs états excités sur l'unité inorganique tandis que les 65% restant ont leurs états excités sur le pyrène. Il est possible que le caractère triplet soit impliqué dans la séparation de charge mais ce facteur n'est visiblement pas déterminant dans ce système. On ne note qu'une légère augmentation d'efficacité pour le complexe $[\text{Ru}(\mathbf{14})_3]^{2+}$. Les conditions du système ne sont ainsi plus adaptées à la longue durée de vie de ce système. En effet, la durée de vie de l'ordre de 3 μs s'avère suffisante pour observer une réaction de transfert d'électron complète.

L'état de séparation de charge est stable. Après 24h, dans l'obscurité, on note une diminution de 10% de l'absorption à 605 nm. La vitesse de retour à partir de l'état de séparation de charges ne varie pas en fonction de la localisation du complexe par rapport à la zéolite et du nombre de pyrènes. Le système étant catalytique, le complexe de ruthénium

n'intervient plus dans le mécanisme de recombinaison de charge contrairement au système en solution homogène où l'oxydant fort $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ est présent.

L'établissement d'un équilibre entre états excités dans le système bichromophorique $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ à la surface de la zéolite Y a permis de développer un système de pompe à électrons photoactivée efficace. Ce dispositif s'appuie d'une part sur la capacité du complexe modifié d'échapper à la cage de solvant pour former l'état de séparation de charge, et d'autre part sur la séparation spatiale des donneur et de l'accepteur d'électrons dans des phases différentes. Cependant, l'augmentation de durée de vie semble être le facteur principal de l'augmentation d'efficacité de 300% par rapport au système basé sur le complexe modèle, ce qui démontre l'impact de la durée de vie des états excités sur une réaction de séparation de charge et plus généralement sur les réactions photosensibilisées.

2.4. Etude du transfert d'énergie réversible en solution aqueuse et d'amphiphiles

Les deux chromophores partenaires intervenant dans le processus photophysique étudié sont impliqués dans de nombreux processus de signalisation en milieu biologique. Le pyrène et ses dérivés ont notamment été utilisés comme sonde pour oxygène¹⁵ ou peuvent donner des informations sur la nature ou sur les caractéristiques d'agrégats micellaires.¹⁶ Les complexes de ruthénium ont plutôt été utilisés comme marqueurs luminescents¹⁷ ou impliqués dans des processus multiélectroniques au sein d'une cellule en raison de leurs propriétés de donneurs et d'accepteurs d'électrons. Leurs propriétés photophysiques leur permettent de donner une information en temps réel, avec une bonne sensibilité tout en utilisant des concentrations très faibles. Cependant, aucune sonde moléculaire n'a encore combiné ces deux chromophores ni employé le transfert d'énergie réversible comme mécanisme de signalisation. Nous avons ainsi étudié le comportement photophysique d'un complexe bichromophorique de ruthénium(II) en solution aqueuse et micellaire et/ou micellaire. La formation de micelles a été utilisée dans un second temps pour réaliser un transfert d'énergie réversible dans un système bimoléculaire à une échelle de l'ordre du nanomètre.

2.4.1. Choix de l'amphiphile et impact sur les mesures des propriétés photophysiques

Le tétraméthylammonium de dodécansulfonate **50** (TMADS) a été choisi comme amphiphile pour sa capacité de former de micelles sphériques de rayon de 3 nm et pour son accessibilité synthétique.^{16,18} La nature anionique de la molécule amphiphile permet

également des interactions électrostatiques favorables avec le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ à la surface de l'agrégat.

La préparation du TMADS est réalisée en une étape. Une substitution nucléophile entre le dodécanol **49** et l'acide sulfonique mène après traitement par l'hydroxyde de tétraméthylammonium à la formation de l'amphiphile **50** (Figure 2-28). Le produit est cristallisé à plusieurs reprises dans l'éthanol afin d'éliminer toute présence de sel. La pureté du TMADS étant validée par RMN ^1H en contrôlant le ratio d'intégration de la partie alkyle et du tétraméthylammonium.

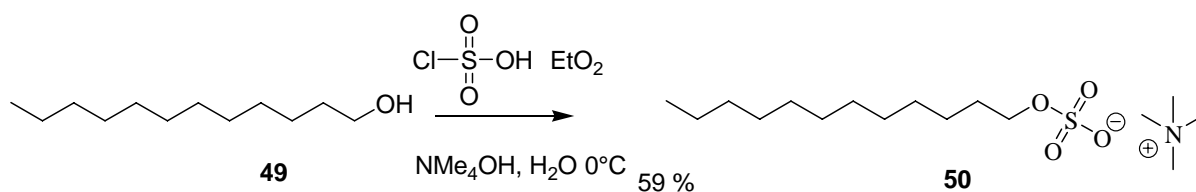


Figure 2-28 : Synthèse du TMADS

L'autoassemblage des espèces amphiphiles dans l'eau à partir de la concentration micellaire critique de 5 mM^{16} (ca. la concentration à laquelle les amphiphiles sont en équilibre avec des micelles en solution) donne naissance à la formation d'une multitude de microsystemes hétérogènes pseudo-indépendants délimités par une phase aqueuse. Les espèces hydrophiles ou multichargées sont présentes en phase aqueuse et se trouvent ainsi séparées des espèces hydrophobes présentes en phase micellaire. Ces deux types d'espèces seront caractérisés par des paramètres de diffusion et des milieux environnants différents qui influenceront leurs propriétés photophysiques. Il est anticipé que le complexe de ruthénium qui possèdent un caractère ambivalent de par son centre métallique chargé et l'hydrophobicité des ligands bipyridine peut être en contact avec les différentes phases.

Les micelles formées sont des structures dynamiques caractérisées par des processus continus de formation et de dégradation. Deux différents temps de relaxation peuvent être associés à ces phénomènes selon le modèle d'Aniansson-Wall.¹⁹ Le temps de résidence d'une micelle à un nombre d'agrégation donné est de l'ordre quelques microsecondes tandis que la durée de vie moyenne d'une micelle est de l'ordre de quelques millisecondes. Cette fourchette de temps s'avère être en adéquation avec une durée de vie de l'ordre de la microseconde rencontré pour les complexes de ruthénium étudiés. Une communication peut ainsi s'établir

d'une part entre la phase aqueuse et la phase micellaire et d'une part entre deux micelles différentes.

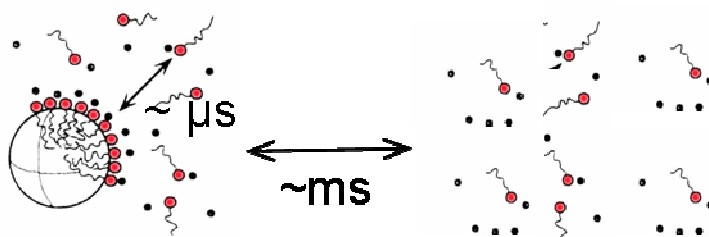


Figure 2-29 Les micelles sont des assemblages dynamiques caractérisés par un temps de résidence d'une molécule de l'ordre de la microseconde et par une durée de vie moyenne de quelques millisecondes.

Les micelles constituent un système de choix pour réaliser des études photophysiques en particulier avec le complexe de ruthénium doté de durée de vie de luminescence de l'ordre de la microseconde et ont déjà fait l'objet de nombreux travaux.¹⁹

2.4.2. Etude photophysique du système bichromophorique en solution aqueuse et micellaire

Une adaptation préalable du système bichromophorique $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ est nécessaire pour induire une solubilisation en milieu aqueux. Ainsi, la substitution des ions hexafluorophosphates en ions chlorures est réalisée par une colonne échangeuse d'ion de type DEAE- Sephadex A-25 (échange faible) provoquant la formation d'un complexe de ruthénium soluble en milieu aqueux. La concentration en amphiphile est de 20mM pour toutes les solutions micellaires soit la CMC multipliée par 4 en considérant que la présence de complexes métalliques en concentration relativement faible ne perturbe pas la formation ou ne change pas significativement les caractéristiques des micelles.¹⁶

2.4.2.1. Absorption électronique

Les spectres d'absorption électronique des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ ont été enregistrés dans l'eau et présentent des caractéristiques identiques aux spectres enregistrés dans l'acétonitrile (section 2.2 et figure 2-30). Aucune différence n'est observée entre les spectres des solutions aqueuses et micellaires. Le maximum de $^1\pi\pi^*$ du pyrène la bande $^1\text{MLCT}$ sont stables en présence de micelles ce qui ne donne aucune indication sur l'environnement des complexes en solution micellaire (Tableau 2-8).

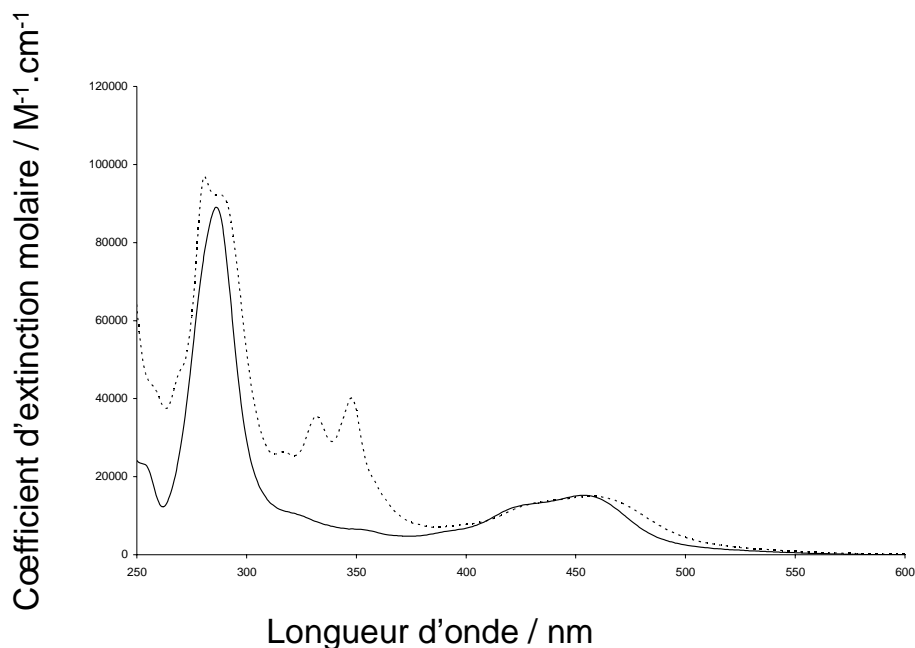


Figure 2-30 : Spectres d'absorption électronique des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (ligne continue) et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ (ligne pointillée) en solution aqueuse de TMADS.

Absorption (λ_{max} / nm ; ϵ_{max} / $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)			
		H_2O	H_2O (50 , 20 mM)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	MLCT	453 ; $1,5 \cdot 10^4$	453 ; $1,5 \cdot 10^4$
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$	MLCT	457 ; $1,5 \cdot 10^4$	458 ; $1,5 \cdot 10^4$
	$\pi\pi^*$	347 ; $3 \cdot 10^4$	347 ; $3 \cdot 10^4$

Tableau 2-8 : Propriétés d'absorption des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ dans l'eau et en solution aqueuse de TMADS.

2.4.2.2. Emission stationnaire

Les spectres d'émission dans l'eau montrent également une grande similitude avec les spectres observés en solution d'acétonitrile. Les rendements quantiques observés sont stables pour les complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ en solution dégazée et en solution micellaire ce qui démontre qu'aucun processus parasite ne perturbe pour le système bichromophorique la population de l'état $^3\text{MLCT}$ à partir de $^3\pi\pi^*$ du pyrène (Tableau 2-9 et figure 2-31).

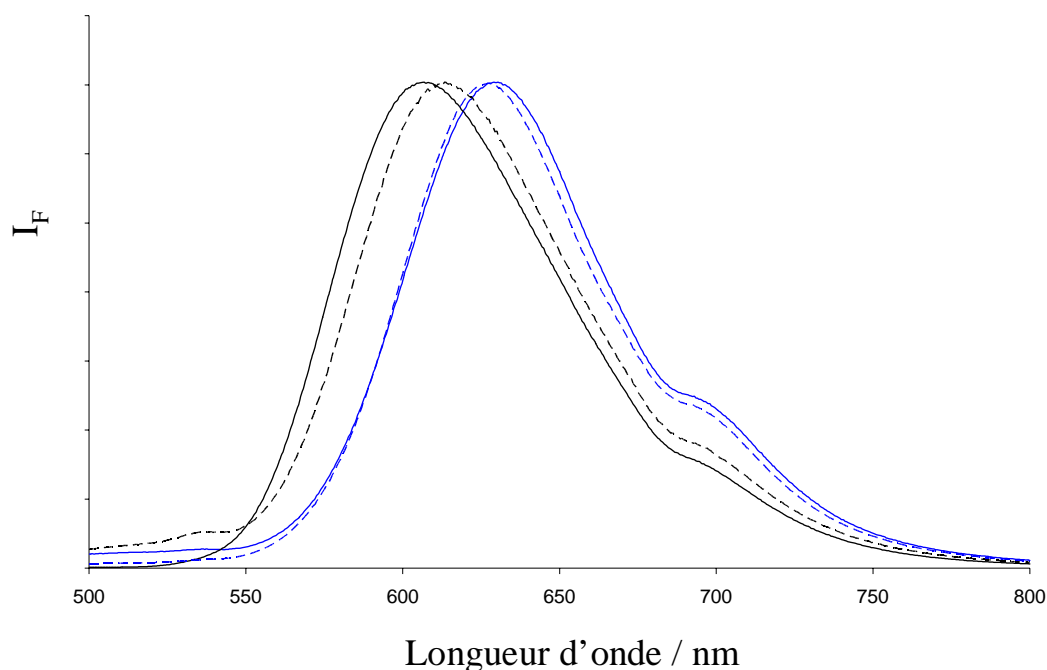


Figure 2-31 : Spectres d'émission stationnaire non corrigés normalisés des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (ligne continue) et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ (ligne pointillée) dans l'eau (en noir) et en présence de TMADS (en bleu) à température ambiante.

		Emission($\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$; $\phi / \text{AU.}$)	
		H ₂ O	H ₂ O (50, 20 mM)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	³ MLCT	625 ; 0,042	639 ; 0,047
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$	³ MLCT	632 ; 0,038	647 ; 0,044

Tableau 2-9 : Propriétés d'émission des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ dans l'eau et en solution aqueuse de TMADS.

Une variation notable concerne la position énergétique des maxima de luminescence dans une solution micellaire par rapport à une solution aqueuse. Un déplacement bathochrome est observé en présence de micelles marquant une différence énergétique $\Delta E = -350 \text{ cm}^{-1}$ pour le complexe modèle et $\Delta E = -370 \text{ cm}^{-1}$ pour le complexe bichromophorique à température ambiante. La stabilisation de l'état excité en présence d'amphiphiles semble montrer que les complexes de ruthénium ont un environnement local composé des têtes polaires et qu'ils se situent à la surface des micelles.

2.4.2.3. Emission résolue dans le temps

Les mesures de durée de vie de luminescence des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ indiquent des différences notables du comportement photophysique des complexes de ruthénium dues d'une part à la présence du chromophore additionnel et d'autre part à la présence d'amphiphile (Tableau 2-10).

Durée de vie / ns			
	solution	H ₂ O	H ₂ O (50, 20 mM)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	aérée	394	577
	dégazée	462	835
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$	aérée	755	700
	dégazée	2230	1490

Tableau 2-10 : Durée de vie de luminescence des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ dans l'eau et en solution aqueuse de TMADS (mesure par SPC, lampe à décharge d'azote).

En solution aérée, le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est moins sensible à l'oxygène moléculaire en présence de micelles. Ainsi, malgré son caractère ambivalent, ce complexe se situe au sein des micelles. Ceci induit une protection à l'inhibition de luminescence induite par une diffusion moins importante du gaz en phase micellaire. En solution dégazée, sa durée de vie de luminescence en solution micellaire se trouve également supérieure à celle observée dans l'eau.

Un prolongement des durées de vie de luminescence est noté pour le système $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$ signe que le transfert d'énergie réversible entre les deux chromophores est présent en solution aqueuse et micellaire. De plus, son déclin de luminescence est biexponentiel. Cependant, l'augmentation est moins marquée en solution micellaire où l'énergie de l'état $^3\text{MLCT}$ du système bichromophorique est stabilisée ce qui suggère que la différence de comportement existant peut être attribuée à une différence d'énergie entre les états $^3\text{MLCT}$ et $^3\pi\pi^*$. En effet, une population de molécules ayant son état excité centrée sur le complexe métallique devient plus importante en solution micellaire du fait de l'écart énergétique plus faible. Le rôle de réservoir d'énergie du pyrène devient ainsi moins efficace.

Nous avons fait la démonstration que le transfert d'énergie existant en solution se produit également dans des solutions aqueuse et/ou en présence de micelles. La présence de

micelles peut être exploitée pour réaliser un équilibre à l'état excité dans un système bimoléculaire.

2.4.3. Système bimoléculaire

2.4.3.1. Présentation du système

Les processus d'inhibition moléculaire résultent de la rencontre entre un donneur D à l'état excité et une molécule accepteur A à l'état fondamental et sont définis par les constantes cinétiques k_1 et k_2 qui décrivent la rencontre et la séparation des molécules. Ces processus sont largement contrôlés par la diffusion en solution homogène si bien que la possibilité de rencontre est faible ($k_2 \gg k_1$).¹⁹



De nombreux systèmes basés sur des transferts d'énergie bimoléculaire ont mis en scène les micelles qui influent directement sur les cinétiques en modifiant localement la diffusion et la concentration en chromophores.¹⁹ En effet, de nouveaux mouvements au sein de la micelle apparaissent comme le déplacement des molécules (amphiphiles ou chromophores) le long de la surface de la micelle ou lorsque deux micelles sont proches le mouvement d'une molécule vers une autre micelle rendant la rencontre entre les deux chromophores moins aléatoires.²⁰ Les conditions imposées par la formation de micelles s'avèrent ainsi compatibles pour introduire un transfert d'énergie réversible dans un système bimoléculaire et provoquer un prolongement de durée de vie de luminescence de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. L'effet hydrophobe qui contrôle l'autoassemblage des molécules amphiphiles doit être ainsi capable d'induire un équilibre à l'état excité entre le pyrène, qui reste immobile au sein d'une phase micellaire du fait de sa nature hydrophobe et $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ mobile capable d'être présent aussi bien dans la phase aqueuse que dans la phase micellaire. Les micelles sphériques formées par le TMADS ont un diamètre de 3 nm. L'espace confiné formé s'avère compatible avec la distance nécessaire pour la réalisation d'un transfert d'énergie de type Förster et dans une moindre mesure de type Dexter caractérisant le système étudié. Le système bimoléculaire envisagé dans une solution micellaire est présenté dans la figure 2-32 et l'efficacité du transfert d'énergie réversible sera comparée à celle d'une solution aqueuse homogène.

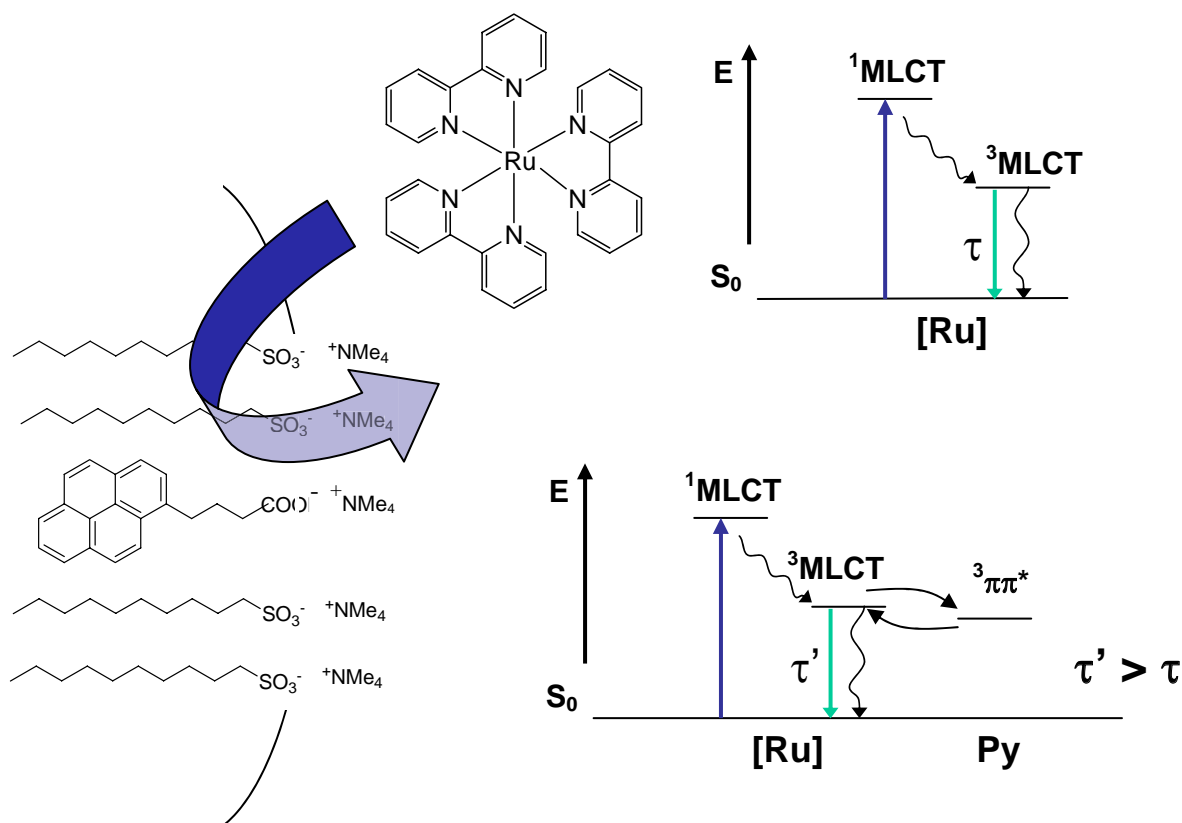


Figure 2-32 : Transfert d'énergie réversible induit par l'autoassemblage des molécules de surfactants dans un système bimoléculaire constitué de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et d'un dérivé ambivalent du pyrène placé à la périphérie de l'agrégat.

2.4.3.2. Comportement photophysique du pyrène

Nous avons réalisé les études photophysiques de trois dérivés du pyrène **51**, **52** et **53** où le pyrène est séparé d'un groupement acide respectivement par 0, 1 et 3 CH_2 (Figure 2-33) dans le mélange eau / DMSO (95/5 : v/v) en raison de leur très faible solubilité dans l'eau et dans une solution micellaire de 20 mM de TMADS.

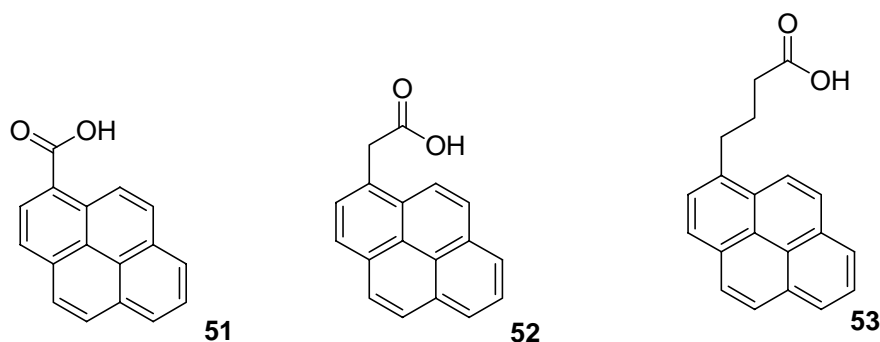


Figure 2-33 : Structure des dérivés de pyrène **51**, **52** et **53**.

Les spectres d'absorption électronique et d'émission ont été enregistrés dans des milieux aqueux avec et sans surfactants (Figures 2-34 et 2-35). Leurs spectres UV-visible sont composés de deux bandes structurées à 274 nm et 340 nm (ϵ de l'ordre de $3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) qui correspondent respectivement aux transitions $S_0 \rightarrow S_3$ et $S_0 \rightarrow S_2$ (la bande $S_0 \rightarrow S_1$ étant interdite) (Tableau 2-11).

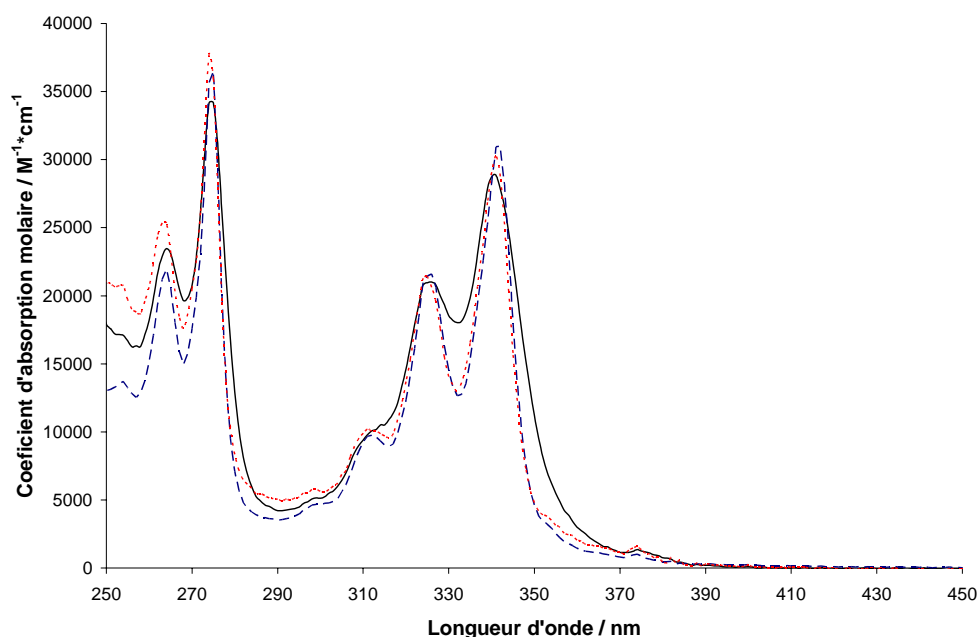


Figure 2-34 : Spectres d'absorption électronique des composés **51** (ligne continue), **52** (ligne pointillée rouge), **53** (ligne pointillé bleue) dans l'eau en présence de TMADS.

Le spectre d'émission montre uniquement une bande hautement structurée à 382 nm pour **51** et à 377 nm pour **52** et **53**. En effet, aucune bande d'excimère n'est observée dans la gamme de concentration en pyrène allant de 10^{-6} M à 10^{-4} M , ce qui signifie qu'à ces concentrations il n'existe pas de processus d'agrégation dans l'eau ou de double population de la même micelle. La position des maxima d'absorption et d'émission est constante et n'est donc pas affectée par la présence de surfactants (Tableau 2-12). Par contre, la structure vibrationnelle de la bande d'émission du pyrène, en particulier des bandes I_1 et I_3 , est largement déformée par la présence d'un substituant acide ou alkyle. Cela rend ainsi impossible l'utilisation de l'échelle Py pour déterminer l'environnement local du chromophore pyrène. Ces deux techniques spectroscopiques ne s'avèrent ainsi pas être efficaces pour connaître la localisation des espèces par rapport aux micelles.

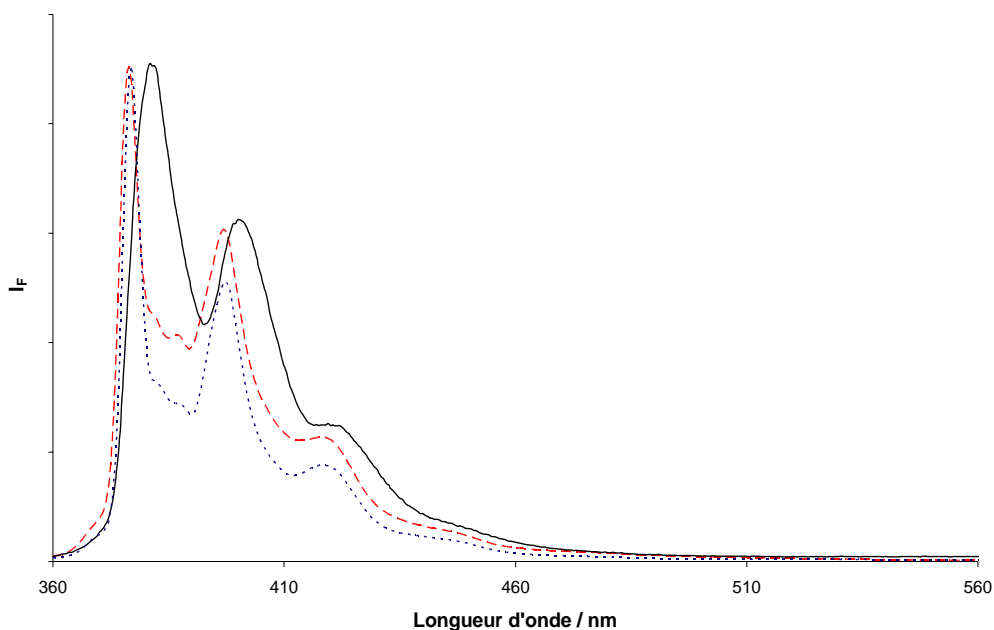


Figure 2-35 : Spectres d'émission stationnaire (spectres non corrigés et normalisés) des composés **51** (ligne continue), **52** (ligne pointillée rouge), **53** (ligne pointillée bleue) dans l'eau en présence de TMADS.

Propriétés photophysiques				
	Absorption ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$; $\epsilon_{\text{max}} / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)		Emission ($\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$; $\phi / \text{AU.}$)	
	H ₂ O	H ₂ O (50 , 20 mM)	H ₂ O	H ₂ O (50 , 20 mM)
51	340	340 ; 2,90x10 ⁴	382 ; 0,33	382 ; 0,34
52	341	341 ; 3,02x10 ⁴	377 ; 0,34	377 ; 0,34
53	341	341 ; 3,08x10 ⁴	377 ; 0,37	377 ; 0,38

Tableau 2-11 : Propriétés d'absorption et d'émission des composés **51**, **52** et **53** dans l'eau et en solution aqueuse de TMADS ($\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$).

Des mesures de durée de vie de luminescence ont, par la suite, été réalisées et montrent une différence de comportement par rapport à l'oxygène et à la présence de surfactant (Tableau 2-12). Des variations de durée de vie de luminescence plus marquées sont observées pour les composés **52** et **53** par rapport à la molécule **51** où la présence de surfactants ne semble pas avoir d'influence mais ne permettent pas de conclure définitivement quant à la présence de ces molécules en phase micellaire.

Durée de vie / ns				
	Solutions aérées		Solutions dégazées	
	H ₂ O	H ₂ O (50, 20 mM)	H ₂ O	H ₂ O (50, 20 mM)
51	36	37	40	41
52	113	123	158	175
53	96	115	123	168

Tableau 2-12 : Propriétés d'émission résolue dans le temps des composés **51**, **52** et **53** dans l'eau et en solution aqueuse de TMADS (Mesure par SPC, lampe à décharge d'hydrogène).

Nous avons voulu confirmer l'environnement local de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et des composés dérivés du pyrène en se basant sur un modèle centré sur la différence de comportement photophysique dans l'eau et l'eau lourde et en particulier de la relaxation vibrationnelle liée au solvant et respectivement aux oscillateurs OH et OD.²¹ Par définition, la durée de vie de luminescence dans une solution aqueuse peut être décomposée comme l'inverse de la somme des constantes cinétiques associées aux processus impliqués dans la relaxation des états excités vers l'état fondamental (équation 3). Dans une solution micellaire, un facteur F est incorporé pour prendre en compte la proportion de complexes en contact direct avec une molécule de solvant (équation 4).

$$\tau_{(s)}^{-1} = k_0 + [k_{OH} X_{(H_2O)} + k_{OD} X_{(D_2O)}] \quad \text{avec} \quad k_0 = k_r + k_{nr} \quad (3)$$

$$\tau_{(m)}^{-1} = k_0' + F[k_{OH} X_{(H_2O)} + k_{OD} X_{(D_2O)}] \quad \text{avec} \quad k_0' = k_r' + k_{nr}' \quad (4)$$

Où k_r : constante de désexcitation radiative.

k_{nr} : somme des constantes de désexcitation non radiative k_{nr} n'impliquant pas les oscillateurs OH et OD du solvant.

k_{OH} et k_{OD} : constantes de désexcitation non radiative impliquant respectivement les molécules de H₂O et D₂O dans la relaxation vibrationnelle.

$X_{(H_2O)}$ et $X_{(D_2O)}$: fraction molaire de H₂O et D₂O dans le solvant environnant.

F : Fraction des complexes en contact direct avec une molécule de H₂O et D₂O dans une solution micellaire.

Le facteur d'exposition F donne ainsi une indication directe de l'environnement local moyen des chromophores et peut être déterminé par la mesure de durée de vie de luminescence sans avoir à évaluer de constantes cinétiques en considérant que les constantes k_0 et k_0' sont équivalentes (équation 5 et tableau 2-13).

$$F = \frac{[\tau_{H(m)}^{-1} - \tau_{D(m)}^{-1}]}{[\tau_{H(s)}^{-1} - \tau_{D(s)}^{-1}]} \quad (5)$$

Où $\tau_{H(m)}$ et $\tau_{D(m)}$: durées de vie de luminescence en présence de TMADS dans H₂O ou D₂O.

$\tau_{H(s)}$ et $\tau_{D(s)}$: durées de vie de luminescence dans H₂O ou D₂O pur.

	Durée de vie / ns				
	H ₂ O	H ₂ O (50, 20 mM)	D ₂ O	D ₂ O (50, 20 mM)	F
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	462	835	935	957	0,31
51	40	41	49	42	0,259
52	158	175	164	176	0,140
53	123	168	130	169	0,080

Tableau 2-13 : Détermination du facteur d'exposition F à partir des propriétés d'émission résolue dans le temps du complexe [Ru(bpy)₃]²⁺ et des composés **51**, **52** et **53** dans l'eau et en solution aqueuse de TMADS (Mesure par SPC à décharge d'azote pour le complexe et à hydrogène pour les molécules organiques).

La diminution du facteur F pour les dérivés du pyrène montre que la distance entre la surface des micelles en contact avec la phase aqueuse et le pyrène présent dans la phase hydrophobe augmente avec la taille de la chaîne hydrocarbonée prouvant directement que les molécules **51**, **52** et **53** se place à l'interface micelle-eau. Cet élément est en accord avec la forte augmentation de solubilité induite par la présence de TMADS dans une concentration dépassant la concentration micellaire critique. En revanche, la valeur 0,31 permet de conclure que le complexe [Ru(bpy)₃]²⁺ est présent à la fois en phase aqueuse (1/3) et en phase micellaire (2/3) ce qui est également en accord avec sa structure ambivalente. Les environnements locaux des deux différents chromophores (Figure 2-32) sont ainsi compatibles avec l'établissement d'un transfert d'énergie réversible. Le composé **53** a été choisi pour mener les études photophysiques du système bimoléculaire.

2.4.3.3. Etude photophysique du système bimoléculaire

Nous avons préparé plusieurs échantillons en solution aqueuse et micellaire dégazée. La concentration en $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est gardée constante à $1,33 \times 10^{-5}$ M tandis que la concentration en **53** est augmentée progressivement de $1,33 \times 10^{-5}$ M (1 équivalent) jusqu'à $1,06 \times 10^{-4}$ M (8 équivalents). Le comportement photophysique en solution micellaire est comparé à celui dans l'eau.

La concentration dans le milieu peut être connue à partir de la concentration en surfactant [S], de la concentration micellaire critique CMC caractérisant l'amphiphile et du nombre moyen de molécules intervenant dans la formation d'une micelle N_{agg} et est accessible à partir de l'équation 6.¹⁹

$$[M] = \frac{[S] - \text{CMC}}{N_{\text{agg}}} \quad (6)$$

Il est trouvé que pour une concentration en TMADS de 20 mM, sachant qu'à une concentration N_{agg} est égal à 75,¹⁶ la concentration en micelle dans l'eau est de 4×10^{-4} M. La concentration en chromophore n'est pas optimale puisque la molécule **53** occupe de 4 % à 25% des micelles pour des concentrations respectives de 2×10^{-5} et $1,6 \times 10^{-4}$. Cependant, une concentration plus importante en pyrène peut entraîner la formation d'une bande d'excimère à partir d'une concentration en pyrène de 5×10^{-3} ce qui peut d'une part fausser les mesures de rendement quantique et de durée de vie de luminescence de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en raison de la concomitance de la bande d'émission de l'excimère, et d'autre part perturber l'énergie du composé **53** en raison de la compétitivité de la formation de l'excimère et du transfert d'énergie avec le complexe de ruthénium.

Le spectre d'absorption électronique des différents mélanges est enregistré en solution aqueuse dégazée (Figure 2-36). Il montre l'augmentation progressive de la bande correspondant à l'état $^1\pi\pi^*$ à 340 nm tandis que l'intensité de la bande $^1\text{MLCT}$ reste constante. Les spectres d'émission sont enregistrés pour chaque échantillon et l'évolution du rendement quantique est mesurée fonction du ratio de concentration entre $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et du composé **53** (Figure 2-37). L'excitation sélective du complexe à 450 nm donne lieu, contrairement au système bichromophorique étudié précédemment, à une émission du $^3\text{MLCT}$ à 650 nm et une forte fluorescence de l'état $^1\pi\pi^*$ à 400 nm. Le rendement quantique de luminescence de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est quasiment constant en phase micellaire alors qu'il diminue fortement dans l'eau.

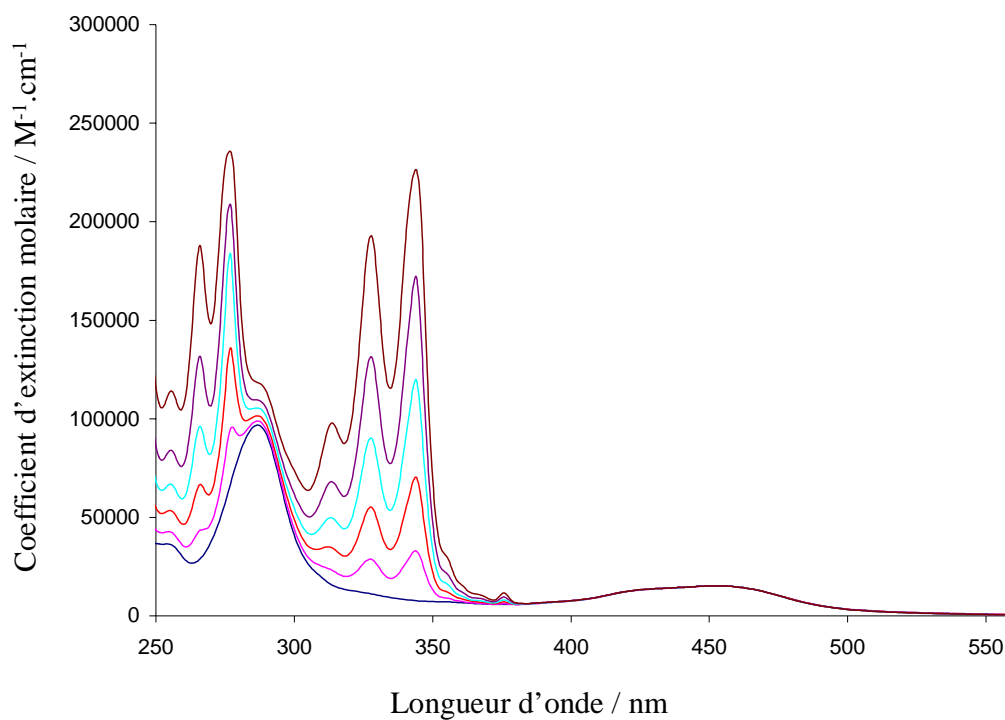


Figure 2-36 : Spectres d'absorption électronique des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ à $1,33 \times 10^{-5}$ M en présence de 0 éq. (Bleu), 1 éq. (Rose), 2 éq. (Rouge), 4 éq. (Bleu clair), 6 éq. (Violet) et 8 éq. (Marron) de **53** dans l'eau en présence de TMADS.

