

# **Architectures radiales hétéro-polymétalliques pour la photosynthèse artificielle et le stockage de l'information**

Par  
Elodie ROUSSET

Thèse effectuée en cotutelle au

Département de Chimie  
Faculté des Arts et des Sciences  
Université de Montréal

et à l'

Institut Parisien de Chimie Moléculaire – UMR 8232  
École Doctorale Chimie Moléculaire Paris Centre (ED 406)  
Spécialité Chimie Moléculaire  
Université Pierre et Marie Curie

Thèse présentée à

la Faculté des études supérieures et postdoctorales de l'Université de Montréal  
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D)  
en Chimie

et à

L'Université Pierre et Marie Curie  
en vue de l'obtention du grade de Docteur en chimie (Dr.)

Juin 2015  
©Elodie Rousset, 2015







*A mes parents,*



## RESUME - ABSTRACT

Par une approche supramoléculaire, des architectures radiales hétéro-poly-métalliques ont été réalisées pour des applications en photosynthèse artificielle et en magnétisme moléculaire.

Dans une première partie, la synthèse et la caractérisation (spectroscopie UV-vis, émission, électrochimique, DRX) de complexes de ruthénium(II), possédant une gamme de ligands polypyridines, ont été réalisées. Les calculs théoriques ont été effectués afin de soutenir l'interprétation des propriétés photophysiques. Ces complexes, présentant un certain nombre de pyridines externes, ont servi de cœur à des architectures à base de rhénium tris-carbonyles (pour les effets d'antenne), et de cobaloximes (pour les propriétés catalytiques). Les nucléarités obtenues varient de 2 à 7 selon le cœur utilisé. Ces systèmes ont été engagés dans des cycles de photo-production de dihydrogène, démontrant une meilleure efficacité que la référence du domaine, le  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .

La seconde partie concerne l'étude de couples de métaux de transition, construits à partir de briques polycyanométallates, ou de lanthanides pontés par des ligands oxamides. Ces approches « complexes comme ligand » puis « assemblages comme ligand » permettent d'obtenir des systèmes de haute nucléarité, présentant des propriétés de molécule-aimant ou des effets magnéto-caloriques (à base de CrNi, GdCu, DyCu). Des propriétés photomagnétiques ont été observées sur les couples RuCu et MoCu, pouvant servir de commutateurs moléculaires dans des systèmes complexes. Enfin, une structure hétéro-tétra-métallique trifonctionnelle a été obtenue contenant à la fois un commutateur MoCu, une entité molécule-aimant CuTb et un complexe de ruthénium.

Mots-Clés : photosynthèse artificielle, architectures radiales, molécule-aimant, effet magnéto-calorique, photo-magnétisme, molécules à haut spin.

By a supramolecular strategy, radial hetero-poly-metallic architectures were obtained for applications in artificial photosynthesis and molecular magnetism.

The first part is devoted to the synthesis, as well as the photophysical characterization (UV-vis absorption, emission, electrochemistry, X-ray diffraction) of ruthenium(II) complexes bearing a wide range of polypyridine ligands. Theoretical calculations were performed to support the interpretation of the photophysical properties. Through their pendant pyridine moieties, these complexes were used as core of architectures, bearing rhenium tris-carbonyl (for antenna effects), and cobaloximes (for catalytic properties) complexes. The nuclearities obtained vary from two to seven according to the core involved. These systems were engaged in photo-production of hydrogen, demonstrating more efficient systems than the reference in the field, the archetypal  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .

The second part concerns the study of transition metal couples, built on polycyanometallate cores, or oxamide-bridged lanthanide-based assemblies. These "complex as ligand" and "assemblies as ligand" approaches allow us to obtain high nuclearity systems on which we seek single molecule magnet (SMM) properties or good magnetocaloric effect (based on CrNi, GdCu, DyCu). Photo-magnetic properties have been studied on the RuCu and MoCu couples, which can serve as molecular switches in complex systems. Finally, a tri-functional hetero-tetra-metallic architecture was obtained containing a MoCu switch, a CuTb SMM entity, and a ruthenium complex.

Keyword: artificial photosynthesis, radial architectures, single molecule magnet, magnetocaloric effect, photo-magnetism, high-spin molecules.



## - Remerciements -

Je tiens tout d'abord à remercier le *Pr. Ally Aukauloo*, et le *Dr. Fabrice Pointillart*, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Un grand merci à vous, d'avoir trouvé un intérêt et apporté votre point de vue critique et constructif sur les deux parties de cette thèse. Je voudrais également remercier le *Dr. Thibaud Coradin*, d'avoir accepté la présidence de jury et d'avoir remarquablement su, même en intervenant en dernier, continuer d'enrichir cette discussion. Un immense merci aux *Pr. Bernold Hasenknopf*, *Pr. Christian Reber*, *Pr. Davit Zargarian* d'avoir, dans un premier temps, eu la patience de lire ce manuscrit, puis pour la haute qualité des échanges qu'ils ont menés durant la soutenance ainsi que pour leurs remarques et précieux commentaires. Enfin, merci à tous de m'avoir permis d'apprendre jusqu'à la dernière seconde de cette extraordinaire expérience.

Je voudrais ensuite remercier, d'abord conjointement, mes deux directeurs de thèse, *Valérie Marvaud* et *Garry Hanan* pour avoir eu confiance en ma capacité à gérer une thèse en cotutelle dans un premier temps, puis pour tout le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de ces quatre années des deux côtés de l'Atlantique. L'expérience n'aurait pas été aussi enrichissante sans vous. Merci d'avoir accepté de travailler ensemble, et avec moi ; j'espère que ce ne sera que le début d'une longue et riche collaboration.

A cheval sur deux universités, j'ai eu la chance de croiser un nombre incalculable de personnes de très grande qualité, qui m'ont épaulée à un moment ou un autre de cette thèse. Leurs remarques ont, d'une manière ou d'une autre, marqué le contenu de ce volume. Je les citerai ici par université et commencerai par l'Université de Montréal pour une raison purement alphabétique. Je prie le lecteur d'excuser par avance la longueur des pages qui vont suivre...

*Montréal, Canada*

Je me dois de commencer par celui qui m'a accueillie dans son groupe, dirigée (et redirigée) et qui fait bien évidemment partie de ces personnes sans qui rien n'aurait été possible. Merci *Garry*. Merci d'avoir eu confiance, de m'avoir laissé assez de liberté pour consolider au cours des années une autonomie croissante et d'avoir été présent quand j'en avais besoin. Merci de m'avoir écoutée (même quand je râlais), et d'avoir tout simplement rendu cette cotutelle possible. Merci d'avoir participé, avec Valérie, à me faire découvrir le monde; peu d'étudiants en doctorat ont eu la chance de participer

à 27 congrès, du Canada au Brésil, en passant par l'Espagne et la Russie ! Je pourrais en écrire des pages mais je me contenterai ici d'un *merci pour tout*, sachant que ce *tout* là contient beaucoup.

Je tiens à remercier le groupe Hanan en général. Chaque personne passée par là a su apporter sa pierre à l'édifice et je souhaite qu'il en soit ainsi très longtemps encore. Merci au « noyau dur » de ce groupe : *Daniel*, tu es de ceux qui ont le plus marqué la première partie de ce travail et rien n'aurait été possible sans ces longues discussions derrière des masques Darth Vader dans une salle de physique illuminée par d'aléatoires couleurs de l'arc en ciel ! Ceux qui pensent que j'ai un petit côté McGiver ne t'ont sûrement pas rencontré ! Merci d'avoir TOUJOURS été présent et pour tout l'enrichissement (professionnel et personnel) que tu m'as apporté. *Mihaela*, l'« encyclopédie vivante », tu as tout simplement été incroyable du premier au dernier jour que j'ai passé au labo ! Tu as toujours eu les réponses à mes questions, et ton aide m'a été tellement précieuse. J'espère que l'on aura très vite l'occasion de refaire une sortie pommes / feuilles rouges / la Tulipe !!! *Amlan*, thanks for being my « late-evening » working-mate and for all your precious advices! *Baptiste* et *Mathieu*, vous avez été des compagnons de bureau formidables ; que le pouvoir de la Thermite vous guide vers un succès mérité ! Merci *André*, même si on t'a vu en pointillé au labo, tu as énormément contribué, avec *Anne-Cat*, à me faire découvrir la vie québécoise, du début du master à la fin de la thèse ! *Carolina*, *Thomas*, derniers arrivés mais toujours prêts à rendre service, merci pour votre aide sur la fin de parcours ; je vous souhaite bon courage et plein de réussite pour la suite ! Enfin, merci à deux de mes stagiaires *Laure* et *Gabriel* pour leur aide dans ces travaux.

Je voudrais également remercier le Pr. *Hein Schaper* pour la très grande qualité de la formation que j'ai reçue en travaillant avec lui, sa rigueur scientifique et sa disponibilité pour répondre à mes questions. De même que les Pr. *Christian Reber* et *Davit Zargarian* pour leurs conseils avisés lors des « inorganic group meetings », examen prédoctoral, réunions des comités de suivi ou les SACIQ au fil des années. Je vous souhaite que la merveilleuse expérience qu'a été pour moi cette cotutelle soit très vite renouvelée à l'UdeM, malgré la complexité, au profit de la richesse incroyable qu'elle nous aura apporté.

A quoi aurait ressemblé cette thèse sans l'aide des services analytiques, qui ont cette immense qualité de former les étudiants, et non de leur livrer des résultats sur un plateau ? Merci au trio gagnant de la DRX : *Michel Simart*, *Thierry Maris* et *Francine Belanger* ; *Elena Nadhina* pour les analyses élémentaires dans la journée, *Antoine Hamel* et *Cédric Malveau* pour les RMN « grand model ».

Enfin, Merci à tous les étudiants des groupes Reber, Schaper, Zargarian, pour les discussions de couloirs ; *Boris*, *Simon*, *Todd*, *Mike* (and *Dave*), pour celles de comptoirs !

Je voudrais aussi remercier, en dehors de l'université, Véro et Joëlle qui ont toujours été présentes pour parler d'autre chose que de chimie, et une pensée très spéciale pour Martine l'artiste : je suis désolée d'avoir repeint ton appartement en bleu un soir d'Halloween !!

J'adresse enfin un immense merci à ma « famille d'accueil » canadienne, les Bergeron. Jean, Lucie, Laurence, Louis et Sébastien (par extension). Vous m'avez accueillie dès mon premier jour au Québec un glacial soir de janvier 2010, m'avez ouvert à vos coutumes et votre culture ; vous avez été présents avec votre bonne humeur et votre joie de vivre et ce, jusqu'à notre dernier repas la veille de mon départ cinq ans plus tard. Un grand merci et, j'en suis sûre, à très bientôt ici ou là sur cette planète !

*Paris, France*

De l'autre côté de l'Atlantique, je tiens à remercier particulièrement de tout cœur *Valérie*. Tu donnes tout à tes étudiants et j'espère, pour ma part, te l'avoir rendu du mieux que j'ai pu ! Merci pour ta confiance dans mon exploration de pistes totalement nouvelles. Merci pour ta gentillesse, ta patience et ton incroyable culture générale. J'ai énormément appris à ton contact, et pas seulement en sciences ! Tu resteras pour moi un modèle de gestion de vie professionnelle et personnelle ! Les mots me manquent pour décrire ma reconnaissance ; un immense merci pour ces quatre années exceptionnelles, celles qui ont précédées et j'espère celles qui leur succèderont.

Je voudrais aussi remercier *Jean-Louis Cantin* et *Jürgen Von Bardeleben* pour leur disponibilité en RPE et les réponses qu'ils ont apportés à mes nombreuses questions, sans oublier *Ilaria Ciofini*, *Carlo Adamo* (et *Eric Brémont*) pour leur implication et leur patience dans mon apprentissage d'un peu de chimie théorique et leur formidable accueil dans leur laboratoire pendant ces quelques mois.

Quand je suis arrivée à l'institut, j'appartenais officiellement à 2 groupes, puis à un, puis à un nouveau. Pour cette raison, je dois casser les barrières et remercier de manière générale « Le Groupe » inorganique, le quatrième étage de l'IPCM. J'ai certainement dû embêter chacun d'entre vous à un moment ou un autre et je vous remercie d'avoir très souvent gardé le sourire !

Le bureau 451 aura été un endroit où il aura vraiment fait bon travailler (et rire) pendant toutes ces années. Merci à *Nath* pour ton initiation, ta chimie organique bien à toi. Merci d'avoir comblé mes lacunes en magnétisme au fur et à mesure des années et même après que tu sois partie ! J'ai toujours pu compter sur toi quand j'en avais besoin et je pense que l'on a formé une sacrée équipe au labo, comme en congrès ! Merci à *Marion* de m'avoir aidé à casser les silences qui pouvaient régner dans ce

couloir, merci pour ta sincérité et ta précieuse amitié. Merci à *Wilfried* pour ses concerts dans les ampoules à décanter sur fond de Chante-France et Nostalgie et merci à *Jeremy* qui a pris la suite en version rousse. Merci pour ta gentillesse et ta bonne humeur et surtout d'avoir toujours supporté nos mauvaises blagues avec le sourire ! Puis un beau jour, je suis revenue pour trouver *Pierre* à la place de Nath... plus ours et plus barbu... Merci pour toutes les briques que j'ai pu te voler, tu peux te venger maintenant : par ces mots, je te cède officiellement ma bibliothèque de composés ! Merci à mon stagiaire *Antoine*, toi et tes cheveux bleus avez été une aide précieuse. Enfin, je voudrais remercier celui avec qui j'ai commencé et fini ma thèse : *Benjamin*. Merci d'avoir largement contribué au dynamisme de ce labo, je suis fière d'avoir été ta coéquipière de nuisances sonores ! J'ai énormément appris à ton contact, sérieusement mais sans se prendre au sérieux. Merci pour ton humour politiquement incorrect à l'extrême, on a ri de tout parce que justement, tu n'étais pas n'importe qui...

Parmi les permanents de ce bout de couloir, un chaleureux merci à *Guillaume V*. Peu de gens ont tes qualités, et même si nous ne sommes pas partis sur de parfaites fondations, je me demande maintenant comment j'aurais pu écrire ne serait-ce qu'une page de ce volume sans ton aide ! Merci de m'avoir tant appris, sans rechigner ou presque, merci d'avoir été présent dans les moments difficiles, tu es réellement précieux à ce labo !

Puis merci à *Berni* de m'avoir mis sur la bonne route depuis ma troisième année de licence et jusqu'à la fin de ce doctorat. Je ne serais à coup sûr pas là aujourd'hui sans vous. Travailler dans votre sillage aura été, pour moi, une réelle chance. Enfin, dernier à revenir mais impossible à rater, merci *Bernard* pour tes blagues, ton touron, ton saucisson, ton Sancerre et tes fromages, mais surtout pour tes corrections !

Merci aux MAX et particulièrement *Laurent*, j'ai énormément apprécié que ta porte me soit toujours ouverte et j'espère ne pas en avoir trop abusé. Merci pour toute ton aide et ton soutien. Merci *Rodrigue* pour tes cours de magnétisme en dehors des horaires « normaux » et enfin un immense merci à *Yanling*, pour avoir accepté de m'épauler dans de nouveaux types de mesures, rien n'aurait été possible sans ton aide.

Merci aux POM en général et particulièrement *Sébastien*. Tu as toujours eu cette incroyable disponibilité pour les étudiants et sache qu'elle sera toujours incroyablement appréciée. Merci pour tes conseils en RPE et ton aide dans les moments difficiles... Merci à *Guillaume I*. pour les riches discussions de photophysique que nous avons pu avoir et *Anna* pour votre aide dans l'administratif à distance et la gestion d'histoires de cotutelle parfois compliquées.

Un grand merci à *Christophe* pour ton aide en matière de chiralité...

Enfin, merci aux cristallographes *Lise-Marie* et *Geoffrey* pour certaines des structures de cette thèse mais surtout d'avoir pris le risque de se casser le nez sur la quantité incroyable de cristaux inexploitable qu'aura générée cette thèse !

Je voudrais également remercier mes amis, et en particulier *Elise*, *Marlène*, *Fanny*, *Laura*, *Laure* et *Jérôme*, qui ont eu la patience de me voir disparaître et réapparaître périodiquement durant les quatre années de cette thèse. Merci pour votre solide et précieuse amitié.

Je voudrais ensuite sincèrement remercier *ma famille*. Les moments passés à vos côtés me rendent à chaque fois plus forte. Et si j'en suis là aujourd'hui c'est aussi grâce à votre inconditionnel soutien. Vous avez vécu ma thèse à travers moi, et pour cette raison j'ai été ravie d'avoir pu partager ma soutenance avec certains d'entre vous. Merci pour tous ces bons moments et pour les nombreux à venir.

Enfin merci à *mon frère* et *mes parents* d'avoir supporté mes humeurs, mes folies, mes coups de gueule et mes joies. Merci de m'avoir offert cette éducation, merci d'avoir fait de moi la personne que je suis aujourd'hui par la transmission de vos valeurs, votre ouverture d'esprit, votre respect et votre amour. Vous m'étonnez toujours dans votre capacité à tout savoir gérer, et je dois admettre que j'ai totalement été bluffée de vous voir sérieusement lire et corriger (plusieurs fois !) l'intégralité de cette thèse. Vous avez toujours été une équipe de choc, la source de ma force, la fontaine de jouvence à laquelle je m'abreuve avant de me confronter à chaque obstacle que la vie peut inventer. Alors pour votre indéfectible soutien et la chance inouïe que vous m'avez offerte, je vous adresse aujourd'hui un chaleureux et reconnaissant merci...

Merci *Brodie* pour ton soutien, ta tolérance et ton amour au quotidien. Merci pour ton humour qui m'aura fait sourire les mauvais jours et ta présence quand il fallait partager ces moments de chance. Les mots qui suivent ce titre concluent la fin d'un chapitre, et il me tarde, maintenant, de découvrir les suivants...