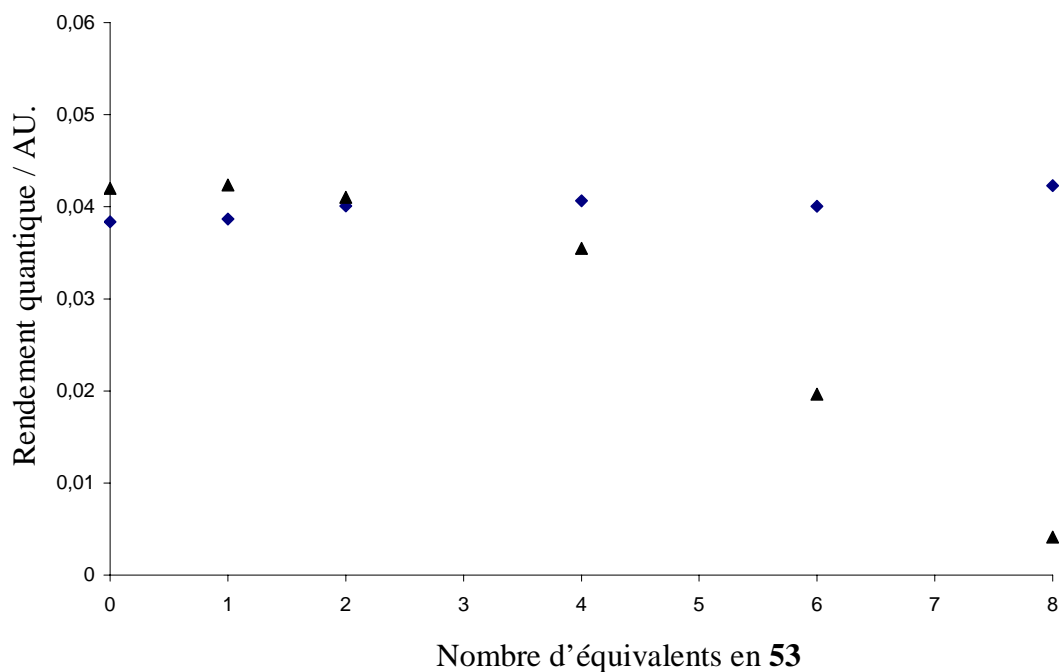


Figure 2-37 : Evolution du rendement quantique de luminescence de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en fonction du nombre d'équivalent en **53** dans l'eau (triangles noirs) et en présence de TMADS (carrés bleus).

Cette différence d'évolution traduit que les comportements photophysiques du système bimoléculaire ne sont pas identiques dans les deux milieux. Dans l'eau, la baisse du rendement quantique montre que l'énergie passe progressivement vers l'état $^3\pi\pi^*$ du pyrène et n'est pas restituée au centre métallique. En présence de micelles, la baisse de diffusion et la rencontre facilitée permettrait un échange réversible entre les deux chromophores si bien que le rendement quantique de luminescence reste constant.

Le spectre d'excitation montre que la luminescence du complexe est issue principalement du complexe du ruthénium en solution aqueuse. On note une contribution de l'ordre de 5 à 10 % du pyrène. Par contre, en solution micellaire la proportion de la luminescence de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ provenant du pyrène augmente si bien que le transfert d'énergie entre l'état $^3\pi\pi^*$ vers $^3\text{MLCT}$ devient efficace à 95% à 100 % en présence de grande concentration de **53** (Les spectres d'excitation et d'absorption sont superposables.). Le spectre d'excitation met en évidence que le transfert d'énergie est présent en solution micellaire entre les deux composantes (Figure 2-38).

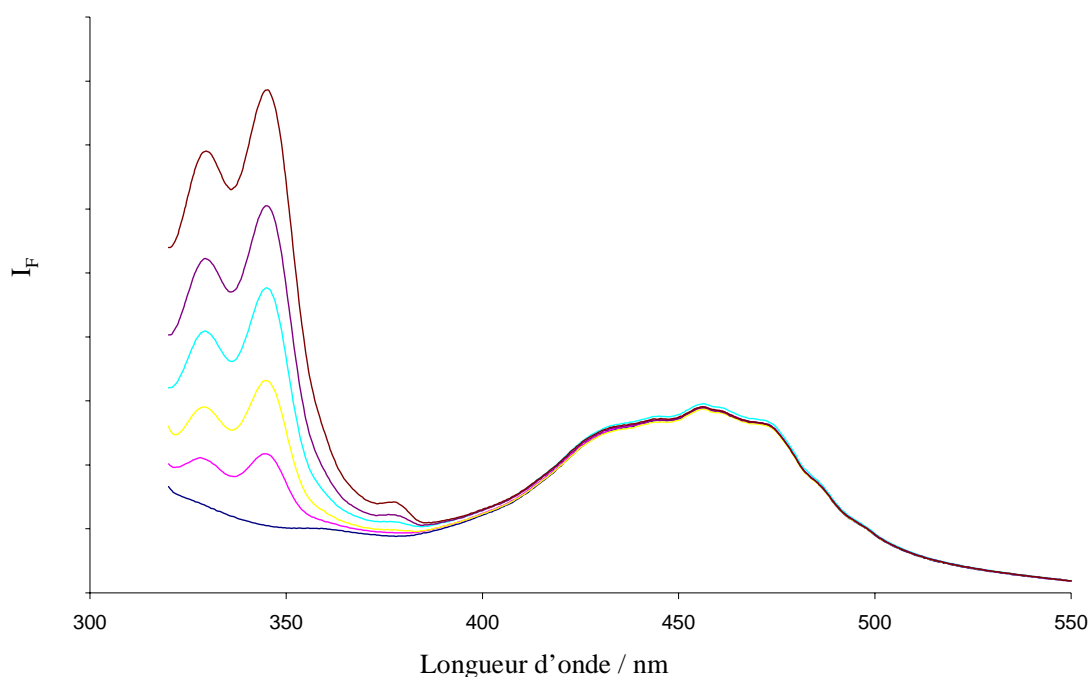


Figure 2-38 : Spectres d'excitation de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en présence de 0 (bleu), 1 (rose), 2 (jaune), 4 (bleu cyan), 6 (violet) et 8 (marron) équivalents de **53** en solution d'eau dégazée en présence de TMADS (longueur onde émission 600 nm).

Nous avons voulu confirmer les comportements photophysiques observés en utilisant la spectroscopie d'absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde. La signature spectrale de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (excitation à 355 nm) dans l'eau est composée de deux bandes négatives à 450

nm et 650 nm (Figure 2-39). La première bande apparaît à 450 nm correspondant au photoblanchiment de la bande d'absorption de l'état $^3\text{MLCT}$ par tandis que la seconde à 650 nm correspond à la luminescence de l'état $^3\text{MLCT}$. Les spectres obtenus sont quasiment identiques à 10 ns et 100 ns. La cinétique de désexcitation de la bande $^3\text{MLCT}$ est évaluée à 400 ns (Figure 2-39). Aucune différence de comportement n'est observée en phase micellaire.

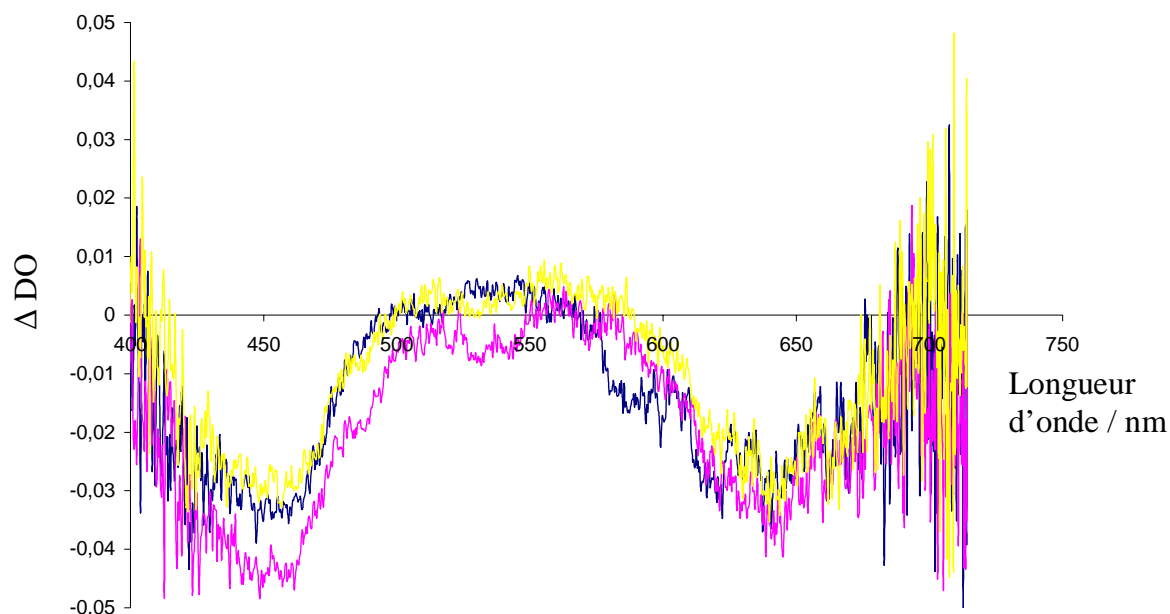


Figure 2-39 : Spectres d'absorption transitoire de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans l'eau dégazée avec un retard de 10 ns (rose) et 100 ns (bleu) et en présence de TMADS avec un retard de 100 ns (jaune) (excitation 355 nm)

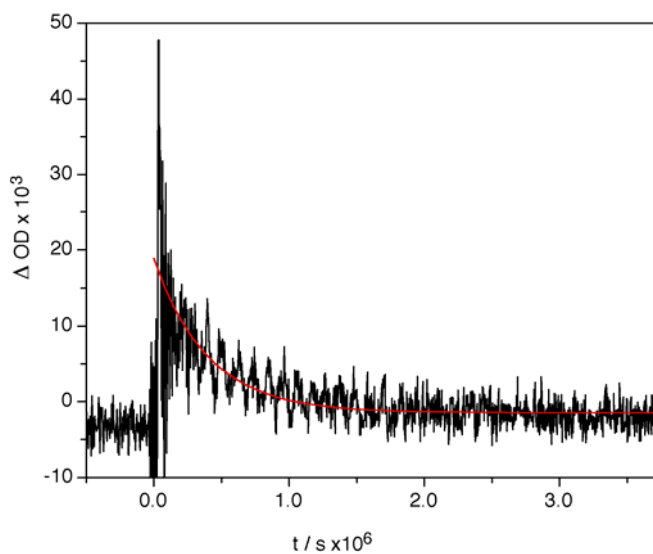


Figure 2-40 : Déclin de luminescence du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans l'eau (excitation à 355 nm).

Le spectre réalisé dans des conditions identiques au système bimoléculaire doté d'une concentration en pyrène six fois plus grande par rapport à $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est totalement différent. Il montre en solution aqueuse l'apparition d'une nouvelle bande positive à 470 nm, bande spécifique de la transition $T_n \leftarrow T_1$ du pyrène, signe d'un transfert d'énergie entre $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et le composé **53**. La luminescence du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est peu intense, si bien que la différence d'intensité existant entre les deux bandes laisse penser que l'énergie se trouve majoritairement sur le pyrène. On observe également la fluorescence très intense à 380 nm provenant de l'état $^1\pi\pi^*$ du pyrène. Une fois de plus, le comportement en présence de micelles est différent vis-à-vis de la solution homogène. Toutes les bandes sont également observées dans l'eau mais l'intensité de la bande $T_n \leftarrow T_1$ du pyrène est moins importante tandis que celle de la luminescence du ruthénium ne varie quasiment pas et montre le partage de l'énergie de l'état excité entre les deux chromophores et ainsi l'existence du transfert d'énergie retour endoergonique.

L'absorption transitoire montre qu'en phase aqueuse l'énergie des états excités est essentiellement centré sur l'état $^3\pi\pi^*$ du pyrène et que le transfert d'énergie est majoritairement irréversible du fait de la forte diffusion observée en solution homogène tandis qu'en présence de micelles le transfert d'énergie devient réversible.

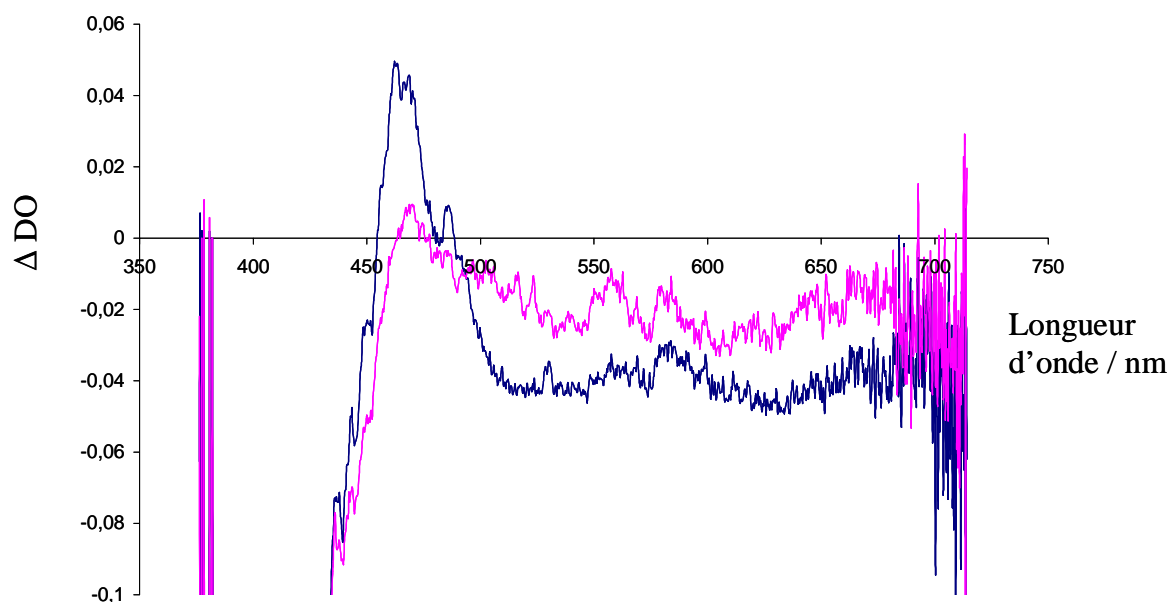


Figure 2-41 : Spectres d'absorption transitoire de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en présence de 6 équivalents de **53** avec un retard de 200 ns dans l'eau dégazée (bleu) et en présence de TMADS avec un retard de 100 ns (rose) (excitation 355 nm).

Cette différence de comportement photophysique est également soulignée par le déclin de la transition $T_n \leftarrow T_1$ du pyrène. Dans l'eau, le déclin est biexponentiel (71 μs ; 544 μs) ce qui montre la présence d'un transfert d'énergie du centre métallique vers le chromophore auxiliaire. En présence de surfactants, le déclin de cette bande reste biexponentiel, mais les durées de vie associées diminuent assez fortement (14 μs ; 360 μs). Ceci indique d'une part que la probabilité de rencontre est augmentée et d'autre part que l'état $^3\pi\pi^*$ du pyrène participe au transfert d'énergie réversible.

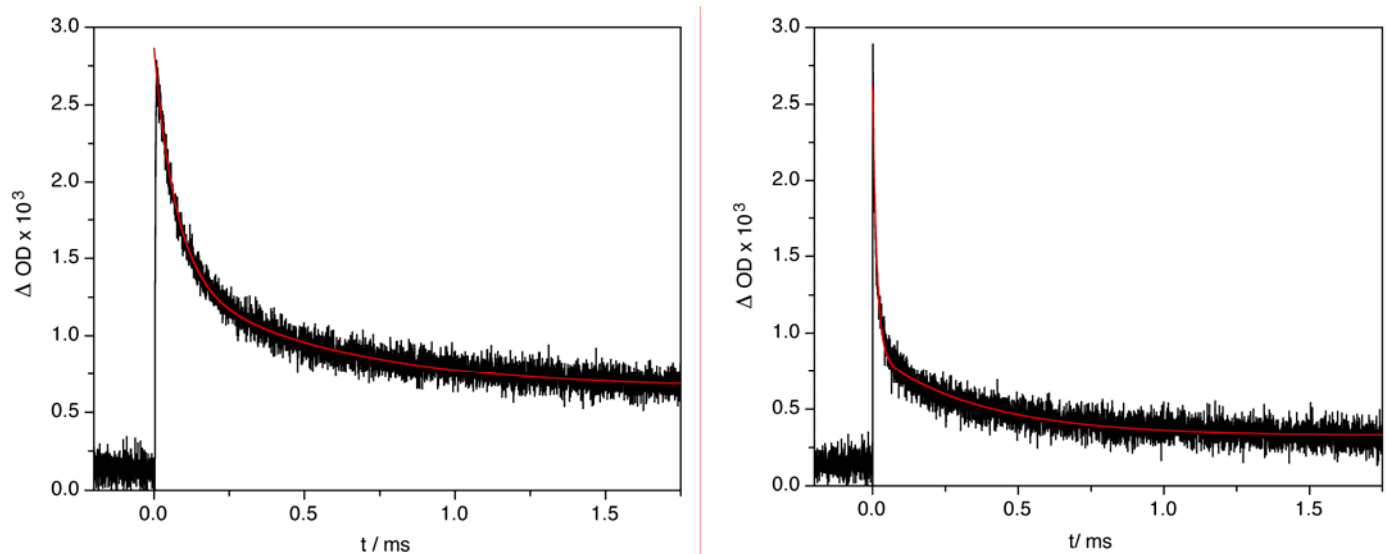


Figure 2-42 : Déclin de la bande d'absorption transitoire $T_n \leftarrow T_1$ du pyrène dans l'eau (à gauche) et en présence de TMADS (à droite). Dans le premier cas, un déclin biexponentiel est observé (durée de vie 71 μs et 544 μs (50/50)) comme dans le second cas (durée de vie 14 μs et 360 μs (70/30)).

Des mesures de durée de vie de luminescence du système bichromophorique ont donc été réalisées et montrent une différence de comportement en présence de surfactant (Tableau 2-14). On observe un déclin biexponentiel dans l'eau. La grande composante correspond à la luminescence de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ tandis que la plus petite est attribuée la luminescence des complexes intervenant dans un transfert d'énergie avec le pyrène. La valeur des facteurs préexponentiels montre que l'importance relative de la durée de vie courte s'accroît en présence d'une plus forte concentration en **53** (90 / 10 mélange 1/ 8) tandis que la cinétique associée semble constante.

Durée de vie / ns			
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	53	H ₂ O	H ₂ O (50 , 20 mM)
1 éq.	0 éq.	577	800
1 éq.	1 éq.	159, 636 (0,25 / 0,75)	211, 911 (0,39 / 0,61)
1 éq.	2 éq.	145, 650 (0,41 / 0,59)	155, 1087 (0,63 / 0,37)
1 éq.	4 éq.	166, 701 (0,57 / 0,43)	-27, 127, 1263 (0,28 / 0,45 / 0,26)
1 éq.	6 éq.	168, 800 (0,66 / 0,33)	-40, 110, 1259 (0,42 / 0,53 / 0,05)
1 éq.	8 éq.	160, 850 (0,90 / 0,10)	-37, 95, 1270 (0,5 / 0,5 / 2x10 ⁻³)
[Ru(bpy) ₂ 14] ²⁺	-	2230	1490

Tableau 2-14 : Propriétés d'émission résolue dans le temps du complexe [Ru(bpy)₃]²⁺ en présence d'une concentration croissante en **53** dans l'eau et en solution aqueuse de TMADS (Mesure par SPC, lampe à décharge d'azote). Les facteurs préexponentiels sont marqués entre parenthèses pour les systèmes bichromophoriques.

En solution micellaire, le comportement devient plus complexe et est basé sur des déclin biexponentiels à de faibles concentrations en **53** et sur des déclin triexponentiels pour de fortes concentrations. A basse concentration en **53**, la probabilité de rencontre entre les deux composantes est faible du fait de leurs localisations dans des micelles différentes. Les transferts d'énergie ne peuvent être marqués par de grandes efficacité et le comportement photophysique de [Ru(bpy)₃]²⁺ est similaire à celui dans l'eau. Cependant, à partir d'un ratio ¼, la composante longue se trouve fortement prolongée montrant une progression de l'efficacité de la vitesse de transfert d'énergie de l'état ³MLCT vers l'état ³ππ*. Une troisième durée de vie négative apparaît ce qui est significatif d'un phénomène de population relativement lent et peut être attribuée au transfert d'énergie retour à partir du pyrène. Sa vitesse, quasiment constante est plus faible que celles observées pour un système bichromophorique intramoléculaire [Ru(bpy)₂**14**]²⁺ étudié dans le chapitre 2 et correspond au temps nécessaire aux chromophores de trouver une position et une distance favorable au transfert d'énergie. Le rôle de réservoir d'énergie du pyrène est également préservé dans un système bimoléculaire en présence de micelles en raison du prolongement de la durée de vie de luminescence du complexe [Ru(bpy)₃]²⁺ qui atteint quasiment la valeur du système bichromophorique dans des conditions identiques.

L'établissement d'un équilibre à l'état excité dans le système bichromophorique $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$, dans une solution micellaire a permis d'appliquer le processus dans un système bimoléculaire. L'effet hydrophobe responsable de l'autoassemblage de molécules amphiphiles construit un environnement favorable à la réalisation du transfert d'énergie retour vers le complexe de ruthénium contrairement à la solution homogène où les processus de diffusion interdisent ce processus entraînant une perte de luminescence du centre métallique.

2.5. Conclusion

Les conditions d'équilibre à l'état excité entre les chromophores $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et le pyrène ont été étudiées dans des solides mésoporeux de type silicate, dans un matériau nanoporeux de type aluminosilicate et en solution aqueuse et/ou dans des domaines amphiphiles. Le transfert d'énergie réversible actif en solution est également disponible dans ces milieux et se caractérise également par un prolongement de la durée de vie de luminescence des complexes métalliques. L'intervention des processus au sein de zéolites a été considérée dans une réaction de séparation de charge photoinduite et a accru l'efficacité du système de 300% vis-à-vis du complexe de référence tandis que l'autoassemblage de domaines amphiphiles a permis de réaliser ce processus dans un système bimoléculaire. La variation du milieu constitue ainsi une voie de valorisation intéressante dans les domaines d'applications tels que la détection chimique ou la photosensibilisation.

2.6. Références

- ¹ N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin / Cummings, **1978**, Menlo Park.
- ² a) McClenaghan, N. D.; Leydet, Y.; Maubert, B.; Indelli, M. T.; Campagna, S., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1336 ; b) Wang, X.-y.; Del Guerzo, A.; Schmehl, R. H., *J. Photoch. Photobiol. C* **2004**, *5*, 55.
- ³ a) Wilson, G. J.; Launikonis, A.; Sasse, W. H. F.; Mau, A. W. H., *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4860 ; b) Wilson, G. J.; Sasse, W. H. F.; Mau, A. W. H., *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 583. c) Maubert, B.; McClenaghan, N. D.; Indelli, M. T.; Campagna, S., *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 447.
- ⁴ Ford, W. E.; Rodgers, M. A. J., *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2917.
- ⁵ McClenaghan, N. D.; Barigelletti, F.; Maubert, B.; Campagna, S., *Chem. Commun.* **2002**, 602.
- ⁶ Meyer, T. J., *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1193
- ⁷ Mokaya, R., *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *44-45*, 119.
- ⁸ Burleigh, M. C.; Jayasundera, S.; Thomas, C. W.; Spector, M. S.; Markowitz, M. A.; Gaber, B. P., *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *282*, 728.
- ⁹ a) Asefa, T.; MacLachlan, M. J.; Coombs, N.; Ozin, G. A., *Nature* **1999**, *402*, 867 ; b) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., *Nature* **1992**, *359*, 710.
- ¹⁰ Park, Y. S.; Lee, E. J.; Chun, Y. S.; Yoon, Y. D.; Yoon, K. B., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7123.
- ¹¹ a) Caspar, J. V.; Meyer, T. J., *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 952 ; b) Kober, E. M.; Caspar, J. V.; Lumpkin, R. S.; Meyer, T. J., *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3722.
- ¹² Meyer, T. J., *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 163.
- ¹³ Olmsted, J.; McClanahan, S. F.; Danielson, E.; Younathan, J. N.; Meyer, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3297.

-
- ¹⁴ Wilson, G. J.; Launikonis, A.; Sasse, W. H. F.; Mau, A. W. H., *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5150.
- ¹⁵ Ribou A.-C.; Vigo J.; Salmon J.-M., *Photochem. Photobiol.* **2004**, *80*, 274.
- ¹⁶ Benrraou, M.; Bales, B. L.; Zana, R., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13432.
- ¹⁷ Friedman A. E.; Chambron J.-C.; Sauvage J.-P.; Turro N. J.; Barton J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4960.
- ¹⁸ Bonilha, J. B. S.; Georgetto, R. M. Z.; Abuin, E.; Lissi, E.; Quina, F., *J. Coll. Inter. Sci.* **1990**, *135*, 238.
- ¹⁹ Gehlen, M. H.; De Schryver, F. C., *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 199 et références internes.
- ²⁰ Van der Auweraer, M.; Dederen J. C.; Geladé E.; De Schriver F. C. J., *J. Phys. Chem.* **1981**, *86*, 157.
- ²¹ Hauenstein, B. L.; Dressick, W. J.; Buell, S. L.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4251.

**Chapitre 3 - Complexes cuivre (I) phénanthroline –
anthracène : Transfert d'énergie réversible
et conversion montante**

3.1. Introduction

Une attention particulière a été portée lors de ces dernières années sur les complexes de cuivre (I) polypyridine qui possèdent un état excité MLCT émissif. Ces composés, basés sur un métal de transition de la première ligne sont moins chers, moins toxiques et plus abondants. Les complexes de cuivre (I) les plus étudiés dans la littérature sont les complexes homoleptiques constitués des ligands 2,9-diméthyl-1,10-phenanthroline (dmp, **54**) et 2,9-diphényl-1,10-phenanthroline (dpp, **55**) (Figure 3-1).^{1,2}

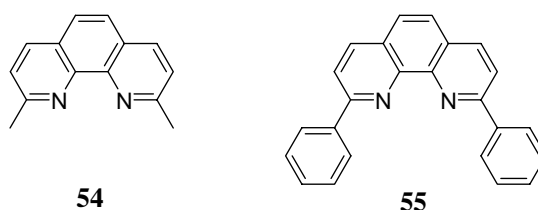


Figure 3-1 : Structure des ligands 2,9-diméthyl-1,10-phenanthroline (dmp, **54**) et 2,9-diphényl-1,10-phenanthroline (dpp, **55**), composant les complexes de cuivre(I) homoleptiques les plus étudiés.

Ils possèdent d'une part une bande d'absorption attribuée à trois types de transition de transfert de charge³ (Type I, II et III avec la transition électronique II la plus intense orientée dans l'axe z du complexe métal-ligand) dans le visible centrée vers 440 - 460 nm (état ¹MLCT ; ϵ de l'ordre de $10^3 - 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et d'autre part une luminescence centrée vers 680 - 720 nm en solution à température ambiante. Ils ont également démontré des propriétés de donneur et d'accepteur d'électrons et sont compatibles avec des transferts d'électrons photoinduits dans des systèmes supramoléculaires.⁴ Le complexe $[\text{Cu}(\text{dpp})_2]^+$ possède des potentiels d'oxydation ($E = -1,11\text{V vs. SCE}$) et de réduction ($E = 0,12\text{V vs. SCE}$) à l'état excité comparables à $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Figure 3-2).^{5,6} Les espèces présentent ainsi des propriétés photophysiques très similaires à $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et ont été identifiées comme une alternative potentielle. Son environnement tétraédrique permet en outre la génération d'architectures spécifiques avec des ligands bidentes ce qui est inaccessible avec les environnements octaédriques des complexes ruthénium (II) polypyridine.⁷ Cependant, le développement de systèmes reposant sur un complexe de cuivre (I) est limité par leurs rendements quantiques (de l'ordre de $10^{-3} - 10^{-4}$) et leurs durées de vie de luminescence (de l'ordre de 100 ns).¹

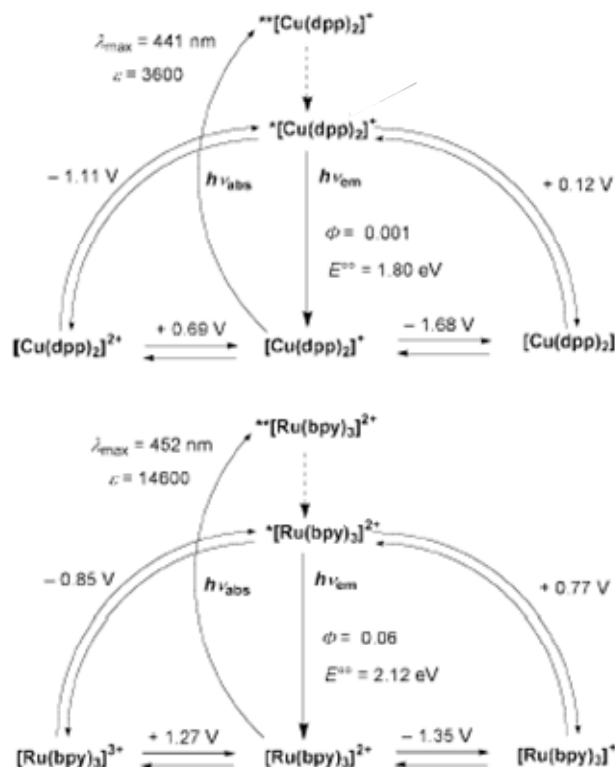


Figure 3-2 : Comparaison entre les comportements photophysiques et électrochimiques des complexes $[\text{Cu}(\text{dpp})_2]^{2+}$ en solution dégazée de dichlorométhane (en haut) et $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en solution dégazée d'acétonitrile (en bas). Le composé avec 1 ou 2 astérisques montre respectivement l'état excité actif responsable des propriétés observées ou l'état excité peuplé après excitation.

Les complexes de cuivre (I) possèdent en outre des propriétés inédites non observées dans les complexes luminescents octaédriques basés sur les ions Ru(II), Os(II) ou Re(I).

⚡ Différence structurale entre les états d'oxydation Cu(I) et Cu(II)

Le cation Cu(I) est un ion métallique d^{10} et préfère adopter un environnement tétraédrique composé de quatre coordinants. La sphère de coordination différente, composée uniquement de deux ligands bidentes, provoque un encombrement autour du centre métallique diminué par rapport aux complexes octaédriques. Le cation Cu(II) est un ion métallique d^9 et préfère une géométrie impliquant cinq ou six coordinants résultant d'une distorsion Jahn-Teller. Le passage Cu(I) / Cu(II) en solution entraîne donc la complexation d'un ligand supplémentaire pouvant être une molécule de solvant, ou un contre anion ce qui provoque un aplanissement de la structure existante du complexe de cuivre (I) (Figure 3-3).⁸

SITE COORDINATION AXIAL

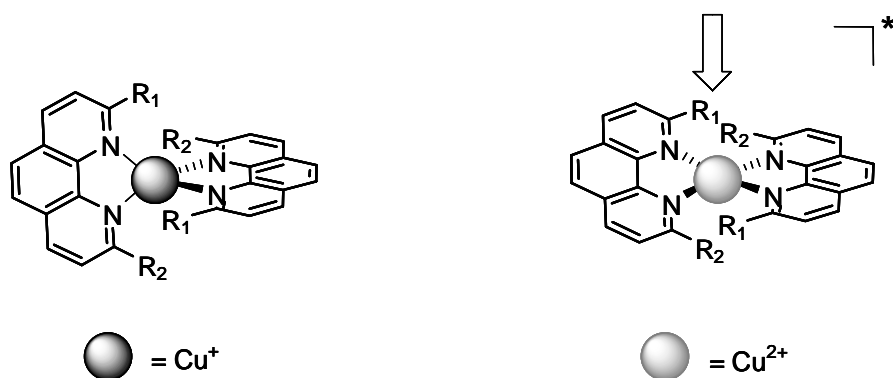


Figure 3-3 : Distorsion structurale observée pour les complexes de cuivre (I) à l'état excité suivie par une attaque nucléophile (par le solvant, le contre anion...). La taille des substituants R_1 et R_2 est un paramètre déterminant au niveau de la perturbation de la distorsion et de la protection à l'attaque nucléophile nécessaire à l'observation d'une luminescence en solution à température ambiante.

Les changements conformationnels de la sphère interne inhérents à la variation du degré d'oxydation du cuivre sont ainsi responsables d'importantes conséquences sur le comportement électrochimique et photophysique en particulier sur les états excités MLCT (Figure 3-4).⁹ En effet, l'excitation de $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ provoque la formation d'un état excité MLCT (Etat Franck-Condon) avec un centre $\text{Cu}(\text{II})^*$ coordonné à un ligand neutre et à un ligand réduit. Ce complexe possède une géométrie pseudo tétraédrique identique au complexe de cuivre (I) à l'état fondamental. La variation de degré d'oxydation du noyau métallique implique un changement de configuration électronique et est responsable d'une évolution vers un tétraèdre aplani en raison d'une distorsion Jahn-Teller (Etat MLCT aplani). La perturbation de la distorsion Jahn-Teller est à l'origine de la luminescence aussi basse en énergie de l'état MLCT pour les complexes de cuivre(I). La présence de substituant en position 2 et 9 de la phénanthroline s'avère indispensable pour pouvoir observer une luminescence à température ambiante, le composé modèle $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ n'étant luminescent qu'en matrice solide.¹⁰

Le complexe aplani peut alors revenir à l'état fondamental par désexcitation radiative ou subir la complexation d'un cinquième ligand. Dans cette structure plus ouverte la coordination d'un cinquième ligand est envisageable. La formation d'une interaction forte avec ce ligand provoque une désexcitation non radiative importante tandis qu'une interaction faible permet une désexcitation radiative (Etat MLCT / Solvo-complexe). Il est ainsi primordial de réaliser des études photophysiques dans des solvants et de contre anions peu coordinants (Solvant : CH_2Cl_2 , toluène ; contre anions : PF_6^- , BF_4^-).

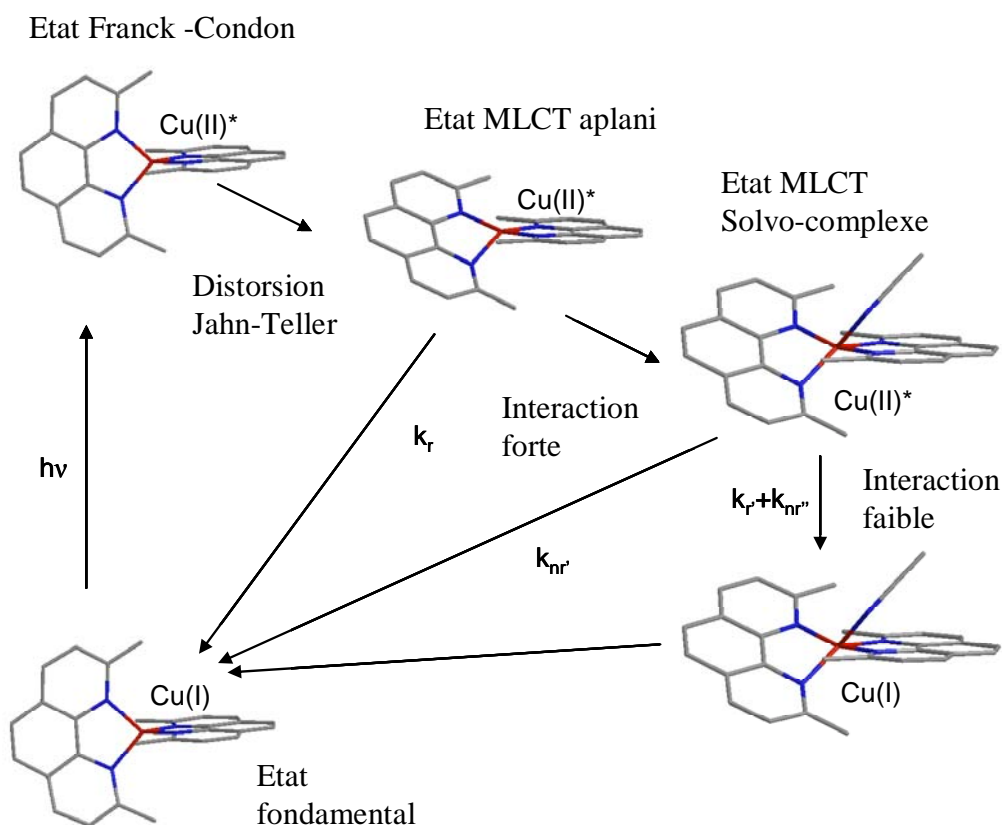


Figure 3-4 : Comportement photophysique du complexe $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ à l'état excité établi à partir des études disponibles dans la littérature.

⚡ Etats $^1\text{MLCT}$ et $^3\text{MLCT}$ accessibles thermiquement à température ambiante

Les complexes de cuivre (I) basés sur des ligands du type 2,9-alkyl-1,10-phenanthroline sont caractérisés par une différence d'énergie entre les états $^1\text{MLCT}$ et $^3\text{MLCT}$ d'environ 1800cm^{-1} .¹¹ McMillin et coll. ont mis en évidence l'intervention des deux états excités pour le complexe $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ par une étude d'émission à température variable. Ainsi, un déplacement bathochrome du maximum de luminescence est observé lorsque la température diminue (670 nm à 24°C / 703 nm à -28°C) (Figure 3-5). De plus, le déclin de luminescence est monoexponentiel à température ambiante alors qu'il devient biexponentiel à -28°C . Il a été établi que l'énergie électronique des états excités est localisée principalement sur l'état $^3\text{MLCT}$ à température ambiante mais que l'état $^1\text{MLCT}$ est responsable de la luminescence observée. Les constantes cinétiques de désexcitation radiative ont d'ailleurs été estimées respectivement de l'ordre de 10^7 s^{-1} et de 10^3 s^{-1} pour le complexe $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ (Figure 3-5).¹¹

La différence d'énergie entre les états $^1\text{MLCT}$ et $^3\text{MLCT}$ observée pour les complexes de cuivre (I) se trouve être très inférieure à celle des complexes de ruthénium (II)

([Ru(bpy)₃]²⁺ : $\Delta E = 4500 \text{ cm}^{-1}$) ou à celle existante entre les états $^1\pi\pi^*$ et $^3\pi\pi^*$ pour les chromophores organiques aromatiques (Pyrène : $\Delta E = 9900 \text{ cm}^{-1}$).¹²

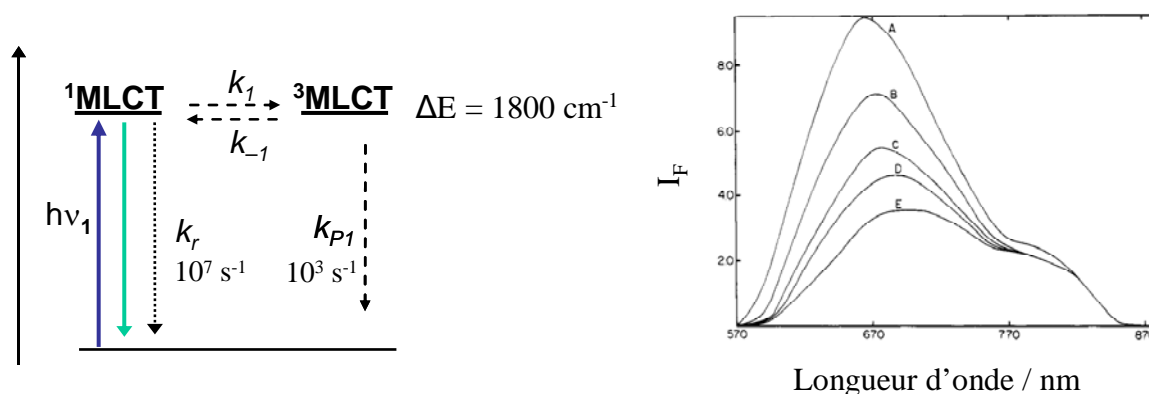


Figure 3-5 : Spectres d'émission stationnaire (non corrigés) de [Cu(dmp)₂]⁺ en solution de dichlorométhane à température variable (à 24 °C (A), 11 °C (B), 0 °C (C), -15 °C (D) et - 28°C (E)).

✚ Importance de la structure moléculaire des ligands

Le comportement photophysique des complexes de cuivre (I) est modulable en fonction de la structure de ses ligands. Les modifications structurales apportées aux ligands ont un impact plus significatif que pour les complexes de ruthénium et plus généralement pour les complexes octaédriques. La nature chimique, la taille et la position des substituants placés sur la phénanthroline peuvent influencer la géométrie à l'état fondamental mais aussi celle à l'état excité et ainsi les propriétés d'absorption et de luminescence.¹ Un facteur déterminant de l'amélioration des propriétés photophysiques est l'encombrement stérique autour du noyau métallique. Une première stratégie utilise une substitution en position 2,9 de la 1,10-phénanthroline pour perturber la distorsion Jahn-Teller responsable de pertes non radiatives (cas des complexes [Cu(dmp)₂]⁺ et [Cu(dpp)₂]⁺). Une seconde stratégie est basée sur des interactions interligand des substituants en position 2 et 9 en particulier dans des complexes hétéroleptiques utilisant les ligands 2,9-ditertbutyl-1,10-phénanthroline (dtbp, **56**) ou bis[2-(diphénylphosphino)phényl]-ether (DPEphos, **57**) responsables de fortes augmentations de l'encombrement stérique au sein de la sphère primaire de coordination (Figure 3-6).^{13,14} Le développement des complexes [Cu(dtbp)(dmp)]⁺ et [Cu(DPEphos)(dmp)]⁺ sont caractérisés par une forte amélioration des propriétés de luminescence. Une troisième stratégie implique des ligands avec des substituants en position 4 et 7 de la phénanthroline (groupement alkyle ou aryle) afin d'empêcher la formation d'un solvo-complexe et de réduire l'importance des désexcitations non radiatives liées au nouveau ligand.¹⁵



Figure 3-6 : Structure des ligands 2,9-ditertbutyl-1,10-phenanthroline (**56**, dtpb) et 2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline (**57**, DPEphos), composant les complexes de cuivre (I) hétéroleptiques caractérisés par de fortes augmentations de durée de vie et de rendement quantique de luminescence.

Ce chapitre présente deux études sur des transferts d'énergie réversibles au sein de systèmes bichromophoriques dérivés de complexe de cuivre (I) :

- ✚ Un équilibre entre trois états excités isoénergétiques et son introduction dans des systèmes plus complexes.
- ✚ La mise en œuvre d'un système de conversion montante impliquant des complexes de cuivre (I).

3.2. Double équilibre à l'état excité au sein d'un complexe de cuivre (I) phénanthroline bichromophorique

3.2.1. Introduction

Le transfert d'énergie réversible a déjà été utilisé dans de systèmes inorganiques supramoléculaires basés sur des complexes de ruthénium (II) et d'osmium (II) polypyridine. L'efficacité du transfert d'énergie vers le chromophore organique additionnel est variable pour chacun des deux systèmes et dépend du positionnement relatif des états excités des différents chromophores.¹⁶ L'augmentation de durée de vie de l'état excité est ainsi beaucoup plus important pour le système $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ / Pyrène ($\Delta E = -350 \text{ cm}^{-1}$) (cf. chapitre 2) que pour le couple Os $[\text{Os}(\text{dmb})_3]^{2+}$ / Anthracène ($\Delta E = 700 \text{ cm}^{-1}$)¹⁷. L'application de cette stratégie à d'autres centres métalliques est fortement limitée par l'assortiment de l'énergie des états excités et de leurs cinétiques de désactivation vers l'état fondamental des différents chromophores. Nous voulons ainsi appliquer cette stratégie à un complexe de cuivre (I) homoleptique (2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline - **54**) qui possède les états excités $^1\text{MLCT}$ et $^3\text{MLCT}$ thermiquement accessibles l'un à l'autre.

L'association du complexe homoleptique de cuivre $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$ avec un chromophore présentant un état excité d'énergie équivalente doit provoquer la combinaison de deux processus rapides et réversibles – passage intersystème entre les états $^1\text{MLCT}$ et $^3\text{MLCT}$ du

complexe de cuivre et un transfert d'énergie triplet-triplet et donne une opportunité unique d'étudier un processus de double équilibre à l'état excité dans un système remarquablement simple. Plus précisément, le chromophore anthracène a un état $^3\pi-\pi^*$ quasi-isoénergétique avec des états excités de l'unité inorganique (les états $^3\text{MLCT}$ et $^3\pi-\pi^*$ se trouvant à 1,8 eV). Il est anticipé que l'incorporation d'un espaceur inerte dans le complexe bichromophorique $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ induise une conservation des propriétés intrinsèques de chaque chromophore à l'instar du système bichromophorique de ruthénium (II). Les conditions requises pour l'établissement de ce double équilibre dynamique et les processus photophysiques envisagés sont montrés par un diagramme de Jablonski-Perrin, ($k_1, k_{-1} > k_r \gg k_{P1}, k_{P2}$) (Figure 3-7).

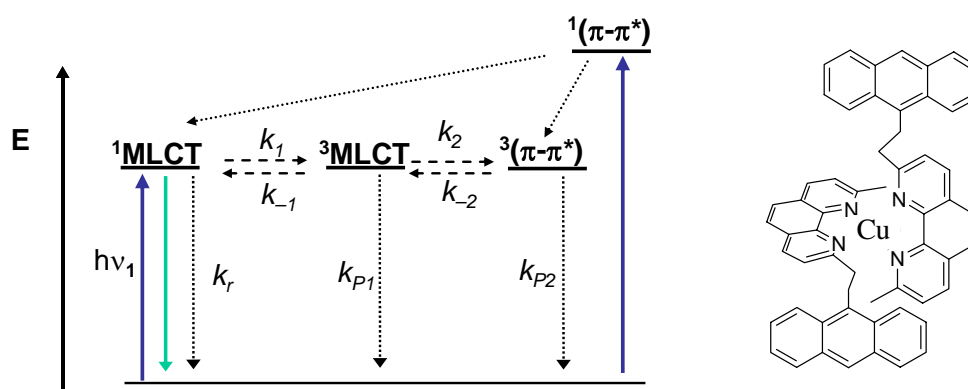


Figure 3-7 : Equilibre entre trois états excités dans le complexe mononucléaire $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$, nouvelle stratégie pour prolonger la durée de vie des complexes de cuivre (I) homoleptique. Les charges du complexe métallique ont été retirées par souci de clarté.

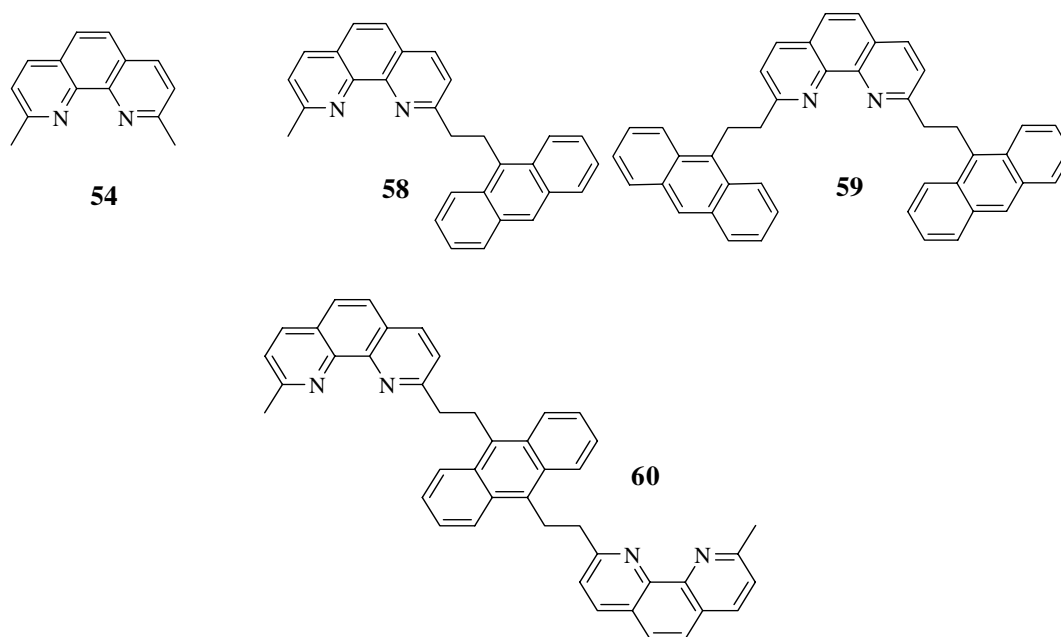


Figure 3-8 : Structure des ligands **54**, **58**, **59** et **60** pour la formation de complexes homoleptiques à longue durée de vie de luminescence.

Des modifications structurales peuvent être aisément réalisées. L'analogue **59** comporte quatre (au lieu de deux) réservoirs d'énergie dans le complexe homoleptique $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$ pouvant mener à un prolongement de durée de vie plus important tandis que le ligand **60**, composé d'une unité anthracène centrale et de deux unités phénanthrolines chélatantes permet d'anticiper la formation du complexe dinucléaire $[\text{Cu}_2(\mathbf{60})_2]^+$ caractérisé par une structure en double hélice (Figure 3-8).

3.2.2. Méthodologie de synthèse

La préparation des complexes de cuivre mononucléaires est réalisée respectivement à partir des ligands 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline **54**, 2-méthyl-9-(2-anthracenylethyl)-1,10-phénanthroline **58** et 2,9-(di-2-anthracenylethyl)-1,10-phénanthroline **59** comportant respectivement 0, 1 ou 2 anthracènes.

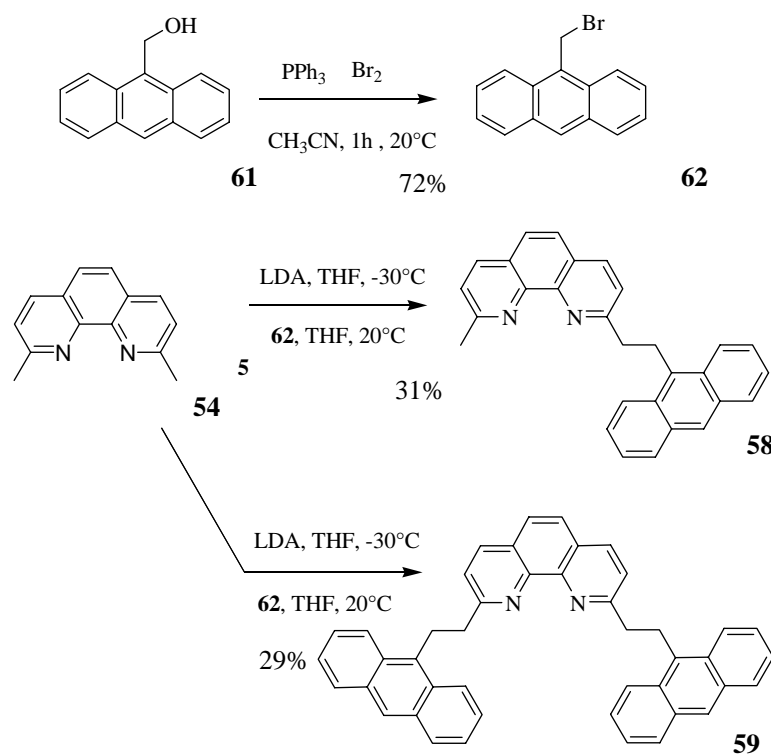


Figure 3-9 : Synthèse des ligands **58** et **59** envisagés pour la génération de complexes homoleptiques bichromophoriques (LDA ; lithium diisopropylamide).

Le 9-méthylantracène **61** est dans un premier temps converti en dérivé bromé **62** par l'addition préalable de bromure et de triphénylphosphine à température ambiante. Ce composé permet d'obtenir le ligand **58** par une C-alkylation de la 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline, suite à la déprotonation du groupement allylique en utilisant une base forte non-nucléophile (LDA ; lithium diisopropylamide). La modification du ratio en **62** et en base

vis-à-vis de **54** induit préférentiellement le ligand **59**. Les rendements modestes observés sont liés à la difficulté de séparation des deux espèces par chromatographie sur colonne de silice (Figure 3-9).

La préparation de complexes de cuivre (I) homoleptiques est ensuite réalisée en une seule étape à partir des différents ligands et du complexe de cuivre tetrakisacetonitrile hexafluorophosphate dans un ratio 1/2 avec d'excellents rendements. L'échange de ligands a lieu instantanément et est signalée par une coloration rouge du milieu réactionnel. La synthèse $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$ est réalisée dans l'acétonitrile tandis que celles des composés bichromophoriques $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ et $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$ sont réalisées dans un mélange dichlorométhane / acétonitrile (10 : 1 (v/v)) pour permettre la solubilisation des ligands et des complexes formés (Figure 3-10).

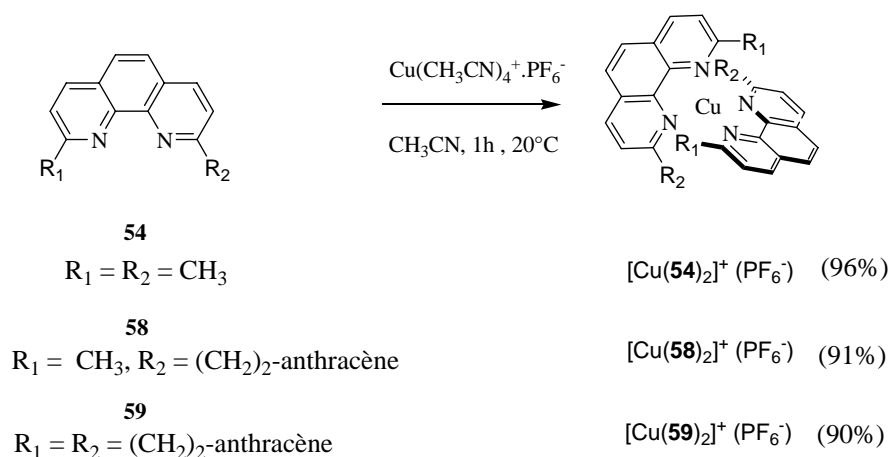


Figure 3-10 : Synthèse des complexes $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$, $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ et $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$. (Un seul énantiomère est représenté sur les 2 envisageables pour $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$. Les charges de complexe métallique ont été retirées par souci de clarté.)

La méthodologie de synthèse des ligands **58** et **59** peut être également appliquée à la synthèse du ligand **60** par deux C-alkylation successives de deux 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline **54** par le 9,10-diméthylchloroanthracène **63** (Figure 3-11).

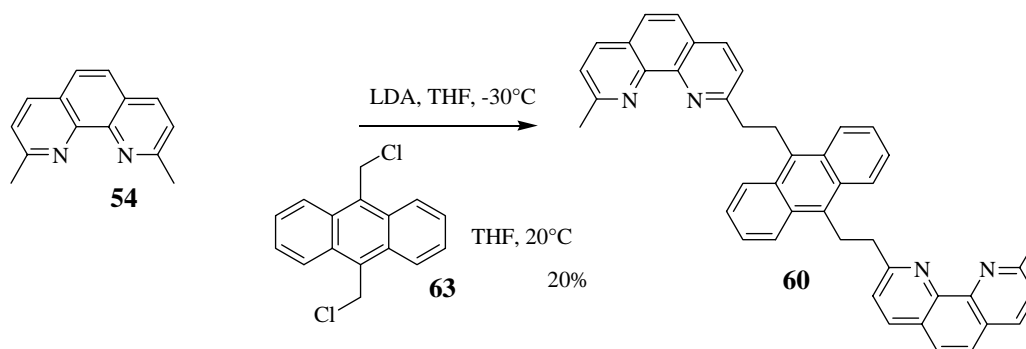


Figure 3-11 : Synthèse du ligand **60** envisagé pour la génération d'un complexe dinucléaire de structure hélicoïdale.

Le mélange du ligand **60** et du complexe de cuivre tetrakisacetonitrile hexafluorophosphate dans un ratio 1/1 ne mène pas à la formation de l'espèce $[\text{Cu}_2(\mathbf{60})_2]^+$ désirée. Le spectre RMN ^1H ne montre pas de pics fins et structurés comme dans le cas des complexes précédents ce qui permet d'affirmer que plusieurs espèces sont en équilibre. Les spectres n'évoluent pas au cours du temps et ne sont pas influencés par des variations de température. De plus, les spectres de masse (ESI) montrent qu'à l'équilibre, même sur une gamme de concentration importante (10^{-5} à 10^{-3} M), il n'existe que 5 - 10% de $[\text{Cu}_2(\mathbf{60})_2]^+$ qui pourrait correspondre à la formation de l'hélicate désiré, l'espèce majoritaire étant $[\text{Cu}(\mathbf{60})]^+$ (Figure 3-12).

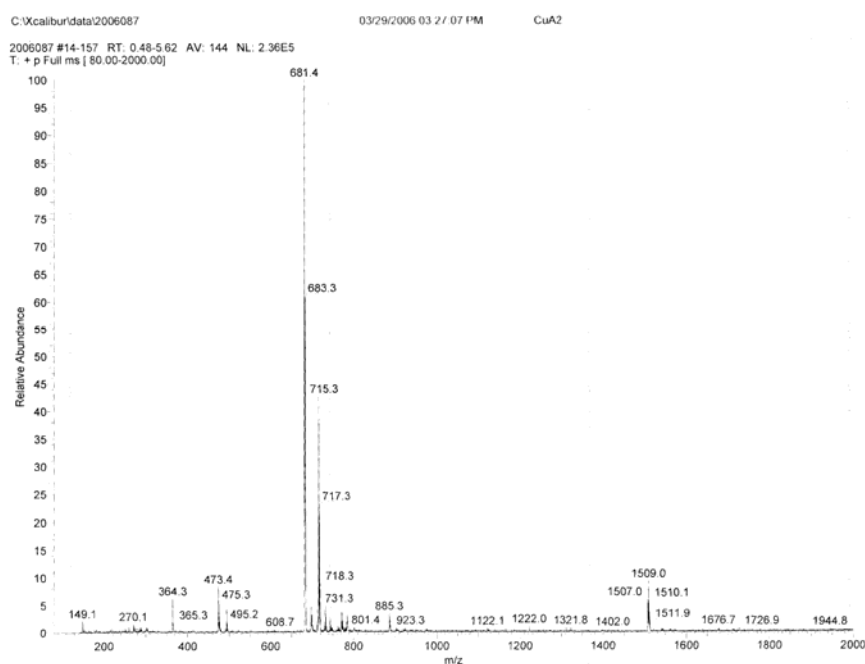


Figure 3-12 : Spectre de masse (ESI) montrant le complexe et le complexe mononucléaire $[\text{Cu}(\mathbf{60})]^+$ et binucléaire $[\text{Cu}_2(\mathbf{60})_2]^+$.

La structure des pics correspondant à m/z de 681 ne peut correspondre au complexe dinucléaire en particulier du fait de l'écart entre pics de m/z de 1. L'équilibre observé entre les deux espèces majoritaires est sans doute déplacé vers la formation du complexe mononucléaire en raison des gênes stériques liées à la présence d'un espaceur trop court par rapport à l'espace requis par les groupements anthracènes. (Un ligand analogue de **60** constitué d'un groupement benzène mène à la formation de la structure désirée.¹⁸)

L'intégrité des complexes de cuivre (I) préparés est soumise à précautions. Une atmosphère inerte permet d'éviter des réactions parasites d'oxydation d'une part du centre métallique et d'autre part de la formation de l'endopéroxyde de l'anthracène (Figure 3-13)

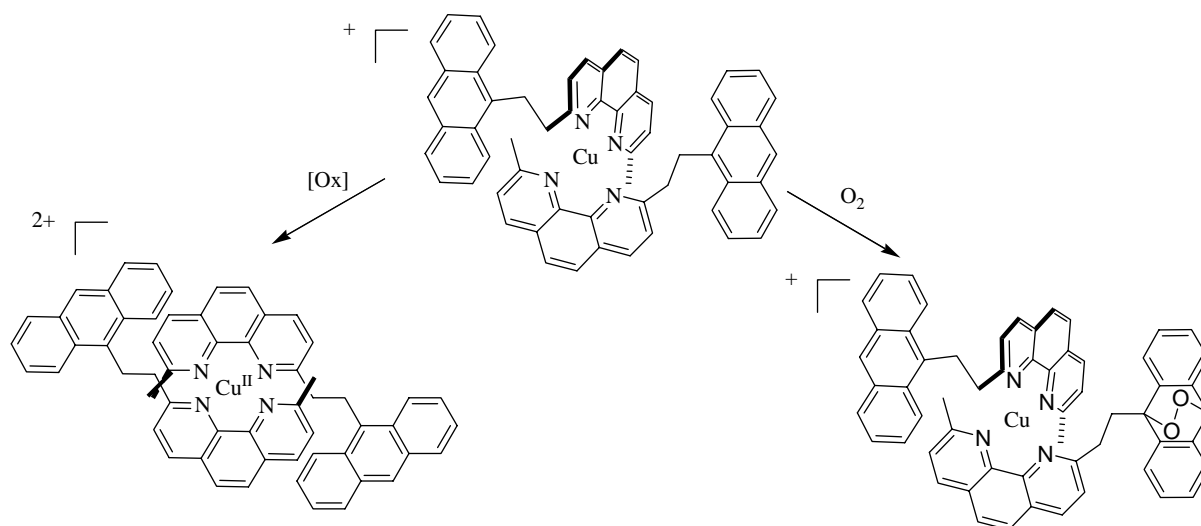


Figure 3-13 : Voies d'oxydation de complexe de cuivre (I) bichromophorique.

En absence d'espèces complexantes en solution (contre anion et solvant nucléophiles), l'oxydation en cuivre(II) peut induire des modifications importantes de l'état excité MLCT et du comportement photophysique général du complexe de cuivre du système bichromophorique. De plus, la variation du degré d'oxydation implique que le complexe devient paramagnétique ce qui empêche toute étude par RMN.

L'oxydation de l'anthracène, peut être quant à elle provoquée par une réaction irréversible de cycloaddition [2+2] avec l'oxygène moléculaire, coupant la conjugaison du chromophore et provoquant une variation importante de l'énergie de l'état $^3\pi\pi^*$. Le transfert d'énergie devient irréversible et bouleverse le comportement photophysique du système bichromophorique. Dans les deux cas, l'équilibre réversible existant entre les deux chromophores ne serait plus présent.

3.2.3. Etude électrochimique

Une étude de voltamétrie cyclique des complexes homoleptiques $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$, $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ et $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$ a été réalisée dans des solutions de dichlorométhane dégazées en présence de l'électrolyte hexafluorophosphate de tétrabutylammonium **64** (0,1 M) afin de caractériser leurs propriétés redox (Tableau 3-1). Les électrodes utilisées sont en argent (électrode de travail) et en platine (contre électrode et électrode de référence) tandis que le ferrocène est

utilisé comme référence interne. Le voltamogramme cyclique du complexe homoleptique modèle $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$ (Figure 3-14) présente une vague réversible ($E_{1/2}/\text{V} = 0,91 \text{ V vs. SCE}$) attribuée à l'oxydation du centre métallique ($\text{Cu(I)} / \text{Cu(II)}$). Par contre, la vague de réduction correspondant à la réduction d'un ligand phénanthroline n'a pas été clairement observée dans la fenêtre étudiée.

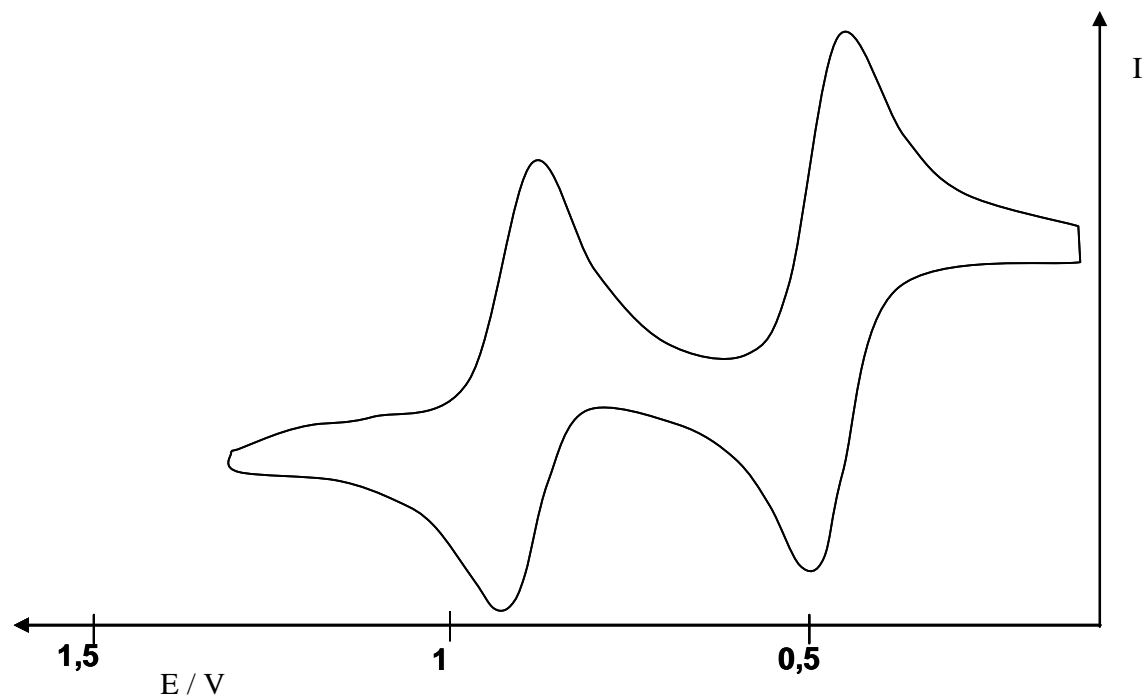


Figure 3-14 : Voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$ en solution dégazée de dichlorométhane en présence de **64** (Référence interne = ferrocène)

Les voltamogrammes des complexes bichromophoriques $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ et $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$ présente deux vagues d'oxydation (Figure 3-15). La première vague réversible est similaire à celle observée pour le complexe modèle ($E_{1/2}\text{V} = 0,89 \text{ V (vs. SCE)}$ et $0,90 \text{ V (vs. SCE)}$ respectivement) ce qui suggère que le centre métallique présente des caractéristiques identiques en présence de groupements organiques auxiliaires encombrants. Cependant, l'écart de 80 mV entre le pic d'oxydation et de réduction est significatif d'un transfert d'électron lent avec une réorganisation structurale. Ceci montre que la présence des anthracènes perturbe légèrement la distorsion Jahn-Teller en raison de sa proximité vis-à-vis de la sphère primaire de coordination. Cet écart est identique pour les deux complexes bichromophoriques ce qui suggère qu'il existe un niveau d'encombrement semblable concernant l'aplanissement du complexe vers une géométrie D_2 .

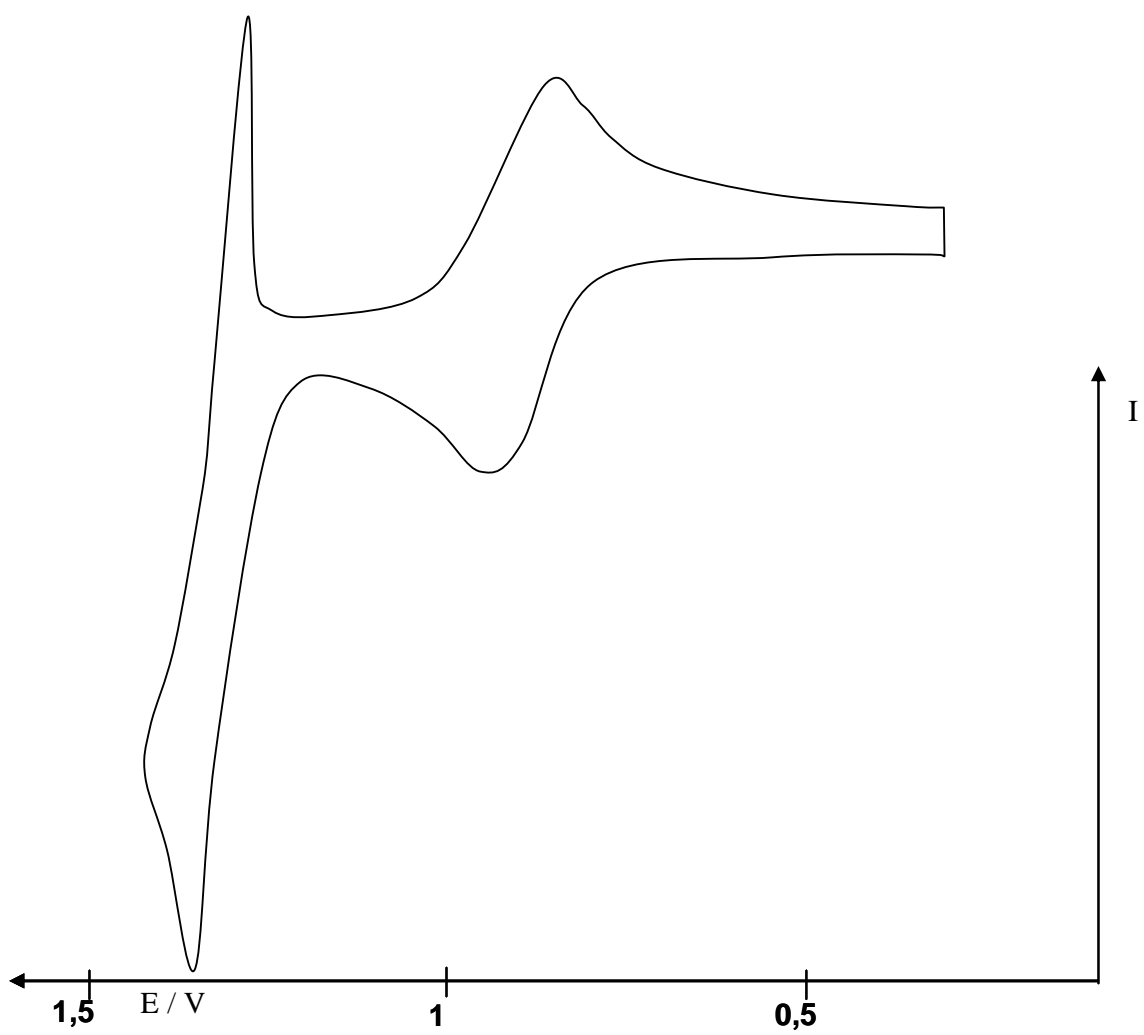
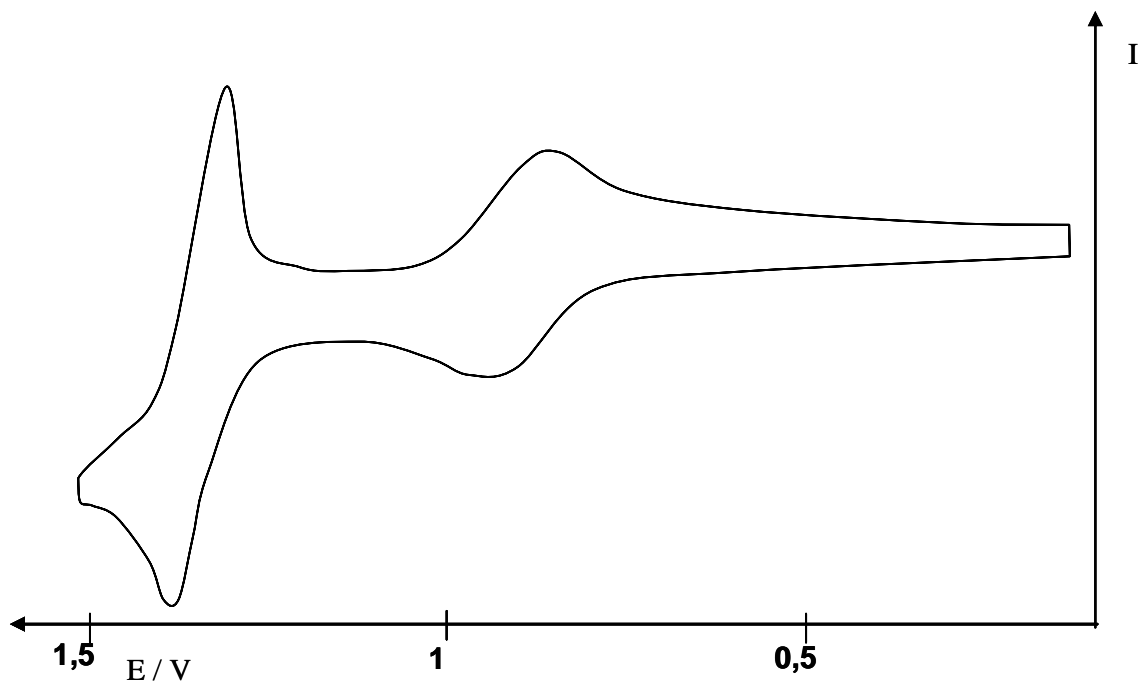


Figure 3-15 : Voltamogramme cyclique des complexes $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ et $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$ en solution de dichlorométhane dégazée de dichlorométhane en présence de **64**.

Potentiel (E /V vs. SCE)		
	$E_{1/2}$ / V	$\Delta E_{\text{ox-red}}$ / mV
$[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$	0,91	60
$[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$	0,90	80
	1,35	60
$[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$	0,90	80
	1,35	60

Tableau 3-1 : Propriétés d'oxydation des complexes $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$, $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ et $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$ en solution de dichlorométhane dégazée en présence de **64** (0,1 M).

3.2.4. Etude photophysique

3.2.4.1. Absorption électronique

Les spectres d'absorption électronique des différents ligands libres et complexes homoleptiques ont été enregistrés dans le dichlorométhane (Figure 3-16 et tableau 3-2). A l'instar des complexes bichromophoriques de ruthénium (II) étudiés dans le chapitre 2, l'espaceur éthylène inerte provoque une conservation des propriétés de chaque chromophore à l'état fondamental. L'absorption dans la région spectrale UV, identique à celle des ligands libres, est constituée de bandes intenses et structurées (ϵ de l'ordre de 10^4 à $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) tandis que la partie visible est dominée par une nouvelle bande non structurée à 458 nm (ϵ de l'ordre de 10^3 cm^{-1}) attribuée à la transition $^1\text{MLCT}$. Pour le complexe $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ et $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$, des bandes additionnelles sont observées dans la région proche UV montrant une structure vibronique fine et sont attribuées à la transition $^1\text{L}_a$ de l'unité anthracène. L'incorporation de chromophores auxiliaires induit cependant un déplacement d'une part hypsochrome et d'autre part hypochrome des transitions associées au passage vers un état de transfert de charge. Cette tendance est consistante avec une sphère de coordination plus encombrée provoquée par la présence des anthracènes et a déjà été observée pour des complexes encombrés de cuivre (I) homoleptiques (pour les ligands 2,9 neopentyl- et 2,9-secbutyl-1,10-phenanthroline).¹⁹

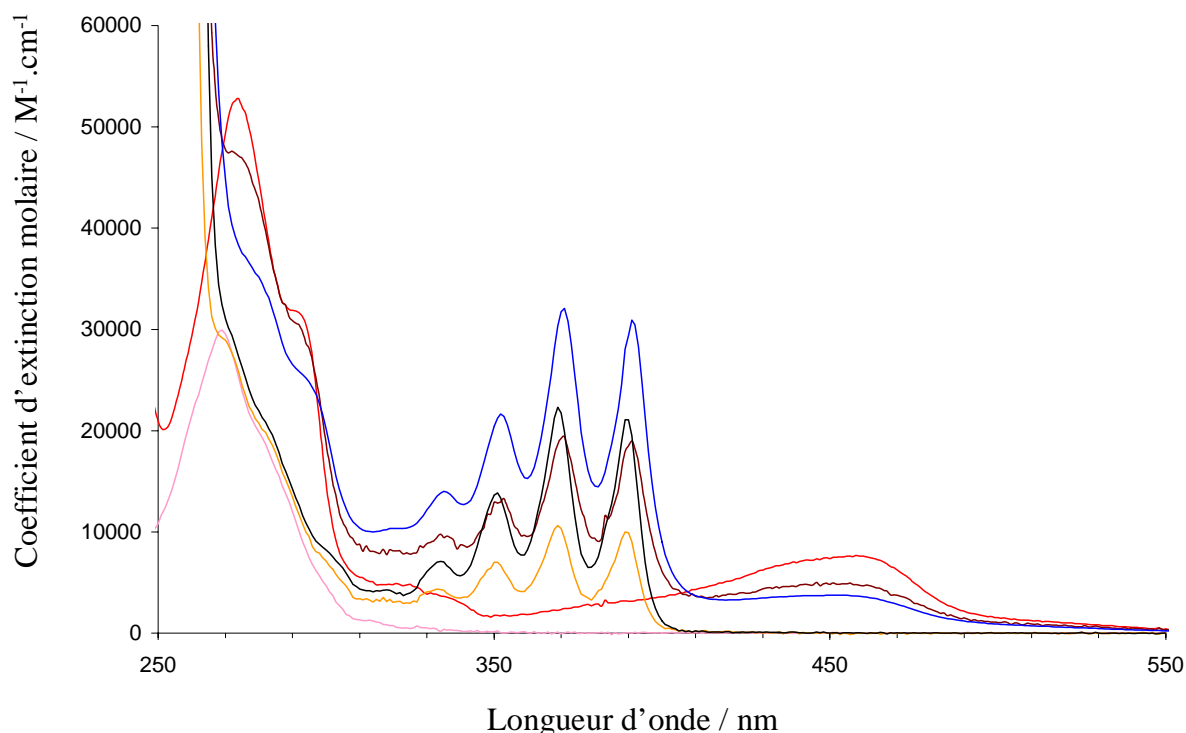


Figure 3-16 : Spectres d'absorption électronique des complexes $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$ (rouge), $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ (marron) et $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$ (bleu) et des ligands libres $\mathbf{54}$ (rose), $\mathbf{58}$ (orange) et $\mathbf{59}$ (noir) en solution de dichlorométhane à température ambiante.