# TABLE DES MATIERES

<i>Table des figures</i>	19
<i>Table des tableaux</i>	28
<i>Table des schémas</i>	30
<i>Abréviations</i>	31
<b>Introduction Générale</b>	<b>33</b>
<b>PARTIE I</b>	
<b><u>CHAPITRE I :</u></b>	<b>43</b>
<b>Introduction aux concepts en photosynthèse artificielle</b>	<b>43</b>
<i>I. Concepts en photosynthèse artificielle</i>	46
1. La photosynthèse naturelle	46
2. Des problèmes aux solutions envisagées	49
3. Le concept moléculaire de photosynthèse artificielle	54
<i>II. Photophysique du ruthénium</i>	57
1. Pourquoi le ruthénium ?	57
2. Caractéristiques photophysiques du ruthénium	59
<i>III. Photophysique du rhenium</i>	62
1. Propriétés vibrationnelles	62
2. Propriétés optiques	63
<i>IV. Conclusion et objectifs</i>	64
<b><u>CHAPITRE II :</u></b>	<b>65</b>
<b>Cœurs de ruthenium(II) à ligands bidentes</b>	<b>65</b>
<i>I. Synthèse de la quaterpyridine</i>	68
<i>II. Synthèse des complexes de ruthénium(II)</i>	71
1. Etat de l'art	71
2. Synthèses rationnelles	74
3. Synthèse couplée, un accès rapide aux complexes hétéroleptiques	78
<i>III. Caractérisations</i>	83
1. Mesures électrochimiques	83
2. Etudes photophysiques	86
<i>IV. Conclusion</i>	91

## **CHAPITRE III :** **93**

### **Cœurs de ruthenium(II) à ligands tridentes** **93**

- I. *Le tris-4,4',4''-(4'''-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine, l'équivalent tridente de la quaterpyridine* 96
  - 1. Rétrosynthèse 96
  - 2. Optimisation de la synthèse du précurseur acétylé 97
  - 3. Synthèse du ligand py<sub>3</sub>tpy 112
  - 4. Synthèse des complexes de ruthénium 112
- II. *Ligands polypyrazines, vers une amélioration du couplage magnétique* 116
  - 1. Synthèse des ligands 116
  - 2. Synthèse des complexes homoleptiques 117
- III. *Caractérisation des complexes à ligands tridentes* 119
  - 1. Mesures électrochimiques 119
  - 2. Mesures photophysiques 121
- IV. *Conclusion* 124

## **CHAPITRE IV :** **125**

### **Assemblages hétéro-poly-métalliques** **125**

- I. *Etat de l'art* 128
  - 1. Les assemblages Ru / Re 129
  - 2. Les assemblages Ru / Co 132
- II. *Synthèse des systèmes hétéro-bi-nucléaires RuRe<sub>x</sub>* 134
  - 1. Complexes bi- et trinucéaires RuRe<sub>x</sub> (avec x = 1, 2) 135
  - 2. Complexes heptanucléaires RuRe<sub>x</sub> (avec x = 6) 149
- III. *Synthèse des systèmes hétéro-bi-nucléaires RuCo<sub>x</sub>* 152
  - 1. Complexes trinucéaires RuCo<sub>2</sub> 152
  - 2. Vers les complexes heptanucléaires 154
- IV. *Conclusion et perspectives* 155

## **CHAPITRE V :** **157**

### **Production de dihydrogène photocatalysée** **157**

- I. *Principe d'études en photosynthèse artificielle* 159
  - 1. Schéma général et considérations mécanistiques 159
  - 2. Systèmes développés dans la littérature 161
- II. *Conditions de mesures* 162
  - 1. Conditions expérimentales 162
  - 2. Appareillage 163
- III. *Tests réalisés* 165
  - 1. Etude des complexes de la série [Ru(bpy)<sub>x</sub>(qpy)<sub>(3-x)</sub>]<sup>2+</sup> 165
  - 2. Etude de la longueur d'onde d'irradiation 169
  - 3. Tests préliminaires sur les assemblages 171
- IV. *Conclusion* 172

## PARTIE II

### **CHAPITRE I :** 175

#### **Introduction aux concepts en magnétisme moléculaire** 175

- I. Introduction au concept de molécule-aimant* 178
  - 1. Le phénomène 178
  - 2. Quelques exemples de la littérature 181
- II. Introduction à l'effet magnétocalorique* 183
  - 1. Le phénomène 184
  - 2. Quelques exemples de la littérature 187
- III. Approches vers les matériaux multifonctionnels* 190
- IV. Conclusion* 191

### **CHAPITRE II :** 193

#### **Molécules à haut spin, influence de l'anisotropie** 193

- I. Systèmes hétéro-bi et tri-métalliques à cœurs polycyanométallates* 196
  - 1. Stratégie de synthèse 196
  - 2. Etude du comportement de molécule-aimant 197
  - 3. Etude de l'effet magnétocalorique 201
- II. Systèmes hétéro-bi métalliques à cœurs oxamides* 202
  - 1. Stratégie de synthèse 203
  - 2. Caractérisation des propriétés magnétiques 210
  - 3. Caractérisation de l'EMC 214
- III. Conclusion* 217

### **CHAPITRE III :** 219

#### **Molécules photocommutables** 219

- I. Les différentes commutations* 222
  - 1. La tautomérie de valence 222
  - 2. Transitions induites par la pression 222
  - 3. Transitions induites par photocommutation du ligand 223
  - 4. Effet LIESST et la transition de spin 223
  - 5. Commutation par transfert électronique 225
- II. La commutation dans le couple Ru/Cu* 227
  - 1. Stratégie de synthèse 227
  - 2. Propriétés photomagnétiques 232
- III. La commutation dans le couple Mo/Cu* 234
  - 1. Les briques MoCu photocommutables 234
  - 2. Un nouveau MoCu<sub>4</sub> photocommutable 237
- IV. Conclusion* 242

<b><u>CHAPITRE IV :</u></b>	<b>245</b>
<b>Vers les assemblages multifonctionnels</b>	<b>245</b>
I. <i>Composés hétéro-poly-métalliques fonctionnels</i>	248
II. <i>Moduler les propriétés des carrés MoCuTb</i>	251
1. Commuter les propriétés magnétiques	251
2. Ajouter des propriétés luminescentes	252
III. <i>Un nouvel hétéro-tétra-métallique MoCuTbRu</i>	254
1. Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X	254
2. Caractérisation des propriétés magnétiques	256
IV. <i>Conclusion</i>	259
<b>Conclusion générale</b>	<b>261</b>

## ANNEXES

<b>Partie Expérimentale</b>	<b>269</b>
1. Synthèse de la quaterpyridine, adaptation du montage	271
2. Purification sur colonne Séphadex	271
Experimental Part	
1. Instrumentation Details	272
2. Computational strategy	275
3. Experimental details	275
4. crystallographic details	289
5. Computational results	303
<b>Références</b>	<b>323</b>

## TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Architecture radiale hétéro-poly-métallique.....	36
Figure 2 : (a) Dendrimère obtenu par approche divergente, 1 génération = 1 type de cation métallique, (b) Dendrimère obtenu par une approche convergente 1 dendron = 1 type de cation métallique. <sup>13</sup> .....	37
Figure 3 : « A wheel of wheels », obtenue selon l'approche « assemblage comme ligand » dans le groupe de R. Winpenny. <sup>15</sup> .....	38
Figure 4 : Utilisation des sources énergétiques dans le monde, prévisions jusqu'en 2100. Source : Scientific Council of the German Federal Government on Global Environment Change, 2003. <sup>18</sup> .....	45
Figure 5 : Schéma général de la membrane thylacoïdale dans le processus de photosynthèse. <sup>21</sup> .....	47
Figure 6 : (a) Représentation schématique de l'effet d'antenne au sein du PS-II. <sup>22</sup> (ET, electron transfer ; RC, reaction center), (b) Structures des pigments assimilateurs.....	48
Figure 7 : Diagramme énergétique dit « en Z » du processus de photosynthèse. <sup>24</sup> .....	49
Figure 8 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque au silicium dopé. Modifiée de la référence <sup>30</sup> .....	51
Figure 9 : Représentation schématique d'une cellule à colorant (DSSC). <sup>35</sup> .....	52
Figure 10 : Représentation schématique d'une cellule solaire à polymères (PSCs). (a) Principe de fonctionnement, (b) Illustration des cellules interpénétrées. <sup>36</sup> .....	52
Figure 11 : (a) Structure des sites actifs des hydrogénases au fer (à gauche), et au fer/nickel (à droite), (b) Exemple de catalyseur biomimétique des hydrogénases. <sup>46</sup> .....	53
Figure 12 : Schématisation du principe général de photosynthèse artificielle. <sup>24</sup> .....	54
Figure 13 : Schéma général illustrant la photosynthèse artificielle à l'échelle moléculaire. <sup>47</sup> .....	55
Figure 14 : Exemples de catalyseurs pour l'oxydation de l'eau (a) Complexe de Mn cubane, <sup>50</sup> (b) Polyoxométallate sandwich d'un cluster de ruthénium. <sup>49</sup> .....	56
Figure 15 : L'«Economie Hydrogène». <sup>51</sup> .....	56
Figure 16 : Voies de formation du dihydrogène par voie monoélectronique (en haut) ou voie biélectronique (en bas). <sup>42</sup> .....	57
Figure 17 : Exemples de complexes de cobalt utilisés comme catalyseur en production de dihydrogène. (a) Dérivés cobaloximes, (b) Dérivés diimine-dioximes. <sup>54</sup> .....	57
Figure 18 : Diagramme d'orbitales moléculaires simplifié pour un complexe d <sup>6</sup> en symétrie octaédrique et transitions observées en spectroscopie d'absorption. ....	59
Figure 19 : Spectre d'absorption UV-vis du [Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> dans l'acétonitrile.....	60
Figure 20 : Diagramme énergétique caractérisant la luminescence des complexes de [Ru(tpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> .....	60
Figure 21 : Diagrammes d'énergie comparatifs des [Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (à gauche) versus [Ru(tpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (à droite). <sup>68</sup> .....	61
Figure 22 : Spectre d'absorption UV-visible de l'espèce [Re(bpy)(CO) <sub>3</sub> Br]. ....	63
Figure 23 : Exemples de ligands propices à la construction d'architectures radiales.....	67
Figure 24 : Synthèse de la quaterpyridine par couplage oxydatif au LDA. ....	68
Figure 25 : Complexes de formule générale [Ru(L) <sub>2</sub> (qpy)] <sup>2+</sup> rapportés dans la littérature.....	72
Figure 26 : Série [Ru(bpy) <sub>x</sub> (qpy) <sub>(3-x)</sub> ] <sup>2+</sup> avec x = 0, 1, 2 ou 3.....	72
Figure 27 : Exemples d'assemblages hétéro-bi-métalliques à base de [Ru(bpy) <sub>2</sub> (qpy)] <sup>2+</sup> .....	73
Figure 28 : Assemblages possédant le [Ru(qpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> comme cœur d'architecture radiale. <sup>95-96</sup> .....	74

Figure 29 : (a) Représentation ORTEP du complexe $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]\text{Cl}_2$ . (Ru en rouge, C en noir, N en bleu, Cl en vert). Les atomes d'hydrogène et les solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées à 50 %, (b) Données cristallographiques du composé $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]\text{Cl}_2$ .....	76
Figure 30 : Vue des canaux de la structure $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]\text{Cl}_2$ selon l'axe cristallographique [111]. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté. ....	76
Figure 31 : (a) Représentation ORTEP du complexe $[\text{Ru}(\text{qpy})_2](\text{PF}_6)_2$ . (Ru en rouge, C en noir, N en bleu, P en orange, F en vert). Les atomes d'hydrogène et les solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées à 50 %, (b) Données cristallographiques du composé $[\text{Ru}(\text{qpy})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	77
Figure 32 : Zones d'intérêt du spectre RMN- $^1\text{H}$ (400 MHz) du mélange des composés $[\text{Ru}(\text{bpy})_x(\text{qpy})_{(3-x)}]^{2+}$ . En rouge : $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$ , en bleu : $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$ , en vert : $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ , en gris : $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .....	80
Figure 33 : (a) Représentation ORTEP du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2](\text{PF}_6)_2$ . (Ru en rouge, C en noir, N en bleu, P en orange, F en vert). Les atomes d'hydrogène et les solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées à 50 %, (b) Données cristallographiques du composé $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	81
Figure 34 : Cyclovoltamogramme type des complexes de ruthénium. Celui de $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$ est représenté ici dans l'acétonitrile à une vitesse de balayage de 100 mV/s. ....	83
Figure 35 : Mesures Square-Wave des espèces $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$ (noir), $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$ (rouge) et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ (bleu) dans acétonitrile.....	84
Figure 36 : Superposition des spectres infra-rouge expérimentaux (en noir) et théoriques (en rouge) des complexes de la série. (a) $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$ , (b) $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$ , (c) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ , (d) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .....	85
Figure 37 : Représentation des orbitales moléculaires frontières (HOMO, LUMO, LUMO+1, LUMO+2, de bas en haut) des complexes de la série $[\text{Ru}(\text{bpy})_x(\text{qpy})_{(3-x)}]^{2+}$ .....	86
Figure 38 : Spectres d'absorption UV-vis des espèces $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$ (orange), $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$ (bleu), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ (vert) et $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (gris) à $10^{-5}$ M dans l'acétonitrile.....	87
Figure 39 : Superposition des spectres d'absorption expérimentaux (en rouge) et transitions électroniques verticales calculées (en noir) des complexes de la série. (a) $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$ , (b) $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$ , (c) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ , (d) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .....	89
Figure 40 : Spectres d'émission des espèces $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$ (en rouge), $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$ (en bleu), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ (en vert) and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (en jaune) dans l'acétonitrile dégazé. Les intensités ont été normalisées et tracées proportionnellement aux rendements quantiques. ....	90
Figure 41 : Zone d'intérêt du spectre RMN $^1\text{H}$ présentant le mélange brut d'acétylation de la 4,4'-bipyridine. ....	100
Figure 42 : Influence de la quantité d'acide trifluoroacétique dans la catalyse à l'argent sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,2'-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en violet). ....	101
Figure 43 : Influence de la durée de chauffage thermique traditionnel (à gauche) et au micro-ondes (à droite) dans la catalyse à l'argent sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,2'-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en violet). ....	102
Figure 44 : Influence de la quantité de persulfate en présence d'acide sulfurique (à gauche) ou trifluoroacétique (à droite) dans la catalyse à l'argent sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,2'-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en violet).....	103

Figure 45 : Influence de la quantité d'acide pyruvique dans la catalyse à l'argent sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,2'-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en violet).....	104
Figure 46 : Influence du volume de solvant dans la catalyse à l'argent sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,2'-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en violet).....	105
Figure 47 : Influence de la quantité de catalyseur dans la catalyse au fer sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu).....	107
Figure 48 : Influence de la durée de chauffage thermique traditionnel (à gauche) et au micro-ondes (à droite) dans la catalyse au fer sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu).....	108
Figure 49 : Influence de la quantité d'acétaldéhyde (à gauche) et acide trifluoroacétique (à droite) dans la catalyse au fer sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu).....	109
Figure 50 : Influence du volume de solvant dans la catalyse au fer sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu).....	110
Figure 51 : Influence de la quantité de t-BuOOH dans la catalyse au fer sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu).....	111
Figure 52 : (a) Représentation ORTEP du complexe $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ . (Ru en rouge, C en noir, N en bleu, P en orange, F en vert). Les atomes d'hydrogène et les solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées à 50 %. (b) Données cristallographiques du composé $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	113
Figure 53 : Assemblage de type Janus par couplage des fonctions brome.....	115
Figure 54 : (a) Représentation ORTEP du complexe $[\text{Ru}(\text{pz}_2\text{BrPhpy})_2](\text{PF}_6)_2$ . (Ru en rouge, C en noir, N en bleu, Br en marron, P en orange, F en vert). Les atomes d'hydrogène et les solvants co-cristallisés sont omis.....	118
Figure 55 : Cyclovoltamogramme type des complexes de ruthénium. Celui de $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})_2]^{2+}$ est représenté ici dans l'acétonitrile à une vitesse de balayage de 100 mV/s.....	119
Figure 56 : Représentation des orbitales frontières moléculaires (HOMO, LUMO, LUMO+1, de bas en haut) des complexes à ligands tridentes développés.....	120
Figure 57 : Spectres d'absorption UV-vis des espèces $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})_2]^{2+}$ (en bleu) et $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})(\text{BrPhtpy})]^{2+}$ (en rouge) à gauche ainsi que $[\text{Ru}(\text{pz}_2\text{bpy})_2]^{2+}$ (en vert) et $[\text{Ru}(\text{pz}_2\text{BrPhpy})_2]^{2+}$ (en orange) dans l'acétonitrile.....	122
Figure 58 : Spectres d'émission des complexes $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})_2]^{2+}$ (en bleu) et $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})(\text{BrPhtpy})]^{2+}$ (en rouge) dans l'acétonitrile dégazé. Les intensités sont normalisées et rapportées aux rendements quantiques.....	123
Figure 59 : Exemple de molécule hétéro-bi-métallique Ru/Os présentant un transfert d'énergie du ruthénium vers l'osmium. <sup>56a</sup> .....	128
Figure 60 : Exemple de molécule hétéro-bi-métallique Ru/Re présentant un transfert d'énergie du rhénium vers le ruthénium. <sup>118</sup> .....	128
Figure 61 : Complexes (a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpyen})\text{Re}(\text{CO})_3(\text{py})]^{3+}$ à double émission, <sup>124</sup> (b) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpyen})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]^{3+}$ et (c) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(2,3\text{-ddp})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]^{3+}$ dont les émissions sont centrées sur le ruthénium. <sup>125,126</sup> .....	129
Figure 62 : Assemblages hétéro-bi-métalliques à partir d'un ligand quaterpyridine asymétrique. <sup>121a</sup>	130
Figure 63 : Assemblage trinuéculaire $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{HAT})\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2]^{2+}$ . <sup>127</sup> .....	131
Figure 64 : Assemblage hétéro-bi-métallique trinuéculaire pour la photosynthèse artificielle. <sup>122b</sup> .....	131

Figure 65 : Assemblage hétéro-bi-métallique tétra-nucléaire. <sup>122b</sup> .....	132
Figure 66 : Exemples d'assemblages hétéro-bi-métalliques binucléaires Ru/Co. ....	133
Figure 67 : Assemblage présentant un donneur (phénothiazine, PTZ, en bleu), un photosensibilisateur (Ru polypyridines, en rouge) et une unité catalytique (cobalt diimine dioxime, en orange). <sup>130</sup> .....	133
Figure 68 : Exemple d'assemblage dont le photosensibilisateur permettrait l'incorporation de deux sites catalytiques. Ratio molaire Co/Ru = 0.1. <sup>131</sup> .....	134
Figure 69 : Ligands diimines portés par le complexe de rhénium à l'étude dans les assemblages. ....	136
Figure 70 : Spectre RMN <sup>1</sup> H de l'espèce RuRe <sub>2</sub> -dmbpy dans l'acétonitrile à 400 MHz. Les pics du complexe de ruthénium sont représentés en rouge, ceux du rhénium en vert. ....	138
Figure 71 : Spectre RMN 2D-TROESY de l'assemblage RuRe <sub>2</sub> -dmbpy dans l'acétonitrile à 600 MHz. Le carré noir représente le couplage dans l'espace des protons des deux ligands des briques métalliques. ....	139
Figure 72 : Spectre RMN <sup>1</sup> H de l'espèce RuRe <sub>2</sub> -dmbpy dans l'acétonitrile à 400 MHz. Les pics du ligand pytpy pontant sont représentés en rouge, ceux du pytpy libre en bleu et ceux du rhénium en vert. ....	139
Figure 73 : Spectre RMN 2D-COSY de l'assemblage RuRe <sub>1</sub> -dmbpy dans l'acétonitrile à 600 MHz. ....	140
Figure 74 : Attribution du spectre RMN <sup>1</sup> H (zone aromatique) de l'espèce RuRe <sub>1</sub> -dmbpy dans l'acétonitrile à 400 MHz, par analogie avec le complexe de ruthénium et l'assemblage RuRe <sub>2</sub> -dmbpy. ....	141
Figure 75 : Illustration de l'effet du cône d'anisotropie du ligand dmbpy sur les ligands du ruthénium. ....	141
Figure 76 : Spectre RMN 2D-TROESY de l'assemblage RuRe <sub>1</sub> -dmbpy dans l'acétonitrile à 600 MHz. Le carré noir représente le couplage dans l'espace des protons des deux ligands des briques métalliques. ....	142
Figure 77 : Spectre de masse (ESI-MS) expérimental de l'assemblage RuRe <sub>2</sub> -dmbpy (en bleu) et théorique des espèces RuRe <sub>2</sub> (en rouge) et RuRe <sub>1</sub> (en vert). ....	143
Figure 78 : Spectre de masse (ESI-MS) expérimental (en haut) de l'assemblage RuRe <sub>2</sub> -dmbpy, zoom sur le pic moléculaire [M-PF <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> et le spectre théorique (en bas). ....	143
Figure 79 : Spectre de masse (ESI-MS) expérimental de l'assemblage RuRe <sub>1</sub> -dmbpy (en bleu) et théorique (en vert). ....	144
Figure 80 : Spectre de masse (ESI-MS) expérimental (en haut) de l'assemblage RuRe <sub>1</sub> -dmbpy, zoom sur le pic moléculaire [M-PF <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> et le spectre théorique (en bas). ....	144
Figure 81 : (a) Structure cristallographique de l'assemblage [Ru(pytpy) <sub>2</sub> {Re(phen)(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> . Les atomes d'hydrogène, solvants co-cristallisés et contre-ions sont omis pour des raisons de clarté, (b) Données cristallographiques de l'assemblage [Ru(pytpy) <sub>2</sub> {Re(phen)(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> . ....	145
Figure 82 : Représentation de la maille élémentaire de l'assemblage [Ru(pytpy) <sub>2</sub> {Re(dmbpy)(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> vue selon (a) l'axe cristallographique [111] (b) l'axe a. Les atomes d'hydrogène, solvants co-cristallisés et contre-ions sont omis pour des raisons de clarté. ....	145
Figure 83 : (a) Structure cristallographique de l'assemblage [Ru(pytpy) <sub>2</sub> {Re(phen)(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> . Les atomes d'hydrogène, solvants co-cristallisés et contre-ions sont omis pour des raisons de clarté. (b) Données cristallographiques de l'assemblage [Ru(pytpy) <sub>2</sub> {Re(phen)(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> . ....	146
Figure 84 : Représentation de la maille élémentaire de l'assemblage [Ru(pytpy) <sub>2</sub> {Re(phen)(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> vue selon (a) l'axe b (b) l'axe a. Les atomes d'hydrogène, solvants co-cristallisés et contre-ions sont omis pour des raisons de clarté. ....	146
Figure 85 : Spectres d'absorption UV-vis des espèces [Re(dmbpy)(CO) <sub>3</sub> py] <sup>+</sup> (en vert), [Ru(pytpy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (en rouge) et de l'assemblage RuRe-dmbpy (en bleu) dans l'acétonitrile. ....	147
Figure 86 : Illustration du transfert d'énergie du rhénium vers le ruthénium dans l'assemblage RuRe <sub>2</sub> -dmbpy. ....	147