Absorption ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$; $\varepsilon / \text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)					
54	$\pi\pi^*$	271 ; 30000	$[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$	MLCT	458 ; 7850
58	$\pi\pi^*$	389 ; 10010	$[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$	MLCT	453 ; 5500
				$\pi\pi^*$	391 ; 18980
59	$\pi\pi^*$	389 ; 21000	$[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$	MLCT	453 ; 3760
				$\pi\pi^*$	391 ; 30900

Tableau 3-2 : Propriétés d'absorption des ligands libres $\mathbf{54}$, $\mathbf{58}$ et $\mathbf{59}$ et des complexes $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$, $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ et $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$ en solution de dichlorométhane.

3.2.4.2. Emission stationnaire

Les spectres d'émission stationnaire des complexes $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$, $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ et $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$ sont enregistrés dans le dichlorométhane (Figure 3-17 et tableau 3-3). Le complexe $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$ est caractérisé par une large bande non structurée dans la région du visible et est attribuée à la désexcitation radiative de l'état $^3\text{MLCT}$. Le maximum de cette bande se situe à 710 nm tandis que le rendement quantique de luminescence a été mesuré à

$4 \cdot 10^{-4}$ (+/- 10%). Les complexes $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ et $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$ présentent des propriétés très comparables (Tableau 3-3). La similitude des rendements quantiques de fluorescence entre le complexe modèle et les complexes bichromophoriques montre que les transferts d'énergie des états $^1\pi\pi^*$ et $^3\pi\pi^*$ de l'unité anthracène vers le noyau métallique sont quantitatifs. De plus, le transfert d'électron photoinduit légèrement favorable entre le noyau métallique vers l'anthracène est inefficace. En effet, la réorganisation structurale nécessaire inhérente au changement de degré d'oxydation du noyau métallique ne perturbe pas l'établissement de l'équilibre entre les états excités (probablement pour des raisons cinétiques). Une variation notable dans le comportement photophysique des systèmes bichromophoriques $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ et $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$ par rapport au complexe modèle $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$, réside dans l'augmentation de la sensibilité à l'oxygène en solution aérée ce qui suggère qu'il existe un prolongement important de durées de vie de luminescence. Cette propriété est en outre beaucoup plus marquée que pour des complexes de ruthénium étudiés dans le chapitre 2.

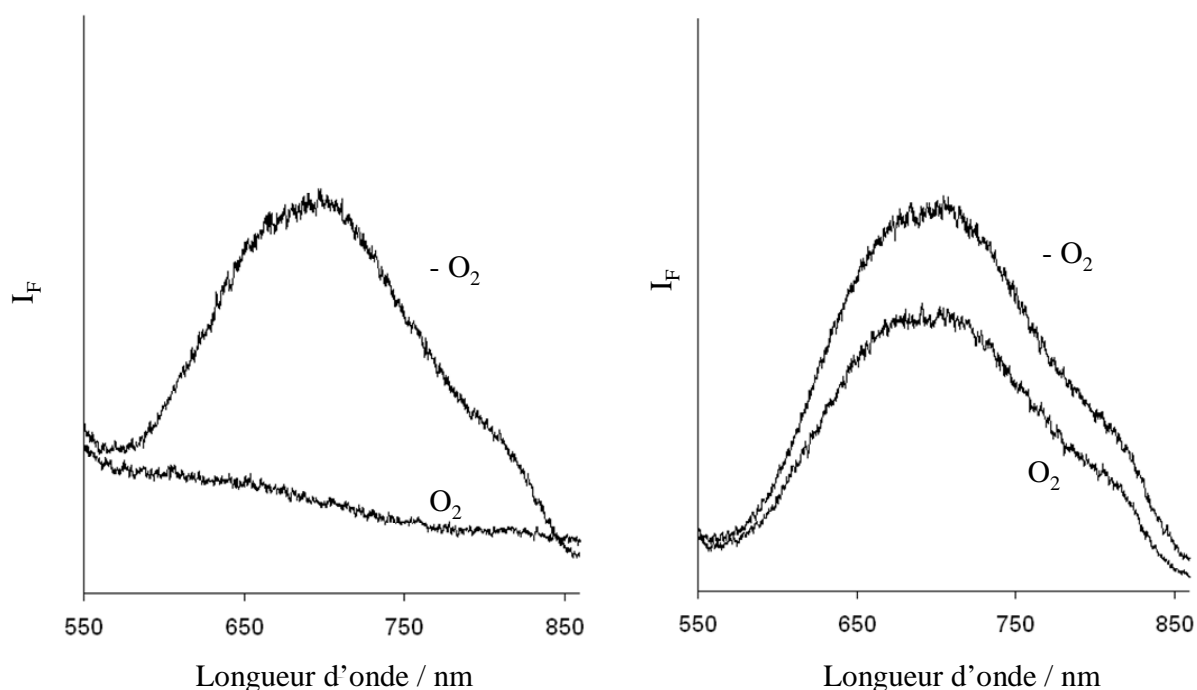


Figure 3-17 : Spectres d'émission non corrigés normalisés pour les complexes $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$ (à droite), $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ (à gauche) en solution dégazée ($-\text{O}_2$) et aérée (O_2) à température ambiante. Le spectre du complexe $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$ présente des propriétés d'émission stationnaire identiques à $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$.

Emission					
		λ_{em} / nm	Φ	τ / ns	
58	$^1\pi\pi^*$	454	0,33	5,26	
59	$^1\pi\pi^*$	454	0,30	5,75	
$[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$	MLCT	710	4×10^{-4}	90 ^a	
$[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$	MLCT	712	4×10^{-4}	-	
$[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$	MLCT	712	4×10^{-4}	-	

Tableau 3-3 : Propriétés d'émission stationnaire des ligands libres **54**, **58** et **59** et des complexes $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$, $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ et $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$ en solution dégazée de dichlorométhane. ^a correspond à la valeur dans la littérature. Le rendement quantique de luminescence des complexes ne permet pas leur mesure par SPC.

3.2.4.3. Emission à basse température

Des spectres de phosphorescence à basse température (77 K) ont été entrepris pour chaque complexe en matrice solide (MeOH : EtOH 1/4 (v/v)) pour identifier le positionnement relatif des états excités (Figure 3-18).

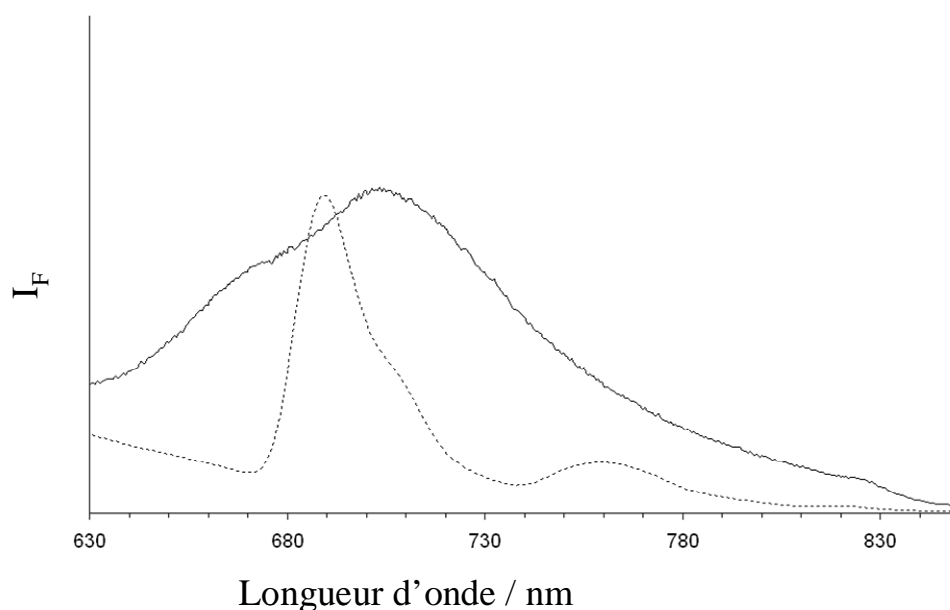


Figure 3-18 : Spectres d'émission non corrigés normalisés pour $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$ (ligne continue), $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ (ligne pointillée) à 77K dans une matrice (Méthanol / Ethanol, 1/4 ; v/v).

Le complexe $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$ est caractérisé par une large bande non structurée dans la région du visible et est attribuée à la désexcitation radiative de l'état $^3\text{MLCT}$ ($\lambda_{\text{ém}} = 707 \text{ nm}$). Les spectres correspondant aux systèmes bichromophoriques $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ et $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$ sont identiques à ceux des ligands **58** et **59** enregistrés en matrice solide (MeOH : EtOH 1/ 4 + 10% EtI). Ils sont cependant significativement différents de celui mesuré pour le complexe modèle montrant dans chaque cas que l'émission provient d'un état excité différent et correspond à l'émission $^3\pi\pi^*$ de l'anthracène, situé à une énergie légèrement plus faible ($\lambda_{\text{ém}} = 692 \text{ nm}$). La différence d'énergie existante entre l'état $^3\text{MLCT}$ du complexe de cuivre (I) et de l'état $^3\pi\pi^*$ de l'anthracène a été évalué à -430 cm^{-1} . Ces mesures montrent que les trois états excités sont quasi isoénergétiques à $1,8 \text{ eV}$ (14450 cm^{-1}) où les états $^1\text{MLCT}$ et $^3\text{MLCT}$ sont séparés par 1800 cm^{-1} et les états $^3\text{MLCT}$ et $^3\pi\pi^*$ de l'anthracène par 430 cm^{-1} .

3.2.4.4. Emission résolue dans le temps

Les durées de vie de luminescence des complexes n'ont pu être déterminées par la technique de comptage de photon unique en raison des rendements quantiques de luminescence extrêmement faibles de ces espèces. Pour des raisons de résolution temporelle, explicitées dans le chapitre 2, nous nous sommes reportés sur l'utilisation d'un laser comme source d'excitation en collaboration avec G. Jonusauskas. Des mesures de spectroscopie d'absorption transitoire et d'émission ont été réalisées sur le complexe modèle $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$, et sur les systèmes bichromophoriques $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$, $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$ d'une part à une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde pour caractériser l'instauration de l'équilibre après absorption de la lumière et d'autre part de l'ordre de la nanoseconde (voire microseconde) pour évaluer les cinétiques de désexcitation du système équilibré.

🚦 Etude photophysique du complexe modèle

Nous avons réalisé dans un premier temps une étude d'émission résolue dans le temps du complexe modèle $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$ en solution de dichlorométhane aéré (Figure 3-19). L'excitation sélective de la transition MLCT ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) induit la formation de deux bandes d'émission différentes attribuée à la luminescence de l'état $^1\text{MLCT}$ du complexe de cuivre dans une géométrie aplanie suite à la distorsion Jahn-Teller (bande majoritaire à 660 nm) et dans une géométrie tétraédrique (bande minoritaire à 550 nm). Le déclin de luminescence de la bande la plus intense, est biexponentiel et est constitué d'une composante courte de $14,3 \text{ ps}$ correspondant au peuplement de l'état $^3\text{MLCT}$ suite au passage intersystème

au sein du complexe de cuivre et d'une composante longue de 47 ns correspondant à la désactivation vers l'état fondamental du noyau métallique en présence d'oxygène. Cette bande est caractérisée par un déplacement bathochrome ($\lambda_{\max} = 660$ nm après 1 ps vs. 680 nm après 40 ps) montrant que l'énergie électronique est transférée sur l'état $^3\text{MLCT}$ (Figures 3-19 et 3-20).

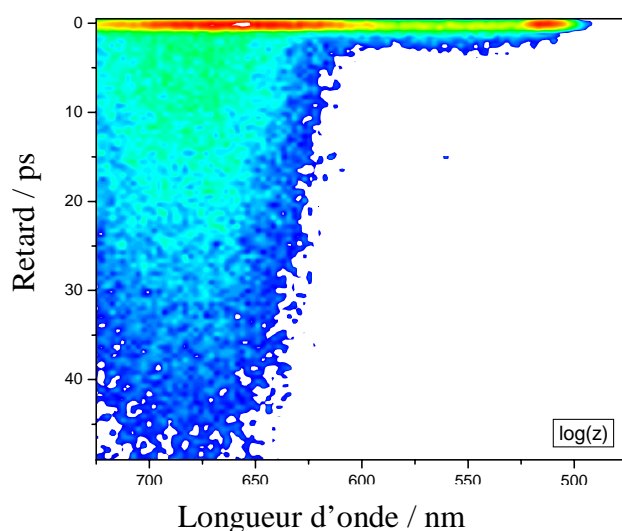


Figure 3-19 : Emission résolue dans le temps du complexe $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$ en solution de dichlorométhane aérée (excitation : 450 nm).

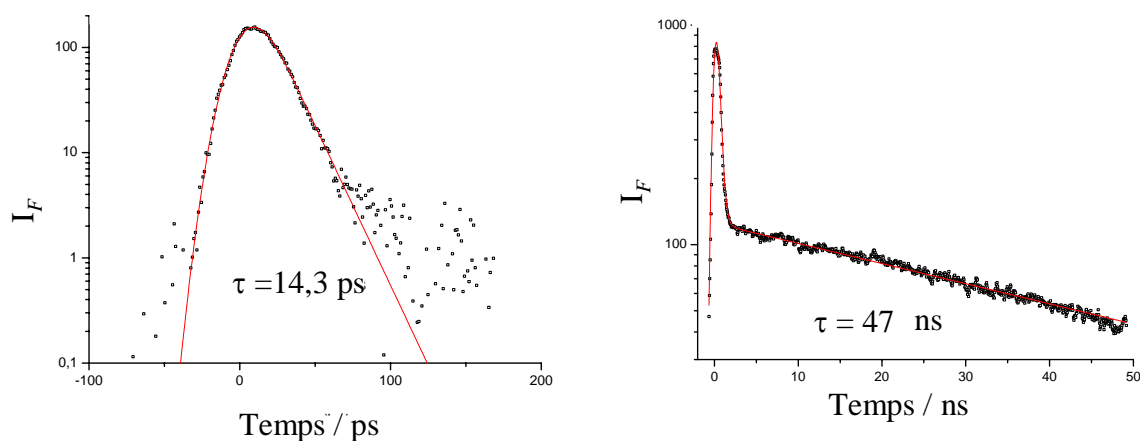


Figure 3-20 : Déclin de luminescence à 650 nm du complexe $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$ en solution de dichlorométhane aérée (excitation : 450 nm).

Le schéma photophysique de $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$ dans le dichlorométhane représenté dans la figure 3-21 considère les phénomènes observés précédemment et est en accord avec de récents travaux.⁹ La relaxation vers l'état fondamental se réalise après un passage

intersystème transitoire vers l'état $^3\text{MLCT}$ au sein du complexe de cuivre. Le chemin de désexcitation prépondérant est constitué d'une relaxation ultra-rapide de l'ordre de 100 fs menant au complexe par une distorsion de Jahn-Teller, suivi d'un passage intersystème lent de l'ordre de 15 ps. L'état excité, se relaxe ensuite radiativement vers l'état fondamental via la repopulation de l'état $^1\text{MLCT}$ avec une durée de vie de 90 ns.

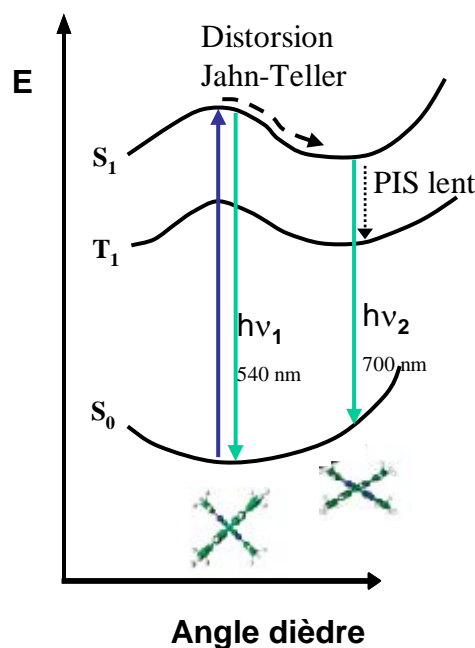


Figure 3-21 : Processus photophysiques du complexe $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$ en solution de dichlorométhane à température ambiante.

Nous avons également réalisé une étude d'absorption transitoire résolue dans le temps du complexe modèle $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$ (Figure 3-22) dans une solution de dichlorométhane aéré. La signature spectrale du complexe est composée du photoblanchiment à 450 nm et d'une bande positive centrée sur 570 nm attribuée à la transition $S_n \leftarrow S_1$ qui évolue avec une cinétique de 15 ps vers une bande attribuée à la transition $T_n \leftarrow T_1$. La bande résultante reste stable au cours de la fenêtre temporelle de l'expérience. Ce temps est en accord avec les cinétiques mesurées par luminescence résolue dans le temps.

Le temps de relaxation de l'état $^1\text{MLCT}$ constitue un processus de croisement intersystème relativement lente par rapport à ceux rencontrés dans d'autres complexes métalliques. Ce changement avait d'ailleurs été attribué auparavant à la réorganisation structurale des ligands après un passage intersystème ultrarapide à l'image du comportement photophysique des complexes de ruthénium (II) analogues et en se basant sur des valeurs

comparables de constantes de couplage spin orbite des électrons d des complexes de ruthénium et des complexe de cuivre (990 vs 829 cm^{-1}).²⁰ Mais les cinétiques obtenues par l'émission résolue dans le temps montrent sans ambiguïté que le passage intersystème impliqué dans les complexes de cuivre (I) est plus lent que celui observé pour les complexes de ruthénium (II) polypyridine.

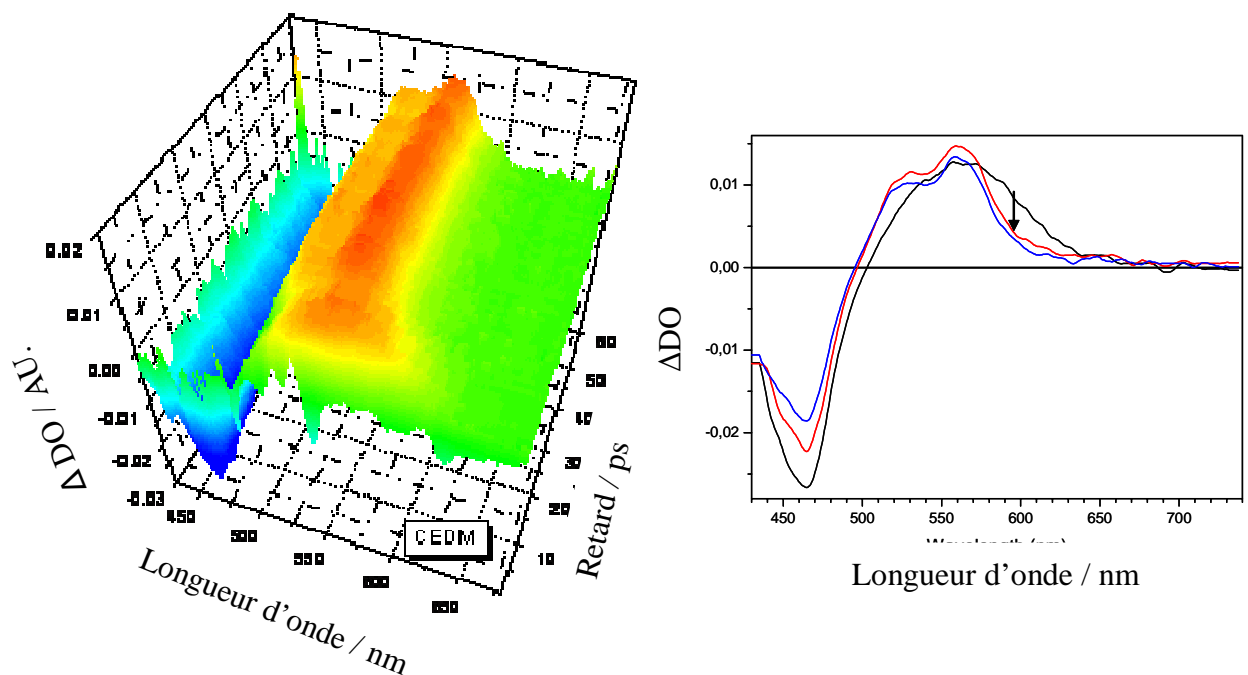


Figure 3-22 : Spectres d'absorption transitoire du complexe $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$ après 5 ps (noir), 40 ps (rouge), 150 ps (bleu) en solution de dichlorométhane aéré à température ambiante. Le temps de relaxation marqué par la flèche est de 15 ps.

Etude photophysique des complexes bichromophoriques

Nous avons réalisé en premier lieu une étude basée sur une excitation du chromophore auxiliaire ($\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm). Le spectre de luminescence du ligand **58** est caractérisé par une bande structurée à 425 nm attribuée à la fluorescence de l'état $^1\pi\pi^*$. Le déclin de luminescence du ligand est monoexponentiel et la durée de vie est estimée à 5 ns en solution dégazée ce qui est en accord avec les mesures réalisées par méthode de comptage de photon unique (Figure 3-23). La même expérience est réalisée pour le complexe $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ et aucune fluorescence ne peut être enregistrée, le déclin de luminescence dépassant la résolution de 1 ps du détecteur ce qui suggère que le transfert d'énergie de l'état $^1\pi\pi^*$ de l'anthracène vers l'état $^1\text{MLCT}$ du complexe de cuivre est quantitatif et se déroule avec une vitesse supérieure à 10^{12} s^{-1} . Un comportement identique est observé pour le complexe $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$.

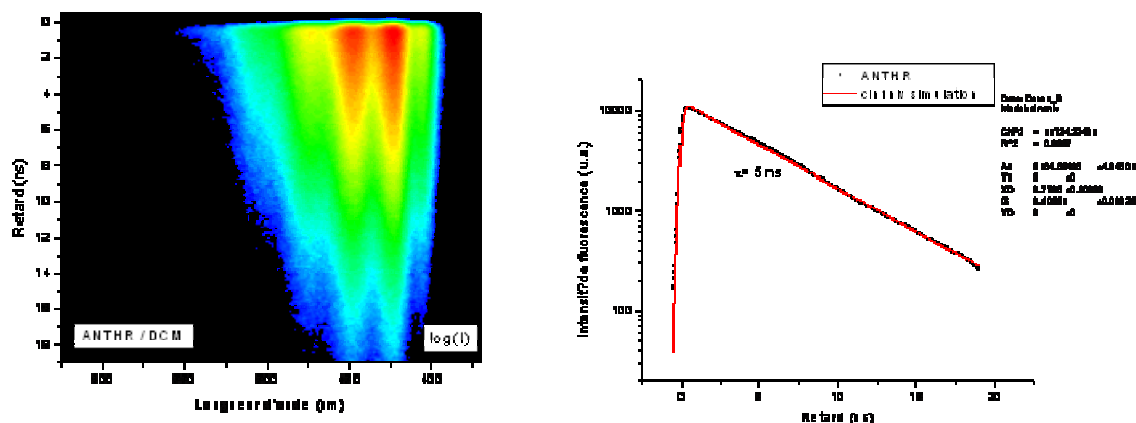


Figure 3-23 : Emission résolue dans le temps (à gauche) et le déclin de luminescence (à droite) du ligand libre **58** en solution de dichlorométhane dégazée (excitation : 360 nm).

Une excitation sélective du noyau inorganique ($\lambda_{exc} = 450\text{nm}$) dans des complexes bichromophoriques ne laisse apparaître que l'émission provenant de l'état $^1\text{MLCT}$ ($\lambda = 540\text{ nm}$) qui présente des cinétiques de désexcitation similaires au complexe $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$. L'émission à 700 nm n'est plus détectable en raison du prolongement de la durée de vie des complexes bichromophoriques. L'état MLCT du complexe tétraédrique étant centrée à 580 nm, l'anthracène ne semble pas perturber la géométrie des états transitoires. De plus, la présence de l'anthracène n'occasionne pas de modifications des propriétés photophysiques du complexe de cuivre(I) ie. la géométrie du complexe de cuivre $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ et $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$ est donc relativement proche de celle du complexe modèle.

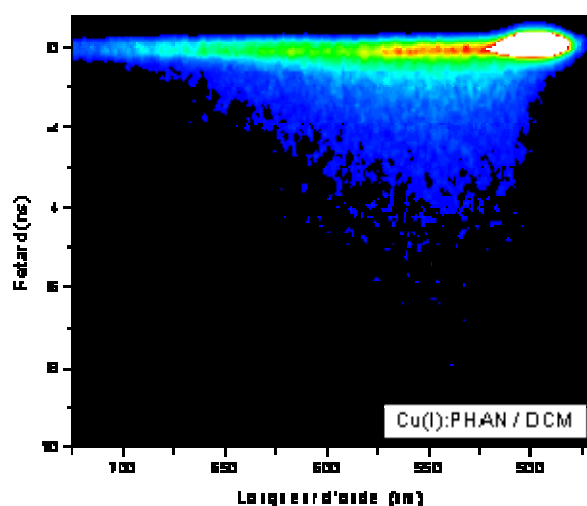


Figure 3-24 : Emission résolue dans le temps du complexe $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ en solution de dichlorométhane aérée (excitation : 450 nm).

Les spectres d'absorption transitoire ultrarapides des complexes bichromophoriques $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ dans une solution de dichlorométhane aérée (Figure 3-25) montrent que suite à un

processus de croisement intersystème relativement lent (15 ps), un transfert d'énergie électronique triplet-triplet extrêmement rapide vers l'anthracène se manifeste. En effet, la bande associée à la transition $T_n \leftarrow T_1$ entre 500 et 620 nm disparaît tandis qu'une nouvelle bande intense apparaît à 430 nm, spécifique de la transition $T_n \leftarrow T_1$ de l'anthracène. Les cinétiques d'apparition de la bande de l'anthracène et de disparition de la bande du complexe de cuivre sont établies à 60 ps. Dans le cas du système $[\text{Cu}(\mathbf{59})_2]^+$ comportant quatre anthracènes, un comportement physique similaire est observé. Les cinétiques d'apparition sont également corrélées et présente des cinétiques identiques.

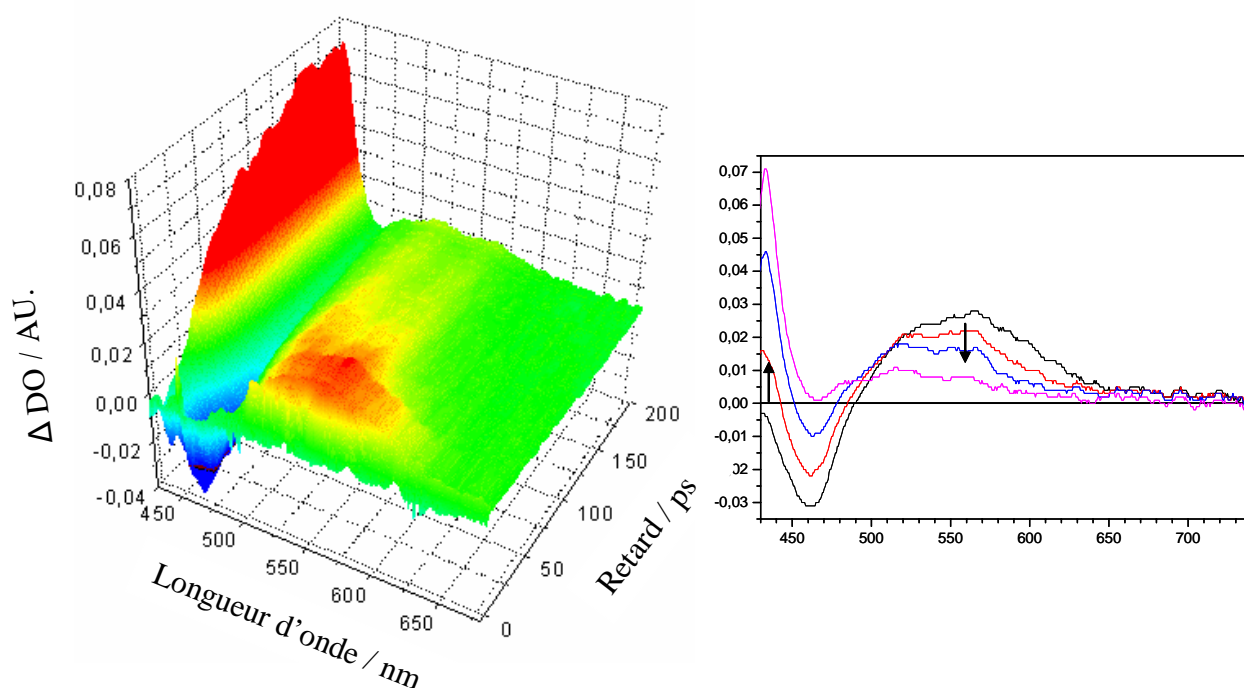


Figure 3-25 : Spectres d'absorption transitoire du complexe $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ après 5 ps (noir), 10 ps (rouge), 50 ps (bleu) et 150 ps (rose) en solution de dichlorométhane aérée à température ambiante. L'absorption MLCT est observée entre 500 et 620 nm. Les changements entre 580 nm et 620 nm sont indicatifs du passage intersystème (15 ps). La transition $T_n \leftarrow T_1$ de l'anthracène est observée à 430 nm avec une cinétique d'apparition de 60 ps.

L'allure des spectres d'absorption transitoire de l'ordre de la nanoseconde est identique à celle rencontrée dans des échelles de temps de la picoseconde. Le spectre enregistré avec un retard de 1 μs possède toujours les bandes à 430 nm et à 525 nm correspondant respectivement aux transitions $T_n \leftarrow T_1$ de l'anthracène et du complexe de cuivre (I). Cependant, le rapport d'intensité des deux bandes témoigne que l'énergie électronique est localisée sur l'état ${}^3\pi\pi^*$ de l'anthracène. Sa cinétique de disparition a été évaluée à 1,2 μs (Figure 3-26).

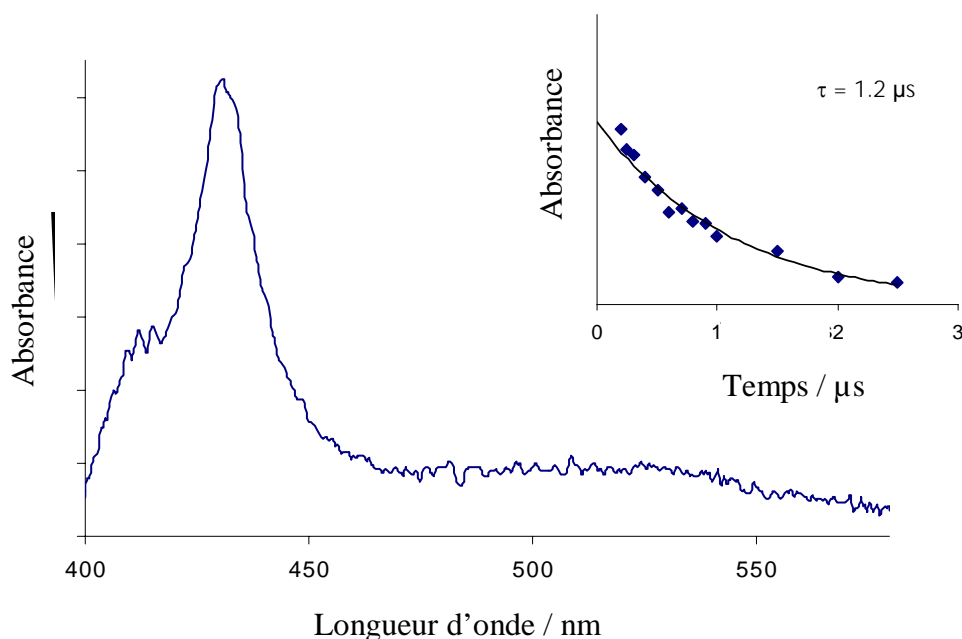


Figure 3-26 : Spectre d'absorption transitoire de de $[\text{Cu}(58)_2]^+$ après 1 μs en solution de dichlorométhane dégazée à température ambiante. Excitation = 355 nm. L'encadré montre la diminution d'absorbance au cours du temps. La durée de vie de l'état $^3\pi\pi^*$ localise sur l'antracène est de 1,2 μs .

L'émission résolue dans le temps à l'échelle de la nanoseconde confirme l'idée de l'existence d'un régime d'équilibre entre états excités où l'énergie électronique est conservée sur l'unité anthracène et transmise par la suite sur le complexe de cuivre luminescent. Le spectre enregistré avec un retard de 1 μs montre une bande à 700 nm similaire à celle enregistrée en émission stationnaire avec une durée de vie de luminescence de 1,2 μs qui correspond à la cinétique de disparition du triplet anthracène mesurée par absorption transitoire *ie.* multipliée par 15 par rapport au complexe modèle $[\text{Cu}(54)_2]^+$ (Figure 3-27).

La désexcitation du système peut être décrite par l'équation 1 :

$$k_{eq} = \alpha \left(\frac{1}{\tau_{1_{MLCT}}} \right) + \beta \left(\frac{1}{\tau_{3_{MLCT}}} \right) + \gamma \left(\frac{1}{\tau_{3(\pi\pi^*)}} \right) \quad (1)$$

Où α , β , γ représentent les concentrations relatives de l'énergie électronique localisée sur l'état 1MLCT , 3MLCT et $^3\pi\pi^*$ et $\tau_{1_{MLCT}}$, $\tau_{3_{MLCT}}$ et $\tau_{3\pi\pi^*}$ représentent les durées de vie des différents états excités. Dans le cas de $[\text{Cu}(59)_2]^+$, le facteur γ est très supérieur aux facteurs α , β .

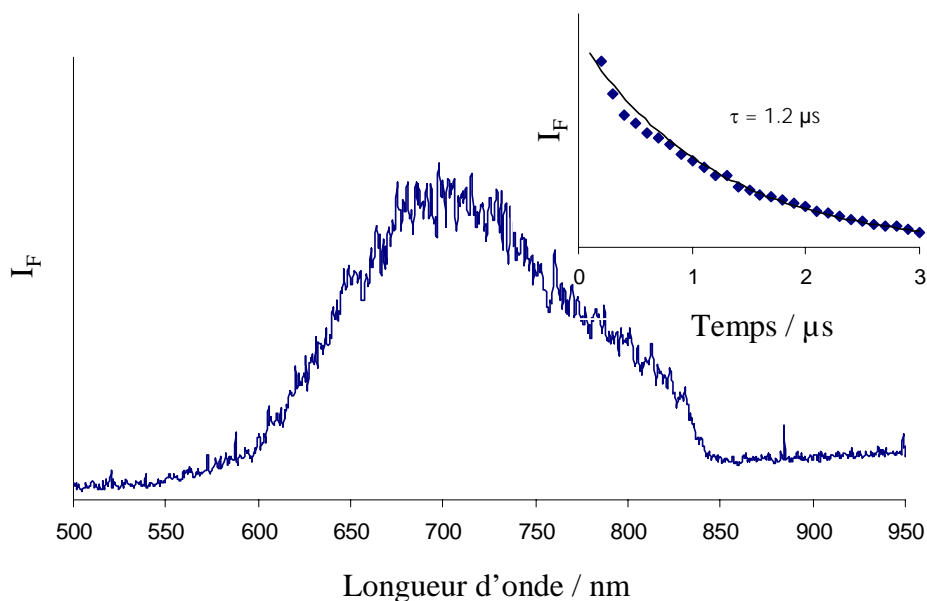


Figure 3-27 : Spectre d'émission résolue dans le temps de $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ après 1 μs en solution de dichlorométhane dégazée à température ambiante. L'encadré montre la diminution de l'intensité de fluorescence au cours du temps. La durée de vie de luminescence de l'état $^1\text{MLCT}$ est de 1,2 μs .

Ainsi, la constante de désexcitation du système équilibré est donc fortement liée à la présence du chromophore additionnel. Cette stratégie a donc permis de prolonger de durée de vie des complexes de cuivre (I) de manière prévisible.

3.2.5. Schéma cinétique

Les processus photophysiques intervenant dans la mise en œuvre de l'équilibre entre trois états excités différents et leurs paramètres thermodynamiques et cinétiques associés sont combinés dans un diagramme de Jablonski-Perrin (Figure 3-28). L'absorption de la lumière par le complexe bichromophorique peut être réalisée par chaque chromophore. L'énergie électronique localisée sur l'état $^1\pi\pi^*$ du chromophore auxiliaire est transféré vers l'état $^1\text{MLCT}$ (< 1 ps) tandis qu'il existe une relaxation ultrarapide (100 fs) au sein du complexe de cuivre (I) également vers l'état $^1\text{MLCT}$. Ces processus sont suivis par un croisement intersystème (15 ps) au sein du complexe de cuivre et d'un transfert d'énergie réversible entre l'état $^3\text{MLCT}$ du complexe métallique vers l'état $^3\pi\pi^*$ de l'anthracène (60 ps). Ces deux derniers processus sont réversibles en raison de la proximité énergétique des trois états excités à 1,8eV ($\Delta E = 1800 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta E = 430 \text{ cm}^{-1}$). Ainsi, les constantes cinétiques de croisement intersystème et de transfert d'énergie sont très supérieures aux constantes de désexcitation du complexe de cuivre k_r et de l'anthracène k_{p1} et k_{p2} si bien que le prolongement de la durée de vie du complexe de cuivre(I) est basée sur un système d'équilibre (1,2 μs vs. 70ns).

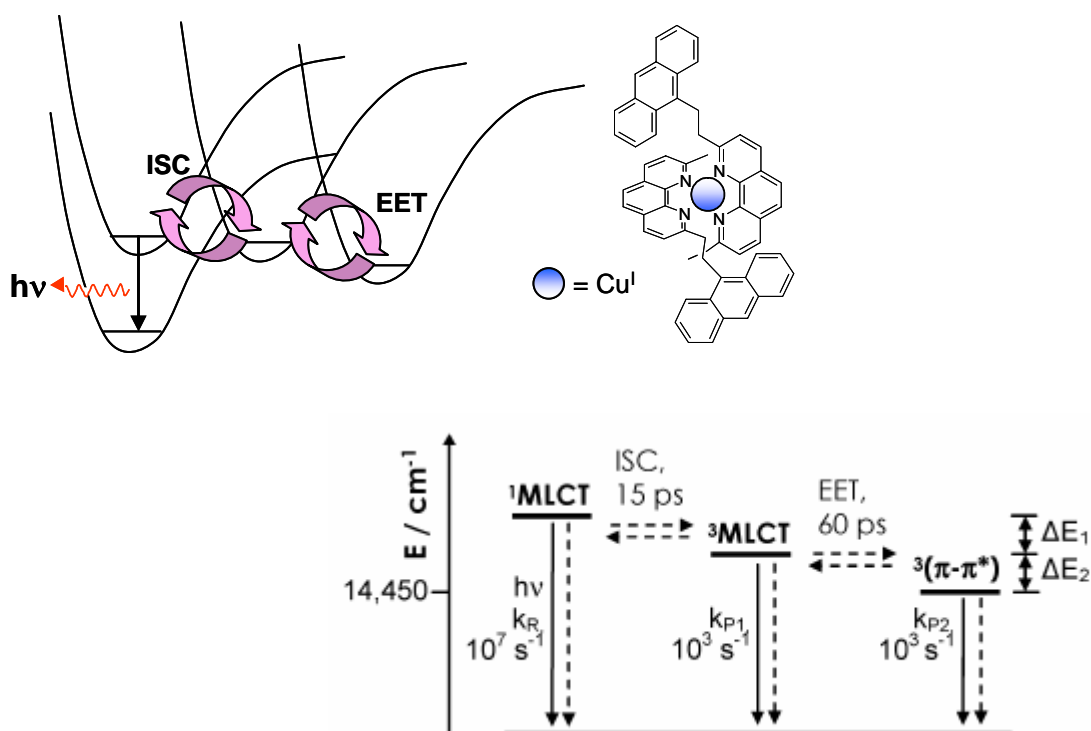


Figure 3-28 : Représentation des processus photophysiques présents dans le complexe bichromophorique $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ dans un diagramme d'énergie potentielle (en haut) et dans un schéma cinétique (en bas). Le double équilibre à l'état excité est composé d'un passage intersystème (ISC, 15 ps) et d'un transfert d'énergie électronique (EET, 60 ps) et implique les états isoénergétiques ${}^1\text{MLCT}$ et ${}^3\text{MLCT}$ du complexe de cuivre (I) et ${}^3\pi\pi^*$ de l'anthracène. $k_R \gg k_{P1}, k_{P2}$, la luminescence provient quasi exclusivement de l'état ${}^1\text{MLCT}$ et présente une durée de vie de 1,2 μs .

La vitesse de désexcitation de l'état triplet de l'anthracène étant intrinsèquement très lente, de l'ordre de 10^3 s^{-1} ie. du même ordre de grandeur que celle du complexe à partir de l'état ${}^3\text{MLCT}$, la vitesse de désexcitation k_r du centre métallique à partir de l'état ${}^1\text{MLCT}$ (ie. 10^7 s^{-1}) se trouve très supérieure. Ainsi, l'unique voie de désexcitation vers l'état fondamental se trouve à partir de l'état ${}^1\text{MLCT}$ du centre métallique qui est régulièrement repeuplé du fait de l'équilibre avec l'état excité ${}^3\pi\pi^*$ via l'état ${}^3\text{MLCT}$. Le chromophore auxiliaire joue ainsi un rôle prépondérant dans la cinétique de relaxation vers l'état fondamental du système équilibré. Il est responsable de l'importante augmentation de durée de vie de luminescence du complexe de cuivre (I).

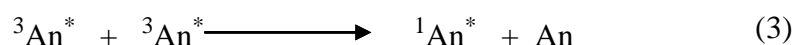
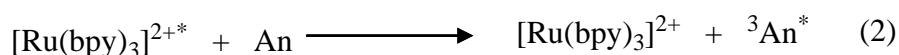
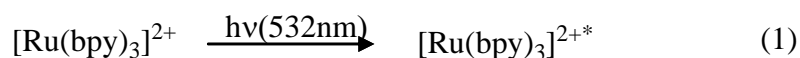
La durée de vie de luminescence de 1,2 μs constitue la plus longue durée de vie observée pour les complexes de cuivre (I) bis(2,9-alkyl-1,10-phenanthroline) homoleptique. Ce système représente ainsi un nouveau type de stratégie pour augmenter les propriétés photophysiques de complexes de cuivre (I). Ceci peut être appliqué dans la conception de nouveaux systèmes supramoléculaires. Nous avons voulu employer des complexes de

cuivre (I) dans un système de conversion montante et tirer profit de leur augmentation de la durée de vie.

3.3. Système de conversion montante appliquée au complexe de cuivre (I)

3.3.1. Introduction

La génération efficace de lumière bleue ou ultraviolette par des dispositifs électroniques organiques constitue un défi pour le développement de diodes électroluminescentes.²¹ Une stratégie plausible et économique consiste à utiliser une absorption efficace de lumière et une séquence de processus photophysiques aboutissant à la formation d'un état excité plus énergétique (stratégie de conversion montante). Castellano et coll. ont ainsi développé un système de photosensibilisation reposant sur une réaction d'annihilation triplet-triplet où l'énergie conservée par deux molécules différentes à l'état excité de nature triplet est combinée pour générer une molécule à l'état excité de nature singulet et plus énergétique et une molécule à l'état fondamental.^{22,23} Ce système est basé sur un système bimoléculaire composé du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et de l'anthracène (An, **65**) en solution d'acétonitrile dégazée.



Le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ possède une bande d'absorption compatible avec une irradiation à 532 nm (lumière verte) provoquant la population de l'état ${}^3\text{MLCT}$ suite à un passage intersystème à partir de l'état ${}^1\text{MLCT}$. ($\Phi_{\text{PIS}} = 1$) (1). L'anthracène possède un état ${}^3\pi\pi^*$ à $14,5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ soit une différence d'énergie de -1900 cm^{-1} vis-à-vis de l'état ${}^3\text{MLCT}$ du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ si bien qu'un transfert d'énergie efficace est observé induisant le peuplement de l'état ${}^3\pi\pi^*$ de l'anthracène (2). La réaction d'annihilation triplet-triplet est ainsi réalisée entre deux anthracènes à l'état triplet pour former un anthracène à l'état singulet qui est responsable de l'émission à 400 nm ($\Phi_{\text{F}} = 0,27$) (lumière bleue) (3 et 4). Le point clé de ce système est la nécessité de produire efficacement une forte population de **65** à l'état excité pour favoriser la rencontre entre deux triplets sensibilisés pour observer une émission de **65** à l'état singulet. L'utilisation d'un sensibilisateur permet la génération d'une

concentration importante de molécules à l'état excité triplet $^3\text{An}^*$ qui peuvent participer au processus d'annihilation triplet-triplet, facilité par une longue durée de vie ($\tau = 350 \mu\text{s}$).

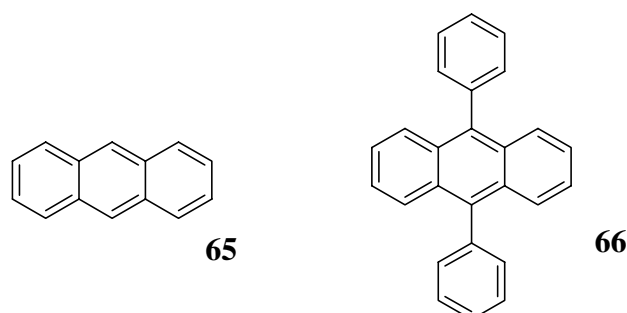


Figure 3-29 : Structure de l'anthracène **65** et du diphénylanthracène **66**.

Afin d'augmenter le rendement relatif de conversion montante, l'anthracène a été remplacé par le 9,10-diphénylanthracène (DPA, **66**) qui est caractérisé par un rendement quantique plus important ($\Phi_F = 0,95$) (Figure 3-29). De plus, le processus de dimérisation compétitif de l'émission de fluorescence pour l'anthracène est fortement défavorisé dans le cas de **66** du fait de la présence des groupements phényles aux positions 9 et 10 qui empêchent la formation de la géométrie nécessaire à la dimérisation. Ainsi, l'utilisation de DPA dans un système de conversion montante a permis un gain d'efficacité d'un facteur 20 par rapport à l'accepteur anthracène et joue un rôle important dans le processus (4).²³

Par ailleurs, Meyer et coll. ont démontré l'efficacité du transfert d'énergie entre le complexe $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ et l'anthracène malgré le faible écart énergétique existant entre l'état $^3\text{MLCT}$ et $^3\pi\pi^*$ de **65**.²⁴ Le processus d'équilibre entre états excités, étudié dans la section 3.2, pour le système intramoléculaire $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ n'est ainsi plus disponible dans un système bimoléculaire en raison de la distance séparant les deux composantes et la diffusion au sein de la solution. Nous voulons ainsi appliquer ce processus aux complexes de cuivre (I) pour observer leurs comportements dans un système de conversion montante et pour tester l'effet d'un prolongement de la durée de vie sur son efficacité. Nous avons ainsi envisagé différents complexes du fait de la grande disparité de leurs propriétés photophysiques en termes de longueur d'onde d'absorption, et de durée de vie de luminescence, pour connaître leurs efficacités relatives (Tableau 3-4).

Echantillons			
Donneur	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s}$	Accepteur
$[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$ ($1,5 \times 10^{-5}$ M)	453	0,870	66 ($6,5 \times 10^{-5}$ M)
$[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ ($1,5 \times 10^{-5}$ M)	458	0,07	66 ($6,5 \times 10^{-5}$ M)
$[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ ($1,5 \times 10^{-5}$ M)	453	1,2	66 ($6,5 \times 10^{-5}$ M)
$[\text{Cu}(\text{dtbp})(\text{dmp})]^+$ ($1,5 \times 10^{-5}$ M)	440	0,730	66 ($6,5 \times 10^{-5}$ M)
$[\text{Cu}(\text{DPEphos})(\text{dmp})]^+$ ($1,5 \times 10^{-5}$ M)	383	14,3	66 ($6,5 \times 10^{-5}$ M)

Tableau 3-4 : Composition des échantillons pour la conversion d'une lumière verte en lumière bleue basée sur le complexe modèle $[\text{Ru}(\text{dmp})_3]^{2+}$ et les complexes $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$, $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{dtbp})(\text{dmp})]^+$, $[\text{Cu}(\text{DPEphos})(\text{dmp})]^+$ et l'accepteur **66** en solution d'acétonitrile ou de dichlorométhane dégazée.

3.3.2. Méthodologie de synthèse

La préparation des complexes de cuivre hétéroleptiques est réalisée à partir et des ligands 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline **54**, 2,9-ditertbutyl-1,10-phénanthroline (dtbp, **56**) ou bis[2-(diphénylphosphino)phényl]-ether (DPEphos, **57**) et du complexe $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+ \text{PF}_6^-$ en deux temps (Figure 3-30). (La synthèse de complexe homologue à $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$ a été réalisée dans le chapitre 2 et ne sera pas présentée.)

Les complexes hétéroleptiques sont accessibles en deux étapes réalisés à partir du mélange initial de complexe de cuivre tétrakisacétonitrile et de la 2,9-ditertbutyl-1,10-phénanthroline dans un rapport 1/1. Le ligand est préalablement préparé par attaque nucléophile du **67** sur la 1,10-phénanthroline. L'encombrement du ligand **54** ne permet pas la formation du complexe homoleptique $[\text{Cu}(\text{dtbp})_2]^+$ en raison de l'encombrement trop important provoqué par les groupements t-butyles dans la sphère primaire de coordination. Le complexe $[\text{Cu}(\text{dtbp})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ issu de la coordination d'un unique ligand est signalé par une coloration jaune. L'ajout d'un équivalent de **54** induit la formation du complexe $[\text{Cu}(\text{dtbp})(\text{dmp})]^+$. La présence de produit secondaire $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^+$ est éliminée par une cristallisation dans le méthanol. La préparation du complexe $[\text{Cu}(\text{DPEphos})(\text{dmp})]^+$ est réalisée selon des principes identiques et est également purifié par une précipitation dans le

méthanol, la préparation du ligand **57** étant basée sur l'addition électrophile du cycle aromatique. (Figure 3-30).

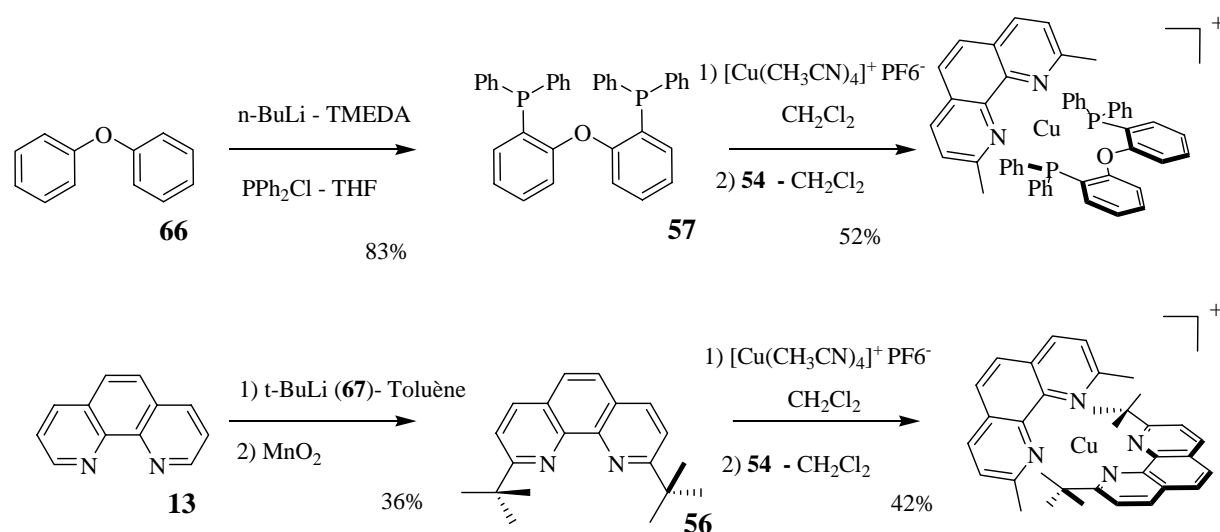


Figure 3-30 : Synthèses des ligands **56** et **57** à la base de la formation des complexes hétéroleptiques $[(\text{Cu}(\mathbf{56})(\text{dmp}))]^+$ et $[(\text{Cu}(\mathbf{57})(\text{dmp}))]^+$.

3.3.3. Etude photophysique

Les spectres d'absorption électronique des différents échantillons ont été enregistrés dans l'acétonitrile dégazé (Figure 2-31). L'absorption dans la région spectrale UV, est composée par la bande caractéristique de **66**, est constituée de bandes intenses et structurées tandis que la partie visible est dominée par les bandes MLCT non structurée entre 420 nm et 550 nm excepté pour le complexe $[\text{Cu}(\text{DPEphos})(\text{dmp})]^+$ présentant sa bande d'absorption à 383 nm.

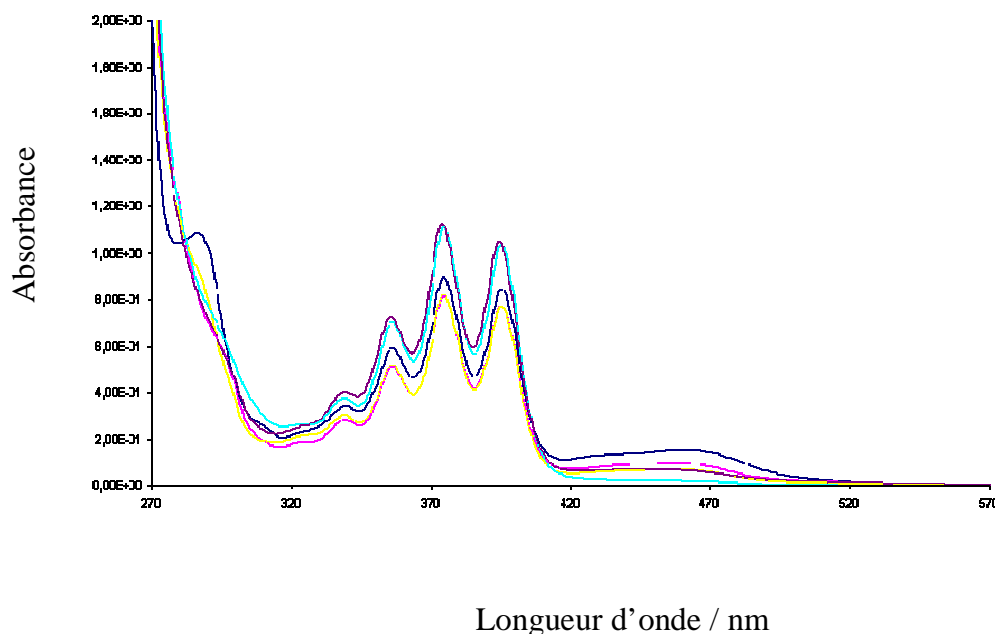


Figure 3-31 : Spectre d'absorption électronique des systèmes bimoléculaires composés d'un complexe sensibilisateur et de 9,10-diphénylanthracène. (Le complexe de ruthénium est en solution d'acétonitrile et les complexes de cuivre en solution de dichlorométhane) (bleu : $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$, rose : $[(\text{Cu}(\mathbf{54}))_2]^+$, violet : $[(\text{Cu}(\mathbf{58}))_2]^+$, jaune : $[(\text{Cu}(\mathbf{56})(\text{dmp}))]^+$, cyan : $[(\text{Cu}(\mathbf{57})(\text{dmp}))]^+$.)

L'excitation à 540 nm provoque une luminescence non structurée caractéristique de la fluorescence du 9,10-diphénylanthracène inchangée par rapport à une excitation directe à 370 nm (Figure 3-32).

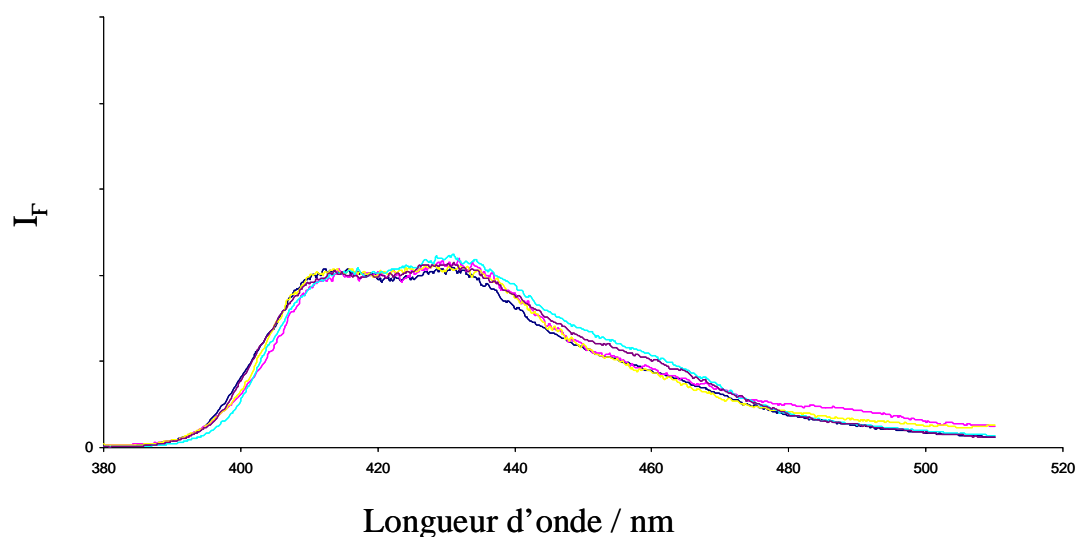


Figure 3-32 : Spectre d'émission stationnaire (excitation 540 nm) du système bimoléculaire composé d'un complexe de cuivre et de 9,10-diphénylanthracène. Les complexes de cuivre ne perturbent pas la fluorescence vers 400nm spécifique de **66**. (Le complexe de ruthénium est en solution d'acétonitrile et les complexes de cuivre en solution de dichlorométhane) (bleu : $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$, rose : $[(\text{Cu}(\mathbf{54}))_2]^+$, violet : $[(\text{Cu}(\mathbf{58}))_2]^+$, jaune : $[(\text{Cu}(\mathbf{56})(\text{dmp}))]^+$, cyan : $[(\text{Cu}(\mathbf{57})(\text{dmp}))]^+$.)

Aucune luminescence n'est observée dans la partie rouge ce qui signifie que la luminescence provient exclusivement du dérivé **66** et montre que le transfert d'énergie en solution est parfaitement irréversible. Le processus de conversion montante est donc tout aussi possible pour le complexe $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$ que pour les complexes de cuivre (I).

Résultats		
Donneur	$\tau / \mu\text{s}$	Indice d'efficacité
$[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$	0,870	1
$[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$	0,07	0,45
$[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$	1,2	1,64
$[\text{Cu}(\text{dtbp})(\text{dmp})]^+$	0,730	1,25
$[\text{Cu}(\text{DPEphos})(\text{dmp})]^+$	14,3	7,25

Tableau 3-5 : Comparaison de la durée de vie de luminescence du complexe sensibilisateur et de l'indice d'efficacité calculé à partir de la fluorescence du DPA et de l'absorption du complexe à 540 nm.

La fluorescence du DPA étant de nature anti-Stokes, il n'est pas possible de calculer un rendement quantique de luminescence absolu. Cependant, un indice de comparaison peut être calculé à partir du rapport de l'intensité de fluorescence sur l'absorbance à 540 nm du complexe de cuivre. Il existe une corrélation entre la durée de vie des complexes sensibilisateurs et l'efficacité du processus de conversion montante (Tableau 3-5). Le meilleur résultat obtenu provient de la sensibilisation du complexe $[\text{Cu}(\text{DPEphos})(\text{dmp})]^+$ (7,25 plus efficace que le complexe modèle) démontrant l'importance de la durée de vie des états excités dans les processus de photosensibilisation (Tableau 3-5).

Les photographies (Figure 3-33) ont été prises après excitation avec une lampe munie d'un monochromateur ($\lambda = 532 \text{ nm}$) et montrent clairement la conversion de la lumière verte en lumière bleue par les échantillons. Le faible rendement quantique de luminescence du complexe de cuivre ($\Phi_F = 4 \times 10^{-4}$) a une influence positive sur les propriétés de luminescence du système de conversion montante. Le système comportant le complexe $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ ne laisse

apparaître que la fluorescence de l'anthracène, contrairement au complexe $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$, où une teinte rouge est clairement visible (Figure 3-33).

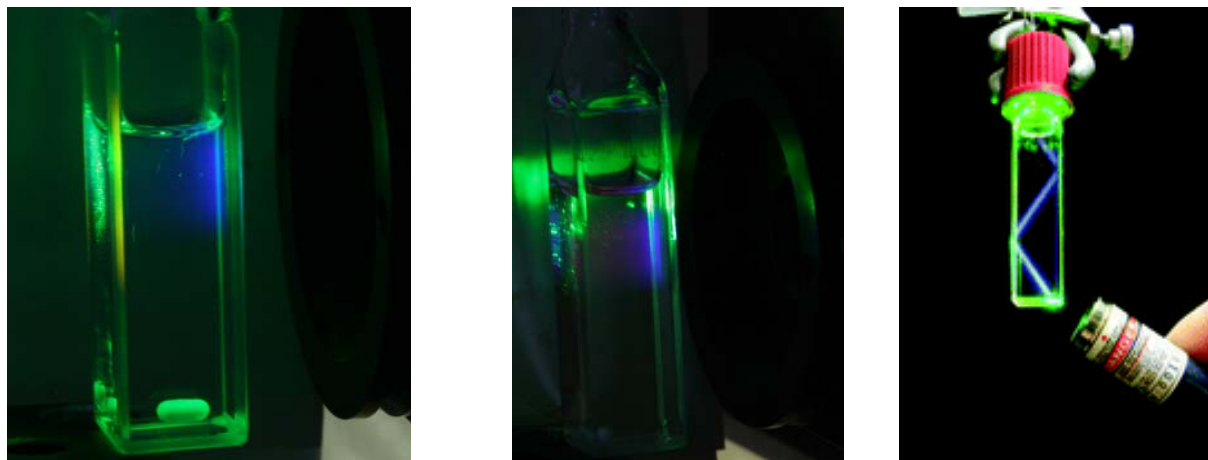


Figure 3-33 : Photographies des systèmes de conversion montante pour la génération d'une lumière bleue à partir d'une lumière verte comportant le complexe $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$ (à gauche), $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$ (au milieu) excité à 540 nm par une lampe Xenon-Mercure haute pression de 150 W et d'un monochromateur Orié et $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$ excité à 540 nm par laser de 5mW²⁴ (à droite). Dans le dernier cas la solution a été saturée en DPA puis filtrée pour avoir une efficacité optimale du processus d'annihilation triplet-triplet.

Ce système est également réalisable à partir de l'excitation d'un laser vert de faible puissance (5mW) à condition d'augmenter la concentration des deux chromophores pour favoriser à la fois l'absorption de lumière, le transfert d'énergie bimoléculaire et l'annihilation triplet-triplet.²⁴ Dans ce cas, la conversion de la lumière verte en lumière bleue ne semble pas polluée par la luminescence du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, en raison de l'accroissement d'efficacité du transfert d'énergie entre les deux partenaires.

3.4. Conclusion

L'application de la stratégie de transfert d'énergie réversible, responsable du prolongement de la durée de vie de luminescence des complexes de ruthénium a pu être menée aux complexes de cuivre (I) qui constituent une alternative potentielle moins coûteuse et moins toxique. La formation d'un complexe de cuivre bichromophorique comportant des chromophores organiques anthracènes a induit une durée de vie de luminescence pour ce noyau métallique de 1,2 μs et a ainsi été multipliée par 15. Cette stratégie a dans un même temps permis d'établir un équilibre entre trois états excités dans un système très simple dont le comportement photophysique a pu être suivi à l'aide de spectroscopies ultra rapides. Le régime d'équilibre menant à l'origine du prolongement de la durée de vie de luminescence a

été caractérisé avec notamment un transfert d'énergie rapide vers l'antracène de 60 ps. L'utilisation des complexes de cuivre dans un processus de conversion montante transformant une lumière verte en lumière bleue a permis de mettre en évidence l'importance de la durée de vie sur l'efficacité du système.

3.5. Références

¹ Armaroli N., *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 113.

² Scaltrito D. V.; Thompson D. W.; O'Callaghan J. A.; Meyer G. J., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 208, 243.

³ Everly R.M.; McMillin D. R., *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9071.

⁴ Ruthkosky M.; Kelly C. A.; Castellano F. N.; Meyer G. J., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 309.

⁵ Juris A.; Balzani V.; Barigelletti F.; Campagna S.; Belser P.; von Zelewsky A., *Coord Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85.

⁶ Gordon K. C.; McGarvey J.J., *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 2986.

⁷ A) Jimenez-Molero M. C.; Dietrich-Bucheter C.; Sauvage J. P., *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1456 ; b) Livoreil, A.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J.-P., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9399 ; c) Shaul, M.; Cohen, Y., *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 9358.

⁸ Dobson J. F.; Green B.E.; Healy P. C.; Kennard C. H. L.; Pakawatchai C.; White A. H., *Aust. J. Chem.* **1984**, 37, 649.

⁹ Shaw, G. B.; Grant, C. D.; Shirota, H.; Castner, E. W.; Meyer, G. J.; Chen, L. X., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2147.

¹⁰ Irving H.; Williams J. P., *J. Chem. Soc.* **1953**, 3192.

-
- ¹¹ Kirchoff, J. R.; Gamache, R. E.; Blaskie, M. W.; Del Paggio, A. A.; Lengel, R. K.; McMillin, D. R., *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2380.
- ¹² Wang, X.-y.; Del Guerzo, A.; Schmehl, R. H., *J. Photoch. Photobiol. C* **2004**, *5*, 55.
- ¹³ Miller, M. T.; Gantzel, P. K.; Karpishin, T. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4292.
- ¹⁴ Cuttell, D. G.; Kuang, S.-M.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R.; Walton, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6.
- ¹⁵ Cunningham, C. T.; Cunningham, K. L. H.; Michalec, J. F.; McMillin, D. R., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4388.
- ¹⁶ Wilson, G. J.; Launikonis, A.; Sasse, W. H. F.; Mau, A. W. H., *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4860 ; Wilson, G. J.; Sasse, W. H. F.; Mau, A. W. H., *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 583.
- ¹⁷ Maubert, B.; McClenaghan, N. D.; Indelli, M. T.; Campagna, S., *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 447.
- ¹⁸ Bernhard, S.; Takada, K.; Jenkins, D.; Abruna, H. D., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 765.
- ¹⁹ Eggleston, M. K.; McMillin, D. R.; Koenig, K. S.; Pallenberg, A. J., *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 172.
- ²⁰ Gunaratne, T.; Rodgers, M. A. J.; Felder, D.; Nierengarten, J.-F.; Accorsi, G.; Armaroli, N., *Chem. Commun.* **2003**, 3010.
- ²¹ Organic light emitting devices, ed. J. Shinar. Springer-Verlag, New York, 2004
- ²² J. B. Birks, Photophysics of aromatic molecules, Wiley-Interscience, London, 1970
- ²³ Islangulov R. R.; Kozlov D. V.; Castellano F. N., *Chem. Commun.* **2005**, 3776.
- ²⁴ Castellano, F. N.; Ruthkosky, M.; Meyer, G. J., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3.

**Chapitre 4 - Vers la génération de molécules
entrelacées *via* la photodimérisation du noyau
anthracène**

4.1. Introduction

Les complexes de cuivre (I) suscitent un intérêt dans le développement de machines moléculaires de par leurs propriétés à l'état fondamental, à l'état excité¹ (*ie.* leur coordination tétraédrique et leur différence structurale vis-à-vis des complexes de cuivre (II) (*cf.* chapitre 3)). De telles structures moléculaires et supramoléculaires, basées sur des interactions non covalentes intra et intermoléculaires, sont conçues pour permettre le contrôle de mouvements moléculaires telle la rotation et/ou la translation. Les composants nécessaires à la construction de ces architectures incluent des structures entrelacées particulières. Ces espèces comprennent les rotaxanes (anneaux moléculaires sur des fils), les pseudo-rotaxanes (rotaxanes sans bouchons) et les caténanes (anneaux entrelacés) (Figure 4-1).²



Figure 4-1 : Représentation schématique de molécules entrelacées

Cette géométrie confère à ces macromolécules des propriétés spécifiques comme celle de pouvoir adopter plusieurs états stables. L'interconversion entre ces états peut être contrôlée par des stimuli externes de nature chimique,³ électrochimique⁴ ou photochimique⁵ pouvant donc entraîner des mouvements moléculaires.⁶ La taille et la complexité des machines moléculaires augmentent constamment, si bien que les mécanismes réalisés par les machines sophistiquées rencontrées dans les systèmes naturels peuvent être envisagés.

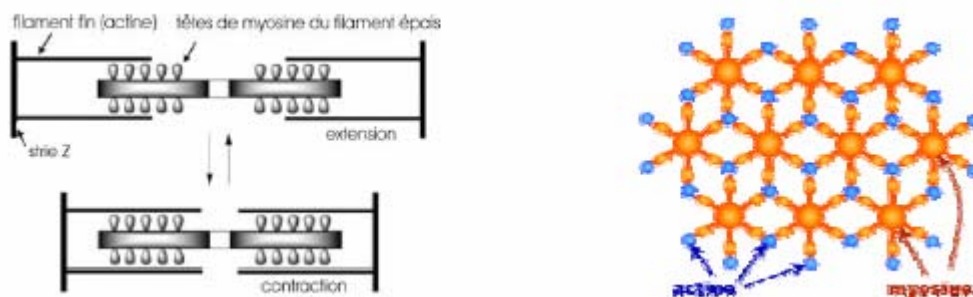


Figure 4-2 : Représentation schématique du complexe myosine-actine dans le muscle strié. En présence d'ATP, les têtes de myosine peuvent pivoter et faire avancer le filament de myosine (en rouge) entre les molécules d'actines (en bleu).

Le mouvement du muscle strié, moteur linéaire naturel probablement le plus étudié, est constitué du glissement de filaments d'actine entre les filaments de myosine lors d'une contraction musculaire.⁷ Il peut donc être considéré comme un mouvement de translation (Figure 4-2) transformant l'énergie chimique de l'ATP en énergie mécanique par mouvement unidirectionnel de contraction et d'extension.

Sauvage et coll. ont mis au point un système constitué d'un pseudorotaxane linéaire sous forme de dimère reproduisant le mouvement de contraction/extension.⁸ Sous l'action d'un stimulus extérieur, les deux brins **69** de ce système peuvent glisser l'un dans l'autre, la cohésion de l'assemblage étant maintenue grâce à la nature interpénétrante du système (Figure 4-3). Le mouvement moléculaire de l'assemblage est réalisé par un échange d'ions métalliques : Le système peut lier simultanément deux centres métalliques pouvant former 4 ou 5 liaisons de coordination. L'introduction de l'ion Cu(I) permet la formation d'un complexe tétraédrique avec deux unités phénanthrolines et correspond à la conformation étendue. La présence de Zn(II) permet la formation d'un complexe pentacoordiné constitué d'une unité phénanthroline et une unité terpyridine et correspond à la conformation contractée.

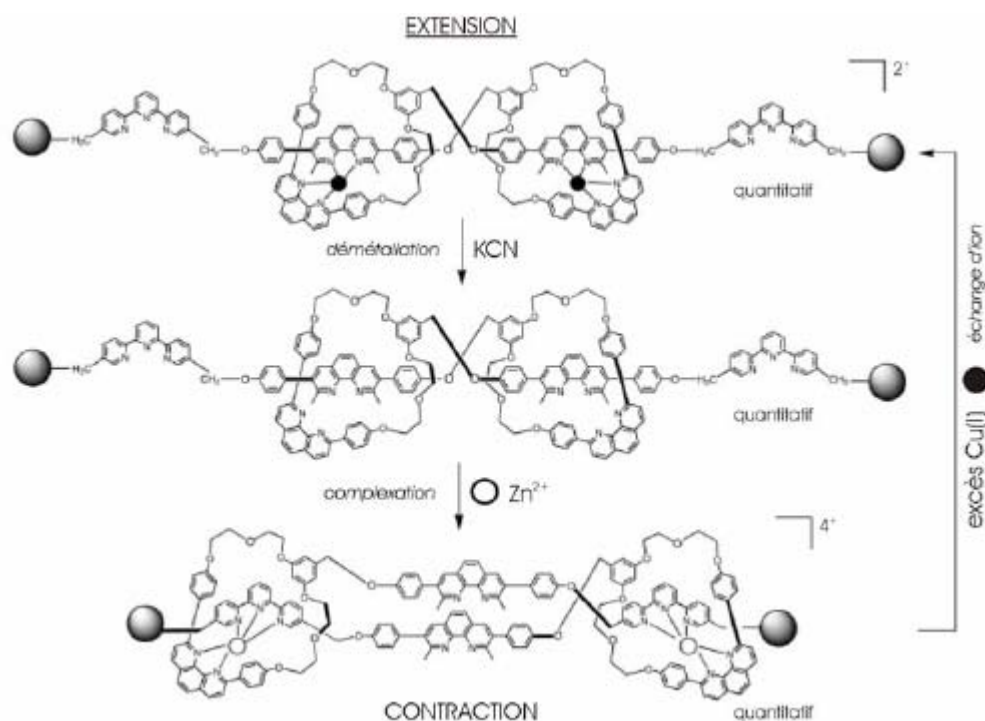


Figure 4-3 : Pseudo rotaxane constitué des ligands **69** dont le fonctionnement a été assimilé par les auteurs à un muscle moléculaire. Les mouvements réversibles induits par un stimulus chimique provoquent l'extension et la contraction de l'assemblage moléculaire.

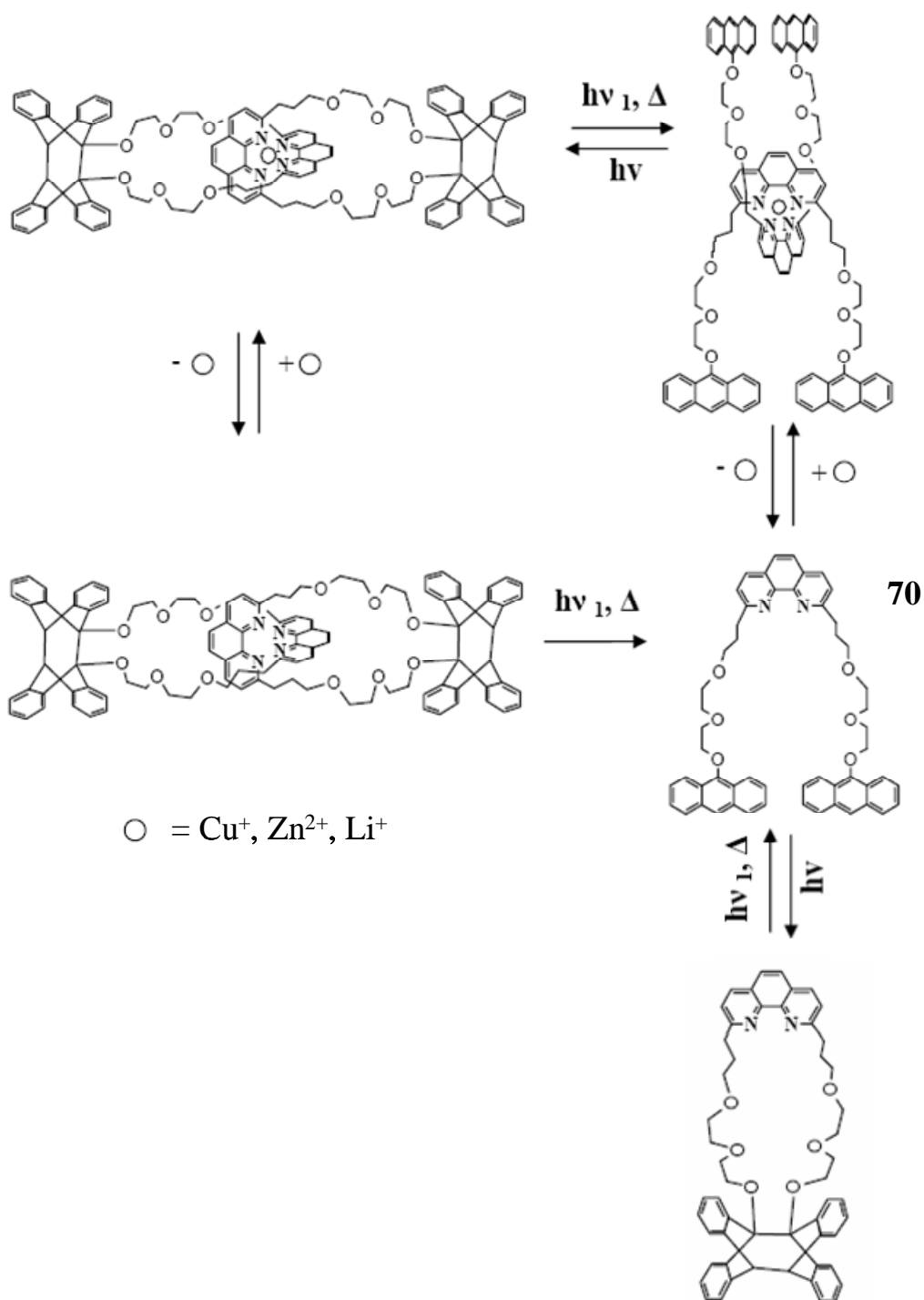


Figure 4-4 : Photocaténation (et décaténation) sélective par photodimérisation (ou rétro-dimérisation) d'antracènes.