Figure 87 : Evolution des spectres d'émission des assemblages (a) RuRe <sub>2</sub> -phen (b) RuRe <sub>2</sub> -dmbpy. Obtenues dans l'acétonitrile. $\lambda_{\text{max exc.}} = 490 \text{ nm}$ (courbes en rouge), $340 \text{ nm}$ (courbes en vert). .....	148
Figure 88 : Résultats préliminaires d'absorption transitoires : (a) Complexe [Ru(pytpy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (émission non corrigée à 650 nm), (b) Assemblage RuRe <sub>2</sub> -dmbpy, superposé au spectre d'absorption (émission corrigée).....	149
Figure 89 : Assemblage hétéro-bi-métallique heptanucléaire RuRe <sub>6</sub> -phen.....	150
Figure 90 : Spectre RMN 2D-TROESY de l'assemblage RuRe <sub>6</sub> -phen dans l'acétonitrile à 600 MHz. Le carré bleu représente le couplage dans l'espace des protons des deux ligands des briques métalliques.....	151
Figure 91 : Spectre de masse (ESI-MS) expérimental (en haut) de l'assemblage RuRe <sub>6</sub> -dmbpy, zoom sur le pic moléculaire [M-2PF <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> et le spectre théorique (en bas).....	152
Figure 92 : Spectre RMN <sup>1</sup> H de l'espèce RuCo <sub>2</sub> dans l'acétonitrile à 400 MHz. Les pics du complexe de ruthénium sont représentés en rouge, ceux du cobalt en orange. ....	153
Figure 93 : Spectre de masse (ESI-MS) expérimental (en haut) de l'assemblage RuCo <sub>2</sub> , zoom sur le pic moléculaire [M-2PF <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> et le spectre théorique (en bas). ....	154
Figure 94 : Assemblage hétéro-bi-métallique heptanucléaire RuCo <sub>6</sub> visé. ....	155
Figure 95 : Assemblage hétéro-tri-métallique potentiel de topologie radiale pour la photosynthèse artificielle.....	156
Figure 96 : Photosensibilisateurs de ruthénium étudiés en production de dihydrogène photocatalysée. ....	159
Figure 97 : Schématisation du système de production de dihydrogène photocatalysée.....	160
Figure 98 : Voies homolytique (à gauche) et hétérolytique (à droite) de formation de dihydrogène sur un centre métallique de cobalt. <sup>54</sup> .....	161
Figure 99 : Système complet pour l'étude de production de dihydrogène photocatalysée utilisé au laboratoire.....	163
Figure 100 : Montage de suivi de la production de dihydrogène en flux continu.....	164
Figure 101 : Origine du processus « noir » (Dark process) dans le mécanisme de production de dihydrogène en présence d'un catalyseur de cobalt. <sup>54</sup> .....	165
Figure 102 : Evolution de la production de dihydrogène du complexe [Ru(bpy) <sub>2</sub> (qpy)] <sup>2+</sup> (bleu) et [Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (rouge). TOF (ligne pointillée) et TON (ligne continue) sont présentés, mesurés dans les mêmes conditions sous irradiation bleue centrée à 460 nm. ....	167
Figure 103 : Evolution de la production de dihydrogène du complexe [Ru(bpy)(qpy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (bleu) et [Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (rouge). TOF (ligne pointillée) et TON (ligne continue) sont présentés, mesurés dans les mêmes conditions sous irradiation bleue centrée à 460 nm. ....	168
Figure 104 : Evolution de la production de dihydrogène du complexe [Ru(qpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (bleu) et [Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (rouge). TOF (ligne pointillée) et TON (ligne continue) sont présentés, mesurés dans les mêmes conditions sous irradiation bleue centrée à 460 nm. ....	168
Figure 105 : Spectres d'émission des lampes utilisées au cours de cette étude en longueur d'onde. ....	170
Figure 106 : Evolution de la production de dihydrogène du complexe [Ru(qpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (bleu) et [Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (rouge). TOF (ligne pointillée) et TON (ligne continue) sont présentés, mesurés dans les mêmes conditions sous irradiation verte centrée à 560 nm.....	170
Figure 107 : Evolution de la production de dihydrogène du complexe [Ru(qpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (bleu) et [Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (rouge). TOF (ligne pointillée) et TON (ligne continue) sont présentés, mesurés dans les mêmes conditions sous irradiation rouge centrée à 630 nm.....	171
Figure 108 : Cluster Mn <sub>12</sub> -ac (S = 10). ....	178
Figure 109 : Dynamique du double puits de potentiel à l'origine du comportement de molécule-aimant. Modifié de la référence <sup>142</sup> .....	179
Figure 110 : Ouverture d'un cycle d'hystérèse présentant une relaxation par effet tunnel.....	179

Figure 111 : Exemples de SIM (a) $[\text{Ln}(\text{Pc})_2]^-$ <sup>144a</sup> , (b) $[(\text{tpa}^{\text{Mes}})\text{Fe}]^-$ <sup>145c</sup> .....	181
Figure 112 : Stratégie de synthèse de SMM selon l'approche « assemblages comme ligand », exemple du $[\text{Mn}_3]$ . <sup>147</sup> .....	182
Figure 113 : Exemple de la brique dérivée des bases de Schiff Cu- <i>vp</i> -Tb, utilisée au chapitre 4. ....	182
Figure 114 : Exemple de structures discrètes obtenues en présence de briques polycyanées pontant des dérivés de base de Schiff. <sup>151</sup> .....	183
Figure 115 : Principe de la réfrigération magnétique. ....	185
Figure 116 : Courbes obtenues lors du traitement des données EMC pour un dimère de gadolinium. <sup>159</sup> .....	186
Figure 117 : Effet de l'anisotropie sur la variation d'entropie magnétique d'un système $S = 10$ . <sup>161</sup> ...	187
Figure 118 : Composé $\text{Gd}_7$ , dont la désaimantation adiabatique permet d'atteindre $\sim 200$ mK. <sup>160</sup> .....	188
Figure 119 : Clusters de a) $\text{Fe}_{14}$ et b) $\text{Cr}_{14}$ rapportés pour leur EMC. <sup>163</sup> .....	188
Figure 120 : Cluster de $\text{Mn}_{10}$ rapporté pour son EMC. <sup>164</sup> .....	188
Figure 121 : Structure cristallographique du cluster de $\text{Mn}_{19}$ record de spin ( $S = 83/2$ ). <sup>165</sup> .....	189
Figure 122 : Cluster $\text{Gd}_4\text{Cu}_5$ présentant le plus haut effet magnétocalorique sur des systèmes équivalents $\text{GdCu}$ . <sup>174</sup> Les étoiles représentent les données obtenues par mesure de l'aimantation, les courbes de points par mesure calorimétrique. ....	189
Figure 123 : Approches par les cœurs organiques. ....	190
Figure 124 : Stratégie de synthèse bottom-up vers l'obtention d'assemblages multifonctionnels. L'entité à droite est inspirée des travaux de M. Ward. <sup>175</sup> .....	191
Figure 125 : Structures radiales $\text{CrM}_6$ (à gauche) et $\text{LnCu}_x$ (à droite) abordées dans ce chapitre. ....	196
Figure 126 : Stratégie de synthèse des assemblages $\text{CrM}_6$ . ....	196
Figure 127 : Assemblages obtenus à partir des cœurs hexacyanés. <sup>176</sup> .....	197
Figure 128 : Stratégie de synthèse des assemblages $\text{CrM}_2\text{M}'_4$ . ....	198
Figure 129 : Ligands chélatants tetren et trenen utilisés afin de différencier les centres métalliques par DRX. ....	198
Figure 130 : Structures cristallographiques des complexes $\text{CrNi}_2\text{Mn}_4$ (à gauche) et $\text{CrNi}_2\text{Ni}_4$ (à droite). <sup>177</sup> .....	199
Figure 131 : (a) Courbe du produit de la susceptibilité magnétique molaire par la température $\chi_m T$ en fonction de la température, (b) Courbe de première aimantation et simulation par une fonction de Brillouin du complexe $\text{CrNi}_2\text{Ni}_4$ . ....	199
Figure 132 : (a) Fit de la courbe de $\chi_m T$ permettant l'obtention de $J_1 = 16.4 \text{ cm}^{-1}$ et $J_2 = 11.5 \text{ cm}^{-1}$ avec un $g_{\text{moyen}}$ de 2.1, (b) Graphique évaluant la valeur de l'interaction d'échange $J$ en fonction de l'angle du pont cyanure obtenu à partir des structures cristallographiques des composés de la famille $\text{CrNi}_x$ . <sup>155</sup> .....	200
Figure 133 : Courbe d'hystérèse obtenue à 0.04 K pour le composé $\text{CrNi}_2\text{Ni}_4$ . ....	201
Figure 134 : Dépendance en température de la variation d'entropie magnétique pour des $\Delta B$ appliqués de 0 à $x T$ (où $x = 1$ à 7). $\text{CrNi}_2\text{Ni}_4$ à gauche, $\text{CrNi}_6$ à droite. ....	202
Figure 135 : Formation d'un dendrimère par la stratégie « complexes polynucléaires comme ligand » .....	203
Figure 136 : Ligands dérivés d'oxamides utilisés dans les assemblages $\text{LnCu}_x$ . ....	204
Figure 137 : (a) Structure cristallographique de l'assemblage $\text{GdCu}_4\text{-apox}$ . (Mo en jaune, Cu en bleu roi, C en noir, N en bleu pâle, O en rouge). Les atomes d'hydrogène, contre-ions et solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté, (b) Données cristallographiques du composé $\text{GdCu}_4\text{-apox}$ . ....	204
Figure 138 : Empilement cristallin de la brique $\text{GdCu}_4\text{-apox}$ selon (a) l'axe $y$ et (b) l'axe $z$ . ....	205
Figure 139 : (a) Structure cristallographique de l'assemblage $\text{GdCu}_3\text{-Me}_4\text{apox}$ . (Mo en jaune, Cu en bleu roi, C en noir, N en bleu pâle, O en rouge). Les atomes d'hydrogène, contre-ions et solvants co-	

crystallisés sont omis pour des raisons de clarté, (b) Données cristallographiques du composé $GdCu_3-Me_4apox$ . <sup>179</sup>	205
Figure 140 : Empilement cristallin de la brique $GdCu_3-Me_4apox$ selon (a) l'axe x, (b) l'axe y et (c) l'axe z.	206
Figure 141 : Schématisation de l'utilisation de la brique $GdCu_3$ comme dendron dans la construction d'architectures dendritiques.	206
Figure 142 : Pic moléculaire de l'espèce $[Gd(Cu-Me_4apox)_4]$ en présence de 2 contre-ions perchlorate $[M+2ClO_4]^+$ .	207
Figure 143 : Formation du dendrimère magnétique « $Gd_5Cu_{16}$ » ( $S = 51/2$ )	208
Figure 144 : Spectre de masse (ESI-MS) expérimental (en haut) et théoriques des espèces observées (en bas). Le ligand pba est représenté en encadré.	209
Figure 145 : Spectre de masse expérimental (en haut) et théorique (en bas) de l'espèce « $Dy_2Cu_7$ », $m/z = 1480.7$ .	210
Figure 146 : Assemblage de deux entités $DyCu_3$ autour d'une brique $Cu-apbox$ , formant le « $Dy_2Cu_7$ ».	210
Figure 147 : Courbe d'aimantation à saturation pour $GdCu_4$ .	211
Figure 148 : (a) Susceptibilités alternatives en fonction de la température à 4 Oe, (b) régression linéaire de $\tau$ en fonction de $1/T$ du composé $DyCu_3$ .	213
Figure 149 : Courbe d'aimantation à saturation et $M=f(T)$ pour « $Gd_5Cu_{16}$ ».	213
Figure 150 : (a) Susceptibilité alternative réelle (en haut) et imaginaire (en bas) en fonction de la température, (b) régression linéaire de $\tau$ en fonction de $1/T$ du composé $Dy_5Cu_{16}$ .	214
Figure 151 : Dépendance en température de la variation d'entropie magnétique pour des $\Delta B$ appliqués de 0 à x T (où x = 1 à 5). $GdCu_4$ à gauche, $GdCu_3$ à droite.	215
Figure 152 : Dépendance en température de la variation d'entropie magnétique pour des $\Delta B$ appliqués de 0 à x T (où x = 1 à 7) du supposé composé dendritique « $Gd_5Cu_{16}$ ».	216
Figure 153 : Dépendance en température de la variation d'entropie magnétique pour des $\Delta B$ appliqués de 0 à x T (où x = 1 à 5) du supposé composé dendritique « $Gd_5Cu_{16}$ ».	216
Figure 154 : Différents systèmes commutables en magnétisme <sup>181</sup>	221
Figure 155 : Bistabilité redox des ligands des systèmes à tautomérie de valence.	222
Figure 156 : Tautomérie de valence sur un complexe de cobalt.	222
Figure 157 : Variation de l'effet magnétocalorique induite par application d'une pression. <sup>186</sup>	223
Figure 158 : Changement d'état de spin du cation métallique par photoisomérisation du ligand. <sup>188</sup>	223
Figure 159 : Transition de spin photo-induite (a) principe, (b) exemple du complexe $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ . <sup>189</sup>	224
Figure 160 : Effet LIESST observé sous irradiation du complexe $[Fe(ptz)_6]^{2+}$ . <sup>190</sup>	224
Figure 161 : Schématisation des effets LIESST et LIESST inverse pour un complexe de $Fe^{II}$	225
Figure 162 : Structure du bleu de prusse. <sup>194</sup>	225
Figure 163 : Transition de spin couplée à un transfert électronique dans le cas des analogues du bleu de prusse. <sup>197a</sup>	226
Figure 164 : Exemple de systèmes bifonctionnels où la brique centrale est un complexe à ligand mixte à base de ruthénium(II).	227
Figure 165 : Stratégie de synthèse d'espèces photocommutables à base de $[Ru(CN)_6]K_4$ .	228
Figure 166 : (a) Structure cristallographique de l'assemblage $RuCu_6-tren$ . (Ru en rouge, Cu en bleu roi, C en noir, N en bleu pâle). Les atomes d'hydrogène, contre-ions et solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté, (b) Données cristallographiques du composé $RuCu_6-tren$ .	228
Figure 167 : (a) Structure cristallographique de l'assemblage $RuZn_4-tren$ . (Ru en rouge, Zn en gris, C en noir, N en bleu pâle). Les atomes d'hydrogène, contre-ions et solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté, (b) Données cristallographiques du composé $RuZn_4-tren$ .	229

Figure 168 : (a) Structure cristallographique de l'assemblage Ru(Zn <sub>0.8</sub> Cu <sub>0.2</sub> ) <sub>4</sub> -tren. (Ru en rouge, Zn en gris, Cu en bleu roi, C en noir, N en bleu pâle). Les atomes d'hydrogène, contre-ions et solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté, b) Données cristallographiques du composé Ru(Zn <sub>0.8</sub> Cu <sub>0.2</sub> ) <sub>4</sub> -tren. ....	230
Figure 169 : (a) Spectre RPE de l'espèce Ru(Zn <sub>0.8</sub> Cu <sub>0.2</sub> ) <sub>4</sub> , (b) Spectre RPE du quadruplet isolé, centré à 3098.7 G avec g = 2.1591.....	230
Figure 170 : Variations angulaires de la valeur de g des deux sites de cuivre dans le complexe Ru(Zn <sub>0.8</sub> Cu <sub>0.2</sub> ) <sub>4</sub> . ....	231
Figure 171 : (a) Structure cristallographique de l'assemblage Fe(phen)Cu <sub>4</sub> -tren. (Fe en bronze, Cu en bleu roi, C en noir, N en bleu pâle). Les atomes d'hydrogène, contre-ions et solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté, (b) Données cristallographiques du composé Fe(phen)Cu <sub>4</sub> -tren. <sup>203</sup> .....	232
Figure 172 : (a) Courbe du produit $\chi T$ en fonction de la température, (b) courbe de première aimantation du complexe RuCu <sub>6</sub> -tren.....	233
Figure 173 : Spectre RPE de l'assemblage RuCu <sub>6</sub> -tren (a) spectre complet, (b) zoom sur le signal du cuivre. ....	233
Figure 174 : Assemblages MoCu <sub>x</sub> développés au laboratoire français. ....	234
Figure 175 : Assemblages MoCu de haute nucléarité obtenus au cours de la thèse de N. Bridonneau. <sup>13</sup> .....	235
Figure 176 : Structure cristallographique et propriétés photomagnétiques du MoCu <sub>6</sub> -tren. <sup>204</sup> .....	235
Figure 177 : Géométries préférentiellement adoptées par les briques octacyanées. ....	236
Figure 178 : Carte géométrique des paires MoCu obtenues à l'aide du logiciel SHAPE. ....	237
Figure 179 : Aspect physique des deux formes cristallines supposées du MoCu <sub>4</sub> : cubes (à gauche) et aiguilles (à droite). ....	237
Figure 180 : Spectre infra-rouge du composé MoCu <sub>4</sub> -tren. ....	238
Figure 181 : (a) Structure cristallographique de l'assemblage MoCu <sub>4</sub> -tren. (Mo en jaune, Cu en bleu roi, C en noir, N en bleu pâle). Les atomes d'hydrogène, contre-ions et solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté, b) Données cristallographiques du composé MoCu <sub>4</sub> -tren.....	238
Figure 182 : Vue du complexe MoCu <sub>4</sub> -tren et de la couronne de contre-ions selon (a) l'axe a de la maille, (b) l'axe c de la maille. ....	239
Figure 183 : (a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température, (b) Courbe de première aimantation à 2 K du composé MoCu <sub>4</sub> -tren (aiguilles). ....	239
Figure 184 : Courbe d'aimantation en fonction du temps d'irradiation du composé MoCu <sub>4</sub> -tren (aiguilles). ....	240
Figure 185 : Spectre RPE de photo-excitation à 405 nm de l'espèce MoCu <sub>4</sub> -tren. ....	240
Figure 186 : Diagrammes énergétiques permettant d'illustrer les mécanismes envisagés sur les composés MoCu : transition de spin localisée sur le molybdène (à droite) et transfert électronique vers le cuivre (à gauche). ....	241
Figure 187 : Mise en évidence par RPE de la réversibilité de la commutation dans le composé MoCu <sub>4</sub> -tren. ....	242
Figure 188 : Briques Ru-polypyridines, Cu-vp-Tb et MoCu-tren utilisées au cours de ce chapitre. ....	247
Figure 189 : Assemblage hétéro-hepta-métallique (Fe, Re, Ru, Pt, Os, Cu, Ti) développé dans le groupe de H. Lang. <sup>207</sup> .....	248
Figure 190 : Dimère d'ytterbium formés à partir de ligands dérivés du tetrathiafulvalène [Yb(tta) <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )(L <sup>2</sup> )] <sub>2</sub> ·1.4(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) où tta = 2-thenoyltrifluoroacetate, L <sup>1</sup> = 4,5-Bis(thiométhyl)-4'-carboxylictetrathiafulvalène et L <sup>2</sup> = 4,5-Bis(thiométhyl)-4'-ortho-pyridyl-N-oxide-carbamoyltetrathiafulvalène. <sup>208</sup> .....	249

Figure 191 : Chaîne hétéro-tri-métallique formée à partir de briques bicompartimentées base de Schiff et d'octacyanomolybdate ( $\text{Mo}^{\text{V}}$ ). <sup>149a</sup> .....	249
Figure 192 : Chaîne hétéro-tri-métallique $\text{MoCu}_4\text{-[Ni(cyclam)]}$ photocommutable. <sup>211</sup> .....	250
Figure 193 : Carré hétéro-tri-métallique $\text{Mo}_2(\text{CuTb})_4$ présentant un comportement de molécule-aimant. <sup>212</sup> .....	250
Figure 194 : Carré hétéro-tétra-métallique $\text{MoCuTb-[Ni(tpy)}_2\text{]}$ présentant un caractère de molécule-aimant. <sup>213</sup> .....	251
Figure 195 : Modulation photo-contrôlées des propriétés magnétiques du carré. ....	251
Figure 196 : Stratégie de synthèse de carrés molécules-aimants luminescents.....	252
Figure 197 : Signal dichroïque, à concentration identique, des échantillons de $\Delta\text{-[Ru(bpy)}_3\text{]}^{2+}$ dédoublé (en bleu) comparé aux références $\Delta\text{-[Ru(bpy)}_3\text{]}^{2+}$ (en orange) et $\Lambda\text{-[Ru(bpy)}_3\text{]}^{2+}$ (en rouge) dont les e.e. sont de 100 %. ....	253
Figure 198 : (a) Structure cristallographique de la chaîne $\text{MoCuTb-Ru}$ (Ru en rouge, Cu en bleu roi, Tb en violet, Mo en jaune, C en noir, N en bleu pâle, O en rouge). Les atomes d'hydrogène, contre-ions et solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté, (b) Données cristallographiques de la chaîne $\text{MoCuTb-Ru}$ . ....	254
Figure 199 : Vue selon l'axe c de la maille de la chaîne $\text{MoCuTb-Ru}$ . ....	255
Figure 200 : Vue selon l'axe a de la maille de la chaîne $\text{MoCuTb-Ru}$ mettant en évidence les interactions $\pi$ entre les cycles des complexes de ruthénium et ceux de la brique $\text{CuTb}$ . ....	255
Figure 201 : (a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température, (b) Courbe de première aimantation à 2 K de la chaîne $\text{MoCuTb-Ru}$ . ....	256
Figure 202 : (a) Susceptibilité alternative réelle $\chi'$ en fonction de la température, (b) Susceptibilité alternative réelle $\chi''$ en fonction de la température de la chaîne $\text{MoCuTb-Ru}$ . ....	257
Figure 203 : Paramètres de déviance aux géométries parfaites antiprisme base carrée (SAPR-8) et dodécaèdre (DD-8) des composés $\text{MoCu}_6$ et $\text{MoCuTb-Ru}$ . ....	258
Figure 204 : Chaîne hétéro-tétra-métallique potentiellement tri-fonctionnelle $\text{MoCuTb-Ru}$ . ....	259
Figure 205 : Terpyridine-based references used for photophysical determination of quantum yields. ....	273
Figure 206 : Representation of the molecular orbitals concerned by transitions in the absorption spectra of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ drawn with an ISO value of 0.02. ....	308
Figure 207. Representation of the molecular orbitals concerned by transitions in the absorption spectra of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ drawn with an ISO value of 0.02. ....	309
Figure 208. Representation of the molecular orbitals concerned by transitions in the absorption spectra of $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$ drawn with an ISO value of 0.02. ....	310
Figure 209 : Representation of the molecular orbitals concerned by transitions in the absorption spectra of $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$ drawn with an ISO value of 0.02. ....	311

## TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Proportion de chaque complexe de la série $[\text{Ru}(\text{bpy})_x(\text{qpy})_{(3-x)}]^{2+}$ dépendamment du ratio entre les ligands. Les pourcentages ont été déterminés par intégration des pics propres à chaque espèce sur un spectre RMN $^1\text{H}$ .....	80
Tableau 2 : Données structurales (DFT et DRX) comparées pour les complexes de la famille $[\text{Ru}(\text{bpy})_x(\text{qpy})_{(3-x)}]^{2+}$ .....	82
Tableau 3 : Données électrochimiques des composés de la série $[\text{Ru}(\text{bpy})_x(\text{qpy})_{(3-x)}]^{2+}$ . Les potentiels sont donnés en volts vs l'ECS. Les voltampérométries cycliques sont mesurées à une vitesse de scan de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , à température ambiante, dans l'acétonitrile ; TBAPF <sub>6</sub> (0.1 M) est utilisé comme électrolyte support. ....	83
Tableau 4 : Longueur d'onde (nm) et attribution des transitions observées sur les spectres d'absorption des complexes de la série $[\text{Ru}(\text{bpy})_x(\text{qpy})_{(3-x)}]^{2+}$ dans l'acétonitrile. ....	87
Tableau 5 : Données concernant l'émission des complexes de la série dans l'acétonitrile dégazé à température ambiante. ....	90
Tableau 6 : Influence de la quantité d'acide trifluoroacétique dans la catalyse à l'argent.....	101
Tableau 7 : Influence des paramètres de chauffage dans la catalyse à l'argent. ....	102
Tableau 8 : Influence de la quantité de persulfate en présence d'acide sulfurique ou trifluoroacétique dans la catalyse à l'argent. ....	103
Tableau 9 : Influence de la quantité d'acide pyruvique dans la catalyse à l'argent. ....	104
Tableau 10 : Influence de la concentration globale dans la catalyse à l'argent.....	104
Tableau 11 : Influence de la quantité de catalyseur dans la catalyse au fer. ....	107
Tableau 12 : Influence des paramètres de chauffage dans la catalyse au fer. ....	108
Tableau 13 : Influence de la quantité d'acétaldéhyde et acide trifluoroacétique dans la catalyse au fer. ....	109
Tableau 14 : Influence du volume de solvant dans la catalyse au fer. ....	110
Tableau 15 : Influence de la quantité de t-BuOOH dans la catalyse au fer.....	110
Tableau 16 : Dimensions caractéristiques du complexe $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})_2]^{2+}$ par DFT et DRX. ....	114
Tableau 17 : Optimisation des synthèses des ligands dipyraziniques. ....	117
Tableau 18 : Données électrochimiques des composés de ruthénium à ligands tridentes. Les potentiels sont donnés en volts vs l'ECS et mesurés à une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , à température ambiante, dans l'acétonitrile. TBAPF <sub>6</sub> (0.1 M) est utilisé comme électrolyte support. ....	119
Tableau 19 : Longueur d'onde des transitions observées sur les spectres d'absorption des complexes à ligands tridentes développés. (solvant : acétonitrile). ....	122
Tableau 20 : Données concernant l'émission des complexes $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})_2]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})(\text{BrPhtpy})]^{2+}$ dans l'acétonitrile dégazé. ....	123
Tableau 21 : Résultats de production de dihydrogène au sein de la série $[\text{Ru}(\text{bpy})_x(\text{qpy})_{(3-x)}]^{2+}$ en piluliers scellés après 4h d'irradiation dans le bleu (460 nm). ....	166
Tableau 22 : Caractéristiques d'émission des lampes utilisées dans cette étude en longueur d'onde. ....	170
Tableau 23 : Crystallographic information for complex $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]\text{Cl}_2$ .....	289
Tableau 24 : Crystallographic information for complex $[\text{Ru}(\text{qpy})_3](\text{PF}_6)_2$ .....	290
Tableau 25 : Crystallographic information for complex $[\text{Ru}(\text{qpy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ .....	291
Tableau 26 : Crystallographic information for complex $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	292

Tableau 27: Crystallographic information for complex $[\text{Ru}(\text{pz}_2\text{BrPhpy})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	293
Tableau 28 : Crystallographic information for assembly $\text{RuRe}_2\text{-phen}$ .....	294
Tableau 29 : Crystallographic information for complex $\text{GdCu}_4\text{-apox}$ .....	295
Tableau 30 : : Crystallographic information for complex $\text{TbCu}_4\text{-apox}$ .....	296
Tableau 31 : Crystallographic information for complex $\text{RuCu}_6\text{-tren}$ .....	297
Tableau 32: Crystallographic information for complex $\text{RuZn}_4\text{-tren}$ .....	298
Tableau 33 : Crystallographic information for complex $\text{RuZnCu}_6\text{-tren}$ .....	299
Tableau 34 : Crystallographic information for complex $(\text{phen})\text{FeCu}_4\text{-tren}$ .....	300
Tableau 35 : Crystallographic information for complex $\text{MoCu}_4\text{-tren}$ .....	301
Tableau 36 : Crystallographic information for the $\text{MoCuTb-Ru}$ chain.....	302
Tableau 37 : Atoms coordinates of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PEB1PBE/LANL2DZ) .....	303
Tableau 38 : Atoms coordinates of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ (PEB1PBE/LANL2DZ).....	304
Tableau 39 : Atoms coordinates of $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$ (PEB1PBE/LANL2DZ).....	305
Tableau 40 : Atoms coordinates of $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$ in PEB1PBE/LANL2DZ.....	306
Tableau 41 : Calculated Excited States of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ( <b>E</b> : energy. <b><math>\lambda</math></b> : wave length. <b>O.S.:</b> Oscillator Strength).....	312
Tableau 42 : Orbital's major contributions of significant transitions for $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (oscillator strength superior to 0,05).....	313
Tableau 43 : Calculated Excited States of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ ( <b>E</b> : energy. <b><math>\lambda</math></b> : wave length. <b>O.S.:</b> Oscillator Strength) .....	314
Tableau 44 : Orbital's major contributions of significant transitions for $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ (oscillator strength superior to 0,05).....	315
Tableau 45 : Calculated Excited States of $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$ ( <b>E</b> : energy. <b><math>\lambda</math></b> : wave length. <b>O.S.:</b> Oscillator Strength) .....	316
Tableau 46 : Orbital's major contributions of significant transitions for $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$ (oscillator strength superior to 0,05).....	319
Tableau 47: Calculated Excited States of $\text{Ru}(\text{qpy})_3$ ( <b>E</b> : energy, <b><math>\lambda</math></b> : wave length, <b>O.S.:</b> Oscillator Strength) .....	320
Tableau 48 : Orbitals major contributions of significant transitions for $\text{Ru}(\text{qpy})_3$ (oscillator strength superior to 0,05).....	322

## TABLE DES SCHEMAS

Schéma 1 : Formation du carré moléculaire de Fujita par auto-assemblage de 4,4'-bipyridine et $[\text{Pd}(\text{en})]^{2+}$ .....	36
Schéma 2 : Stratégie de synthèse « complexe comme ligand » sur un assemblage polypyridine. <sup>14</sup> .....	38
Schéma 3 : Synthèse de la quaterpyridine par couplage final au nickel. <sup>81</sup> .....	69
Schéma 4 : Synthèse de la quaterpyridine par couplage au palladium sur charbon. ....	69
Schéma 5 : Voie de synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$ .....	74
Schéma 6 : Voie de synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ .....	77
Schéma 7 : Voie de synthèse des complexes de la série $[\text{Ru}(\text{bpy})_x(\text{qpy})_{(3-x)}]^{2+}$ .....	79
Schéma 8 : Ligands tridentes développés dans ce chapitre. ....	95
Schéma 9 : Sexipyridine obtenue par couplage réducteur au palladium sur charbon de la 4,4'-bipyridine. ....	96
Schéma 10 : Synthèse classique d'une terpyridine substituée. ....	97
Schéma 11 : Voie de synthèse du 2-acétyl-4,4'-bipyridine par catalyse à l'argent. ....	98
Schéma 12 : Proposition de mécanisme pour l'acétylation d'un hétérocycle catalysée à l'argent en présence de persulfates. ....	98
Schéma 13 : Mélange d'espèces obtenues lors de la réaction d'acétylation de la 4,4'-bipyridine. ....	100
Schéma 14 : Voie de synthèse du 2-acétyl-4,4'-bipyridine par catalyse au fer. ....	105
Schéma 15 : Proposition de mécanisme pour l'acétylation d'un hétérocycle catalysée au fer. ....	106
Schéma 16 : Voie de synthèse du ligand $\text{py}_3\text{tpy}$ par la méthode de Kröhnke et Tschitschibabin. ....	112
Schéma 17 : Synthèse du complexe homoleptique $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})_2]^{2+}$ .....	113
Schéma 18 : Synthèse couplée de complexes de $\text{Ru}^{\text{II}}$ à base des ligands $\text{BrPhtpy}$ et $\text{py}_3\text{tpy}$ . ....	115
Schéma 19 : Voie de synthèse des ligands dipyrazyles. ....	117
Schéma 20 : Voie de synthèse des complexes de ruthénium polypyrazine. ....	118
Schéma 21 : Voie de synthèse du $[\text{Ru}(\text{pytpy})_2]^{2+}$ .....	135
Schéma 22 : Voie de synthèse des briques $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3\text{Br}]$ . ....	136
Schéma 23 : Voie de synthèse type des assemblages $\text{RuRe}_1$ et $\text{RuRe}_2$ . ....	136
Schéma 24 : Voie de synthèse des assemblages $\text{RuCo}_2$ . ....	153

## ABBREVIATIONS

2-Ac-bpy	2-acétyl-4,4'-bipyridine
2,2-dAc-bpy	2,2'-diacétyl-4,4'-bipyridine
2,6-dAc-bpy	2,6-diacétyl-4,4'-bipyridine
Å	Angström
Ac	Acétyle
AC	<i>Alternative Current</i>
apbox	2,3,9,10-tetraketo-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane
apox	N,N'-bis(3-aminopropyl)oxamide
ATP	Adénosine triphosphate
B	Champ magnétique
B3LYP	<i>Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr exchange-correlation functional</i>
BC	Bande de Conduction
bpm	Bipyrimidine
bpy	Bipyridine
bpyen	1,2-bis(4'-methyl-2,2'-bipyridyl-4-yl)éthane
BrPhtpy	4',4'''-bromophényl-2,2':6',2''-terpyridine
BV	Bande de Valence
Cat	Catalyseur
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Base</i>
CFC	ChloroFluoroCarbures
COSY	<i>COrrélation SpectroscopY</i>
cpcm	<i>Conductor-like polarizable continuum model</i>
CV	<i>Cyclic Voltametry</i> (Voltampérométrie cyclique)
cyclam	1,4,8,11-tetraazacyclotetradécane
<i>d</i>	Doublet
D	Anisotropie
DAB-Am-4	Polypropylènimine tétramine dendrimer, G 1.0
DAB-Am-8	Polypropylènimine octaamine dendrimer, G 2.0
dcbpy	4,4'-dicyano-2,2'-bipyrimidine
<i>dd</i>	Doublet de doublet
DEL	Diode Electro-Luminescente
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
dmbpy	4,4'-diméthyl-2,2'-bipyrimidine
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
dppz	Dipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i> ]phenazine
DRX	Diffraction des Rayons-X
DSSC <sub>s</sub>	<i>Dye-Sensitised Solar Cells</i>
e.e	Excès énantiomérique
E <sub>a</sub>	Barrière énergétique d'activation
ECS	Electrode à Calomel saturée
EMC / MCE	Effet Magnéto Calorique / <i>Magnetic Caloric Effect</i>
ENH	Electrode Normale à Hydrogène
ENSCP	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
ESI-MS	<i>ElectroSpray Ionisation Mass Spectrometry</i>

ESI-TOF	<i>Electro Spray Ionisation- Time Of Life</i>
ET	<i>Electronic Transfer</i>
eV	Electron-volt
g	Gramme
G	Gauss
GC	<i>Gas Chromatography, (chromatographie en phase gazeuse)</i>
GS	<i>Ground State</i>
H	Champ magnétique
H <sub>2</sub> apox	N,N'-bis(3-aminopropyl)oxamide
HAT	Benzol[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']tripyrazine
HCFC	HydroChloroFluoroCarbures
HFC	HydroFluoroCarbures
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
IC	<i>Internal Conversion</i>
ICS	<i>Inter Crossing System</i>
IR	Infra-rouge
J	Joules
<i>J</i>	Constante d'échange magnétique intramoléculaire
<i>J'</i>	Constante de couplage magnétique intermoléculaire
K	Kelvin
LanL2DZ	<i>Los-Alamos National Laboratory double zeta basis</i>
LC	<i>Ligand Centered</i>
LH-I et II	<i>Light-harvesting system I et II</i>
LIESST	<i>Light Induced Excited Spin State Trapping</i>
LLCT	<i>Ligand to Ligand Charge Transfer</i>
Ln	Lanthanide
ln	Logarithme népérien
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
<i>m</i>	Multiplet
M	Aimantation
m/z	Ratio masse sur charge
MC	<i>Metal Centered</i>
Me	Méthyle
Me <sub>2</sub> en	N,N'-dimethylethylènediamine
Me <sub>4</sub> apox	Tetraméthyle-N,N'-bis(3-aminopropyl)oxamide
MeCN	Acétonitrile
MLCT	<i>Metal Ligand Charge Transfer</i>
MW	<i>Micro Waves</i>
nm	Nanomètre
ns	Nanoseconde
Oe	Œrsted
OPEP	Organisation des Pays Exportateurs de Pétrole
OPV <sub>s</sub>	<i>Organic Photo devices</i>
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Transfer</i>
pba	1,3-propylènebis(oxamato)
PBE0	<i>Perdew Burke Ernzerhof functional</i>
Pc	Phtalocyanines
Ph	Phényle

phen	1,10-phénantroline
ppm	Partie par million
PPMS	<i>Physical Property Measurement System</i> (Magnétomètre)
ps	Picoseconde
PS	Photosensibilisateur
PS-I et II	Photosystèmes I et II
PSC <sub>s</sub>	<i>Polymer Solar Cells</i>
PTZ	Phénothiazine
py	Pyridine
py <sub>3</sub> tpy	tris-4,4',4''-(4'''-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine
pytpy	4'-(4'''-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine
pz <sub>2</sub> bpv	2,6-dipyrazyl-4,4'-bipyridine
pz <sub>2</sub> BrPhpy	4-(4'-bromophényl)-2,6-dipyrazyl-pyridine
qpy	Quaterpyridine
R	Constante des gaz parfaits
rac	Racémique
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
s	Seconde
S	Spin
S	Entropie
SCM	<i>Single Chain Magnet</i>
SIM	<i>Single Ion Magnet</i>
SMM	<i>Single Molecule Magnet</i>
SQUID	<i>Super Quantum Interference Device</i>
SWV	<i>Square Wave Voltametry</i>
t	Triplet
T	Température
t-BuOOH	Hydroperoxide de <i>tert</i> -butyl
T <sub>B</sub>	Température de blocage
TBAPF <sub>6</sub>	Tetrabutylammonium hexafluorophosphate
TCNE	TétraCyaNoEthylène
TD-DFT	<i>Time-Dependant Density Functional Theory</i>
TEOA	Triéthanolamine
tetren	tetraéthylènepentamine
TOF	<i>Turn Over Frequency</i>
TON	<i>Turn Over Number</i>
tpy	Terpyridine
tren	Tris-2-aminoethylamine
trenen	N,N,N'-tris(2-aminoéthyl)-éthane-1,2-diamine
TROESY	<i>Transverse Rotating-frame Overhauser Enhancement Spectroscopy</i>
tta	2-thenoyltrifluoroacetate
UV	Ultra-violet
V	Volt
vp = valpn	N,N'-bis(3-methoxy-salicylidene)propylènediamine
ZFS	<i>Zéro Field Splitting</i>
δ	Déplacement RMN
ΔOD	<i>Optical Density variation</i>

$\Delta S_m$	Variation d'entropie magnétique
$\lambda$	Longueur d'onde
$\mu_B$	Magnéton de Bohr
$\tau$	Temps de vie
$\Phi$	Rendement Quantique
$\chi$	Susceptibilité magnétique (DC)
$\chi'$	Susceptibilité magnétique alternative en phase (réelle)
$\chi''$	Susceptibilité magnétique alternative hors phase (imaginaire)

# Introduction Générale

La chimie supramoléculaire est souvent associée à des architectures moléculaires, assemblées de manière non covalente et réversible. Sous cette appellation, le domaine étudie, en particulier, la chimie hôte-invité, les auto-assemblages par liaison hydrogène et/ou interactions  $\pi$ . Ces édifices sont généralement issus du design d'entités élémentaires à topologies pré-organisées qui, mises en présence les unes des autres, apportent de nouvelles propriétés à un système.<sup>1</sup> C'est ainsi que la chimie supramoléculaire a été définie par J.M. Lehn, D. Cram et C. Pedersen qui recevront un prix Nobel pour leurs travaux en 1987.<sup>2</sup>

Par extension, les chercheurs considèrent de plus en plus les architectures liées par coordination ou de manière covalente réversible, dans lesquelles des sous-unités constitutives apportent une contribution fonctionnelle intrinsèque, au service d'une propriété plus large, caractéristique de l'assemblage lui-même. Tel est par exemple le cas des études de photochimie, où des briques chromophores et catalytiques sont assemblées dans le but global de convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique. Cette évolution de la définition, initiée par V. Balzani,<sup>3</sup> est désormais admise et c'est dans ce contexte que se situe ce travail de thèse.

Cette approche supramoléculaire permet de combiner de manière rationnelle plusieurs entités moléculaires présentant des propriétés intrinsèques différentes et de faciliter ainsi l'accès à des édifices ou des matériaux multifonctionnels. Selon la topologie des précurseurs, plusieurs assemblages peuvent être envisagés, et la principale limite reste l'imagination du chimiste. Le contrôle de la topologie de ces entités discrètes peut être facilité par le design de complexes métalliques bien choisis, présentant des ligands conçus pour orienter la coordination. Selon la géométrie présentée et les ratios entre les briques impliquées, des assemblages carrés, pentagones, octogones, cubes ou toute autre sorte de polyèdre, peuvent être réalisés. L'exemple le plus emblématique reste le carré de Fujita,<sup>4</sup> consistant en l'auto-assemblage de ligands possédant des vecteurs de coordination à  $180^\circ$  tels que la 4,4'-bipyridine, avec un complexe métallique présentant deux positions réactives à  $90^\circ$  tel que le  $[\text{Pd}(\text{en})](\text{NO}_3)_2$  (Schéma 1).

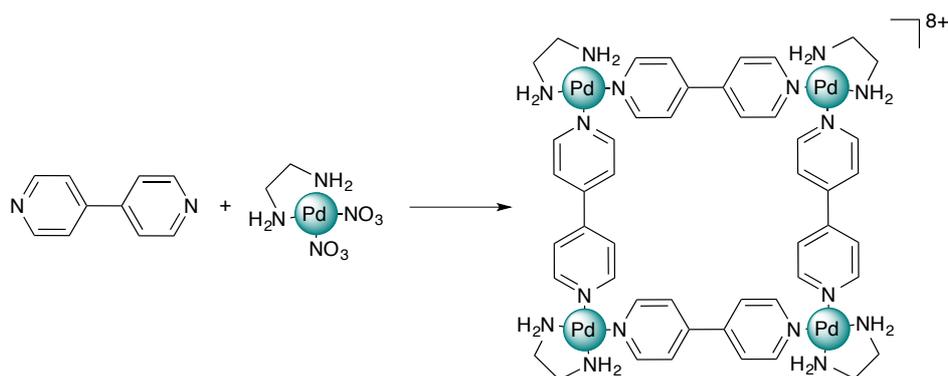


Schéma 1 : Formation du carré moléculaire de Fujita par auto-assemblage de 4,4'-bipyridine et  $[Pd(en)]^{2+}$ .