Des études ont déjà mis en œuvre l'influence de stimuli photochimiques pour provoquer des mouvements moléculaires. Cependant, l'intervention de photons n'a jamais été utilisée dans la génération de machines moléculaires. Ainsi, nous désirons induire la formation [2]-caténane par voie photochimique via une photodimérisation d'antracène,⁹ réaction impliquant un chromophore à l'état excité et un autre à l'état fondamental. Cette réaction

constitue une alternative aux voies classiques de caténation fondées sur une double fermeture de cycles par métathèse d'oléfines¹⁰ ou par un couplage de type Williamson,¹¹ et permet a priori la fermeture de deux cycles simultanément (Figure 4-4). De plus, la photodimérisation étant réversible, elle permettrait de créer un système capable d'être soumis à un phénomène d'assemblage et de désassemblage sélectif guidé par une induction lumineuse.¹² L'utilisation d'un ion comme gabarit permet préalablement la formation d'un complexe tétraédrique impliquant le site complexant de deux ligands plaçant deux anthracènes proches l'un de l'autre donnant la possibilité d'une réaction pendant la courte durée de vie de l'état excité (*ie.* 5 ns). Ce système constitue, enfin, une opportunité d'étudier l'efficacité de ce photoprocessus en présence d'un métal lourd et de processus compétitifs, associés à la présence des ions métalliques comme le transfert d'énergie ($M = \text{Cu}^+$, cf. section 3.3) ou le transfert d'électron ($M = \text{Zn}^{2+}$) ; De telles études étant rares dans la littérature.¹³

4.2. Synthèse

4.2.1. Préorganisation des phénanthrolines autour d'un patron ionique : Effet gabarit.

La formation de caténanes par voie photochimique est envisagée selon une stratégie de double agrafage qui repose sur l'utilisation d'un patron pour favoriser la formation des structures supramoléculaires spécifiques adaptées pour le processus de photocaténation (Figure 4-5). Le choix de la nature des ligands et des patrons s'avère ainsi important. L'utilisation d'un ion métallique en tant que gabarit a été décrite par Wassermann dans les années soixante puis popularisée par Sauvage et Leigh, et est à l'origine d'un grand nombre de travaux.¹⁴ Cette stratégie est capable d'induire des rendements élevés qui dépendent de l'efficacité de la réaction de fermeture des précurseurs du caténane (90 - 100% dans le cas d'une fermeture par métathèse d'oléfines¹⁰) tandis que l'absence d'ion métallique entraîne des rendements quasi nuls.

La sphère de coordination de forme tétraédrique des atomes de Cu^+ , Zn^{2+} , Ag^+ , Li^+ leur donne la particularité de pouvoir disposer deux ligands bidentates, tels que le ligand **70** dérivé de la 1,10-phénanthroline (Figure 4-6), dans deux plans perpendiculaires. Les complexes les plus étudiés sont basés sur l'ion Cu^+ , et sont caractérisés par des constantes d'association fortes, couplées avec une certaine labilité cinétique et des propriétés photophysiques spécifiques (détaillées dans chapitre 3).¹

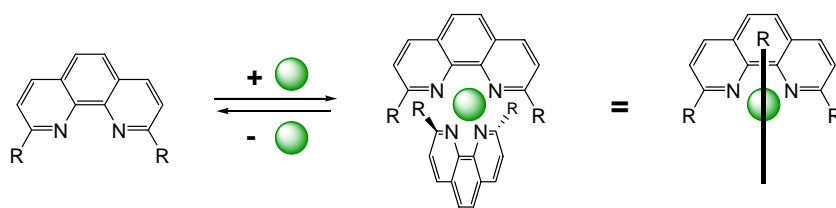


Figure 4-5 : Complexation d'un ion d'un métal de transition par deux ligands de 1,10-phénanthroline.

Certaines architectures considérées durant cette étude sont issues de la complexation du Cu^+ , de Li^+ et de Zn^{2+} par l'unité 1,10-phénanthroline présente sur **70**. Le suivi de la fluorescence de l'antracène et de l'absorption électronique des groupes phénanthroline en fonction du nombre d'équivalents de métal en solution permettent d'établir les constantes d'association et les stœchiométries des complexes.

Il est aussi envisageable d'utiliser des anions en tant que gabarit, ce qui nécessite l'utilisation d'un précurseur différent. L'unité chélatante du ligand **71** est basée sur un motif diamide qui peut complexer des anions halogénures, tels que F^- , Cl^- , Br^- par liaisons hydrogène avec les protons amide en milieu aprotique (Figure 4-7). Ces anions jouent le rôle de gabarit dans ce cas et leurs comportements photophysiques peuvent être différents de ceux observés pour les cations. Les densités de charges et tailles différentes des ions utilisés pourraient avoir un effet sur les constantes d'association et sur la stœchiométrie des architectures formées autour du gabarit. Cependant, la qualité du préarrangement obtenu avec de tels précurseurs est difficile à prévoir en raison du peu d'études menées sur ce genre de complexes. De plus, pour certains d'entre eux les constantes d'association varient de plusieurs ordres de grandeurs.¹⁵

4.2.2. Synthèse des ligands **70** et **71** : Dérivés de l'antracène couplés avec des unités de phénanthroline

Les voies de synthèse pour obtenir différents dérivés anthracéniques sont indiquées dans les figures 4-6 et 4-7. L'anthrone **74** est facilement fonctionnalisée grâce aux protons acides se trouvant sur le carbone sp^3 entre les deux cycles benzéniques. La déprotonation et la O-alkylation permettent d'introduire aisément des unités anthracéniques dans les structures cibles. En effet, le traitement de **74** en milieu basique permet de rendre l'aromaticité au cycle central en générant un anion phénoxyde pouvant être alkylé avec des rendements acceptables. Cette procédure a été utilisée avec succès pour la synthèse de **75** par réaction du 1,2-bis(2-iodoéthoxy)éthane **73**, préalablement synthétisé à partir du 1,2-bis(2-chloroéthoxy)éthane **72**,

et de l'anthrone **74**. Le composé **75**, unité commune aux deux ligands, permet d'obtenir dans un premier temps le ligand **70** par couplage de Williamson avec la 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline en présence d'une base forte non-nucléophile (LDA ; lithium diisopropylamide).

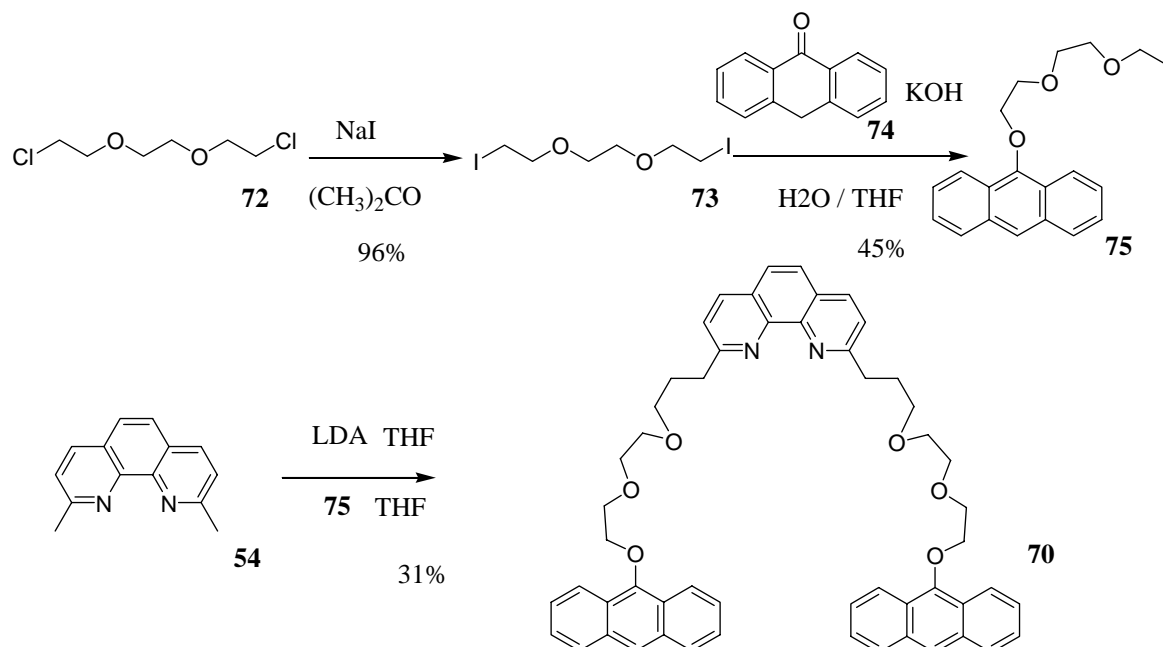


Figure 4-6 : Synthèse du ligand **70** envisagé pour la génération de molécules entrelacées *via* une stratégie par « double agrafage » à partir de la complexation de cations.

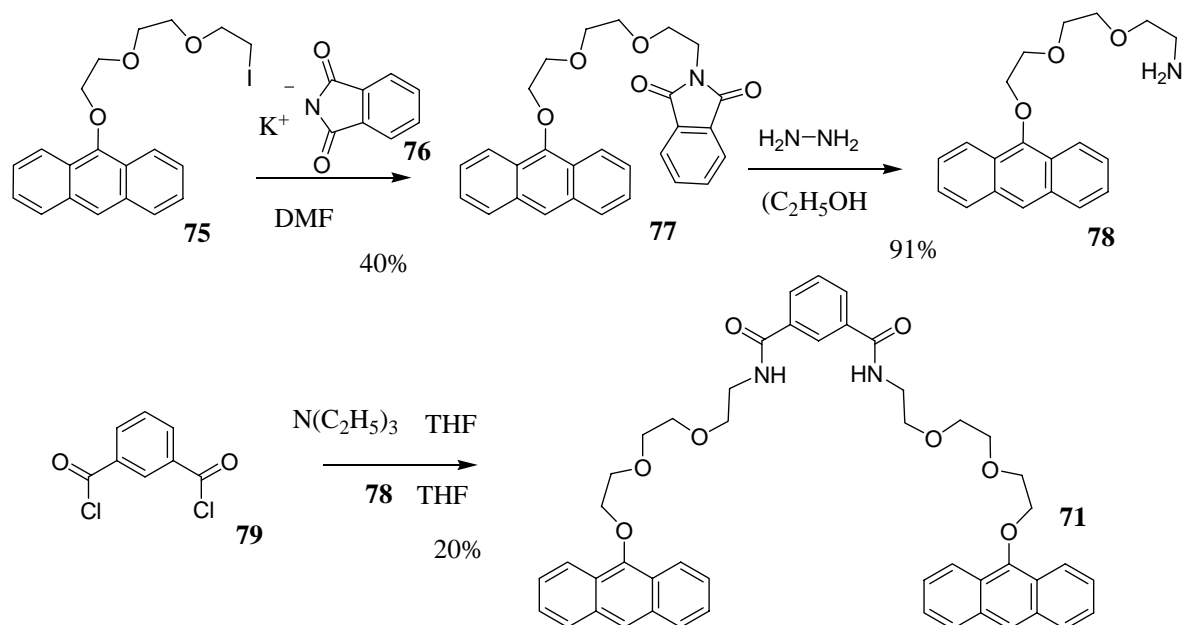


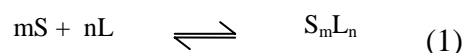
Figure 4-7 : Synthèse du ligand **71** envisagé pour la génération de molécules entrelacées *via* une stratégie par « double agrafage » à partir de la complexation d'anions.

Par ailleurs, le traitement de **75** avec le phtalimide de potassium **76** permet de préparer **77** qui, en présence d'hydrazine, forme le précurseur **78**. Le ligand **71** est finalement obtenu par un couplage amide entre l'amine **78** formée et le dichlorure d'acide **79**.

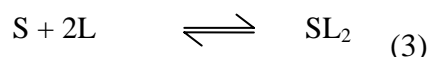
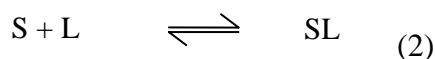
4.3. Etudes de complexation

4.3.1. Titrages de **70** avec des ions métalliques : Constantes de complexation et stœchiométries

La formation d'un complexe S_mL_n peut être décrite comme un processus de complexations séquentielles d'ions par plusieurs ligands où S représente le substrat, L représente le ligand, n et m leur stœchiométrie associée (équation 1).¹⁶



Par exemple, la formation d'un complexe tétraédrique de stœchiométrie 2:1 (équations 2 et 3), adaptée pour le processus de photocaténation, dépend de la capacité du système à former un complexe de type SL (K_{11} , équation 4), dans un premier temps, puis ensuite à se lier à un autre ligand L afin de former une architecture de type SL_2 (K_{12} ; équation 5).



$$K_{11} = \frac{[SL]}{[S][L]} \quad (4)$$

$$K_{12} = \frac{[SL_2]}{[SL][L]} \quad (5)$$

Le processus global d'association est défini par la constante β (équation 6), qui peut être exprimée comme le produit des constantes de complexations séquentielles (équation 7).

$$\beta = \frac{[S_mL_n]}{[S]^m[L]^n} \quad (6)$$

$$\beta = K_{11} * K_{12} \dots \quad (7)$$

Expérimentalement, la stœchiométrie (liée au ratio n/m) des complexes formés a été déterminée par la méthode de Job (ou méthode des variations continues). Cette approche est décrite par l'équation 8 où x est la fraction molaire, et consiste à étudier l'intensité de l'émission de fluorescence de l'anthracène à une longueur d'onde donnée (repérée dans une région du spectre où l'absorption électronique change) en fonction de la fraction molaire du ligand en solution, tout en gardant constante la concentration globale du milieu.

$$\frac{n}{m} = \frac{x_{\max}}{1 - x_{\max}} \quad (8)$$

Le programme de calcul Letagrop est ainsi capable à partir des données expérimentales de déterminer la valeur β ainsi que les constantes de complexation étape par étape K_{11} et K_{12} .

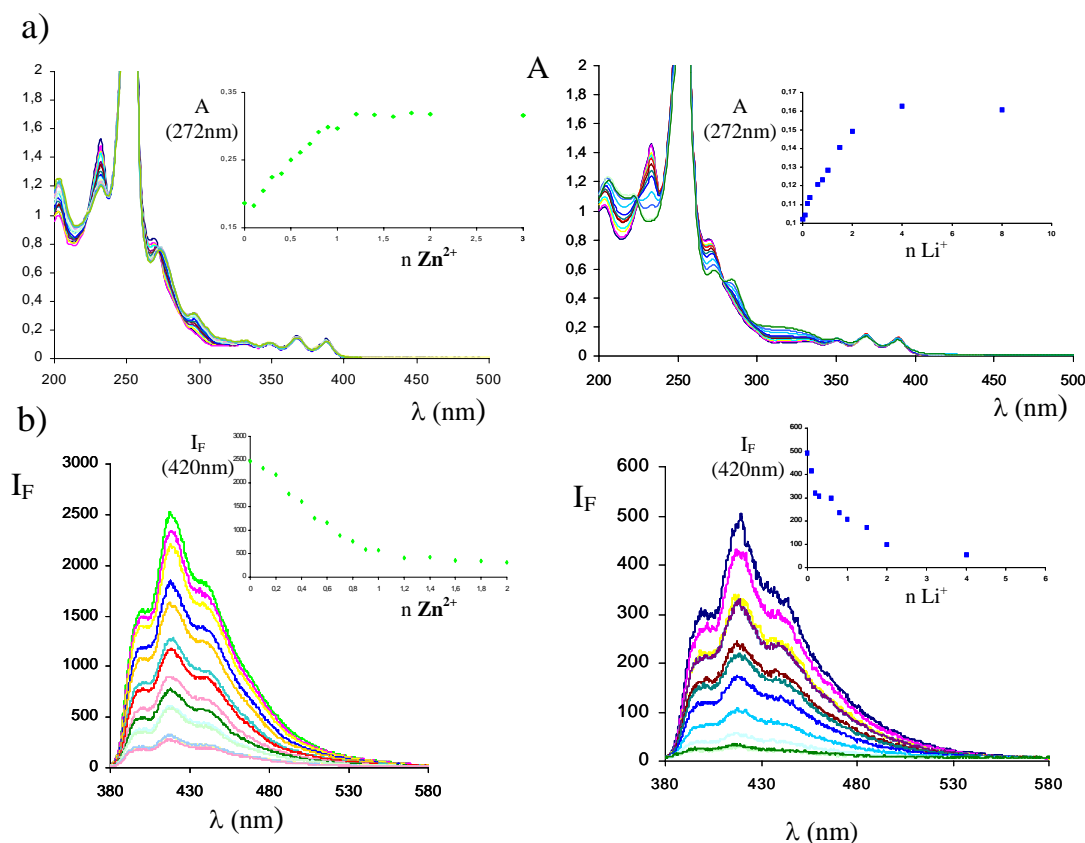


Figure 4-8 : a) Spectres d'absorption de **70** en présence de Zn²⁺ (gauche) et Li⁺ (droite) ; b) Spectres de fluorescence de **70** en présence de Zn²⁺ (gauche) et Li⁺ (droite). Excitation à 369 nm (solution d'acétonitrile à 10⁻⁵M).

Les titrages par suivi de la fluorescence et de l'absorption électronique, effectués sur les complexes de **70** avec Zn²⁺ et Li⁺ sont montrés dans la figure 4-8. Dans le cas de l'absorption (Figure 4-8 a), les bandes attribuées à l'anthracène, relativement éloignées du site de complexation, ne sont que légèrement affectées par la complexation, tandis que celles

associées à la phénanthroline subissent un déplacement bathochrome significatif. Les titrages par émission stationnaire (Figure 4-8 b) montrent que dans les deux cas la fluorescence est inhibée lors de la complexation d'un ion du fait d'un transfert d'électron photoinduit entre l'anthracène et le complexe métallique (pour les raisons explicitées dans la section 4-4-1).

Lorsque le gabarit utilisé est l'ion Zn^{2+} des valeurs de $K_{11} = 1,2 \times 10^6 M^{-1}$ et $K_{12} = 1,9 \times 10^4 M^{-1}$, correspondant à une stœchiométrie de 2:1 (L/S), ont été établies dans l'acétonitrile pour **70**. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par la détermination de stœchiométrie par la méthode de Job. (D'autres stœchiométries donnent des convergences non satisfaisantes.) Ces valeurs, assez élevées, montrent que même en solution diluée ($10^{-5} M$) la formation du complexe souhaité a lieu de manière efficace. De plus, il semble que d'après les spectres d'émission stationnaire, le processus d'inhibition de transfert d'électron de fluorescence iono-induite (processus compétitif de la fluorescence de l'anthracène) n'est pas efficace à 100 %. La photodimérisation des unités anthracéniques est donc possible, même si l'efficacité du processus sera plus faible par rapport à celle du ligand libre non désactivé.

Par contre, lorsque le gabarit utilisé est l'ion Li^+ , les constantes d'affinité entre **70** et Li^+ , ainsi que la stœchiométrie du complexe formé n'ont pu être déterminées avec précision, sans doute en raison de la capacité de cet ion à pouvoir être complexé à la fois par deux sites de la molécule **70** (un site sur la phénanthroline puis un autre entre les deux chaînes éthylène glycol) et de la faiblesse des constantes d'association. L'étude des complexes de lithium a ainsi été abandonnée en faveur des ions métalliques différents.

Lorsque le gabarit utilisé est l'ion Cu^+ la complexation est plus efficace ($K_{11} = 5,0 \times 10^7 M^{-1}$, $K_{12} = 2,5 \times 10^4 M^{-1}$) que dans le cas de l'ion Zn^{2+} . Les spectres d'absorption et d'émission sont représentés dans les figures 4-9a et 4-9b. En absorption électronique, en plus des bandes d'absorption attribuées au ligand **70**, une nouvelle bande apparaît dans la région visible du spectre attribuée à une absorption MLCT (cf. chapitre 3).¹⁷ Cependant, l'émission provenant de l'unité inorganique est trop faible pour être mesurée dans des solutions d'acétonitrile aérées. Les spectres de fluorescence reflètent le fait que l'émission de l'anthracène est désactivée dès que le complexe se forme. La cassure nette sur l'isotherme de complexation montre également que les complexes sont formés quantitativement dans ces conditions.

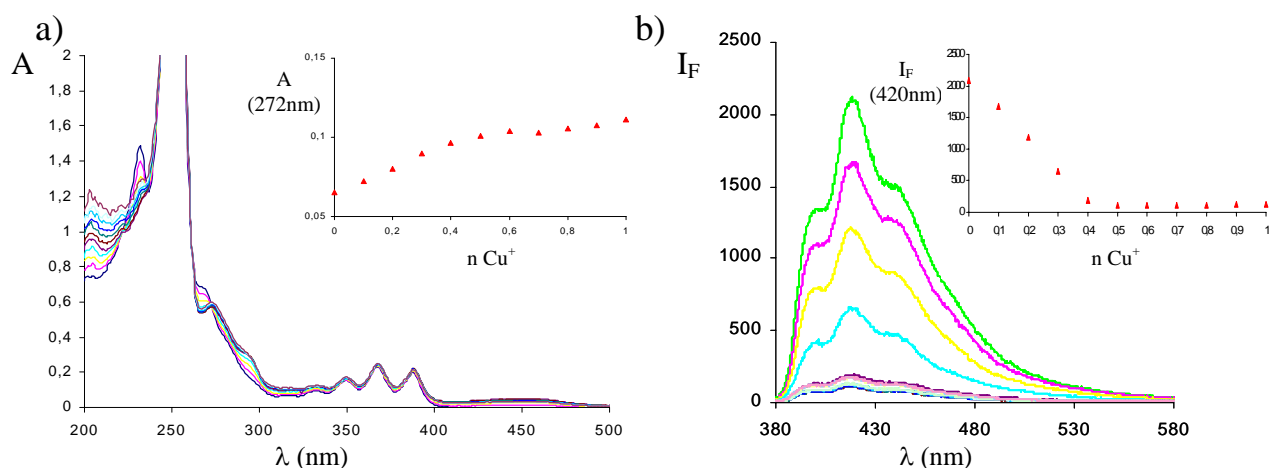


Figure 4-9 : a) Spectre d'absorption de **70** en présence de Cu^+ . b) Spectres de fluorescence en présence de Cu^+ . Excitation à 369 nm dans l'acétonitrile à 10^{-5}M .

D'après ces titrages, il semble que même si la complexation est meilleure avec l'ion Cu^+ qu'avec l'ion Zn^{2+} , la désactivation de fluorescence par une photoréaction est également plus efficace. Par conséquent, l'ion Zn^{2+} peut être l'ion le mieux adapté pour jouer le rôle de patron. Une méthode d'extrapolation graphique (méthode des tangentes) dans le cas des complexes de cuivre et de zinc, montre que pour $x_L \sim 0,66$ la totalité de ligand est sollicitée pour la formation d'un complexe de coordination de type SL_2 compatible avec la formation des complexes souhaités.

4.3.2. Complexation des anions par le ligand **71**

Les titrages effectués sur **71** en présence d'ion halogénure (Cl^- , Br^- ou F^-) ne montrent aucune variation au niveau des spectres d'absorption électronique et d'émission de fluorescence de **71** dans le chloroforme. Ce phénomène peut être expliqué soit par l'absence de processus sensibles à la présence d'anions, soit par le fait que la coordination des ions halogénures n'a pas eu lieu. En conséquence la spectroscopie RMN a été considérée comme un outil de choix pour étudier la complexation de ces anions.

Le processus de préorganisation de **71** autour d'un patron est basé sur les interactions entre les fonctions amide et l'ion halogénure. Ainsi, l'environnement des protons présents dans la cavité du récepteur changent en fonction de la formation du complexe, ce qui peut entraîner une modification du spectre RMN ^1H du ligand. Le proton H_R , dont le signal est déblindé en présence du substrat, est sensible à l'échange entre les formes L et LS. Par conséquent, si la vitesse d'échange entre les deux formes est rapide, le déplacement chimique de H_R observé (δ_{HO}) peut être décrit par l'équation 9¹⁵ comme étant la combinaison linéaire

des constantes des déplacements chimiques δ_{HL} et δ_{HLS} du proton H_R respectivement dans les formes L et LS.

$$\delta_{HO} = m \delta_{HL} + n \delta_{HLS} \quad (9)$$

Cette relation permet donc, par le titrage du déplacement chimique δ_{HO} en fonction de la quantité d'ion en solution, d'évaluer les constantes générales β_F , β_{Cl} , et β_{Br} ainsi que les constantes K_{11} et K_{12} en suivant le même raisonnement mathématique que pour les études menées par suivi de la fluorescence et de l'absorption électronique.

La modification du ratio d'anions n'induit que des déplacements faibles du proton le plus proche du site de complexation (Figure 4-10a ; titrage réalisé avec l'ion Br^- . Des résultats similaires sont obtenus dans le cas des ions F^- et Cl^-). Les isothermes de complexation sont regroupées dans la figure 4-10 b et ont permis d'estimer que les constantes d'association sont de l'ordre de 10^1 - $10^2 M^{-1}$.

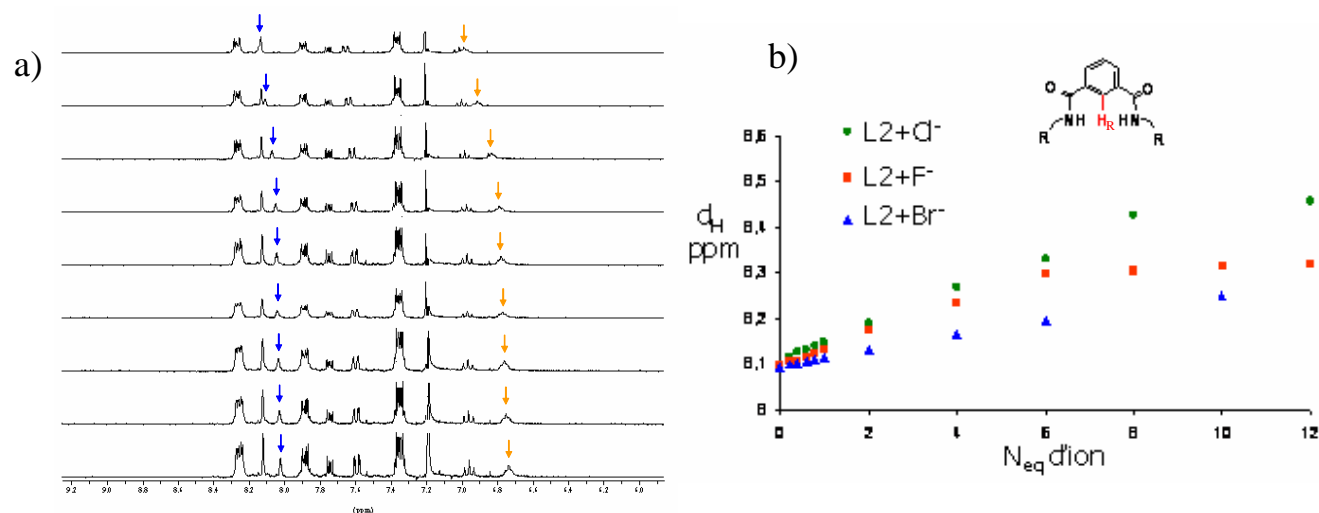


Figure 4-10 : a) Titrage de **71** avec Br^- dans le $CDCl_3$; b) Isothermes de complexation de **71** avec F^- , Cl^- et Br^- dans $CDCl_3$.

La faiblesse des constantes d'association pour **71** avec les ion F^- , Cl^- , Br^- ne permet pas de connaître les stœchiométries des complexes supramoléculaires. Par conséquent, l'utilisation de ces anions comme patrons n'a pas été poursuivie.

4.4. Etudes photophysiques

4.4.1. Comportement photophysique des ligands et des complexes

Les études spectroscopiques effectuées sur les différents complexes ont permis de mettre en évidence l'existence de processus non radiatifs dans les cas mettant en jeu des complexes de coordination basés sur des dérivés de la phénanthroline couplés avec des unités anthracène. La transition de cet état $^1\pi\pi^*$ vers l'état fondamental, par voie radiative, est responsable de la fluorescence bleue caractéristique de l'anthracène.¹⁸ De plus, la réaction de photodimérisation est causée par la combinaison d'un anthracène dans son état $^1\pi\pi^*$ avec un second noyau anthracénique dans son état fondamental (S_0). Les deux phénomènes, schématisés dans les figures 4-11a et 4-11b sont en compétition avec la réaction de photodimérisation souhaitée des anthracènes.

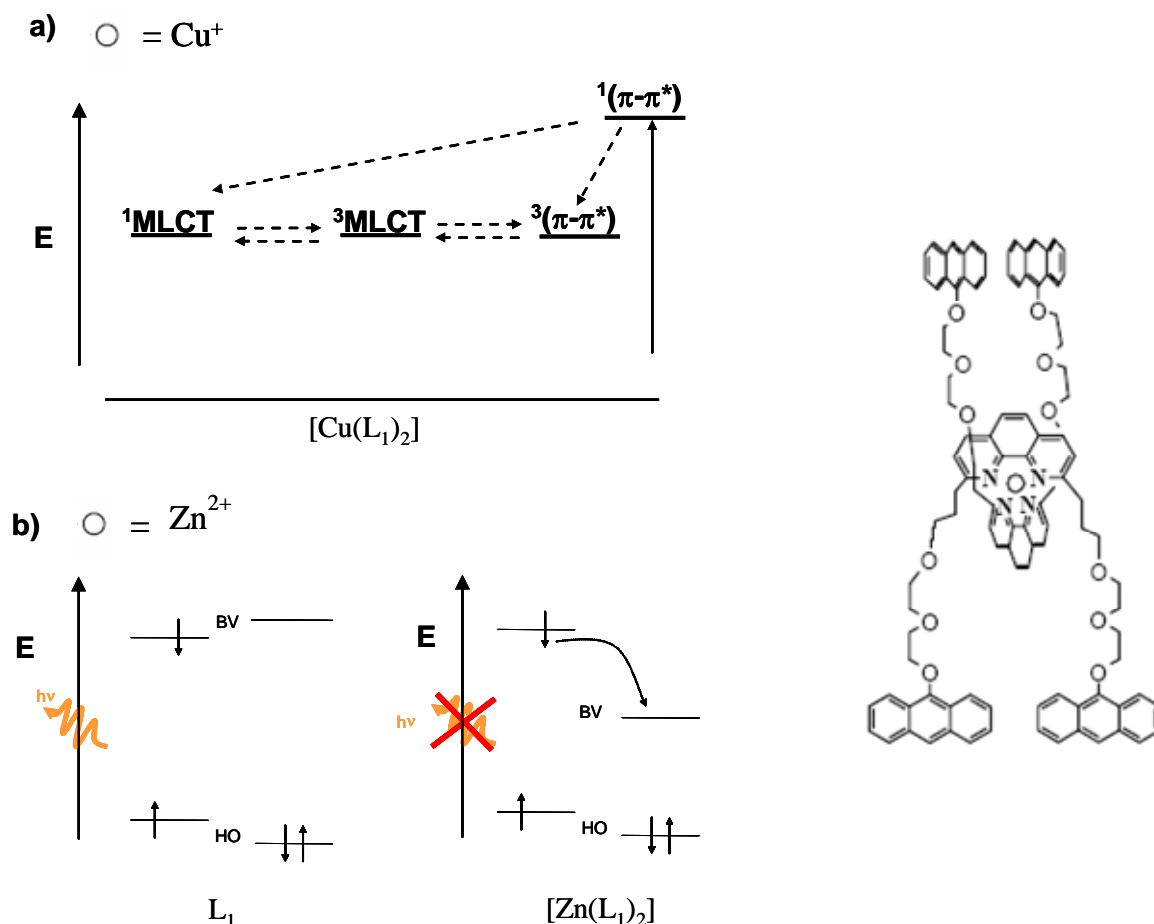


Figure 4-11 : a) Désexcitation d'un noyau d'anthracène via transfert d'énergie électronique ; b) Désactivation oxydative d'un noyau d'anthracène suite à un processus de transfert d'électron photoinduit.

Dans le cas d'une complexation autour d'un atome de Cu⁺, un transfert d'énergie électronique efficace à partir de l'état excité $^1\pi\pi^*$ de l'anthracène vers l'état $^1\text{MLCT}$ localisé

sur la partie inorganique peut être envisagé (Figure 4-11a) en raison des considérations énergétiques et des recouvrements spectraux. Le peuplement de l'état $^3\text{MLCT}$, suite au passage intersystème peut conduire à l'état triplet de l'anthracène par un deuxième processus de transfert d'énergie. Ceci constitue une perte d'énergie vis-à-vis du processus de photodimérisation qui se manifeste à partir d'un état singulet.⁹ Par conséquent, l'inefficacité de la photodimérisation sera fortement liée au transfert d'énergie entre les deux chromophores.

Dans le cas de la formation d'un complexe avec l'ion Zn^{2+} , un processus de transfert d'électron photoinduit (PET) de l'état $^1\pi\pi^*$ de l'anthracène vers la phénanthroline est envisagé (Figure 4-10b). En comparant les propriétés redox des unités actives dans le cas actuel avec ceux répertoriés dans la littérature ($E_{(\text{D}^+/\text{D})} = 1,2 \text{ V}$ et $E_{(\text{A}/\text{A}^-)} = -1,1 \text{ V}$ respectivement pour l'anthracène et pour le complexe de zinc),¹⁹ et en prenant compte de l'énergie supplémentaire dans le système portée par la lumière ($E_{00} = 3,1 \text{ eV}$ pour l'état S_1 de l'anthracène), on peut conclure que le processus PET oxydatif est thermodynamiquement favorable ($\Delta G \approx -0,7 \text{ eV}$, calcul basé sur l'équation de Rehm Weller présentée dans le chapitre 1).²⁰ Cependant, la désactivation incomplète de la fluorescence suggère que ce dernier mécanisme, contrairement au cas de l'ion Cu^+ , n'est pas quantitatif.

4.4.2. Caténation par photodimérisation de l'anthracène

La réaction de photodimérisation des anthracènes a donné lieu à de nombreuses recherches qui ont montré que ce processus est une cycloaddition $[4\pi+4\pi]$ photochimiquement permise, induite via la transition $^1\text{L}_a$ de l'anthracène ($\lambda_{\text{abs max}} = 369\text{nm}$; excitation 365 nm) selon le schéma représenté dans la figure 4-12.

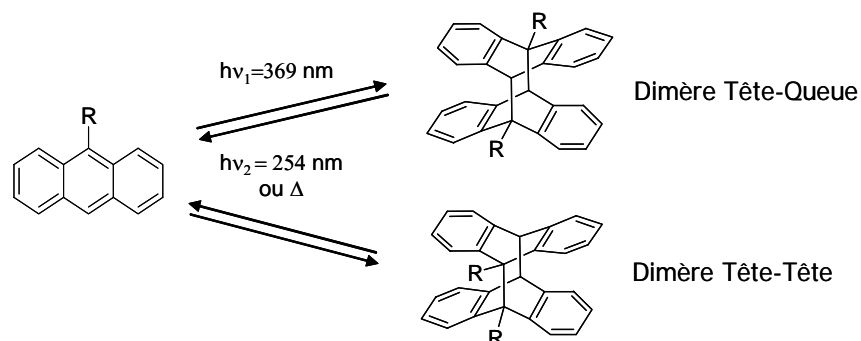


Figure 4-12 : Photodimérisation d'un dérivé de l'anthracène (positions 9,10 / 9',10') montrant la formation de photodimères issus de photocycloaddition $[4\pi + 4\pi]$.

La réaction de photodimérisation peut donner naissance à deux dimères : le Tête-Queue (TQ), thermodynamiquement plus stable, et le Tête-Tête (TT) (Figure 4-13).

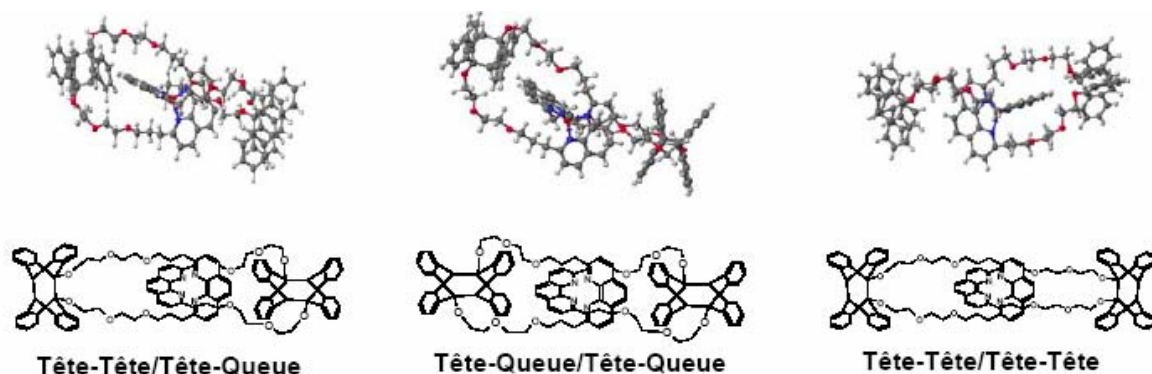


Figure 4-13 : Trois structures possibles pour des photocaténanes générées par double photodimérisation d'anthracènes.

Ainsi, le processus de dimérisation, passant par l'état $^1\pi\pi^*$ de l'anthracène, se retrouve en concurrence avec les processus radiatifs et non-radiatifs comme représenté dans la figure 4-14. De plus, la réaction de photodimérisation de l'anthracène étant sensible à la présence d'oxygène via la formation irréversible d'endopéroxyde, les études photochimiques ont ainsi été menées avec des solutions dégazées afin d'éviter la dégradation du système.