Si ce même type de ligand est utilisé sur un complexe homoleptique, pris comme cœur, une architecture radiale dendritique peut être obtenue. L'avantage de cette topologie réside en l'augmentation rapide de la nucléarité du système et la possibilité de moduler la fonctionnalité des briques à chaque nouvelle génération (Figure 1).

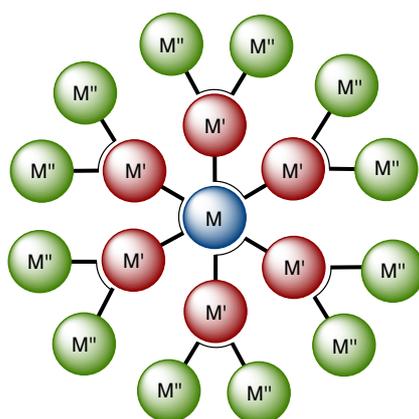


Figure 1 : Architecture radiale hétéro-poly-métallique.

Plusieurs exemples sont rapportés dans la littérature dans les groupes de D. Tomalia, J. Fréchet,<sup>5</sup> J.-P. Majoral<sup>6</sup> ou D. Astruc par exemple.<sup>7</sup> Les plus hautes générations sont obtenues sur des systèmes purement organiques,<sup>8</sup> mais différents types d'approches permettent d'inclure des centres métalliques dans ce type de structure, qualifiée alors de métallodendrimère :

- La première consiste en l'incorporation de métaux dans les cavités formées par un squelette dendritique organique.<sup>9</sup>
- La seconde consiste en la croissance d'un dendrimère organique, puis fonctionnalisation de la périphérie par un complexe métallique. L'inverse est aussi possible par la croissance d'un dendrimère organique sur un cœur métallique

(complexe ou cluster).<sup>10</sup> Enfin, les deux approches peuvent être combinées permettant l'accès à des structures dendritiques hétéro-bi-métalliques Ru/Fe par exemple.<sup>11</sup>

- La troisième consiste à construire le dendrimère en utilisant la coordination des métaux comme jonction entre les branches. Cette stratégie, rare dans la littérature compte tenu des difficultés liées à la synthèse, est celle développée au cours de cette thèse. Néanmoins, les résultats obtenus par V. Balzani et S. Campagna sur un dendrimère possédant 22 centres métalliques en interaction les uns avec les autres, démontrent la faisabilité de cette approche.<sup>12</sup>

En fonction de la stratégie choisie, différents types de structures sont accessibles : par une approche divergente, le cœur est synthétisé dans un premier temps et chaque génération successive présente un cation métallique différent (Figure 2a). Par une approche convergente, les branches homo- ou poly-métalliques sont d'abord synthétisées avant d'être greffées sur le cœur. La versatilité des architectures est grande car le greffage de plusieurs branches, comportant des métaux différents, est également possible. (Figure 2b).

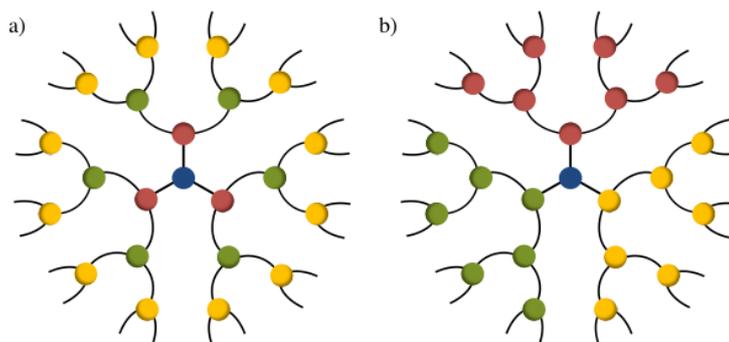


Figure 2 : (a) Dendrimère obtenu par approche divergente, 1 génération = 1 type de cation métallique, (b) Dendrimère obtenu par une approche convergente 1 dendron = 1 type de cation métallique.<sup>13</sup>

La synthèse de ce type de système par voie divergente permet l'obtention d'assemblages de nucléarité et donc de complexité croissante. Elle débute par l'élaboration de ligands appropriés puis leur complexation à des centres métalliques. Ces complexes sont ensuite assemblés suivant la stratégie « complexe comme ligand » (Schéma 2) afin d'obtenir une architecture radiale polynucléaire.<sup>14</sup>

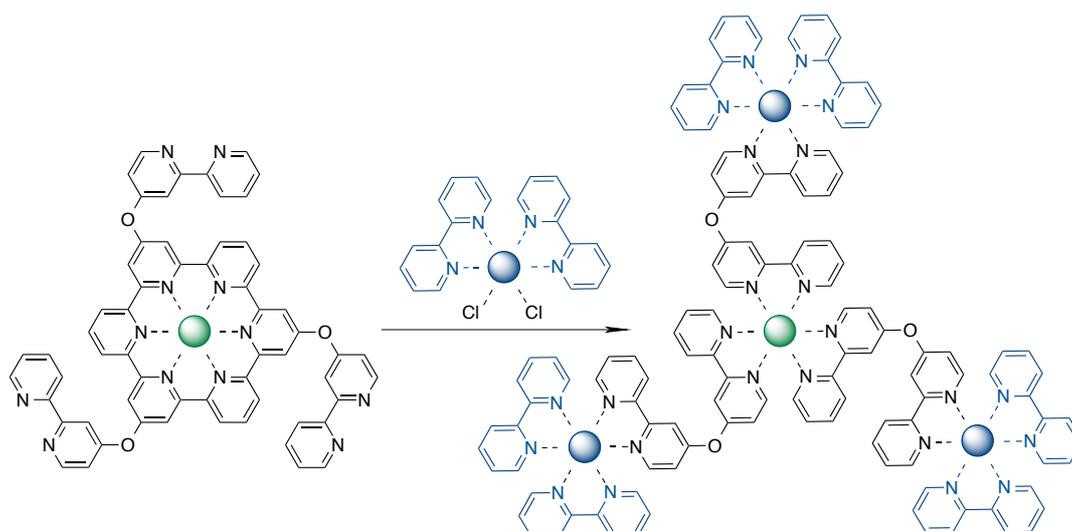


Schéma 2 : Stratégie de synthèse « complexe comme ligand » sur un assemblage polypyridine.<sup>14</sup>

La complexité des systèmes peut encore augmenter lorsque ce type d'assemblage est greffé en périphérie d'un assemblage de cœur selon la méthode d'« assemblage comme ligand ». Des structures d'une complexité remarquable sont ainsi obtenues, comme par exemple les « wheel of wheels » de R. Winpenny (Figure 3).<sup>15</sup>

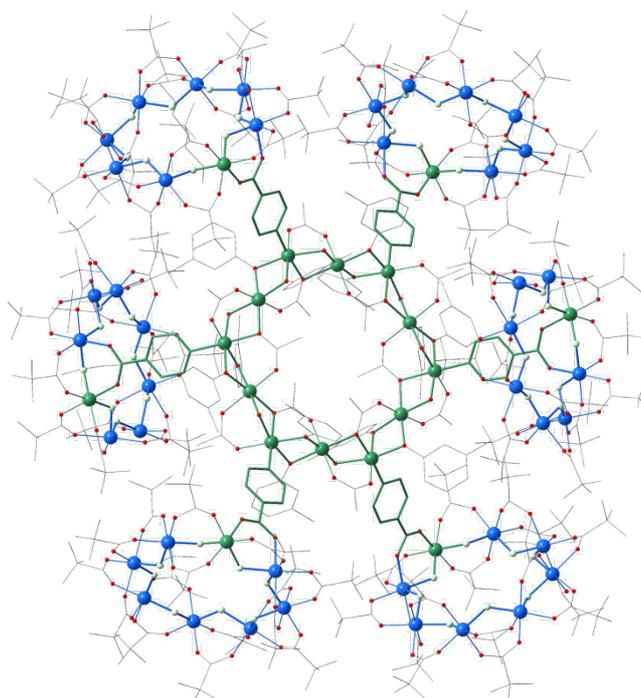


Figure 3 : « A wheel of wheels », obtenue selon l'approche « assemblage comme ligand » dans le groupe de R. Winpenny.<sup>15</sup>

Dans le but d'élaborer des matériaux multifonctionnels présentant une topologie radiale, deux thématiques sont étudiées dans cette thèse, correspondant aux deux domaines de recherche des laboratoires de la cotutelle : le magnétisme moléculaire et la photosynthèse artificielle. Bien qu'ils ne semblent pas liés, ces deux projets concernent en réalité les mêmes phénomènes de transferts électroniques ou transferts d'énergie, observés entre deux cations métalliques. Le magnétisme considère ces phénomènes à l'état fondamental et la photophysique au niveau des états excités. Dans le design de matériaux multifonctionnels ils correspondent donc à deux propriétés que l'on peut coupler et susceptibles de s'influencer au sein d'une architecture complexe. Le défi réside alors non seulement en la synthèse d'assemblages conservant les propriétés des briques constitutives, mais également en leur arrangement architectural permettant un contrôle de leur synergie.

Cette thèse sera donc divisée en deux parties distinctes.

La première concernera la synthèse et la caractérisation de complexes de ruthénium qui, couplés à des ligands polypyridines judicieusement choisis, pourraient constituer le cœur de nos assemblages. Nous y recherchons des propriétés de luminescence, transfert d'énergie (effet d'antenne) lorsqu'ils sont couplés à des complexes de rhénium tris-carbonyles et transfert électronique (caractérisé par la production de dihydrogène photocatalysée) lorsqu'ils sont associés à des cobaloximes. Un premier chapitre introduira le concept de photosynthèse artificielle ainsi que certaines notions de photophysique du ruthénium et du rhénium. Les chapitres I-2 et I-3 détailleront la synthèse et la caractérisation de complexes de ruthénium basés respectivement sur les dérivés de ligands bidentes (2,2'-bipyridine) et tridentes (terpyridine). Une quatrième section décrira les assemblages obtenus à partir des briques évoquées précédemment, couplées à des complexes de rhénium et cobalt, formant les familles d'assemblages  $\text{RuRe}_x$  et  $\text{RuCo}_x$  (où  $x = 1, 2, \text{ ou } 6$ ). Enfin, nous présenterons quelques résultats concernant la production de dihydrogène photocatalysée, traduisant l'efficacité des transferts étudiés.

La seconde partie débutera par la présentation de concepts de base en magnétisme moléculaire, avant de développer le cas de systèmes à haut spin présentant, selon l'anisotropie des systèmes, des propriétés de molécule-aimant ou un bon effet magnétocalorique. Les structures présentées concerneront des assemblages  $\text{CrNi}_x$  et  $\text{Gd}_x\text{Cu}_y$  pontés respectivement

par des ligands cyanures ou oxamides afin d'améliorer l'échange magnétique entre les porteurs de spin. Un troisième chapitre sera dédié à la commutation moléculaire dans des systèmes  $\text{RuCu}_x$  et  $\text{MoCu}_x$  à nouveau basés sur les polycyanométallates comme brique de cœur. Enfin, un dernier chapitre présentera une nouvelle architecture hétéro-tétra-métallique  $\text{MoCuTb-Ru}$ , incorporant trois des systèmes présentés au cours de la thèse dans une architecture potentiellement trifonctionnelle.

# **PARTIE I**



# CHAPITRE I :

## INTRODUCTION AUX CONCEPTS EN PHOTOSYNTHESE ARTIFICIELLE



# CHAPITRE I :

## Introduction aux concepts en photosynthèse artificielle

Dans le contexte d'une population croissante, dont les besoins énergétiques décuplent régulièrement, sur fond de réchauffement climatique et d'épuisement des ressources fossiles, trouver une énergie de remplacement propre et durable est devenu une véritable nécessité. De ce fait, la course fait rage quant à la conception de processus énergétiques nouveaux provenant des ressources abondantes sur notre planète (e.g, irradiation lumineuse, eau) limitant au maximum l'émission des gaz à effet de serre, dont le plus connu reste le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>. Ces challenges s'imminent actuellement dans toutes les politiques climatiques internationales préventives à travers des décisions telles que le protocole de Kyoto ou la mise en place de taxes carbone.<sup>16</sup> En parallèle, la recherche est actuellement très active à la fois du point de vue curatif par le développement de systèmes pour la recapture de CO<sub>2</sub> émis,<sup>17</sup> mais également préventif dans la recherche de sources énergétiques à faible empreinte carbone. De nombreuses propositions ont vu le jour par l'utilisation de l'énergie éolienne, hydrolienne ou marémotrice, mais toutes ces solutions alternatives présentent des points faibles. La chimie apporte alors une solution alternative via la maîtrise et la versatilité de différents systèmes moléculaires, allant du matériau jusqu'aux dispositifs appliqués. Cette variabilité proposée permettrait alors d'atteindre les deux objectifs majeurs de la thématique : la durabilité des systèmes ainsi que leur application à grande échelle. C'est dans le domaine de l'exploitation de l'énergie solaire que les spécialistes placent nombre de leurs espoirs avec l'objectif qu'en 2050, ce vaste domaine contribuerait à s'affranchir de sources d'énergie non renouvelables (Figure 4).

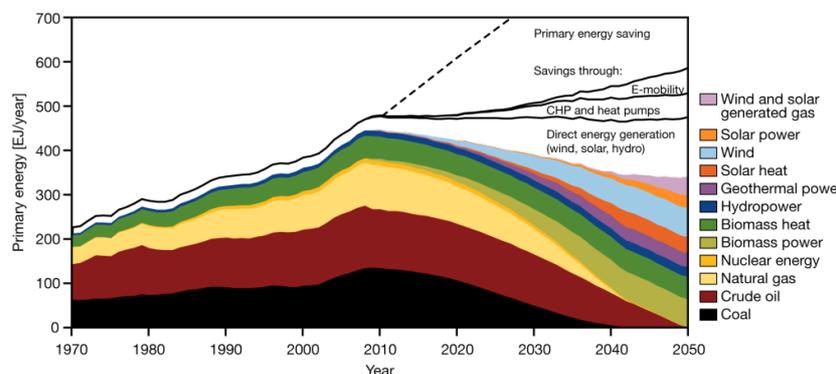


Figure 4 : Utilisation des sources énergétiques dans le monde, prévisions jusqu'en 2100. Source : Scientific Council of the German Federal Government on Global Environment Change, 2003.<sup>18</sup>

Ce choix repose sur le fait que l'on estime à un millier de watt par mètre carré la puissance lumineuse au sol en France, ce qui correspondrait à 8 000 fois la quantité d'énergie consommée à l'heure actuelle dans le monde.<sup>19</sup>

Au cours de ce travail, nous avons choisi de nous concentrer sur les transferts électroniques photo-induits à travers le stockage de l'énergie solaire en une énergie chimique et plus particulièrement dans la production de dihydrogène, H<sub>2</sub>. Nous nous sommes donc attachés au développement de nouveaux photosensibilisateurs et à la construction d'assemblages présentant les différentes unités nécessaires à ce processus. Ces travaux feront l'objet de cette première partie de thèse.

Ce chapitre, plus précisément, sera dédié à la contextualisation du sujet, à l'introduction de différents systèmes présents dans la littérature, puis au développement du concept de photosynthèse artificielle à l'échelle moléculaire. Enfin, nous détaillerons le choix des acteurs utilisés dans cette première partie de thèse et les caractéristiques premières qui ont justifié leur emploi.

## **I. CONCEPTS EN PHOTOSYNTHESE ARTIFICIELLE**

La mise au point d'énergies renouvelables peut passer par la production de molécules hautement énergétiques, telles que le dihydrogène, le dioxygène ou le méthane, à partir de ressources abondantes sur la planète comme l'eau ou le CO<sub>2</sub>. Cette transformation nécessite un apport énergétique, qui peut être fourni par l'énergie solaire, sous forme de photons, pour remplacer une source électrique plus coûteuse. Le défi consiste ensuite à concevoir un ensemble capable d'opérer ces transformations rendues difficiles par leur caractère multi-électronique. Le meilleur système à ce jour reste l'exceptionnelle machinerie de la photosynthèse naturelle.

### **1. LA PHOTOSYNTHESE NATURELLE**

La photosynthèse consiste en la synthèse de matières organiques, notamment de sucres, à partir de l'eau puisée dans le sol et du dioxyde de carbone capté dans l'air. L'énergie nécessaire à cette transformation est fournie par la lumière du soleil. Ce processus a lieu dans les cellules des plantes, dans des organites connus sous le nom de chloroplastes. Ces chloroplastes contiennent un système riche de vésicules à membranes, appelées thylacoïdes, baignant dans un fluide, le stroma. L'ensemble du processus de photosynthèse est divisé en

deux phases : (i) le jour, la « phase claire » permet à la cellule de produire de l'énergie sous irradiation lumineuse ; cette phase photochimique se produit au niveau des membranes thylacoïdales. (ii) la nuit, la « phase sombre » assure la consommation des produits de la « phase claire » par la transformation du CO<sub>2</sub> en divers sucres, source d'énergie utilisée dans le reste de la plante ; cette phase dite chimique, se passe dans le stroma.

La phase qui nous intéresse ici est la phase photochimique. Son mécanisme complexe a été étudié pour la première fois par Hill en 1937.<sup>20</sup> La rapide progression des techniques apporte toujours des réponses nouvelles quant aux processus redox multi-électroniques impliqués dans la réaction d'une part, et aux informations structurales par la résolution des structures cristallographiques des différents composants d'autre part. Cette phase a pour bilan l'oxydation de l'eau, en parallèle de la réduction d'accepteur de protons et la production d'adénosine triphosphate (ATP), par une cascade redox au sein de la membrane, comme illustré en Figure 5, et selon les équations :

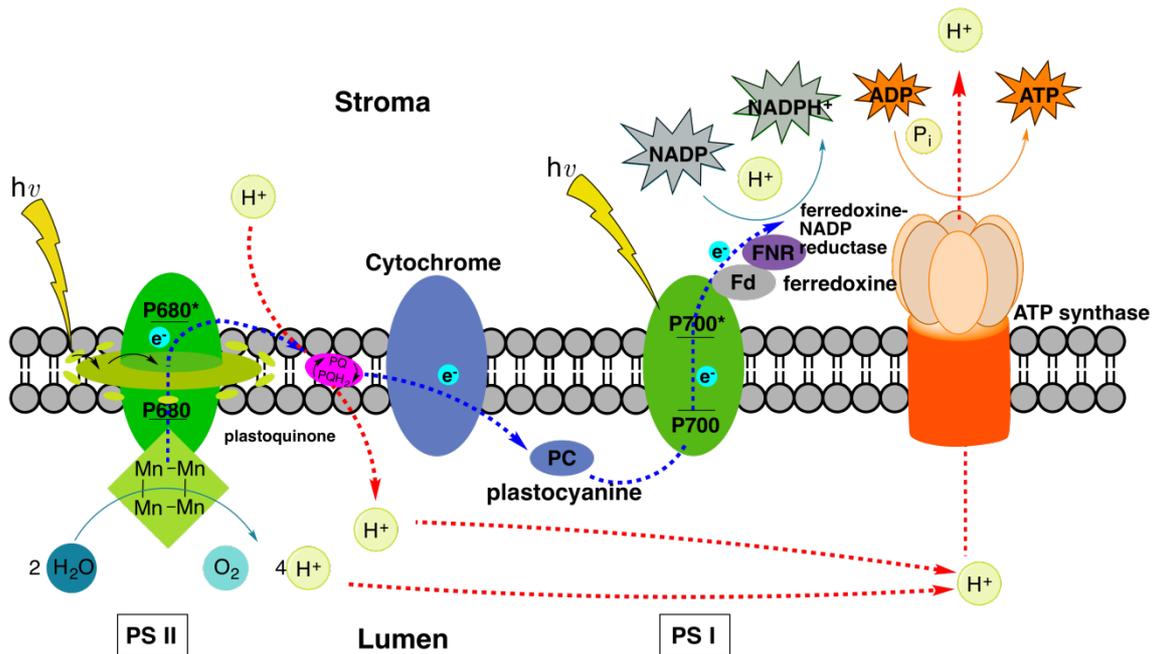
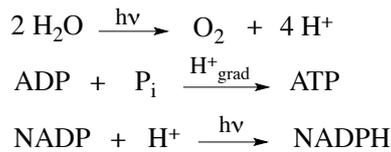


Figure 5 : Schéma général de la membrane thylacoïdale dans le processus de photosynthèse.<sup>21</sup>

Les photons sont captés au niveau des photosystèmes II puis I (PS-II et PS-I) par une série de pigments assimilateurs, au sein d'un système d'antenne ou *light-harvesting system* (LH-I et

LH-II). La structure de ces entités montre une variété de chromophores utilisés tels que les  $\beta$ -carotènes et les chlorophylles (a ou b), capables d'absorber des radiations lumineuses de différentes longueurs d'ondes (Figure 6b). Leur arrangement spatial radial (Figure 6a) permet d'imposer une directionnalité des transferts électroniques (ET), nécessaire à leur efficacité.

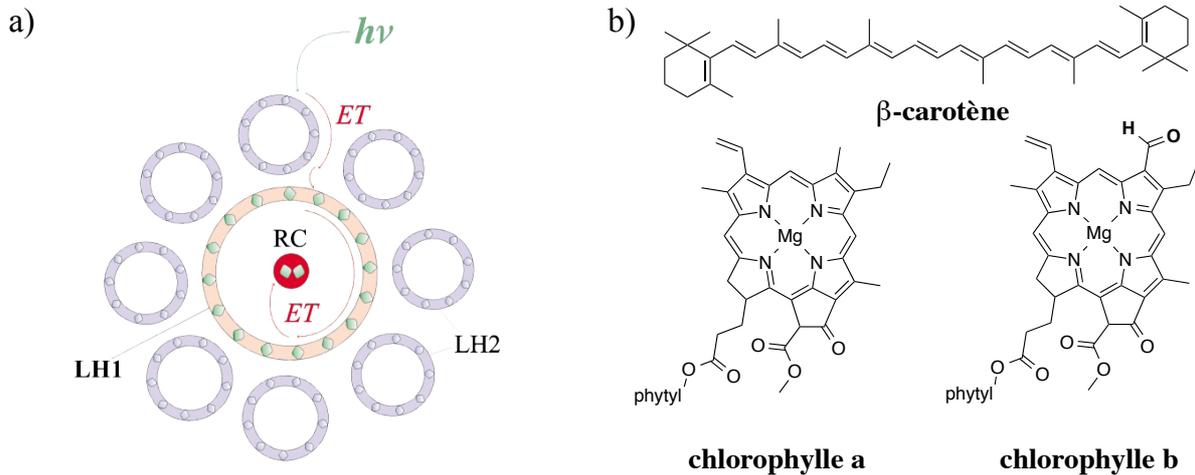


Figure 6 : (a) Représentation schématique de l'effet d'antenne au sein du PS-II.<sup>22</sup>(ET, electron transfer ; RC, reaction center), (b) Structures des pigments assimilateurs.

L'énergie solaire est ainsi transmise, dans un premier temps, au centre réactionnel P680 du PS-II permettant une étape majeure de la photosynthèse : la photolyse de l'eau via des états de séparation de charges. En effet, après photo-excitation du PS-II, le P680 est régénéré par oxydation de l'eau, à l'aide d'un cluster tétra-nucléaire de manganèse,<sup>23</sup> permettant ainsi la production d'une molécule d' $O_2$ , « déchet » de la photosynthèse, associé à la libération de protons et d'électrons. Les électrons vont ensuite être transférés par une cascade redox au sein d'une série d'entités moléculaires aux potentiels parfaitement ajustés, jusqu'au centre P700 du PS-I. Là, de manière identique, par l'absorption d'un photon de plus basse énergie, ils vont contribuer à la réduction du  $NADP^+$  en NADPH (nicotinamide adénine dinucléotide phosphate), un élément majeur du métabolisme cellulaire. En parallèle, le gradient de proton généré par la photosynthèse permet le fonctionnement de l'enzyme membranaire ATP synthase, moteur énergétique de la cellule. En représentant ces cascades en fonction de leurs niveaux énergétiques, on obtient ce profil particulier de double absorption dit « en Z », illustré en Figure 7.

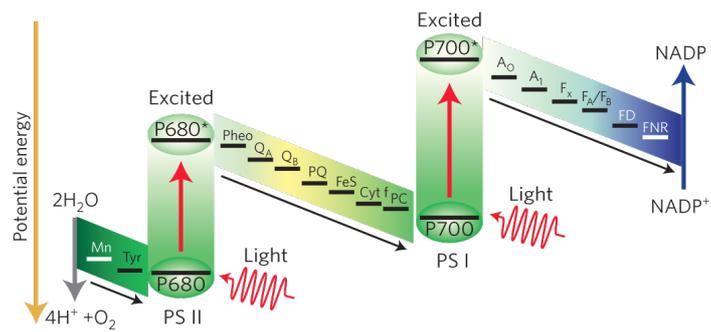


Figure 7 : Diagramme énergétique dit « en Z » du processus de photosynthèse.<sup>24</sup>

A la recherche de nouvelles sources d'énergie propres, les chercheurs s'inspirent donc fortement de ce processus unique.

## 2. DES PROBLEMES AUX SOLUTIONS ENVISAGEES

Dans notre vie courante, nous sommes devenus totalement dépendants de sources d'énergie polluantes, à travers l'usage des énergies fossiles et nucléaires. A l'heure où le monde a pris conscience que les ressources en pétrole se tarissent rapidement, les chercheurs s'appliquent à trouver des solutions alternatives, même si certaines génèrent de vifs débats comme l'exploitation du gaz de schiste, dont l'extraction reste à l'heure actuelle problématique pour l'environnement. Mais la plus marquante de ces découvertes date des années 70. Alors qu'en 1973 l'Organisation des Pays Exportateurs de Pétrole (OPEP) déclare un embargo sur le pétrole et que le prix du baril double, Fujishimia et Honda rapportent une méthode de dissociation photochimique efficace de l'eau en O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> par l'usage de dioxyde de titane et d'une électrode de platine.<sup>25</sup> L'engouement mondial pour la conversion de l'énergie solaire débute alors.

Quel que soit le système étudié, l'idée première est de créer une séparation de charges par mouvements d'électrons et de trous, sous irradiation lumineuse. Afin de s'affranchir de la domination du domaine pétrolier, deux solutions sont principalement envisagées, toutes les deux inspirées de ce que la nature a su développer : la transformation de l'énergie solaire en électricité ou en énergie chimique. Cette thématique fait régulièrement l'objet de numéros spéciaux dans les revues scientifiques, preuve de l'importance qui lui est accordée et de l'implication de la recherche mondiale.<sup>26</sup>

## 2.1 Générer de l'énergie électrique

La production photocatalysée d'électricité est connue sous le terme de photovoltaïque. Le principe de base repose sur l'effet photoélectrique consistant en l'émission d'un électron sous l'irradiation lumineuse d'un matériau, effet observé pour la première fois par A. Becquerel dans la première moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle.<sup>27</sup> Ce sera A. Einstein qui en expliquera le mécanisme dans son article *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*,<sup>28</sup> (« Sur un point de vue heuristique de la production et la transformation de la lumière ») publié en 1904, ce qui lui valut le prix Nobel de Physique en 1921.<sup>29</sup> A l'heure actuelle, plusieurs dispositifs sont à l'étude dont nous détaillerons ici les trois plus grandes classes : les cellules photovoltaïques, les cellules à colorant et les cellules photovoltaïques organiques.

### *- les cellules photovoltaïques de base*

L'énergie d'un photon de lumière visible est de l'ordre de 2 eV (électron volt), de même que la différence énergétique entre les bandes de valence et de conduction d'un matériau semi-conducteur (dite « bande interdite »), tel que le silicium. Pour cette raison, l'interaction du rayonnement avec de tels matériaux permet alors la transduction d'un électron, de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), créant ainsi un « trou », une charge positive, dans la BV et une charge négative, l'électron excité, dans la BC. Le transfert de cet électron vers un système extérieur (circuit électrique) force la séparation de charges, créant ainsi une différence de potentiel, un photocourant. La recombinaison de charges peut être limitée par le dopage du matériau semi-conducteur, dans un système de jonctions : une partie du matériau est dopée avec des atomes enrichis en électrons (atomes donneurs, phosphore par exemple) : la jonction N ; l'autre est appauvrie en électron (atomes accepteurs, bore par exemple) : la jonction P. Le dopage sélectif permet d'augmenter le rendement énergétique des cellules photovoltaïques. Ce principe de fonctionnement est illustré en Figure 8. Cette technologie, dont l'efficacité théorique se limite à 30 %, représente 80 % de la production industrielle actuelle des dispositifs solaires.<sup>30</sup> L'efficacité reste cependant très dépendante de la pureté du silicium et de la qualité des dopages. Elle peut théoriquement être augmentée à 80 % par des dispositifs à jonctions multiples, le record absolu en pratique ne dépassant pas les 44 %.<sup>31</sup>

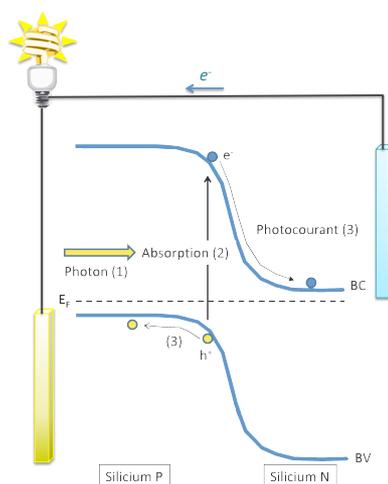


Figure 8 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque au silicium dopé. Modifiée de la référence <sup>30</sup>.

#### - les cellules à colorants

Lorsque la fonction de chromophore et de transporteur de charges n'est plus opérée par la même entité, comme dans les cellules photovoltaïques basées sur des semi-conducteurs, une nouvelle génération de cellule est obtenue. La séparation de charge détaillée précédemment au sein de matériaux peut s'effectuer à l'échelle moléculaire au sein de complexes inorganiques. La transduction d'un électron s'effectue alors non plus de la BV vers la BC, mais de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) vers l'orbitale moléculaire vacante la plus basse en énergie (LUMO). C'est le principe des cellules à pigments (ou colorants) inorganiques, *dye-sensitized solar cells* (DSSCs) en anglais.<sup>32</sup> Ce type de cellule a été développé pour la première fois par M. Grätzel, qui leur donnera son nom, en 1991.<sup>33</sup> L'irradiation d'un complexe métallique tel que le  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , conduit à la création d'un état excité  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ . Un électron est alors délocalisé sur du dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  jouant le rôle d'anode, générant l'espèce oxydée  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ . La régénération du pigment s'effectue par la réduction du complexe à l'aide du couple  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ . Afin d'augmenter la vitesse d'injection de l'électron dans l'anode, le pigment peut être déposé en couches autour de particules de  $\text{TiO}_2$  (Figure 9). On retrouve alors une structure qui n'est pas sans rappeler celle observée dans la nature, dans l'organisation des LH-I et LH-II. Le développement de complexes de ruthénium absorbant une plus large gamme d'énergie en a augmenté l'efficacité jusqu'au développement de la « *black dye* », le complexe  $[\text{Ru}(4,4'-(\text{COOH})_2\text{-bpy})_2(\text{SCN})_2]$  dont l'absorption panchromatique en fait un très bon pigment.<sup>34</sup> L'efficacité de ce type de dispositif n'a cependant jamais dépassé les 12 %.<sup>31</sup>

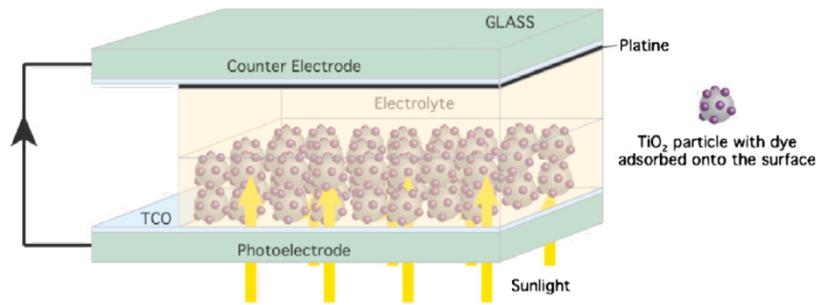


Figure 9 : Représentation schématique d'une cellule à colorant (DSSC).<sup>35</sup>

### - Les cellules photovoltaïques organiques

La présence de complexes inorganiques à base de métaux rares reste un problème pour les cellules photovoltaïques à pigments. De plus en plus, les chercheurs s'intéressent au développement de composés organiques possédant, à la manière des  $\beta$ -carotènes naturels, de longues chaînes carbonées insaturées. On observe donc, dans ces systèmes, une délocalisation des électrons à travers le squelette conjugué, générant ainsi des propriétés semi-conductrices dans un système organique. C'est le domaine des cellules photovoltaïques organiques, *Organic PhotoVoltaic devices* (OPVs). Ce grand domaine englobe également les prototypes développés à partir de polymères pour former la classe des *Polymer Solar Cells* (PSCs) dont la représentation schématique est présentée en Figure 10.<sup>36</sup> La fabrication de matériaux interpénétrés, augmentant ainsi la surface de contact entre les composants accepteurs et donneurs, en accroît les rendements.<sup>37</sup> Alors qu'à leurs débuts en 2001, l'efficacité des cellules n'excédait pas 2,5 %, <sup>38</sup> dix ans après, elle avoisine les 10 %.<sup>39</sup>

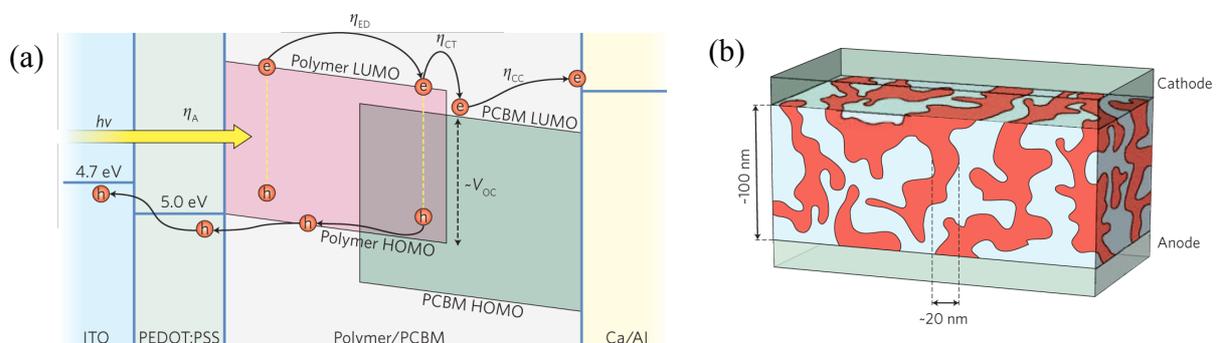


Figure 10 : Représentation schématique d'une cellule solaire à polymères (PSCs). (a) Principe de fonctionnement, (b) Illustration des cellules interpénétrées.<sup>36</sup>

## 2.2 Stocker l'énergie par la formation de liaisons chimiques

La seconde solution proposée consiste à stocker l'énergie lumineuse sous forme d'énergie chimique à travers la formation de liaisons. De nombreux systèmes existent dans la littérature où une irradiation lumineuse forme/casse une liaison, modifiant ainsi les propriétés des systèmes étudiés.<sup>40</sup> Mais on peut également, comme en photosynthèse naturelle, produire des molécules hautement énergétiques. Dans ce but, la dissociation de l'eau permet à la fois de produire, par voie thermolytique ou électrolytique, du dioxygène d'une part, et du dihydrogène d'autre part. La voie thermique consistant à chauffer à très haute température (2500 °C), sa réalisation n'est évidemment pas privilégiée ! La voie électrochimique est dès lors la plus abordable des deux. Les deux systèmes utilisés à l'heure actuelle sont l'électrolyseur alcalin à électrodes de nickel, ainsi que l'électrolyseur à électrodes de platine, plus efficace (celui là même que nous avons tous utilisé au lycée).<sup>41</sup> Le remplacement des électrodes de platine, métal rare et coûteux, par le développement d'électrocatalyseurs, fait alors l'objet de recherches approfondies.<sup>42</sup> Ces derniers sont en général à base de métaux, tels que le Ni ( $[\text{Ni}(\text{biscyclam})]^{4+}$ ),<sup>43</sup> Co (cobaloximes ou ses complexes de porphyrines),<sup>44</sup> ou Rh ( $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ).<sup>45</sup>

La caractérisation du site actif d'enzymes hydrogénases à base de Fe (Figure 11a) a permis également le développement de catalyseurs biomimétiques par des complexes moléculaires (Figure 11b), malheureusement moins stables en l'absence d'un ligand chélatant.<sup>46</sup>

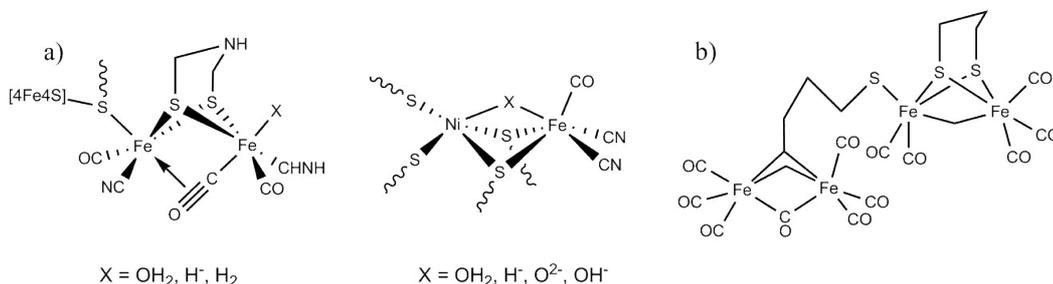


Figure 11 : (a) Structure des sites actifs des hydrogénases au fer (à gauche), et au fer/nickel (à droite), (b) Exemple de catalyseur biomimétique des hydrogénases.<sup>46</sup>

Ces systèmes fonctionnels reposent cependant sur la consommation d'énergie électrique et le système idéal devra s'en affranchir. Cette nécessité suscite alors le développement de photocatalyseurs.

### 3. LE CONCEPT MOLECULAIRE DE PHOTOSYNTHESE ARTIFICIELLE

L'irradiation solaire reste inégale tant au niveau géographique qu'en fonction du rythme nyctéméral, ce qui pose le problème majeur de l'accumulation d'énergie électrique pour une utilisation nocturne. Une solution réside alors dans le stockage de l'énergie solaire en énergie chimique, sans recours à l'énergie électrique, définissant à proprement parler le domaine de la photosynthèse artificielle. Il n'est pas question d'imiter là la structure développée au début de ce chapitre, bien trop complexe, mais de créer un autre système moléculaire doué des mêmes fonctions : la dissociation de l'eau sous irradiation lumineuse, comme illustré par la Figure 12, afin de générer du dioxygène et du dihydrogène.

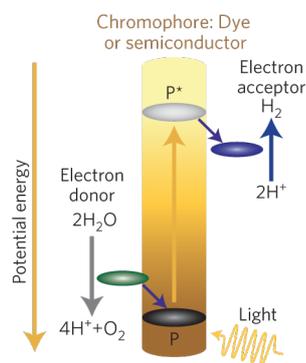


Figure 12 : Schématisation du principe général de photosynthèse artificielle. <sup>24</sup>

Les caractéristiques d'un tel système à l'échelle moléculaire requièrent de pouvoir coupler plusieurs sous-unités fonctionnelles selon le cahier des charges suivant :

- Le système doit être photo-résistant,
- une partie doit absorber dans une large gamme du spectre solaire,
- la topologie de l'ensemble et des interfaces entre les sous-unités doit être précisément organisée afin de permettre une directionnalité des transferts d'énergie et d'électrons.
- le cœur doit posséder un temps de vie des états excités assez long pour permettre les transferts électroniques, assurer une bonne séparation de charge et éviter les recombinaisons qui désactiveraient le processus,
- le tout à coût minimal.

La représentation schématique communément admise, présentée en Figure 13,<sup>47</sup> consiste donc à coupler un ensemble de chromophores dont les plages d'absorption sont complémentaires, à un photosensibilisateur, cœur de l'architecture. Le design radial proposé dans cette thèse permet donc ici la directionnalité des transferts d'énergie à ce niveau. Le photosensibilisateur P doit présenter une absorption dans le visible, un rendement quantique

ainsi qu'un temps de vie de l'état excité assez long pour permettre le transfert électronique entre un donneur D et un accepteur A avec lesquels il forme la triade centrale. Le donneur reçoit les électrons de la dégradation de l'eau en dioxygène pour les transmettre à un accepteur, par l'intermédiaire du photosensibilisateur. Enfin, l'accepteur, accumulateur électronique, catalyse la formation du dihydrogène.