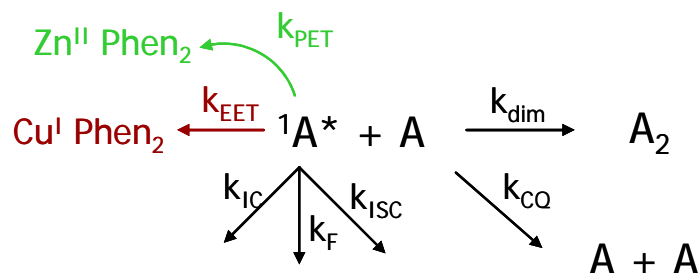


Figure 4-14 : Processus radiatifs et non-radiatifs en concurrence avec la photodimérisation de l'anthracène.

Le succès de cette stratégie nécessite des processus de dimérisation intramoléculaire séquentiel. En effet, les photodimérisations intermoléculaires causeraient une polymérisation / oligomérisation du ligand. La durée de vie de l'état excité de **70** a été estimée à 3,5 ns pour le ligand seul et les durées de vie sont considérablement plus courtes dans le cas des formes complexées où une désactivation de l'état excité se manifeste. Afin de favoriser la photodimérisation donnant naissance à un [2]-caténane, les réactions de cycloaddition ont été étudiées à faible concentration (2×10^{-5} M). La réaction intermoléculaire étant liée à la

concentration de l'inhibiteur de l'état excité (dans ce cas une deuxième molécule incluant un anthracène dans son état fondamental), à la vitesse de diffusion et à la durée de vie de l'état excité de l'anthracène.²¹

Le suivi de l'irradiation du système à 365 nm, réalisé par absorption électronique, montre une baisse significative du maximum d'absorption à 369 nm en relation avec la dimérisation de l'anthracène (Figure 4-15).²²

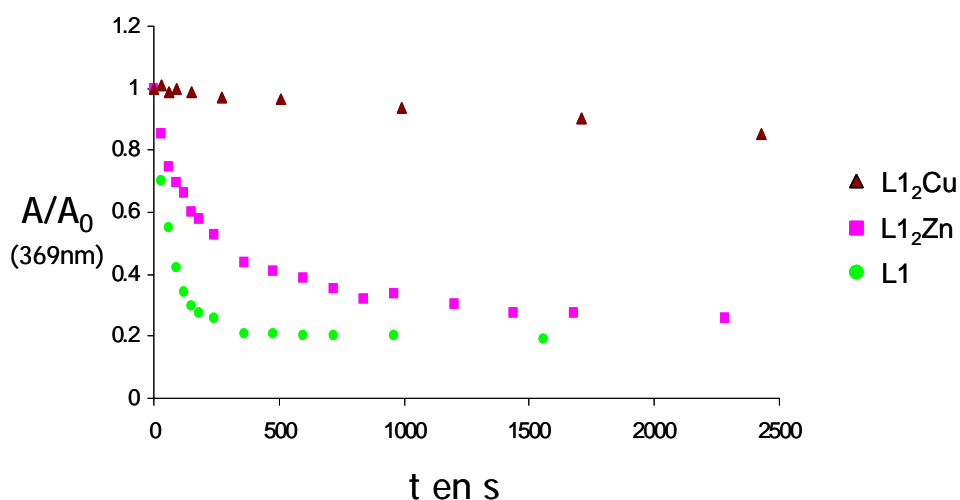


Figure 4-15 : Absorption de **70** (2×10^{-5} M) à 369 nm en fonction de temps d'irradiation avec Cu^+ (0.5eq) et Zn^{2+} (0.5 eq.) et en absence d'ion métallique.

De plus, cette réaction est réversible dans les cas du ligand libre et des complexes de zinc et de cuivre. L'observation du retour du système dans l'obscurité (retour thermique) à son état initial avec des constantes de vitesse de l'ordre de 10^{-5} s^{-1} affirme que la photodimérisation s'effectue au détriment d'une photodégradation. L'étude de l'évolution de l'absorbance à 369 nm en fonction du temps d'irradiation en comparaison avec un étalon photochromique Aberchrome 540 a permis d'évaluer les rendements quantiques de dimérisation à 4 % dans le cas du ligand seul (2×10^{-5} M, acétonitrile). Les photocaténations entreprises à partir des complexes $\text{70}_2\text{Zn}^{2+}$ et $\text{70}_2\text{Cu}^+$ se sont avérées moins efficaces avec un rendement de dimérisation déterminé respectivement à 1,3% et $> 0,1\%$. Cette différence d'efficacité avec le ligand seul peut être expliquée par les processus de PET (pour $\text{70}_2\text{Zn}^{2+}$) et de transfert d'énergie électronique (pour $\text{70}_2\text{Cu}^+$) qui sont en concurrence avec la photodimérisation.

Le suivi de l'évolution de l'absorbance de l'anthracène à 369 nm en fonction du temps d'irradiation et sa réversibilité sont ainsi compatibles avec un processus de photodimérisation. Cependant, ces études photophysiques ne donnent ni information structurale ni caractérisation de la formation d'un caténaire. Une étude par spectrométrie de masse (ESI), a ainsi été effectuée sur le ligand **70** seul (avant et après irradiation) puis sur les complexes de cuivre et de zinc après (et avant) irradiation. Les irradiations n'ont aucune influence sur le spectre de masse de **70** ce qui montre une photostabilité importante de la molécule, et que la photopolymérisation n'est pas efficace (la dimérisation de l'anthracène intramoléculaire n'entraîne pas de changement de masse du système). Dans le cas des formes complexées autour d'un ion Zn^{2+} , le spectre obtenu après irradiation reste identique à celui caractérisant le ligand seul. La démétallation des complexes de zinc, par ajout d'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) en présence de triéthylamine a été réalisée afin de pouvoir différencier les espèces connectées après dimérisation. Cette expérience montre l'absence de fragmentation supplémentaire au niveau de la molécule ce qui permet d'exclure la dégradation de la molécule complexée au cours de l'irradiation. Dans certains cas des formes de dimères (70_2 et 70_2Na^+) ont pu être observées (figure 4-16), mais une analyse quantitative est impossible en raison de la non reproductibilité des résultats et des spectres de masse.

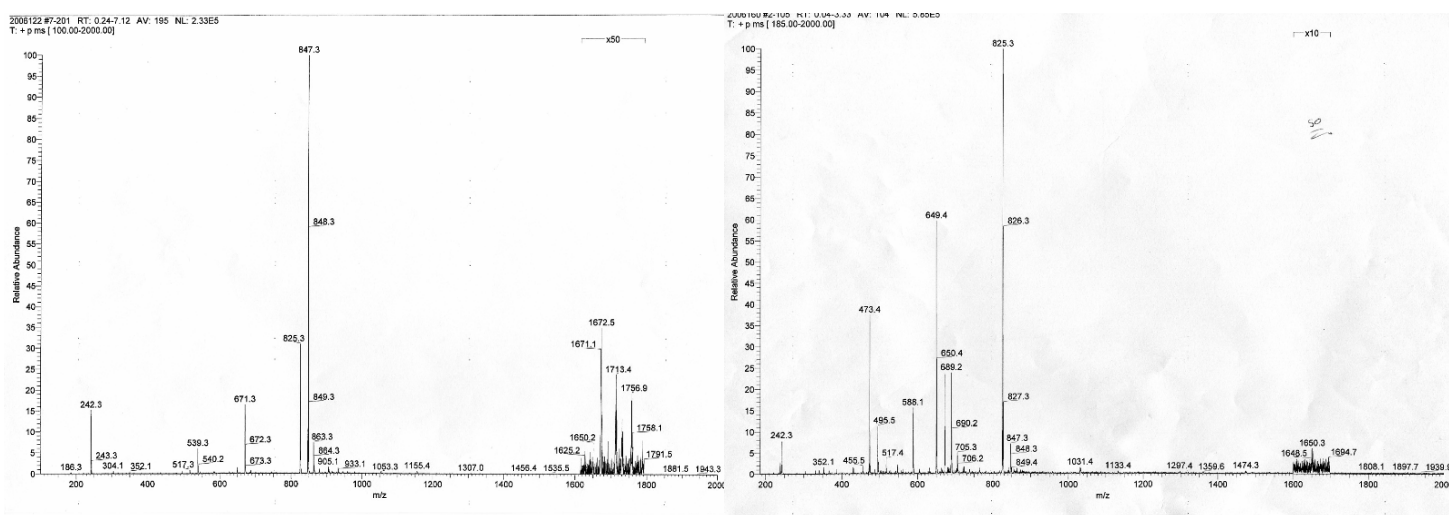


Figure 4-16 : Spectres de masse (ESI) montrant les dimères 70_2Na^+ (gauche) et 70_2 (droite)

4.5. Conclusion

Une nouvelle stratégie de synthèse de [2]-caténanes par voie photochimique, en utilisant un effet gabarit, a été proposée. Elle est basée sur l'utilisation des nouveaux ligands couplant des groupes photodimérisables (anthracènes) et des unités complexantes (phénanthroline, fonctions diamides). Les études photochimiques menées sur ces complexes ont permis l'étude de la photodimérisation en présence d'un métal lourd et de processus compétitifs, associés à la présence des ions métalliques comme le transfert d'énergie ($M = \text{Cu}^+$) ou le transfert d'électron ($M = \text{Zn}^{2+}$). Les architectures issues de la complexation des ions Cu^+ et Zn^{2+} semble donner lieu à une photodimérisation intramoléculaire des unités anthracéniques.

La caractérisation d'un tel système est rendue difficile par les concentrations employées (de l'ordre de 10^{-5} M). Cependant, la présence de dimères caractérisés par spectrométrie de masse, la réversibilité de la photoréaction sont des signes favorables de la formation du [2]-caténane. Ce mode caténation permet d'envisager à plus long terme l'élaboration de systèmes commutables détenant plusieurs états stables facilement adressables par induction lumineuse, ainsi que la construction de récepteurs spécifiques photomodulables.

4.6. Références

¹ Armaroli N., *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 113.

² Balzani, V.; Bergamini, G.; Marchioni, F.; Ceroni, P., *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1254.

³ a) Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J.-P. *Tetrahedron* **1990**, 46, 503.; b) Cesario, M.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Guilhem, J.; Pascard, C.; Sauvage, J. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 244.; c) Albrecht-Gary, A.-M.; Saad, Z.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3205.; d) Albrecht-Gary, A.-M. Dietrich-Buchecker C. O.; Saad, Z.; Sauvage J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1467.

⁴ a) Livoreil, A.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J.-P., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9399.; b) Livoreil, A.; Sauvage, J.-P.; Armaroli, N.; Balzani, V.; Ventura, B., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12114.; c) Baumann, F.; Livoreil, A.; Kaim, W.; Sauvage, J.-P. *Chem. Commun.*, **1997**, 35 d) Imahori, H.; Hagiwara, K.; Aoki, M.; Akiyama, T.; Taniguchi, S.; Okada, T.; Shirakawa, M.; Sakata Y., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11771.

⁵ a) Vögtle, F.; Müller, W. M.; Müller, U.; Bauer, M.; Rissanen K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1295.; b) Bauer, M.; Müller, W. M.; Müller, U.; Rissanen K.; Vögtle, F. *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 649 c) Ballardini, R.; Balzani, V.; Credi, A.; Gandolfi, M.; Venturi, D. *Int. J. Photoenergy* **2001**, 3, 63.

⁶ Balzani V.; Venturi M.; Credi A., *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

⁷ Kitamura K.; Tokunaga M.; Iwane A. H., *Nature* **1999**, 397, 129.

⁸ Jimenez-Molero M. C.; Dietrich-Buchecker C.; Sauvage J. P., *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1456.

⁹ a) Bouas-Laurent H.; Castellan A.; Desvergne J.-P.; Lapouyade R., *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 43, b) Bouas-Laurent H., Castellan A.; Desvergne J.-P.; Lapouyade R., *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 248.

¹⁰ Weck, M.; Mohr, B.; Sauvage, J.-P.; Grubbs, R. H. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5463.

-
- ¹¹ Gibson, H. W.; Marand, H. *Adv. Mater.* **1993**, *95*, 2725.
- ¹² McSkimming G.; Tucker J. H. R.; Bouas-Laurent H., Desvergne J.-P.; Coles S. J.; Hursthouse M. B.; Light M. E., *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3331.
- ¹³ Islangulov, R. R.; Castellano, F. N., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5957.
- ¹⁴ a) Chambron, J.-C. ; Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J.-P. *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 131. b) Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J.-P.; Kern, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3043. c) Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J. P.; Kintzinger, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5095 d) Frisch, H. L.; Wasserman, E. J. *Am. Chem. Soc.* 1961, *83*, 3789.
- ¹⁵ Wisner J. A.; Beer P. B.; Drew M. G. B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3606. b) Jose D. A.; Kumar D. K.; Ganguly B., Das A., *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3445. c) Black C. B.; Andrioletti B.; Try A. C.; Ruiperez C.; Sessler J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10438. d) Andrievsky, Ahuis F.; Sessler J. L.; Vogtle F.; Gudat D.; Moini M., *J. Am Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9712.
- ¹⁶ Connors K. A., *Binding Constants : The measurement of Molecular Complex Stability*, Wiley, New York, 1987.
- ¹⁷ Balzani V. ; Juris A. ; M. Venturi, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759.
- ¹⁸ B. Valeur, *Invitation à la Fluorescence Moléculaire* ; De Boeck : Strasbourg, 2005.
- ¹⁹ Schmittl M.; He B.; Kalsani V.; Bats J. W., *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 2395.
- ²⁰ de Silva A. P.; Gunaratne H. Q. N.; Gunnlaugsson T.; Huxley A. J. M.; McCoy C. P. ; Rademacher J. T.; Rice T.E., *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515.
- ²¹ Turro N. J., *Modern Molecular Photochemistry*, University science books, Sausalito, 1991.
- ²² a) McSkimming G.; Tucker J. H. R.; Bouas-Laurent H.; Desvergne J.-P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2167. b) Molard Y.; Bassani D. M.; Desvergne J.-P.; Horton P. N.; Hursthouse M. B.; Tucker J. H. R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1072.

CONCLUSION GENERALE

La gestion efficace de l'énergie, maîtrisée dans les architectures photosynthétiques naturelles joue un rôle important dans le développement de dispositifs optoélectroniques et dans la quête de dispositifs photovoltaïques. Le développement de systèmes supramoléculaires bichromophoriques organiques - inorganiques s'inscrit dans cette problématique et a été appliqué notamment dans des processus de transfert d'énergie et dans des dispositifs pour la séparation de charge. Comme nous l'avons montré dans la chapitre 1, des systèmes supramoléculaires composés d'un chromophore organique lié à un complexe métal-polypyridine comportant des paramètres thermodynamiques et cinétiques pertinents mène à une prolongation importante de durée de vie de luminescence. Après l'instauration d'un équilibre à l'état excité entre deux états quasi isoénergétiques basé sur chaque partenaire, le chromophore organique joue le rôle d'un réservoir d'énergie à l'état excité en raison de paramètres cinétiques favorables, en particulier la vitesse du transfert d'énergie interchromophore et la vitesse de désexcitation des différents composants.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes attachés à participer à l'essor de la stratégie d'augmentation de la durée de vie de complexes métalliques luminescents par le mécanisme d'équilibre entre états excités en étudiant le comportement photophysique des complexes de ruthénium (II) bichromophoriques dans différents milieux abiotiques et biomimétiques et en l'appliquant à des complexes de cuivre (I).

L'introduction du système bichromophorique ruthénium(II) polypyridine - pyrène dans différents milieux a été réalisée. L'étude dans différents milieux a montré que le processus de transfert d'énergie est disponible dans des matériaux hôtes mésoporeux et à la surface de zéolites. L'intervention des processus de transfert d'énergie dans une réaction de séparation de charge photoinduite a été testée dans un milieu hétérogène entre notre système (donneur) basé sur des solides nanoporeux et un méthylviologène accepteur basé en solution. Une augmentation d'efficacité de 300 % est observée par rapport au complexe modèle montrant que les processus de transfert d'énergie réversible peuvent jouer un rôle dans les

dispositifs de séparation de charge. L'insertion dans des domaines micellaires a permis d'instaurer un équilibre entre états excités dans un système dynamique grâce à l'autoassemblage caractérisant des molécules amphiphiles dans l'eau (Chapitre 2).

La stratégie de transfert d'énergie réversible a été appliquée au complexe de cuivre(I) et permis d'une part d'augmenter leur durée de vie de luminescence et d'autre part de réaliser le premier exemple d'équilibre entre trois états excités dans un système structuralement très simple. L'utilisation des complexes de cuivre dans un processus de conversion montante transformant une lumière verte en lumière bleue a permis de mettre en évidence l'importance de la durée de vie sur l'efficacité du système (Chapitre 3).

Une nouvelle stratégie de synthèse de [2]-caténanes par voie photochimique, en utilisant un effet gabarit basée sur l'utilisation de groupes photodimérisables (anthracènes) et des unités complexantes (phénanthroline, fonctions diamides) a été proposée. Les études photochimiques menées sur ces complexes ont permis l'étude de la photodimérisation en présence d'un métal lourd et de processus compétitifs, associés à la présence des ions métalliques comme le transfert d'énergie ($M = Cu^+$) ou le transfert d'électron ($M = Zn^{2+}$) (Chapitre 4).

Chapitre 5 - Partie expérimentale

5.1. Solvants et réactifs

Les produits commerciaux employés proviennent des sociétés Aldrich, Across, Lancaster et Fluka et sont utilisés sans purification préalable. Dans le cas contraire, la purification spécifique sera mentionnée dans le mode opératoire.

Les solvants de qualité technique ont été séchés et distillés avant emploi selon les procédés classiques :

- ✚ Tetrahydrofurane, éther éthylique : sodium / benzophénone.
- ✚ Acétone : carbonate de potassium.
- ✚ Acétonitrile, dichlorométhane, triéthylamine : hydrure de calcium.

Pour les études par RMN et par spectroscopie optique, les solvants commerciaux deutérés ou de qualité spectroscopique sont utilisés. L'eau utilisée est purifiée sur résine d'échange d'ions puis est filtrée sur membrane en téflon de 0,45 μ (MSI, Micron separation, Inc.).

5.2. Purification et caractérisation des produits

5.2.1. Chromatographie sur couche mince et sur colonne

Les chromatographies sur couche mince ont été réalisées sur plaque de silice Merk 60F254 ou plaque d'alumine Polygram Alox N / UV₂₅₄ (neutre de type T). Les tâches sont visualisées sous UV à 254 nm et 356 nm. Les chromatographies sur colonne ont été réalisées sur gel de silice SDS 60 (granulométrie 70-200 microns), d'alumine Acros activée neutre (50-200 microns), désactivée (7% d'eau en masse) avant utilisation, ou Séphadex CM G-10 Fluka. Les conditions d'éluion sont précisées dans chaque cas.

5.2.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ¹H et ¹³C ont été enregistrés sur des appareils Brüker AC-250 et DPX-300. Les déplacements chimiques δ sont exprimés par rapport au TMS en utilisant les signaux résiduels de solvants deutérés (CDCl₃, D₂O, *d* ^{δ} -DMSO) comme référence interne. Les constantes de couplages sont calculées en Hertz (Hz). Pour une lecture simple de l'attribution des signaux, les abréviations suivantes sont utilisées : s pour singulet, d pour doublet, t pour triplet, q pour quadruplet, dd doublet de doublet, m pour multiplet

5.2.3. Spectrométrie de masse

Les spectres de masses ont été réalisés par le Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (CESAMO) à l'université Bordeaux I.

Les spectres par impact électronique (EI) ($E = 70 \text{ eV}$) et LSIMS⁺ ($E = 35 \text{ KeV}$) ont été effectués sur un spectromètre VG Autospec-Q Micromass. Dans le cas de spectres enregistrés par la méthode LSIMS⁺, la matrice utilisée est l'alcool *m*-nitrobenzylique (NBA). Les spectres par electrospray ont été réalisés sur un spectromètre Varian Saturn- 4D. Les spectres en haute résolution ont été enregistrés selon la méthode LSIMS⁺ avec une résolution de 10000.

5.2.4. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation d'un composé présent en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques.

Les voltamogrammes ont été réalisés à partir de l'appareil EGxG PRINCETON APPLIED RESEARCH Potentiostat/Galvanostat Model 273. L'électrode de travail est en argent, la contre électrode en platine, l'électrode de référence en platine. Les expériences ont été réalisées dans du dichlorométhane fraîchement distillé. L'électrolyte support utilisé est l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ($\text{NBu}_4^+\text{PF}_6^-$) en concentration de 0,1 M. La référence interne utilisée pour le calibrage des voltamogrammes est le ferrocène. La solution est préalablement dégazée par barbotage d'azote pendant 5 minutes. La vitesse de balayage est de 200 mV/s.

5.3. Etudes photophysiques

5.3.1. Systèmes d'irradiation

Les irradiations menées dans chapitre 2 ont été réalisées dans des cuves scellées (solutions dégazées de 3 mL) à l'aide d'une lampe à arc miniature 50 W EXFO lite placée à 1 centimètre de la cuve (irradiation de la zéolite) par une fibre optique. Les mesures ont été réalisées avec un filtre bande passante 400 - 500 nm.

Les irradiations menées dans le chapitre 4 ont été conduites dans des tubes en pyrex (solutions dégazées de 3mL) à l'aide d'une lampe à mercure haute pression de 450 W plongée

dans un puit de verre en Pyrex refroidit par circulation d'eau. Les échantillons ont été déposés dans un carrousel circulaire afin de garantir une irradiation uniforme. Le système entier d'irradiation a été immergé dans un bain d'eau pour filtrer les irradiations dans l'infrarouge et pour garder constante la température des échantillons.

5.3.2. Dégazage des solutions

Les dégazages ont été effectués grâce à une pompe à diffusion permettant d'atteindre une pression réduite de 10^{-6} Torr. La solution à dégazer est placée dans une cellule munie de robinets étanches, gelée dans de l'azote liquide et mise sous vide jusqu'à stabilisation de la pression. Le système est ensuite isolé de la pompe à diffusion, réchauffé, puis gelé à nouveau et remis sous pression réduite. Ces opérations sont répétées trois fois puis le système est scellé sous pression réduite.

5.3.3. Absorption électronique

Les spectres d'absorption électronique ont été enregistrés sur un appareil Hitachi U-3300 et Varian Cary 5000 à doubles faisceaux équipés de lampe à filaments de tungstène (domaine du visible) et au deutérium (domaine de l'ultraviolet). Les pesées, pour les déterminations des coefficients d'extinction, ont été effectuées à l'aide d'une microbalance Mettler ME 30 (sensibilité 10^{-6} g).

5.3.4. Luminescence en régime stationnaire

Les spectres d'émission stationnaire non corrigés ont été réalisés sur un fluorimètre Hitachi F-4500 ou Spex Fluorolog I-212 équipé d'une lampe Xenon 450 W et de doubles monochromateurs et d'un porte échantillon thermostathé à 20 °C. Les spectres de phosphorescence à 77 K ont été enregistrés en matrice solide sur l'appareil Spex Fluorolog I-212.

Rendement quantique de fluorescence

Les rendements quantiques de fluorescence ont été déterminés par comparaison avec l'anthracène dans l'éthanol (solution dégazée) ($\Phi_f = 0,27$) pour les ligands libres et par comparaison avec $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans l'eau (solution aérée) ($\Phi_f = 0,024$) pour les complexes de ruthénium (II) en solution dégazée. Les absorbances des solutions ont été ajustées à des valeurs inférieures à 0,1 à la longueur d'onde d'excitation. La relation utilisée pour le calcul est la suivante :

$$\Phi_f = \frac{n^2}{n_0^2} * \frac{S}{S_0} * \frac{A_0}{A} * \Phi_{f0}$$

Où S : Aire du spectre de fluorescence du composé à étudier

S₀ : Aire du spectre de fluorescence du composé de référence

A : Absorbance de la solution étudiée à la longueur d'onde d'excitation

A₀ : Absorbance de la solution de référence à la longueur d'onde d'excitation

n : Indice de réfraction du solvant de la solution étudiée

n₀ : Indice de réfraction du solvant de la solution de référence

Φ_{f0} : Rendement quantique de la référence

Rendements quantiques de dimérisation

Les rendements quantiques de dimérisation ont été mesurés à l'aide d'un banc optique muni d'une lampe Xenon-Mercure haute pression de 150 W et d'un monochromateur Oriol. Les solutions (3 mL) contenues dans les cuves en quartz de 1 cm ont été sous agitation et thermostatées à 20°C.

Le rendement quantique de dimérisation est défini comme étant le ratio des molécules dimérisées vis-à-vis du nombre de photons absorbés. Ils ont été déterminés à l'aide de l'étalon Aberchrome 540 : A_{365nm} > 2 (> 99% de la lumière absorbée par la forme initiale)

ε_{494 nm} = 8200 M⁻¹ ; (forme finale)

$$\text{No. de photons sortants} = \frac{N_A * V * (A_{494nm} - A_0)}{\Phi * 10^3 * \epsilon_{494nm} * l * t}$$

$$\text{Etalon : Flux de photons} = \frac{\Delta n}{\Phi * t}$$

$$\Delta n = \frac{N_A * V * \Delta A_{365nm}}{10^3 * \epsilon_{365nm} * l}$$

$$\text{Echantillon : } \Phi = \frac{\Delta n}{\text{Flux} * t}$$

Où N_A : Aire du spectre de fluorescence du composé à étudier

V : Volume de la solution (dm³)

l : longueur de la cuve (cm)

A : Absorbance de la solution étudiée à la longueur d'onde d'excitation

A₀ : Absorbance de la solution de référence à la longueur d'onde d'excitation

ε : Coefficient d'extinction molaire (M⁻¹.cm⁻¹)

t : temps d'irradiation (s)

5.3.5. Détermination des constantes d'association

Le programme LETAGROP-SPEFO est employé afin de modéliser les changements spectraux. Cette méthode calcule les constantes de complexations globales, $\beta = K_{11} \times K_{12}$, décrivant un schéma cinétique donné, par comparaison itérative des données expérimentales avec les données calculées, en convergeant vers le minimum d'erreur. Lorsqu'une équation n'est pas en accord avec le « fitting » de la fonction d'erreur, elle est rejetée. Comme vu durant ce rapport, les résultats obtenus par l'utilisation de ce programme ont permis la stœchiométrie des complexes de Zn²⁺ et de Cu⁺ à 2:1 et de calculer les constantes de complexation :

Formation de L_2Zn^{2+} : $\beta = 2,29.10^{10} M^{-1}$; $K_{11} = 1,2.10^6 M^{-1}$ et $K_{12} = 1,9.10^4 M^{-1}$.

Formation de L_2Cu^+ : $\beta = 1,30.10^{12} M^{-1}$; $K_{11} = 5,0.10^7 M^{-1}$ et $K_{12} = 2,5.10^4 M^{-1}$.

5.3.6. Absorption transitoire et luminescence en régime dynamique

Mesures par méthode de comptage du photon unique

Les durées de vie à l'état excité ont été effectuées par la technique de comptage monophotonique (SPC) en utilisant une lampe pulsée à hydrogène pour les ligands libres et à azote pour les complexes inorganiques. Les paramètres de décroissance de durée de vie ont été déterminés par déconvolution en utilisant l'optimisation non linéaire par le calcul des moindres carrés réalisée par le logiciel DECAN.

Spectroscopie résolue dans le temps (nanoseconde)

Les expériences d'absorption transitoire (nanoseconde) et de fluorescence résolue dans le temps ont été enregistrées en utilisant un laser Nd-YAG (355 nm, 8 ns pulsé) pour l'excitation (pompe). Une détection à angle droit est utilisée pour collecter les spectres d'absorption transitoire avec l'aide d'une lumière blanche (sonde) et de luminescence par CDD ou un photomultiplicateur. Les cinétiques ont été établies avec un calculateur transitoire.

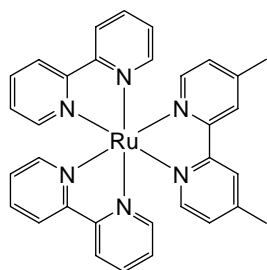
Spectroscopie résolue dans le temps (femtoseconde)

L'absorption transitoire ultrarapide a été réalisée en utilisant un laser Ti : Sapphire (800 nm, 30 fs) à longueurs d'onde modulables (pompe). Les solutions sont placées dans une cellule de 1mm avec un système de circulation. Le faisceau sonde (lumière blanche continue / 360nm-1000nm) est générée à partir d'une cellule de 5mm de méthanol (sonde). Les spectres ont été enregistrés avec deux spectromètres type Avantes Avaspec-2048-2. Le retard entre la pompe et la sonde est obtenu avec une résolution de 0,1 μm tandis que l'erreur moyenne en absorbance est de 10^{-4} pour chaque longueur d'onde.

5.4. Synthèses

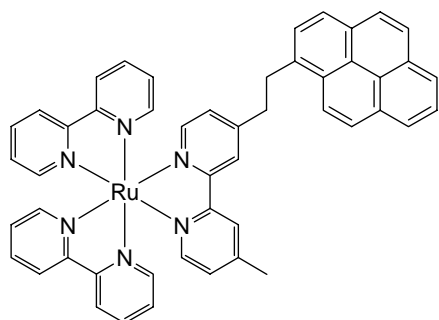
5.4.1. Complexes Ruthénium (II) polypyridines – pyrène : Transfert d'énergie réversible, effet de milieu et séparation de charge photoinduite (chapitre 2)

Synthèse de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{6}]^{2+}$.¹



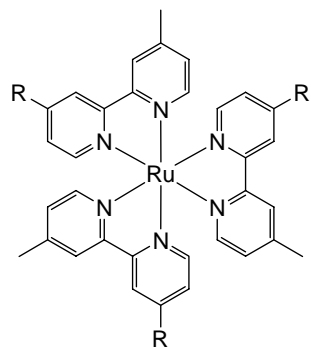
Le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (72,6 mg ; 0,15 mmol) et du 4,4'-diméthylbipyridine (30 mg ; 1,08 éq.) sont introduits dans 50 mL d'éthanol sous atmosphère inerte. La solution est agitée à reflux pendant 24 heures. En fin de réaction, le mélange est refroidit à température ambiante et l'hexafluorophosphate d'ammonium (489 mg ; 20 éq.) est ajouté comme solide et la solution est agité pendant 30 minutes supplémentaires. Le précipité obtenu est filtré sur fritté et lavé avec de l'eau puis avec de l'éther diéthylique puis est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : acétonitrile, toluène 2 : 1, v/v). Le solvant est évaporé sous pression réduite puis le solide est dissous à nouveau dans de l'acétonitrile afin de réaliser une chromatographie d'exclusion stérique (Sephadex G-10). Le solvant est évaporé sous pression réduite et le solide rouge obtenu est purifié via une précipitation dans le mélange acétonitrile / éther diéthylique (105 mg ; rendement 79 %).

Synthèse de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\mathbf{14}]^{2+}$.¹



Le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (72,6 mg ; 0,15 mmol) et du 4-méthyl-4'-(2-pyrenylethyl)-2,2'-bipyridine (65 mg ; 0,163 mmol) sont introduits dans 50 mL d'éthanol sous atmosphère inerte. La solution est agitée à reflux pendant 24 heures. En fin de réaction, le mélange est refroidit à température ambiante et l'hexafluorophosphate d'ammonium (489 mg ; 20éq.) est ajouté comme solide et la solution est agité pendant 30 minutes supplémentaires. Le précipité obtenu est filtré sur fritté et lavé avec de l'eau puis avec de l'éther diéthylique puis est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant : acétonitrile, toluène 2 : 1, v/v). Le solvant est évaporé sous pression réduite puis le solide est dissous à nouveau dans de l'acétonitrile afin de réaliser une chromatographie d'exclusion stérique (Sephadex G-10). Le solvant est évaporé sous pression réduite et le solide rouge obtenu est purifié via une précipitation dans le mélange acétonitrile / éther diéthylique (107 mg ; rendement 65 %).

Synthèse de $[\text{Ru}(\mathbf{14})_3]^{2+}$.¹



R = $-(\text{CH}_2)_2$ -pyrène

Le complexe $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (31 mg ; 0,15 mmol) et le 4-méthyl-4'-(2-pyrenylethyl)-2,2'-bipyridine (209 mg ; 0,525 mmol) sont introduits dans 6 mL de diméthylformamide sous atmosphère inerte. La solution est agitée à reflux pendant 24 heures. En fin de réaction, le mélange est refroidit à température ambiante et l'hexafluorophosphate d'ammonium (489 mg ; 3 mmol) est ajouté comme solide et la solution est agité pendant 30 minutes supplémentaires. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant : acétonitrile, toluène 2 : 1, v/v). Le solvant est évaporé sous pression réduite puis le solide est dissous à nouveau dans de l'acétonitrile afin de réaliser une chromatographie d'exclusion stérique (Sephadex G-10). Le solvant est évaporé sous pression réduite et le solide rouge obtenu est purifié via une précipitation dans le mélange acétonitrile / éther diéthylique (171 mg ; rendement 72 %).

Synthèse de MCM-41 (35).²

Le bromure de cetyltriméthylammonium (15,2g) et une solution aqueuse à 25 % d'hydroxyde de tétraméthylammonium (200mL) sont introduits dans 110 mL d'eau distillée. La solution est agitée à 35 °C pendant 1 heure puis une addition lente de silice (10 g) pendant 1h)) est réalisée. La mixture est agitée à température ambiante pendant 20 heures. Le gel formé est chauffé à 150°C pendant 96h. Le solide obtenu est filtré sur fritté, lavé à neutralité à l'eau distillée, séché à température ambiante. Il est enfin calciné à 550 °C pendant 8h.

L'analyse par diffraction des rayons X de ce matériau montre quatre pics caractérisés par des valeurs de 2θ égales à 2,19°, 3,17°, 4,26°, et 5,63° qui peuvent respectivement être attribuées aux plans de Bragg (100), (110), (200) et (210). Ces valeurs sont indicatives d'un matériau ordonné doté de pores hexagonaux bidimensionnels ($p6mm$), avec un paramètre de maille de 46,6 Å. Ce matériau montre une isotherme de type IV avec une petite hystérèse révélant son caractère mésoporeux avec une surface spécifique établie à 1000 m² g⁻¹ tandis que la présence d'une hystérèse révèle la présence de pores d'un diamètre de 33 Å.

Synthèse de PMO (36).³

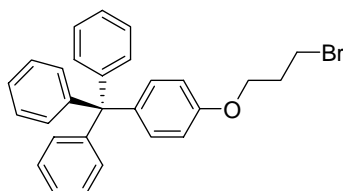
Le surfactant polyoxyéthylène stearyl ether (Brij 76, 6,0 g) et une solution à 35 % d'acide chlorhydrique (19,6 mL) sont introduits dans 280 mL d'eau distillée. La solution est agitée à 50 °C pendant 24 heures puis le bis(triéthoxysilyl)éthane (15,9 mL) est ajouté lentement. La mixture est chauffée à 90 °C pendant 24 heures sans agitation. Le solide obtenu est filtré sur fritté, lavé à neutralité à l'eau distillée et à l'éthanol, séché sous pression réduite. Le solide est plongé dans une solution d'acide (25 mL à 35% dans 275 mL d'eau) à reflux pendant 12 h pour éliminer le surfactant. Ce processus est répété trois fois puis le solide est séché à 60 °C sous pression réduite.

Ce matériau montre trois pics caractérisés par des valeurs de 2θ égales à 1,44°, 2,48° et 2,90° qui peuvent respectivement être attribuées au plan de Bragg (100), (110) et (200). Ces valeurs montrent un matériau doté d'une structure hexagonale avec un paramètre de maille de 70,7 Å. Sa surface spécifique est estimée à 1056 m²g⁻¹ avec des pores présentant un diamètre moyen de 35 Å.

Incorporation des complexes dans (ou la surface) des supports solides

Le support solide (100 mg) est introduit dans une solution de complexe dans l'acétonitrile (5 mL, 10^{-4} M). La mixture est agitée à 50 °C pendant 48 heures. La solution surnageante est alors décantée et remplacée par du solvant pur (10 mL). Le mélange est à nouveau agité pendant 1 heure puis est récupéré par une centrifugation. Ce processus est répété trois fois puis le solide est séché à température ambiante sous pression réduite. Les spectres d'absorption électronique de la solution surnageant montrent une incorporation des complexes de ruthénium à 90 % - 100 %.

Synthèse du 1-(3-bromopropoxy)-4-tritylbenzène (**46**) :



Le 1,3-dibromopropane (1,5 mL ; 14,86 mmol) et du carbonate de potassium (1,23 mg ; 8,91 mmol) sont introduits dans 100 mL d'acétone anhydre sous atmosphère inerte. Le 4-tritylphénol (1 g ; 2,97 mol) dissous dans 50 mL d'acétone est ajouté goutte à goutte. La solution est agitée à 40 °C pendant 16 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est dissous dans du dichlorométhane, lavé à l'eau distillée et séché sur sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le solide obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : pentane, dichlorométhane 95 : 5, v/v). Le solvant est évaporé sous pression réduite offrant un produit blanc (1,0 g ; rendement 74 %).

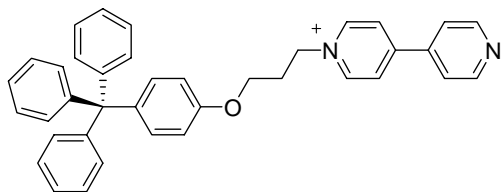
RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 7,25\text{--}7,15$ (15H, m) ; 7,10 (2H, d, $J = 8,8$ Hz) ; 6,77 (2H, d, $J = 8,8$ Hz) ; 4,07 (2H, t, $J = 6$ Hz) ; 3,60 (2H, t, $J = 6$ Hz) ; 2,30 (2H, m).

RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 157,0$; 147,4 ; 139,6 ; 132,6 ; 131,5 ; 127,8 ; 126,2 ; 113,6 ; 65,4 ; 64,7 ; 32,8 ; 30,5.

SM (ESI): $m/z = 456,1$ (M^+).

EI-HRMS cal. pour $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{OBr}$, 456,108877 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$; trouvé, 456,109932.

Synthèse du iodure de 4-(4-pyridyl)-1-[3-(4-tritylphenoxy)-propyl]pyridinium (**47**) :



Le composé **46** (250 mg ; 0,54 mmol), la 4,4'-bipyridine (43 mg ; 0,27 mmol) et l'iodure de sodium (202 mg ; 1,35 mmol) sont introduits dans 50 mL d'acétonitrile anhydre sous atmosphère

inerte. La solution est agitée à reflux pendant 5 jours. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est dissous dans du dichlorométhane et la mixture est filtrée. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le solide blanc obtenu est purifié via une précipitation dans le mélange dichlorométhane / toluène (105 mg ; rendement 58 %).