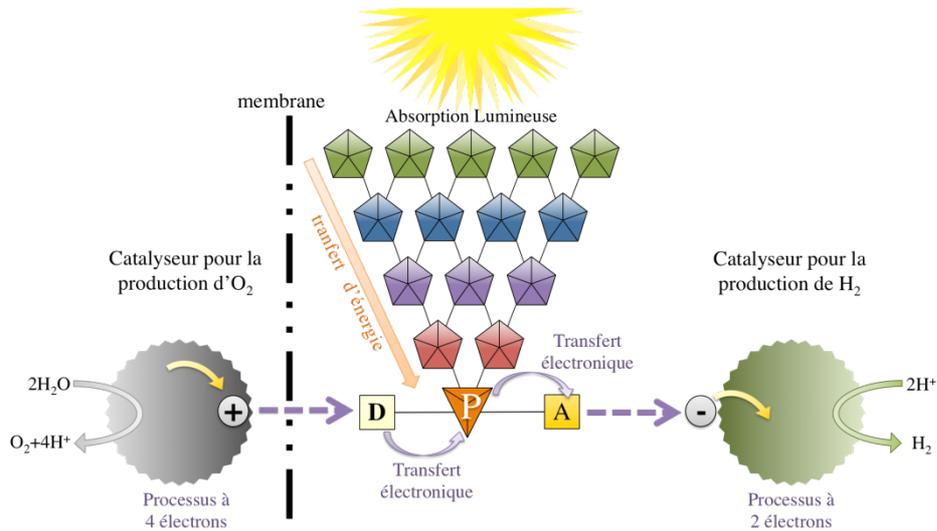
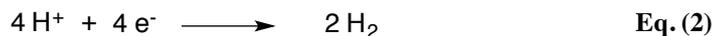
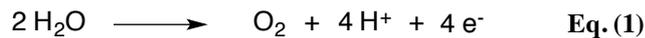


Figure 13 : Schéma général illustrant la photosynthèse artificielle à l'échelle moléculaire.<sup>47</sup>

Aucun système complet n'est aujourd'hui décrit dans la littérature, les chercheurs faisant face dans un premier temps à la nécessité de compréhension du comportement des sous-unités isolées. Pour cette raison, à l'aide d'accepteurs et de donneurs sacrificiels, les deux demi-équations sont étudiées séparément :



Ces équations mettent en évidence la première difficulté, résidant dans le fait d'un processus multi-électronique, alors qu'habituellement les processus électroniques photo-induits sont monoélectroniques. La seconde réside dans le fait que le processus entier reste thermodynamiquement défavorable. En effet, un potentiel de 1.23 V / ENH est requis pour l'équation (1) et l'ensemble du processus endergonique nécessite l'apport de 4.92 eV.<sup>47</sup> L'emploi de catalyseurs est ensuite indispensable afin d'améliorer l'efficacité des systèmes.

Dans la littérature, la dégradation de l'eau est souvent catalysée, de manière analogue au site actif du PS-II par des complexes de manganèse<sup>48</sup> ou encore de ruthénium.<sup>49</sup> Par analogie avec la structure du  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  du PS-II, ce sont souvent des clusters métalliques. Deux exemples sont présentés en Figure 14.

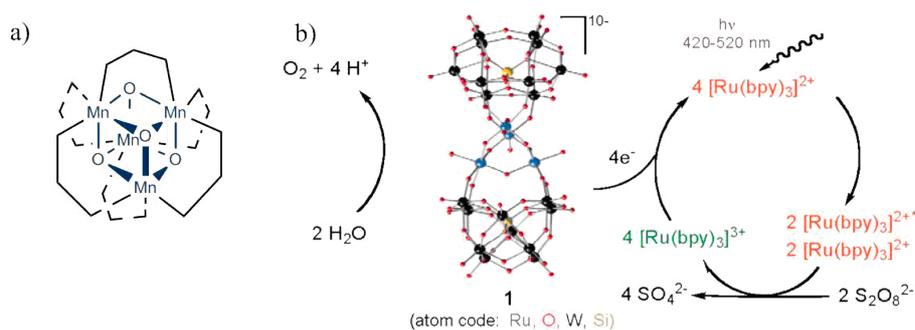


Figure 14 : Exemples de catalyseurs pour l'oxydation de l'eau (a) Complexe de Mn cubane,<sup>50</sup> (b) Polyoxométallate sandwich d'un cluster de ruthénium.<sup>49</sup>

L'autre demi-équation, celle sur laquelle nous avons choisi de nous concentrer, se focalise sur la production du dihydrogène. Ce dernier est devenu l'une des sources d'énergie les plus prometteuse au point d'être le centre d'une « Economie hydrogène » concernant sa production, son stockage et son transport (Figure 15).<sup>51</sup> Il présente la plus haute densité d'énergie puisque sa combustion permet de récupérer 120 MJ/kg<sup>52</sup> et, ne contenant pas d'atome de carbone, les conséquences de sa dégradation sont restreintes.

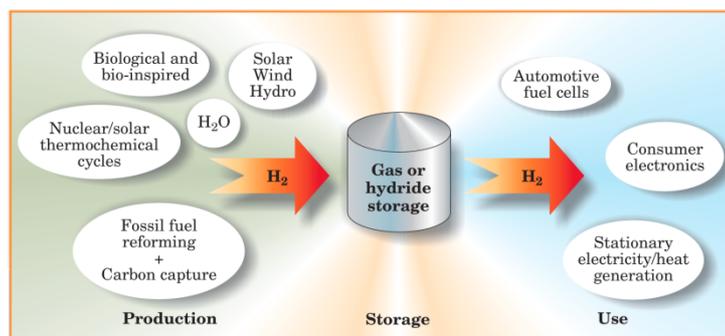


Figure 15 : L'«Economie Hydrogène».<sup>51</sup>

Sa formation peut passer par deux voies : la première, monoélectronique, réside en la formation du radical  $H^\bullet$  ; la seconde, la voie biélectronique, en celle d'un ion hydrure  $H^-$  (Figure 16). Faciliter ces réactions revient donc à stabiliser les intermédiaires  $H^\bullet$  ou  $H^-$ , propriété retrouvée chez certains complexes métalliques.

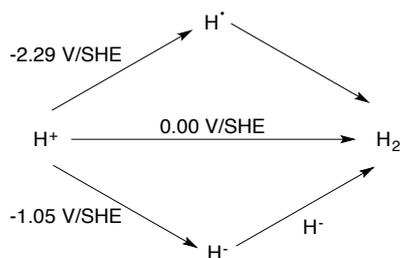


Figure 16 : Voies de formation du dihydrogène par voie monoélectronique (en haut) ou voie biélectronique (en bas).<sup>42</sup>

Dans la littérature, plusieurs catalyseurs métalliques sont utilisés notamment à base de platine,<sup>53</sup> ou de cobalt.<sup>54</sup> C'est ce dernier cation métallique qui a été choisi dans cette thèse, et plus précisément, les catalyseurs de la famille des cobaloximes (Figure 17a) ou des diimine-dioximes (Figure 17b).

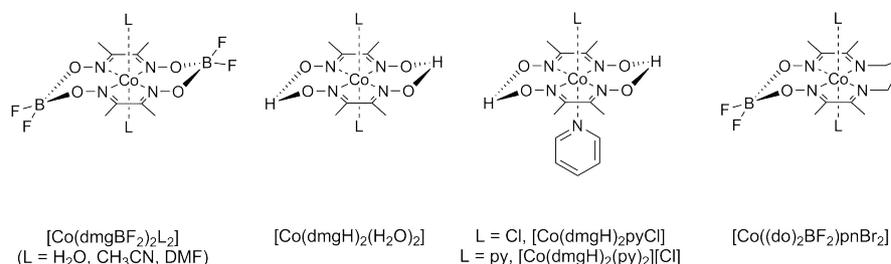


Figure 17 : Exemples de complexes de cobalt utilisés comme catalyseur en production de dihydrogène. (a) Dérivés cobaloximes, (b) Dérivés diimine-dioximes.<sup>54</sup>

Présentant un ligand tétradente basé sur le diméthylglyoxime (dmgH<sub>2</sub>) (Figure 17), le complexe peut recevoir en position apicale non seulement les intermédiaires réactionnels de la photocatalyse, mais également, un groupement fonctionnel. La possibilité de les greffer par une pyridine à un photosensibilisateur de ruthénium par exemple, en fait un bon candidat pour la construction d'architectures radiales en tant que brique périphérique. Ces assemblages avec du ruthénium seront évoqués au chapitre 4 de cette première partie de thèse.

## II. PHOTOPHYSIQUE DU RUTHENIUM

### 1. POURQUOI LE RUTHENIUM ?

Depuis les années 60, les cations métalliques dont la configuration électronique est d<sup>6</sup> ont régulièrement été couplés à des ligands polypyridines pour leurs remarquables qualités en matière de photophysique. En effet, ils présentent à la fois une stabilité des états fondamentaux et excités (y compris sous irradiation), une absorption dans le visible grâce à une intense bande de transfert de charges entre le métal et le ligand (MLCT), des temps de vie

souvent très longs (de l'ordre de la microseconde), une intense émission provenant de la désexcitation depuis un état  $^3\text{MLCT}$ , et enfin, des états réduits et oxydés accessibles à bas potentiels.

L'ensemble de ces propriétés est ajustable en jouant sur le centre métallique puisqu'au sein de la colonne, un effet bathochrome plus intense est observé pour l'osmium que pour le ruthénium et a fortiori pour le fer. Le design du ligand permet également un contrôle fin de ces propriétés puisqu'il est reconnu dans la littérature que les potentiels redox d'une série de complexes  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$  évoluent selon le caractère électroattracteur ou électrodonneur du ligand. Les potentiels du couple  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$  sont généralement plus élevés lors de l'introduction de ligands électroattracteurs du fait de l'abaissement du niveau énergétique de la LUMO.<sup>55</sup> Ces complexes trouvent donc des applications dans des domaines aussi variés que l'électronique moléculaire,<sup>12b, 56</sup> la photocatalyse,<sup>57</sup> ou bien, par leur intercalation dans l'ADN,<sup>58</sup> comme sonde structurale ou agent d'imagerie.<sup>59</sup> Ils sont aussi également cités pour leurs propriétés anti-cancéreuses.<sup>60</sup>

Nous avons justifié précédemment l'usage des complexes de cobalt en tant que catalyseurs pour la production de dihydrogène. Dans les études d'efficacité de ces catalyseurs, les photosensibilisateurs employés peuvent eux aussi être de nature inorganique, notamment des complexes de rhénium,<sup>61</sup> d'iridium,<sup>62</sup> ou d'osmium.<sup>63</sup> Mais parmi les premiers et plus étudiés on trouve le ruthénium,<sup>64</sup> notamment ses complexes de polypyridines. Etant réputés pour leurs stabilités chimique et photochimique, leurs potentiels redox accessibles ainsi que la qualité et la modularité de leurs propriétés photophysiques, c'est naturellement vers eux que notre choix s'est porté. Utilisés comme photosensibilisateurs, donc au cœur de nos architectures radiales pour la photosynthèse artificielle, la synthèse de plusieurs complexes sera développée dans les chapitres à venir. Une attention particulière a été apportée à leur design puisque, dans la perspective de pouvoir greffer une autre brique métallique, ils doivent présenter un site de coordination en périphérie. La synthèse et l'étude de ligands adaptés seront également évoquées.

## 2. CARACTERISTIQUES PHOTOPHYSIQUES DU RUTHENIUM

Le design des complexes se base sur une rationalisation des propriétés photophysiques. Prenons l'exemple de « l'archétype »  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  où bpy est la 2,2'-bipyridine, considérablement étudiée. Avec un temps de vie de 860 ns<sup>55</sup> et un rendement quantique réévalué en 2009 à 9,5 %, <sup>65</sup> il est le photosensibilisateur le plus utilisé dans la littérature, en adéquation avec les caractéristiques recherchées d'une telle sous-unité. Différentes transitions électroniques peuvent avoir lieu dans ce type de complexe (Figure 18): des transferts de charge du métal vers le ligand (MLCT), des transitions centrées sur le ligand (LC), ou sur le métal (MC) (transitions d-d). Ces dernières, autorisées de spin ( $\Delta S = 0$ ) mais interdites de symétrie par les règles de Laporte ( $\Delta l = \pm 1$ , dans notre cas, il est égal à 0), ne sont pas observées sur les spectres d'absorption des complexes de type  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .

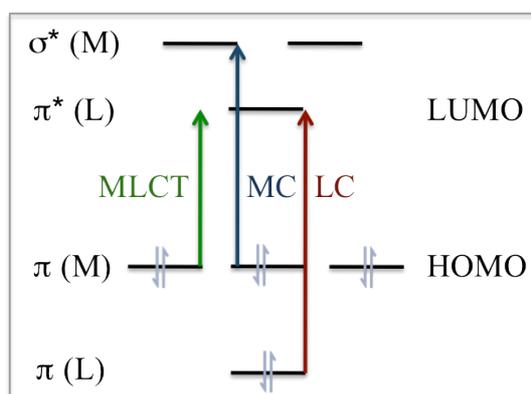


Figure 18 : Diagramme d'orbitales moléculaires simplifié pour un complexe  $d^6$  en symétrie octaédrique et transitions observées en spectroscopie d'absorption.

Dans la littérature, le spectre d'absorption du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  présente trois bandes. La plus basse en énergie, à 450 nm, attribuée à une MLCT, est responsable de son intense couleur orange. Celle à 287 nm est attribuée à une LC et enfin celle à 244 nm à une seconde MLCT (Figure 19).<sup>55</sup> Du fait de leur similitude, les spectres des complexes dérivés sont souvent attribués par analogie à cette référence. Cependant, des calculs de TD-DFT (*Time-Dependent Density Functional Theory*) peuvent être réalisés afin de garantir l'exactitude de cette attribution. Les fonctionnelles les plus utilisées alors sont B3LYP<sup>66</sup> et PBE0.<sup>67</sup>

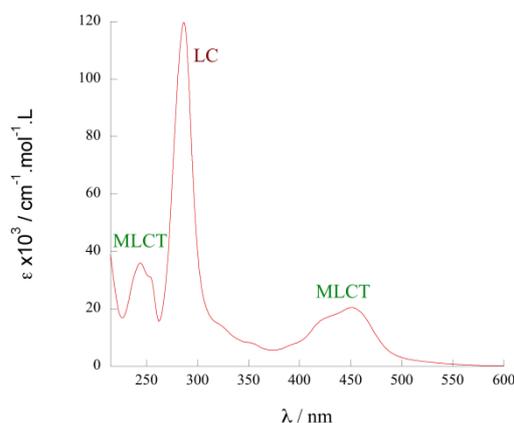


Figure 19 : Spectre d'absorption UV-vis du  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  dans l'acétonitrile.

Lors de l'excitation, par un photon, de l'état fondamental  $^1(d^6)$ , un transfert de charge du métal vers les ligands est induit, correspondant à un état excité  $^1MLCT$  ( $d^5\pi(L)^*$ ). Du fait du recouvrement des puits de potentiels des premiers états excités singulet et triplet du complexe, et du couplage spin-orbite introduit par le ruthénium, atome lourd, un croisement inter-système rapide ( $\tau < 1$  ps) est observé pour ces complexes, conduisant à la formation d'un état triplet  $^3MLCT$ , ( $d^5\pi(L)^*$ ), de plus basse énergie. La désexcitation radiative de cet état vers l'état fondamental provoque alors une luminescence intense selon le processus décrit en Figure 20. La bande d'émission est alors centrée à 608 nm pour le  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ .

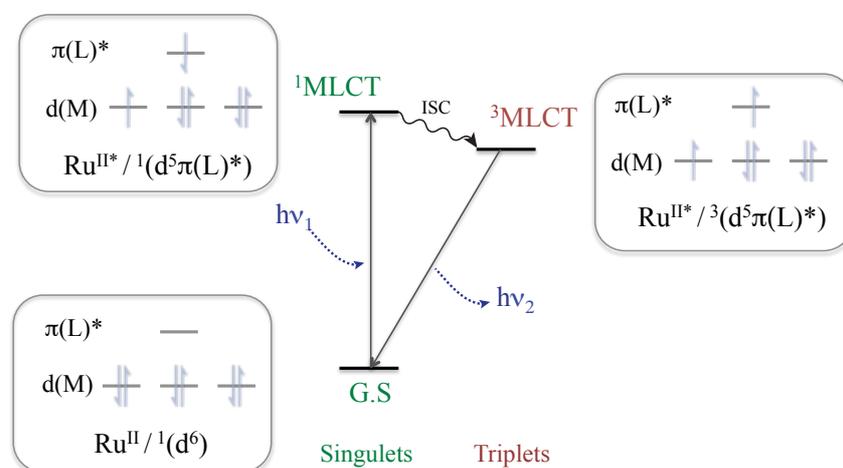


Figure 20 : Diagramme énergétique caractérisant la luminescence des complexes de  $[Ru(tpy)_3]^{2+}$ .

Ce complexe présente cependant une chiralité hélicoïdale, or la présence de deux énantiomères  $\Lambda$  et  $\Delta$  peut devenir gênante dans la croissance d'assemblages. Pour cette raison, les analogues  $[Ru(tpy)_2]^{2+}$  sont également souvent utilisés afin de faciliter le contrôle de la directionnalité des vecteurs de coordination tout en s'affranchissant des problèmes de chiralité. Malheureusement, la rigidité apportée par le ligand tridenté tend à déformer la géométrie du

complexe, s'éloignant de la géométrie octaédrique parfaite, vers une géométrie  $D_3$ . Par comparaison, l'angle trans N-Ru-N dans le cas du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  est de  $173^\circ$  alors qu'il est seulement de  $159^\circ$  pour le  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ .<sup>68</sup> Le champ de ligand est plus faible dans le cas des ligands à base terpyridine, comparé à ceux à base bipyridine. Cette variation a pour effet de diminuer la différence d'énergie entre le  $^3\text{MLCT}$  émissif et le  $^3\text{MC}$ , alors proche en énergie. Ce dernier n'étant pas émissif, mais thermiquement peuplé dans ce cas par conversion interne (IC), cela provoque une extinction de la luminescence et un retour à l'état fondamental par voie non radiative. Par conséquent, le temps de vie du  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  n'excède pas les 250 ps<sup>69</sup> et le rendement quantique est inférieur à 0.01 %.<sup>70</sup> La comparaison entre les deux analogues est présentée en Figure 21.

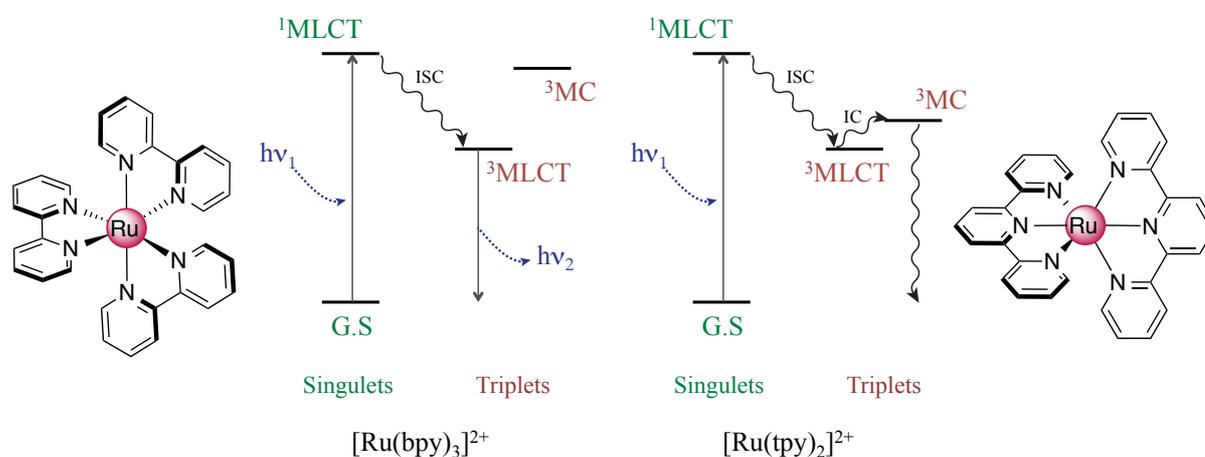


Figure 21 : Diagrammes d'énergie comparatifs des  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (à gauche) versus  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (à droite).<sup>68</sup>

Devant l'avantage photophysique du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  face à celui topologique du  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ , le design du ligand joue alors un rôle fondamental dans l'optimisation des propriétés recherchées. Le défi consiste à diminuer l'accessibilité au  $^3\text{MC}$  par la modification de l'écart énergétique relatif entre les deux états triplets. Plusieurs approches sont possibles : par stabilisation de l'état  $^3\text{MLCT}$  (dans la limite de l'effet désactivateur de la proximité de l'état fondamental selon la loi de l'écart énergétique), par la déstabilisation du  $^3\text{MC}$ , voire par un effet combiné. Ces approches ont fait l'objet de revues, publiées en 2005 et 2014 par le groupe canadien.<sup>68, 71</sup> Suivant une synthèse raisonnée, ces objectifs peuvent être atteints par : (i) la substitution du squelette des ligands terpyridines, (ii) l'augmentation de la délocalisation par des cycles aromatiques coplanaires ou (iii) l'introduction de substituants chromophores dont l'état triplet est isoénergétique. Une dernière solution consiste à diminuer la rigidité du ligand tridentate par l'usage d'hétérocycles stériquement moins contraints.

Pour toutes ces raisons, un soin particulier a été apporté dans cette thèse au design de ligands bidentes et tridentes basés sur une extension du système  $\pi$  ainsi qu'aux complexes de ruthénium(II) associés. Tous possèdent une possibilité de coordination périphérique afin de permettre la construction d'architectures de topologie radiale.