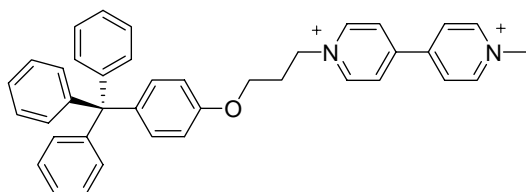
RMN ^1H (CDCl_3): δ = 9,42 (2H, d, J = 6.5 Hz) ; 8,86 (2H, d, J = 5,8 Hz) ; 8,22 (2H, d, J = 6,5 Hz) ; 7,61 (2H, d, J = 5.8 Hz) ; 7,23–7,15 (15H, m) ; 7,08 (2H, d, J = 8,8 Hz) ; 6,58 (2H, d, J = 8,8 Hz) ; 5,25 (2H, t, J = 6 Hz) ; 4,13 (2H, t, J = 6 Hz) ; 2,63 (2H, m).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ = 155,9 ; 154,7 ; 152,0 ; 147,2 ; 46,1 ; 141,2 ; 140,5 ; 132,7 ; 131,4 ; 127,9 ; 126,3 ; 126,1 ; 121,8 ; 113,4 ; 64,6 ; 64,5 ; 61,8 ; 60,2 ; 31,1.

SM (ESI): m/z = 532,3 ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

EI-HRMS cal. pour $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}$, 532,249573 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$; trouvé, 532,249573.

Synthèse de l'hexafluorophosphate de 1-méthyl-1'-[3-(4-tritylphenoxy)propyl]-4,4'-bipyridinium (**48**) :



Le composé **47** (70 mg ; 0,11 mmol) et l'iodure de méthyle (33 μL ; 0,55 mol) sont introduits dans 50 mL d'acétonitrile anhydre sous atmosphère inerte.

La solution est agitée à reflux pendant 16 heures.

Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le sel d'iodure obtenu est dissous dans 20 mL du mélange acétone : eau (80 : 20 v/v ; 20 mL) en présence d'hexafluorophosphate d'ammonium (10 équ.) ajouté comme solide. La solution est refroidit à 4°C et le précipité blanc obtenu est filtré sur fritté puis dissous dans de l'acétonitrile afin de réaliser une

chromatographie d'exclusion stérique (Sephadex G-10). Le solvant est évaporé sous pression réduite et le solide blanc obtenu est purifié via une précipitation dans le mélange acétonitrile / éther diéthylique (50 mg ; rendement 57 %).

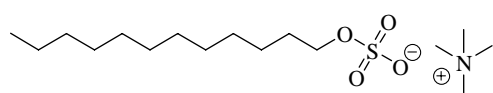
RMN ^1H (CD_3CN) : $\delta = 8,94$ (2H, d, $J = 6,7$ Hz) ; $8,82$ (2H, d, $J = 6,1$ Hz) ; $8,33$ (4H, m), $7,25$ – $7,15$ (15H, m) ; $4,83$ (2H, t, $J = 6$ Hz) ; $4,39$ (3H, s) ; $4,11$ (2H, d, $J = 6$ Hz) ; $2,49$ (2H, t).

RMN ^{13}C (CD_3CN) : $\delta = 157,0$; $150,9$; $150,5$; $148,1$; $147,4$; $146,9$; $140,6$; $132,9$; $131,6$; $128,6$; $128,0$; $127,7$; $126,9$; $114,2$; $65,5$; $65,2$; $61,0$; $49,6$; $31,0$.

MS (ESI): $m/z = 274,1$ ($\text{M}-2 \text{PF}_6$) $^{2+}$.

EI-HRMS cal. pour $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}$, $547,266159$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$; trouvé, $547,272534$.

Synthèse du tétraméthylammonium dodecylsulfonate (**50**) 4 :

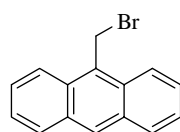


Le 1-dodecanol (63,5 mL ; 0,278 mol) est dissous dans 100 mL d'éther diéthylique. L'acide chlorosulfonique (18,2 mL ; 0,270 mol) est ensuite ajouté avec précaution. La solution est agitée à température ambiante pendant 1 semaine. En fin de réaction, le mélange est refroidit à 0°C et une solution aqueuse à 25 % d'hydroxyde de tétraméthylammonium (200mL ; 0,557 mol) est ajouté goutte à goutte. Les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le résidu obtenu est recristallisé 4 fois dans l'éthanol. Le solide blanc obtenu est séché sans aucune purification (54,4 g ; rendement 59 %).

RMN ^1H (CD_3CN) : $\delta = 3,93$ (2H, t, $J = 6,1$ Hz) ; $3,14$ (12H, s) ; $1,60$ (2H, t, $J = 6,1$ Hz), $1,24$ (18H, m) ; $0,83$ (2H, t, $J = 6$ Hz).

5.4.2. Complexes Cu (I) phénanthroline – anthracène : transfert d'énergie réversible et conversion montante (Chapitre 3)

Synthèse de 9-methanolanthracène (**62**) 5 :

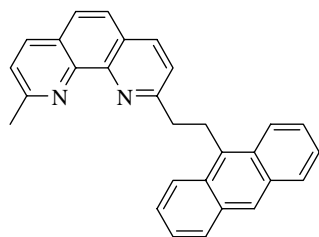


La triphénylphosphine (5,61 g ; 21,4 mmol) est dissous dans 40 mL d'acétonitrile anhydre sous atmosphère inerte puis de Br_2 (3,42 mL ; 21,4 mmol) est ajouté. La solution est agitée pendant 15 minutes à température ambiante puis le 9-methanolanthracène (4,45 g ; 21,4 mmol) est ajouté par petites portions à

l'état solide. Le mélange réactionnel est agitée à température ambiante pendant 1 heure. Le mélange est refroidit en fin de réaction à 0° C. Le précipité obtenu est filtré sur fritté et lavé avec de l'acétonitrile froid. Le solide jaune est recristallisé dans le chloroforme (4,2 g ; rendement 72 %).

RMN ¹H (CD₃CN) : δ = 8,51 (1H, s) ; 8,31 (2H, d, J = 8 Hz) ; 8,05 (4H, d, J = 8,5 Hz), 7,66 (2H, t, J = 7 Hz, J = 7,5 Hz) ; 7,51 (2H, t, J = 8 Hz, J = 7 Hz) ; 5,56 (2H, s).

Synthèse de 2-[2-(9-anthryl)ethyl]-9-methyl-1,10-phenanthroline (**58**) :



La 2,9-diméthyl-1,10-phenanthroline (500 mg ; 2,4 mmol) est dissous dans 40mL de tétrahydrofurane anhydre sous atmosphère inerte. Le milieu réactionnel est refroidit à -78°C puis le lithium diisopropylamide (3 mL ; 1,6 M dans hexanes) est ajouté goutte à goutte pendant 5 minutes via une seringue. La solution est agitée pendant 4 heures puis une solution de 9-bromométhylantracène (717 mg, 2,64 mmol) dans 40mL de tétrahydrofurane anhydre est additionné goutte à goutte par une canule. La réaction est agitée pendant 45 minutes à -78°C puis à température ambiante pendant 20h. La réaction est stoppée par ajout d'eau (10 mL) et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le solide obtenu est dissous dans du dichlorométhane et lavé à l'eau distillée. La phase organique est concentrée puis est purifiée par chromatographie sur colonne de silice (éluant pentane / dichlorométhane / méthanol : 60/38/2 ; v/v/v). Le solvant est évaporé sous pression réduite offrant un produit jaune (295 mg , rendement 31%)

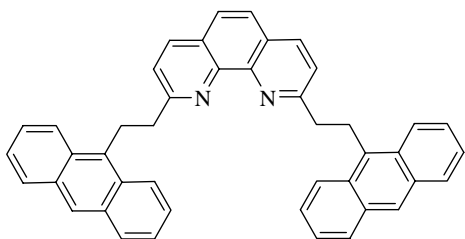
RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 8,53 (2H, d, J=7,9 Hz) ; 8,38 (1H, s) ; 8,12-8,00 (4H, m) ; 7,67 (2H, s) ; 7,51-7,45 (6H, m) ; 4,30 (2H, t, J=6,8 Hz) ; 3,73 (2H, t, J=6,8 Hz) ; 3,02 (3H, s).

RMN ¹³C (CDCl₃) : δ= 162,0 ; 159,4 ; 145,6 ; 145,6 ; 136,4 ; 136,3 ; 134,1 ; 131,7 ; 129,8 ; 129,2 ; 127,3 ; 127,0 ; 126,0 ; 125,7 ; 125,6 ; 125,5 ; 124,9 ; 124,8 ; 123,5 ; 122,8 ; 40,4 ; 28,2 ; 26,2.

MS (ESI): m/z = 399,2 [M+H]⁺, 421,2 [M+Na]⁺.

EI-HRMS cal. pour C₂₉H₂₃N₂, 399.186124 [M+H]⁺; trouvé, 399,185482.

Synthèse de 2,9-[di(2-(9-anthryl)ethyl)]-1,10-phenanthroline (**59**) :



La 2,9-diméthyl-1,10-phenanthroline (500 mg ; 2,4 mmol) est dissous dans 40mL de tétrahydrofurane anhydre sous atmosphère inerte. Le milieu réactionnel est refroidit à -78°C puis le lithium diisopropylamide (8 mL ; 1,6 M dans hexanes) est ajouté goutte à goutte pendant 5 minutes via une seringue. La solution est agitée pendant 4 heures puis une solution de 9-bromométhylantracène (1,43 g, 5,28 mmol) dans 40mL de tétrahydrofurane anhydre (40 mL) est additionné goutte à goutte par une canule. La réaction est agitée pendant 45 minutes à -78°C puis à température ambiante pendant 20h. La réaction est stoppée par ajout d'eau (10 mL) et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le solide obtenu est dissous dans du dichlorométhane et lavé à l'eau distillée. La phase organique est concentrée puis est purifiée par chromatographie sur colonne de silice (éluant pentane / dichlorométhane / méthanol 60/38/2 ; v/v/v). Le solvant est évaporé sous pression réduite offrant un produit jaune (353 mg, rendement 25 %)

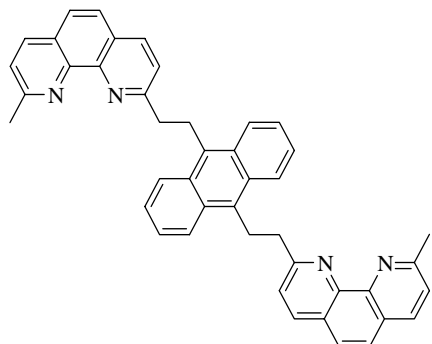
RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta = 8,65$ (d, $J = 7,9$ Hz, 4H) ; $8,40$ (s, 2H) ; $8,20$ (d, $J = 8,3$ Hz, 2H) ; $8,03$ (d, $J = 7,9$ Hz, 4H) ; $7,8$ (s, 2H) ; $7,58$ (d, $J = 8,3$ Hz, 2H) ; $7,5-7,4$ (m, 8H) ; $2,45$ (m, 4H) ; $1,19$ (m, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : $\delta = 161,9$; $145,8$; $136,4$; $134,3$; $131,7$; $129,8$; $129,1$; $127,4$; $125,9$; $125,7$; $125,6$; $124,9$; $124,7$; $122,9$; $40,4$; $28,0$.

MS (ESI) : $m/z = 589,3[\text{M}+\text{H}]^+$

EI-HRMS calc. pour $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_2$, $589,263478$ $[\text{M}]^+$; trouvé, $589,264374$.

Synthèse du ligand **60** :



La 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline (250 mg ; 1,2 mmol) est dissous dans 40mL de tétrahydrofurane anhydre sous atmosphère inerte. Le milieu réactionnel est refroidit à -78°C puis le lithium diisopropylamide (1,5 mL ; 1,6 M dans hexanes) est ajouté goutte à goutte pendant 5 minutes via une seringue. La solution est agitée pendant 4 heures puis une solution de 9,10-dichlorométhylantracène (165 mg ; 0,6 mmol) dans 40mL de tétrahydrofurane anhydre est additionné goutte à goutte par une canule. La réaction est agitée pendant 45 minutes à -78°C puis à température ambiante pendant 20h. La réaction est stoppée par ajout d'eau (10 mL) et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le solide obtenu est reprecipité à plusieurs reprises dans le méthanol à chaud offrant un produit jaune (74 mg ; rendement 20 %).

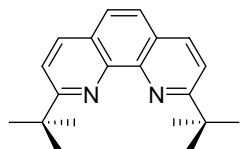
RMN ¹H (CDCl₃): δ= 8,58 (m, 4H) ; 8,15 (m, 4H) ; 7,74 (s, 4H) ; 7,74-7,50 (m, 8H) ; 4,32 (m, 4H) ; 3,75 (m, 4H) ; 3,02 (s, 6H).

RMN ¹³C (CDCl₃): δ= 162,2 ; 159,4 ; 145,6 ; 145,5 ; 136,4 ; 136,3 ; 133,1 ; 129,7 ; 127,3 ; 127,0 ; 125,7 ; 125,5 ; 125,4 ; 125,1 ; 123,5 ; 122,9 ; 40,5 ; 28,4 ; 26,0.

MS (ESI) : m/z = 619,3[M]⁺

EI-HRMS calc. pour C₄₄H₃₄N₄, 619,286613 [M]⁺; trouvé, 619,286172.

Synthèse du ligand dtpb (**56**)⁶ :

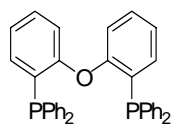


La 1,10-phénanthroline (4 g ; 22,2 mmol) est dissous dans 100 mL de toluène anhydre sous atmosphère inerte. Après avoir refroidi le milieu réactionnel à -20°C, le t-butyllithium (50 mL ; 1,7 M dans hexanes) est ajouté goutte à goutte lentement via une canule. La solution est agitée à température ambiante pendant 16 heures. La réaction est stoppée par ajout d'eau (10 mL) et les solvants sont

évanorés sous pression réduite. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : pentane / acétate d'éthyle 98 / 2, v/v). Le solvant est évaporé sous pression réduite et le solide blanc obtenu est purifié via une précipitation dans le mélange pentane à froid (2,33 g ; rendement 36 %).

RMN ^1H (CDCl_3) : δ = 8,13 (d, J = 6,1Hz, 2H) ; 7,71 (m, 4H) ; 1,60 (s, 18H).

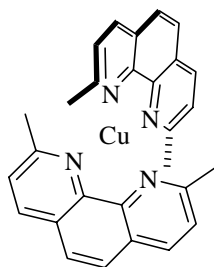
Synthèse du ligand DPEphos (**57**)⁷ :



Le *n*-butyllithium (20,6 mL ; 2,5 mmol) et le *N,N,N',N'*-tétraméthylethylènediamine (8,3 mL ; 51,7 mmol) sont introduits dans 100 mL de tétrahydrofurane anhydre sous atmosphère inerte. Le diphenylether (4 g ; 23,5 mol) dissous dans 15 mL tétrahydrofurane anhydre est ajouté goutte à goutte. La solution est agitée à température ambiante pendant 16 heures puis la chlorodiphenylphosphine (9,3 mL ; 51,7 mmol) dissous dans 15 mL d'hexanes est ajouté goutte à goutte à température ambiante. La solution est agitée à nouveau à température ambiante pendant 16 heures. La réaction est stoppée par ajout d'eau (10 mL) et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le résidu est dissous dans du dichlorométhane, lavée à l'eau distillé et séché sur sulfate de magnésium. Les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le solide blanc obtenu est purifié via une précipitation dans l'acétone (10,5 g ; rendement 83 %).

RMN ^1H (CDCl_3) : δ = 7,40-7,18 (m, 11H) ; 6,98 (dt, J = 0,7 Hz, J = 7,3 Hz, 1H) ; 6,84 (ddd, J = 4,5 Hz, J = 7,5 Hz, J = 14 Hz, 1H) ; 6,71 (ddd, J = 0,7 Hz, J = 4,3 Hz, J = 7,5 Hz, 1H)

Synthèse de $[\text{Cu}(\mathbf{54})_2]^{+9}$.

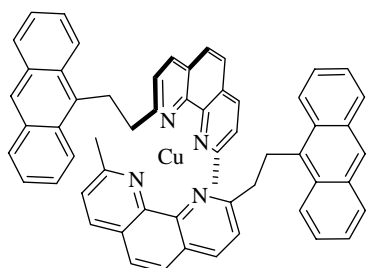


Le cuivre tétrakis(acétonitrile) est dissous dans 20 mL d'acétonitrile (26 mg, 0,069 mmol). La solution est dégazée par barbotage d'azote. Une solution également dégazée de **54** (50 mg, 0,240 mmol) dans dichlorométhane est ajouté et la solution devient rouge instantanément indiquant la formation du complexe. La solution est agitée pendant 30 minutes à température ambiante. Les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine neutre (éluant dichlorométhane / méthanol : 99/1 ; v/v). Le solvant est évaporé sous pression réduite

et le solide rouge obtenu est purifié via une précipitation dans le mélange acétonitrile / éther diéthylique (51 mg ; rendement 96 %).

RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 8,48$ (d, $J = 8,25$ Hz, 2H) ; $8,02$ (s, 2H) ; $7,78$ (d, $J = 8,25$ Hz, 2H) ; $2,43$ (s, 6H).

Synthèse de $[\text{Cu}(\mathbf{58})_2]^+$.



Le complexe de cuivre tétrakis(acétonitrile) (contre anion hexafluorophosphate) est dissous dans 20 mL d'acétonitrile (28 mg, 0,069 mmol). La solution est dégazée par barbotage d'azote. Une solution également dégazée de **58** (50 mg, 0,126 mmol) dans dichlorométhane est ajoutée et la solution devient rouge instantanément indiquant la formation du complexe. La solution est agitée pendant 30 minutes à température ambiante. Les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine neutre (éluant dichlorométhane / méthanol 99/1, v/v). Le solvant est évaporé sous pression réduite et le solide rouge obtenu est purifié via une précipitation dans le mélange acétonitrile / éther diéthylique (72 mg ; rendement 91 %).

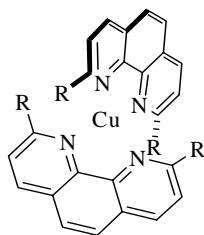
RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 8,47$ (1H, d, $J=8,3$ Hz) ; $8,36$ (1H, d, $J=8,3$ Hz) ; $8,04$ - $7,97$ (3H, m) ; $7,82$ (1H, d, $J=8,3$ Hz) ; $7,73$ (2H, d, $J=8,6$ Hz) ; $7,55$ (1H, d, $J=8,3$ Hz) ; $7,46$ (2H, d, $J=8,8$ Hz) ; $7,16$ (2H, t, $J=8$ Hz) ; $6,69$ (2H, t, $J=8$ Hz) ; $3,74$ (2H, m) ; $3,39$ (2H, m) ; $1,84$ (3H, s).

RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 160,8$; $157,7$; $143,0$; $142,8$; $137,7$; $137,3$; $131,9$; $131,2$; $129,2$; $129,1$; $128,1$; $127,7$; $126,6$; $126,5$; $126,2$; $125,8$; $125,5$; $125,1$; $124,7$; $123,0$; $41,5$; $27,2$; $25,0$.

MS (ESI) : $m/z = 859,1[\text{M}]^+$

EI-HRMS calc. for $\text{C}_{58}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Cu}$, $859,286197 [\text{M}]^+$; trouvé, $859,287733$.

Synthèse de [Cu (**59**)₂]⁺.



R = (CH₂)₂-anthracène

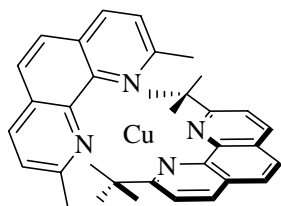
Le cuivre tétrakis(acétonitrile) (19 mg, 0.051 mmol) est dissous dans 20 mL d'acétonitrile. La solution est dégazée par barbotage d'un courant d'azote. Une solution également dégazée de **59** (50 mg, 0,126 mmol) dans du dichlorométhane est ajoutée et la solution devient rouge instantanément indiquant la formation du complexe. La solution est agitée pendant 30 minutes à température ambiante. Les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine neutre (éluant dichlorométhane : méthanol 99/1, v/v). Le solvant est évaporé sous pression réduite et le solide rouge obtenu est purifié via une précipitation dans le mélange acétonitrile / éther diéthylique (70 mg ; rendement 90 %).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 8,19 (1H, s) ; 8,11 (1H, d, J=8,3 Hz) ; 8,04-7,97 (3H, m) ; 7,82 (1H, d, J=8,3 Hz) ; 7,73 (2H, d, J=8,6 Hz) ; 7,55 (1H, d, J=8.3 Hz) ; 7,46 (2H, d, J=8,8 Hz) ; 7,16 (2H, t, J=8 Hz) ; 6,69 (2H, t, J=8 Hz) ; 3,52 (2H, m) ; 2,86 (2H, m).

MS (ESI) : m/z = 1239,2[M]⁺

EI-HRMS calc. for C₈₈H₆₄N₄Cu, 1239,441915 [M]⁺; trouvé, 1239,442698.

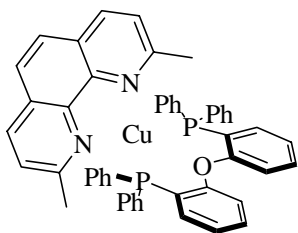
Synthèse de [Cu (dtbp)(dmp)]⁺.⁸



Le cuivre tétrakis(acétonitrile) (38,39 mg ; 0,103 mmol) est dissous dans 20 mL d'acétonitrile. La solution est dégazée par barbotage d'un d'azote. Une solution également dégazée de **56** (30 mg ; 0,103 mmol) dans dichlorométhane est ajoutée et la solution devient jaune. La solution est agitée pendant 10 minutes à température ambiante puis une solution dégazée de **54** (21,36 mg ; 0,103 mmol). La solution devient rouge et la solution est agitée 30 minutes. Les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le solide rouge obtenu est purifié via une cristallisation dans le méthanol (44,8 mg ; rendement 52 %).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 8,56 (d, J = 8,8 Hz, 2H) ; 8,49 (d, J = 8,4 Hz, 2H) ; 8,09 (d, J = 8,8 Hz, 2H) ; 8,04 (s, 2H) ; 8,03 (s, 2H) ; 7,76 (d, J = 8,4 Hz, 2H) ; 2,45 (s, 6H) ; 1,19 (s, 18H).

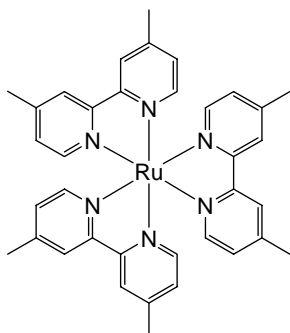
Synthèse de $[\text{Cu}(\text{DPEphos})(\text{dmp})]^+$.⁹



Le cuivre tétrakis(acétonitrile) (20,76 mg ; 0,056 mmol) est dissous dans 20 mL d'acétonitrile. La solution est dégazée par barbotage d'un courant d'azote. Une solution également dégazée de **57** (30 mg ; 0,056 mmol) dans dichlorométhane est ajoutée. La solution est agitée pendant 10 minutes à température ambiante puis une solution dégazée de **54** (11,60 mg ; 0,056 mmol). La solution devient rouge et la solution est agitée 30 minutes. Les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le solide jaune obtenu est purifié via une précipitation dans le méthanol (25,9 mg ; rendement 42 %).

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 8,35 (d, J = 8,8 Hz, 2H) ; 7,83 (s, 2H) ; 7,57 (d, J = 8,4 Hz, 2H) ; 7,21-7,15 (m, 8H) ; 7,02-6,94 (m, 20H) ; 2,43 (s, 6H).

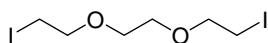
Synthèse de $[\text{Ru}(\mathbf{6})_3]^{2+}$.¹



Le complexe $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (72,6 mg ; 0,15 mmol) et le 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (90 mg ; 3,25 eq) sont introduits dans 6 mL de diméthylformamide sous atmosphère inerte. La solution est agitée à reflux pendant 24 heures. En fin de réaction, le mélange est refroidit à température ambiante et l'hexafluorophosphate d'ammonium (489 mg ; 3 mmol) est ajouté comme solide et la solution est agité pendant 30 minutes supplémentaires. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant, acétonitrile / toluène 2 : 1 ; v/v). Le solvant est évaporé sous pression réduite puis le solide est dissous à nouveau dans de l'acétonitrile afin de réaliser une chromatographie d'exclusion stérique (Sephadex G-10). Le solvant est évaporé sous pression réduite et le solide rouge obtenu est purifié via une précipitation dans le mélange acétonitrile / éther diéthylique (98 mg ; rendement 70 %).

5.4.3. Vers la génération de molécules entrelacées via la photodimérisation du noyau d'anthracène (chapitre 4)

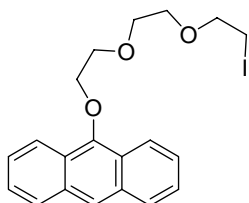
Synthèse de 1,2-bis(2-iodoéthoxy)éthane (**73**).¹⁰



Le 1,2-bis(2-chloroéthoxy)éthane (42 g ; 0,225 mol) et le iodure de sodium (101 g ; 0,675 mol) sont dissous dans 400mL d'acétone. Le mélange est porté à reflux pendant 72 heures puis est refroidit en fin de réaction à température ambiante. Le précipité obtenu est éliminé par filtration sur fritté. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est dissous dans l'éther diéthylique, lavé avec une solution de thiosulfite de sodium à 0,1 M puis à l'eau distillée et séché sur sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le solide blanc obtenu est séché sans aucune purification. (79,9 g ; rendement 96 %).

RMN ¹H (CDCl₃): δ= 3,72 (t, O-CH₂-CH₂-I, ³J = 7,5 Hz, 4H) ; 3,61 (b, -H, O-CH₂-CH₂-O, 4H) ; 3,21 (t, O-CH₂-CH₂-I, ³J = 7,5 Hz, 4H).

Synthèse du composé **75** :



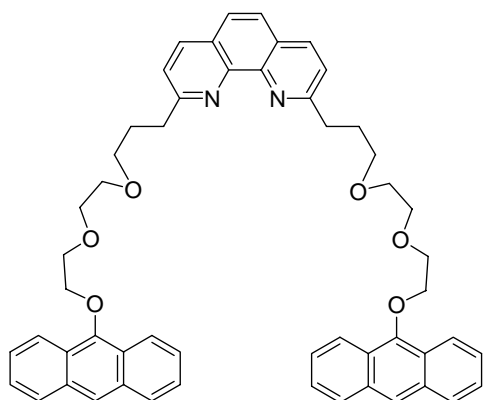
Le composé **73** (64 g ; 0,173 mol) et l'hydroxyde de potassium (9,7 g ; 0,173 mol) sont introduits dans 100 mL du mélange tétrahydrofurane/ eau (2 : 1 v/v). Le mélange est porté à reflux puis l'anthrone (6,72 g ; 34,6 mmol) dissous dans 200 mL de tétrahydrofurane est ajoutée goutte à goutte dans le milieu réactionnel pendant 2 heures. La suspension est agitée à reflux pendant 72 heures. Le tétrahydrofurane est évaporé sous pression réduite puis le résidu est extrait avec du dichlorométhane. La phase aqueuse obtenue est lavé à l'eau distillée et séchée sur sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est purifié sur chromatographie sur colonne de silice (éluant, pentane / éther : 2/1 ; i). Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le solide blanc obtenu est cristallisé dans l'éthanol (1,51 g ; rendement 45 %).

RMN ¹H (CDCl₃): δ= 8,33 –8,41 (m, Ar-H, 2H) ; 8,24 (s, Ar-H, 1H) ; 8,10-7,85 (m, Ar-H, 2H) ; 7,56-7,32 (m, Ar-H, 4H) ; 4,30 (t, ³J= 4,87 Hz, Ar-O-CH₂, 2H) ; 4,02 (t, ³J=4,58 Hz, O-

CH₂-CH₂-O, 2H) ; 3,91-3,70 (m, O-CH₂-CH₂-O- et O-CH₂-CH₂-I, 6H) ; 3,31 (t, 3J=6,7 Hz, I-CH₂, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 150,9 ; 132,4 ; 128,4 ; 125,5 ; 125, 2 ; 124,7 ; 122,5 ; 122,3 ; 75,2 ; 71,4 ; 71,0 ; 70,8 ; 36,2 ; 3.

Synthèse du Ligand **70** :



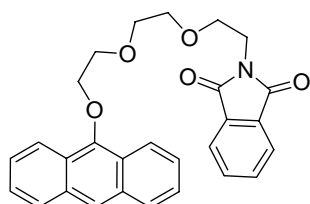
La 2,9-diméthyl-1,10-phenanthroline (250 mg ; 1,2 mmol) est dissous dans 40mL de tétrahydrofurane anhydre sous atmosphère inerte. Le milieu réactionnel est refroidit à -78°C puis le lithium diisopropylamide (4 mL ; 1,6 M dans hexanes) est ajouté goutte à goutte pendant 5 minutes via une seringue. La solution est agitée pendant 4 heures puis une solution de **75** (1,57 mg ; 3,6 mmol) dans 40mL de tétrahydrofurane

anhydre (40 mL) est additionné goutte à goutte par une canule. La réaction est agitée pendant 45 minutes à -78°C puis à température ambiante pendant 20h. La réaction est stoppée par ajout d'eau (10 mL) et les solvants sont évaporés sous pression réduite. La phase organique est concentrée puis est purifiée par chromatographie sur colonne de silice (éluant pentane, dichlorométhane : méthanol 60/38/2 v/v/v). Le solvant est évaporé sous pression réduite offrant un produit jaune (306 mg ; rendement 31 %).

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 8,45-8,38 (m, 4H) ; 8,22 (s, 2H) ; 8,08 (d, ³J = 10Hz, 2H) ; 7,99-7,95 (m, 4H) ; 7,66 (s, 2H) ; 7,47 (d, ³J = 10Hz, 2H) ; 7,44-7,42 (m, 8H) ; 4,39-4,36 (m, 4H) ; 4,03-4,00 (m, 4H) ; 3,83-3,71 (m, 12H) ; 3,34-3,27 (m, 4H) ; 3,61-3,52 (m, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 162,8 ; 151,3 ; 145,8 ; 136,7 ; 132,8 ; 127,5 ; 125,9 ; 125,8 ; 125,4 ; 125,1 ; 123,0 ; 122,9 ; 122,6 ; 76,9 ; 75,2 ; 71,4 ; 71,0 ; 70,8 ; 36,2 ; 30,1.

Synthèse de **77** :



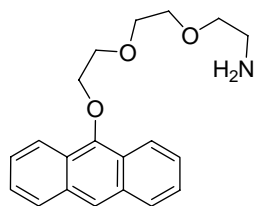
Le composé **75** (1,2 g ; 2,75 mmol) et le phthalimide de potassium (0,712 g ; 3,02 mmol) sont introduits dans 20 mL de diméthylformamide anhydre sous atmosphère inerte. La solution est

agitée à 120 °C pendant 12 heures. Le milieu est refroidit à température ambiante et filtré sur fritté. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est dissous dans du chloroforme puis lavé à l'eau distillée. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le solide est purifié par une précipitation dans l'éther diéthylique. Le solide blanc est obtenu pur sans purification supplémentaire (500 mg ; rendement 40 %).

RMN ¹H (CDCl₃): δ= 8,33 –8,41 (m, 2H) ; 8,22 (s, 1H) ; 8,00-7,97 (m, 2H) ; 7,81-7,76 (m, 2H) ; 7,53-7,34 (m, 4H) ; 4,32-4,29 (m, 2H) ; 3,96-3,94 (m, 2H) ; 3,87-3,80 (m, 6H) ; 3,31 (t, ³J=6,7 Hz, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 168,3 ; 150,9 ; 132,6 ; 132,4 ; 132,1 ; 128,4 ; 127,2 ; 125,5 ; 125,2 ; 124,7 ; 122,5 ; 122,3 ; 74,8 ; 71,0 ; 70,6 ; 70,3 ; 68,1.

Synthèse de **78**.

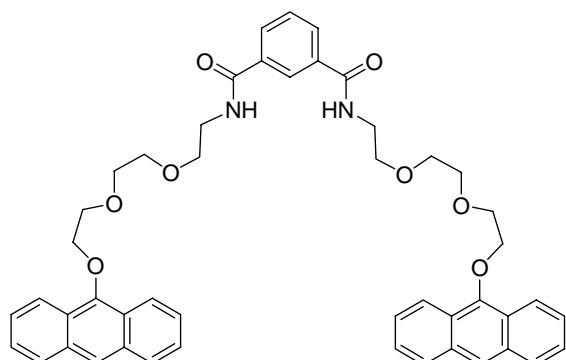


Le composé **77** (450 mg ; 0,989 mmol) et une solution aqueuse d'hydrazine à 50 % (1,2 mL ; 2,97 mmol) sont introduits dans 50 mL d'éthanol. La solution est agitée à reflux pendant 16 heures. Le milieu est refroidit à température ambiante et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est dissous dans du dichlorométhane, lavé avec une solution saturée de chlorure de sodium (à pH =12) et séché avec du sulfate de sodium. Le solvant est évaporé sous pression réduite offrant un solide blanc (292 mg ; rendement : 91%).

RMN ¹H (CDCl₃): δ= 8,35 –8,41 (m, 2H) ; 8,23 (s, 1H) ; 8,01-7,97 (m, 2H) ; 7,49-7,45 (m, 4H) ; 4,40-4,38 (m, 2H) ; 4,03-4,01 (m, 2H) ; 3,86-3,79 (m, 6H) ; 3,62-3,58 (m, 2H) ; 2,17 (m, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 150,9 ; 132,4 ; 128,4 ; 125,5 ; 125, 2 ; 124,7 ; 122,5 ; 122,3 ; 74,8 ; 73,7 ; 71,0 ; 70,7 ; 70,5 ; 41,9.

Synthèse du ligand **71**.



Le composé **78** (280 mg ; 0,86 mmol) et la triéthylamine (0,6 mL ; 4,3 mmol) sont introduits dans 70 mL de tétrahydrofurane sous atmosphère inerte. Le dichlorure d'acide isophtaloïque (64 mg ; 0,39 mmol) dans 70 mL de tétrahydrofurane est ajouté goutte à goutte. La solution est agitée à température ambiante

pendant 12 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est dissous dans du dichlorométhane, lavé avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium puis à l'eau distillée et séché sur sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le solide obtenu est purifié sur chromatographie sur colonne de silice (éluant, dichlorométhane / méthanol : 99/1 ; v/v). Le solvant est évaporé sous pression réduite offrant un solide blanc (60,9 mg ; rendement 20 %).

RMN ^1H (CDCl_3) : δ = 8,33 –8,40 (m, 4H) ; 8,19 (s, 2H) ; 8,11 (s, 1H) ; 7,97-7,93 (m, 4H) ; 7,68-7,65 (m, 1H) ; 7,44-7,38 (m, 8H) ; 6,89 (br, 1H) ; 4,33-4,31 (m, 4H) ; 3,98-3,96 (m, 4H) ; 3,78-3,52 (m, 8H).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ = 162,8 ; 151,3 ; 145,8 ; 136,7 ; 132,8 ; 127,5 ; 125,9 ; 125,8 ; 125,4 ; 125,1 ; 123,0 ; 122,9 ; 122,6 ; 76,9 ; 75,2 ; 71,4 ; 71,0 ; 70,8 ; 36,2 ; 30,1.

5.5. Références

- 1 McClenaghan, N. D.; Barigelletti, F.; Maubert, B.; Campagna, S., *Chem. Commun.* **2002**, 602.
- 2 Mokaya, R., *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, 44-45, 119.
- 3 Burleigh, M. C.; Jayasundera, S.; Thomas, C. W.; Spector, M. S.; Markowitz, M. A.; Gaber, B. P., *Colloid Polym. Sci.* **2004**, 282, 728.
- 4 Bonilha, J. B. S.; Georgetto, R. M. Z.; Abuin, E.; Lissi, E.; Quina, F., *J. Coll. Inter. Sci.* **1990**, 135, 238.
- 5 Bullpitt, M.; Kitching, W.; Doddrell, D.; Adcock, W., *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 760.
- 6 Dietrich-Buchecker, C. O.; Marnot, P. A.; Sauvage, J. P., *Tet. Lett.* **1982**, 23, 5291.
- 7 Kranenburg, M.; van der Burgt, Y. E. M.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Goubitz, K.; Fraanje, J., *Organometallics* **1995**, 14, 3081.
- 8 Miller, M. T.; Gantzel, P. K.; Karpishin, T. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4292.
- 9 Kuang, S.-M.; Cuttell, D. G.; McMillin, D. R.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A., *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3313.
- 10 Kulstad, S.; Malmsten, L. A., *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1979**, B33, 469.

Transfert d'énergie réversible dans des systèmes supramoléculaires organiques - inorganiques

Résumé :

Une approche innovante a récemment été développée afin de prolonger la durée de vie de luminescence de complexes métal-polypyridine où le mécanisme est basé sur un transfert d'énergie réversible entre deux états triplets isoénergétiques. Ces derniers sont localisés d'une part sur la moitié inorganique ($^3\text{MLCT}$) et d'autre part sur un chromophore organique distinct (^3LC). Des complexes de ruthénium (II) bichromophoriques ont ainsi été introduits dans différents milieux biomimétiques et abiotiques et leurs comportements photophysiques ont été étudiés. L'intervention des processus considérés dans une réaction de séparation de charge photoinduite a été démontrée et a accru l'efficacité du système de 300% vis-à-vis du complexe de référence. Cette stratégie a également été étendue à des complexes de cuivre (I) donnant des molécules dotés de propriétés à l'état excité inédites et a été appliquée dans un système de conversion montante dans un nouveau mécanisme muticomposante.

Mots clés : Photochimie supramoléculaire, spectroscopie transitoire ultrarapide, complexes métalliques luminescents, transfert d'énergie réversible, réservoir d'énergie, séparation de charge, conversion montante, dimérisation d'anthracène.

Abstract :

A recently developed approach to prolong luminescence lifetimes of metal polypyridine complexes is based on reversible energy transfer processes between two isoenergetic triplet states. These states are localised on the inorganic moiety ($^3\text{MLCT}$) and a distinct organic chromophore (^3LC). The behaviour of bichromophoric ruthenium (II) complexes in different media (biomimetic and inorganic) is presented. The intervention of reversible energy transfer in a photoinduced charge separation reaction showed a 300% increase in efficiency compared with the reference compound ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$; bpy = 2,2'-bipyridine). This strategy is extended to include copper (I) complexes giving molecules with unprecedented excited-state properties. Application of these copper complexes in "up-conversion" experiments as well as in new mechanically interlocked molecules is equally considered.

Key words : Supramolecular photochemistry, ultrafast transient spectroscopy, luminescent metallic complexes, reversible energy transfer, energy reservoir, charge separation, up conversion system, anthracene dimerization.

Discipline : Sciences Chimiques