### III. PHOTOPHYSIQUE DU RHENIUM

Après le ruthénium et le cobalt, le troisième et dernier centre métallique utilisé dans cette première partie de thèse est le rhénium, et plus particulièrement ses complexes tris-carbonyles. Leur sphère de coordination est complétée par un ligand bidente diimine de type 2,2'-bipyridine et possède donc une dernière position réactive, souvent occupée, pour les précurseurs, par un halogène ou une molécule de solvant. Utilisé ici à son degré d'oxydation (+I), donc de configuration  $d^6$  identique au  $\text{Ru}^{\text{II}}$ , le rhénium forme un complexe dont la conformation observée classiquement est faciale. Ces complexes, notés *fac*- $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3\text{X}]$ , sont des précurseurs de choix pour le greffage autour du ruthénium et la formation d'architectures radiales. Ce cation métallique a été sélectionné notamment pour les propriétés de son état excité, proches des analogues de type ruthénium polypyridines. En effet, grâce à un fort couplage spin-orbite engendrant un mélange triplet-singulet, ces complexes de rhénium carbonyles présentent une intense phosphorescence et de long temps de vie à l'état excité.<sup>72</sup>

#### 1. PROPRIETES VIBRATIONNELLES

Du fait de la présence de trois ligands carbonyles sur le centre métallique, ces complexes peuvent être caractérisés par spectroscopie vibrationnelle. Ils possèdent typiquement des bandes caractéristiques en IR correspondant aux groupements carbonyles. En effet, la géométrie autour du centre métallique est  $C_s$ , on retrouve donc trois modes de vibrations actifs :  $[A'(1)+A'(2)+A'']$ .<sup>73</sup> Il faut tout de même considérer que si le ligand monodente X est un ligand azoté, la symétrie locale autour du centre métallique tend vers un pseudo  $C_{3v}$ , qui ne présente alors plus que deux bandes en IR. La plus haute en énergie a été attribuée à un mode de vibration  $A_1$ , et la seconde, plus basse en énergie, à un mode E, correspondant à la coalescence des bandes  $[A'(2)+A'']$ . La vibration des ligands CO d'un tel complexe reste sous l'influence des électrons dans le système  $\pi$  du ligand  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ . Leur fréquence de vibration est donc dépendante du ligand choisi. Cette analyse spectroscopique nous permet donc une première quantification des conséquences de la modification du ligand bidente. A titre

d'exemple, les fréquences de vibration du complexe *fac*-[Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] sont rapportées à 2024, 1917 et 1900 cm<sup>-1</sup>.<sup>74</sup>

## 2. PROPRIETES OPTIQUES

Si le ligand diimine influence les bandes de vibration du complexe, il influe également sur les propriétés électroniques dont le spectre d'absorption UV-visible. En jouant sur la substitution du ligand bidente, on peut affiner les propriétés spectroscopiques.

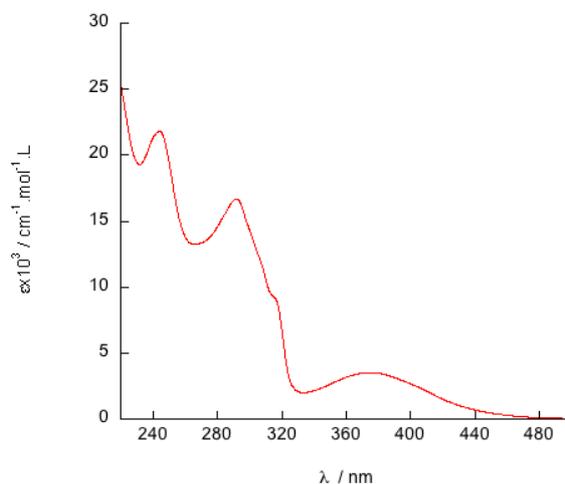


Figure 22 : Spectre d'absorption UV-visible de l'espèce [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br].

Malgré une certaine similitude, le spectre d'absorption des complexes de rhénium étudiés est un peu plus délicat à interpréter que ceux de ruthénium. Les bandes à haute énergie sont attribuées à des transitions centrées sur le ligand ( $\pi$ - $\pi^*$ ).<sup>73a-c</sup> La différence est observée dans le caractère mixte de la bande large à plus basse énergie. Dans le cas du *fac*-[Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl], par exemple, il a été montré que cette bande possède un caractère transition de charges métal-ligand (MLCT) du rhénium à l'orbitale  $\pi^*$  des ligands, mais également un caractère transfert de charge entre ligands (LLCT, *Ligand to Ligand Charge Transfer*) de l'halogène au ligand 2,2'-bipyridine.<sup>75</sup> Ces attributions ont été confirmées par TD-DFT, mettant en exergue l'apport de la chimie théorique à la chimie expérimentale.<sup>76</sup>

En excitant le complexe par irradiation dans cette bande, une forte luminescence peut-être observée. Le spectre d'émission est composé d'une large bande unique, située à 610 nm (298 K) pour le *fac*-[Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] par exemple.<sup>73a-c</sup> L'émission de tels complexes provient à nouveau d'un état triplet de plus basse énergie. La caractérisation de cet état excité reste néanmoins un peu plus ambiguë que pour les complexes de ruthénium. Comme décrit

pour le spectre d'absorption, l'émission peut provenir d'un état  $^3\text{MLCT}$ ,  $^3\text{LLCT}$  ou d'un état mixte.<sup>77</sup> Là-encore, la chimie théorique apporte des réponses.

A nouveau, chacun des deux ligands, diimine ou ancillaire, influence cette transition, mettant donc en évidence les possibilités de modulation des propriétés optiques. Ainsi, la présence de groupements donneurs sur le ligand bidentate permet, par augmentation du « band gap » énergétique, de déplacer la longueur d'onde d'émission vers les hautes énergies, tout en permettant, par le ligand ancillaire, de greffer cette brique sur un cœur polypyridine. Dans la littérature des travaux ont déjà été réalisés sur des assemblages Ru/Re. Ils seront présentés au chapitre 4, suivis de nos résultats en terme d'architectures radiales hétéro-bi-métalliques Ru/Re et Ru/Co.

#### **IV. CONCLUSION ET OBJECTIFS**

Nous avons donc abordé dans ce premier chapitre d'introduction, l'apport de la chimie dans les défis énergétiques actuels, ainsi que les propriétés photophysiques des centres métalliques utilisés, au cours de ce travail, dans les systèmes développés. Se basant sur les propriétés physico-chimiques de ces précurseurs ainsi que sur le cahier des charges établi pour un système de photosynthèse artificielle, il est alors possible de poursuivre cette première partie de thèse en évoquant les principaux objectifs :

Un premier chapitre sera consacré à la synthèse et la caractérisation de complexes de  $\text{Ru}^{\text{II}}$  associés à des ligands bidentes de type 2,2'-bipyridine possédant un certain nombre de sites de coordination disponibles en périphérie. Ces complexes seront synthétisés pour leur atout en terme de propriétés photophysiques.

Un deuxième chapitre abordera le développement de complexes de  $\text{Ru}^{\text{II}}$  à ligands tridentes et le design de ligands terpyridines utilisables en tant que cœurs d'architectures à topologie radiale.

Le sujet du troisième chapitre concernera la synthèse d'assemblages à base de  $\text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Re}^{\text{I}}$  et présentera les prémices des synthèses de complexes Ru/Co.

Enfin, un dernier chapitre exposera les résultats obtenus en terme de production de dihydrogène photocatalysée.

CHAPITRE II :

CŒURS DE RUTHENIUM(II)

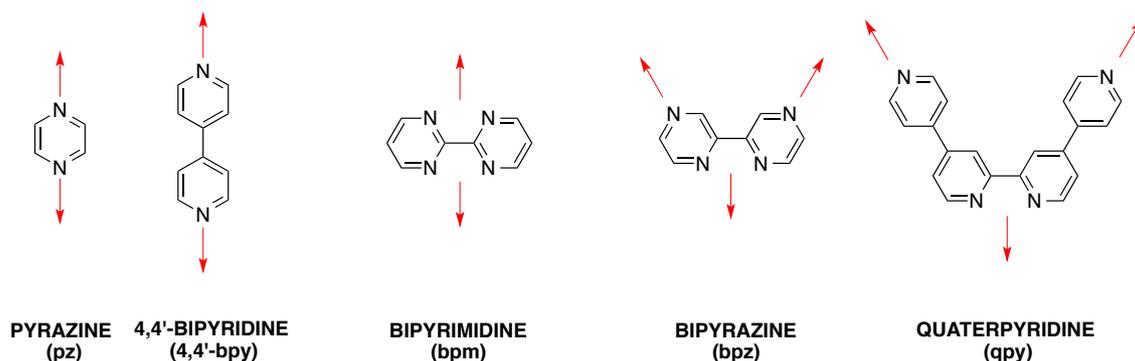
A LIGANDS BIDENTES



## CHAPITRE II :

### Cœurs de ruthénium(II) à ligands bidentes

Afin de construire l'organisation nécessaire à la photosynthèse artificielle, nous avons vu qu'un soin particulier devait être apporté au design du photosensibilisateur (PS), en tant qu'élément central de l'architecture. Dans le cas d'une topologie radiale, le complexe central doit permettre la complexation de cations métalliques en périphérie et, de ce fait, le ligand pontant doit comporter deux sites réactifs opposés, possédant des vecteurs de coordination en opposition. Parmi les ligands de type polypyridines, plusieurs présentent cette caractéristique telles que la pyrazine, ou la 4,4'-bipyridine (dans le cas de liaisons monodentes) ainsi que la 2,2'-bipyrimidine (dans le cas de sites bidentes) (Figure 23). Les modes de coordination peuvent aussi être différenciés comme c'est le cas dans la bipyrazine possédant un site bidente et deux sites monodentes.



*Figure 23 : Exemples de ligands propices à la construction d'architectures radiales.*

Dans ce chapitre concernant le design de photosensibilisateurs de ruthénium possédant des ligands bidentes pour leurs hautes qualités photophysiques, nous nous attacherons à la description de l'extension de la bipyrazine, la 4,4':2',2'':4'',4'''-quaterpyridine, présentée en Figure 23. Une revue de la littérature sera développée ainsi que la synthèse du ligand, puis du complexe homoleptique  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$ . Enfin, nous aborderons la synthèse des complexes hétéroleptiques de quaterpyridine et 2,2'-bipyridine  $[\text{Ru}(\text{bpy})_x(\text{qpy})_{(3-x)}]^{2+}$  (avec  $x=1, 2$  ou  $3$ ) ainsi que leurs propriétés électrochimiques et spectroscopiques afin d'entrevoir le potentiel de ces complexes en tant que PS.

## I. SYNTHÈSE DE LA QUATERPYRIDINE

La quaterpyridine (qpy) est un ligand connu de la littérature. Il a été rapporté pour la première fois en 1938 par Francis M. Burstall dans un article portant sur les synthèses de di-, tri- et tetra-pyridines.<sup>78</sup> A l'époque, le produit est obtenu avec un rendement de 3 % après déshydrogénéation de la 4,4'-bipyridine par le diiode à 305 °C pendant trois jours. Mais il faudra attendre les années 90 et l'intérêt croissant porté aux familles de dérivés viologènes pour voir apparaître dans la littérature trois différentes voies de synthèse. Toutes présentent la 4,4'-bipyridine comme produit de départ:

### - Voie A : Lithium diisopropylamide (LDA)

Rapportée par cette voie pour la première fois dans la littérature en 1979, la quaterpyridine est observée comme co-produit de réaction de macrocyclisation,<sup>79</sup> en vue d'obtenir la sexipyridine cyclique, dans un rendement de 55 % (Figure 24). Cependant l'auteur ne rapporte aucun protocole de synthèse et un doute persiste sur le fait qu'il s'agisse d'un rendement de produit isolé. Ce n'est qu'en 1992 que M. Ward décrit à nouveau cette voie,<sup>80</sup> mais il n'obtiendra qu'un rendement de 26 % (produit isolé). Enfin, une dernière parution<sup>81</sup> fera l'objet d'un article dans *Synthesis* en 2007 rapportant un rendement de 14 %. Ces variations et la faiblesse des rendements observés sont expliquées par la difficulté des étapes de purification liées à la synthèse de la quaterpyridine. M. Ward rapporte une purification par la formation de son complexe de fer, puis une démétallation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, suivi de recristallisations successives dans l'éthanol.

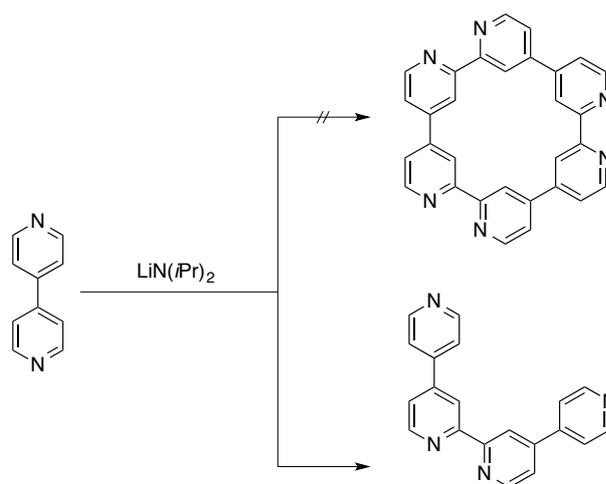


Figure 24 : Synthèse de la quaterpyridine par couplage oxydatif au LDA.

- Voie B : Couplage au nickel des dérivés chlorés

Cette voie est la seule voie possédant plusieurs étapes de synthèse, rapportée dans la littérature, dans un rendement total de 14%.<sup>81</sup> Les étapes limitantes de la synthèse résident en la formation du pyridinium N-oxyde, suivie par sa chloration par le trichlorure de phosphoryle pour obtenir la 2-chloro-4,4'-bipyridine.<sup>82</sup> Cependant, le couplage réducteur final par le tetrakis(trisphenylphosphine) Nickel(0) reste efficace (Y = 79%) (Schéma 3).

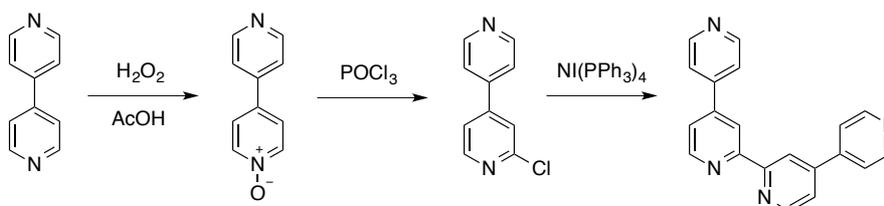


Schéma 3 : Synthèse de la quaterpyridine par couplage final au nickel.<sup>81</sup>

- Voie C : Couplage au palladium sur charbon

Le couplage oxydant au palladium sur charbon est de loin la voie la plus répandue dans la littérature et elle reste aujourd'hui la synthèse de référence de la quaterpyridine (Schéma 4). Elle a été pour la première fois rapportée en 1990 par D. Baker.<sup>83</sup> La synthèse s'effectue alors sans solvant, à 125 °C (température de fusion de la 4,4'-bipyridine) pendant 72 heures. La purification pose là encore problème et des précipitations successives conduisent à un rendement de seulement 7 %.

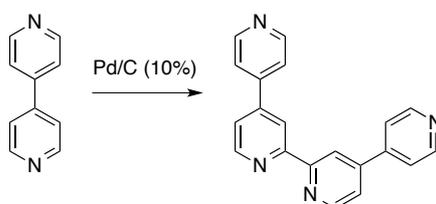


Schéma 4 : Synthèse de la quaterpyridine par couplage au palladium sur charbon.

Puis en 1998, R. J. Forster augmente le rendement à 20 % en conduisant la réaction dans des bombes en teflon à 200 °C pendant une semaine.<sup>84</sup> La purification est effectuée ici par cristallisations successives. Il rapportera six ans plus tard la purification par colonne chromatographique sur gel de silice éluée au méthanol, suivie d'une recristallisation dans l'acétone, mais sans pour autant augmenter le rendement final. Ce dernier est pourtant amélioré en 2005 par B. Coe en jouant sur le traitement post-réactionnel.<sup>85</sup> Le simple lavage du Pd/C est remplacé par une extraction solide-liquide au Soxhlet dans l'acétone, récupérant, par précipitations successives, plusieurs fractions de quaterpyridine, moins soluble que le

précurseur bipyridine. Cependant, le traitement reste long et fastidieux et après une semaine d'extraction, le rendement atteint 37%. Il tentera un traitement acide avant filtration, suivi de l'ajout d'une base après filtration et la purification du résidu obtenu sur colonne en 2011 obtenant un rendement de 18 % (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / MeOH (95:5) puis (90:10) ).<sup>86</sup> Enfin, en 2007, la synthèse est réalisée par l'équipe de S. H. Bossmann dans le diméthylformamide (DMF) pour obtenir un rendement de 41 %, <sup>81</sup> maximum rapporté dans la littérature à ce jour. Ils se basent sur le fait que l'usage du DMF, solvant aprotique apolaire, permet un meilleur contrôle des échanges de chaleur ainsi qu'une meilleure désorption du produit de la surface du catalyseur.

Forts de ces observations, nous avons retenu durant cette thèse la voie de synthèse *C* par couplage réducteur au palladium. Plusieurs variantes ont cependant été testées, en présence ou non de DMF, et en changeant le mode de chauffage (ampoules de verre scellées, en bombe de teflon, à reflux de la 4,4'-bipyridine, ou au micro-ondes). Les rendements obtenus ont oscillé entre 19 et 42%.

La réaction de couplage génère la formation d'une molécule de dihydrogène par quaterpyridine. Du fait du potentiel danger que représente la création d'une surpression de dihydrogène à de très hautes températures, les voies par micro-ondes et ampoules scellées en verre résistant à la pression, et plongées dans un bain de sable, ont été très vite écartées. Le simple reflux du mélange, avec et sans solvant, a été testé donnant lieu à des rendements légèrement en dessous de ceux rapportés dans la littérature (37 % et 31 % respectivement). Il convient toutefois de spécifier ici les quelques adaptations au montage traditionnel réalisées lorsque la réaction est conduite sans solvant. En effet, en utilisant un réfrigérant classique, la bipyridine est sublimée dans celui-ci, ne laissant dans le ballon réactionnel que le catalyseur. Afin de remédier au problème, le montage a été adapté, et décrit dans la partie expérimentale en annexe de cette thèse. Devant la complexité du montage (qui fonctionne cependant très bien), nous avons opté pour la dernière option : les bombes en téflon. Les réactifs ont donc été chauffés pendant deux jours à 250 °C en bombes scellées dans un four avec ou sans solvant (DMF).

La seconde étape a consisté en la simplification du traitement post-réactionnel d'une part, et de la méthode de purification de la quaterpyridine d'autre part. Lorsque la réaction est menée en présence de DMF, le palladium est filtré, puis lavé au DMF à chaud, puis au dichlorométhane. En l'absence de solvant, le résidu solide est réduit en une poudre homogène

qui est ensuite extraite dans un Soxhlet au dichlorométhane pendant 4 heures avant de soumettre aux ultra-sons dans le DMF à chaud le résidu solide. Les solvants des différentes fractions sont évaporés et les résidus jaunâtre/bruns sont soumis à purification. La difficulté majeure réside en la séparation de la 4,4'-bipyridine non réagie de la quaterpyridine ; la sexipyridine et les autres oligomères sont également formés dans des rendements très bas, mais du fait de leur très faible solubilité, ils sont quant à eux faciles à séparer de la quaterpyridine. Après de multiples essais (sublimation, recristallisation, etc.), une séparation par chromatographie sur gel de silice apparaît la plus efficace. Elle permet de récupérer le réactif par une élution au dichlorométhane : méthanol (99:1). Après la collecte de la 4,4'-bipyridine, un gradient des mêmes solvants (99:1) à (97:3) est lentement appliqué. Le reste de la quaterpyridine est isolé par un éluant (95:5). Enfin, une élution à (90:10) permet d'obtenir la sexipyridine. Il semble important de préciser à ce point qu'un gradient augmenté trop vite en méthanol entraîne une mauvaise séparation des deux premiers produits, et donc une baisse du rendement final, ce qui explique probablement les moindres résultats obtenus par B. Coe en 2011.<sup>86</sup> Malgré la difficulté de la colonne, des rendements en produit isolé pur de plus de 40% ont pu être obtenus après une durée totale de synthèse d'environ quatre jours. La synthèse a donc été améliorée par une réduction du temps de manipulation d'une part, et par la relative simplicité des méthodes utilisées d'autre part.

## **II. SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE RUTHENIUM(II)**

Dans la littérature, le ligand quaterpyridine est complexé à différents métaux de transitions tels que rhénium,<sup>87</sup> fer,<sup>80, 88</sup> osmium,<sup>89</sup> iridium,<sup>90</sup> palladium ou platine,<sup>87a</sup> mais nous ne nous intéresserons dans la suite de ce chapitre qu'aux complexes de ruthénium.

### **1. ÉTAT DE L'ART**

Le premier complexe de quaterpyridine rapporté dans la littérature est le complexe homoleptique de fer (II) en 1990 par D. Baker.<sup>83</sup> L'année suivante, le même groupe rapporte la synthèse du premier complexe hétéroleptique de ruthénium(II)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$  comme sel d'hexafluorophosphate.<sup>88</sup>

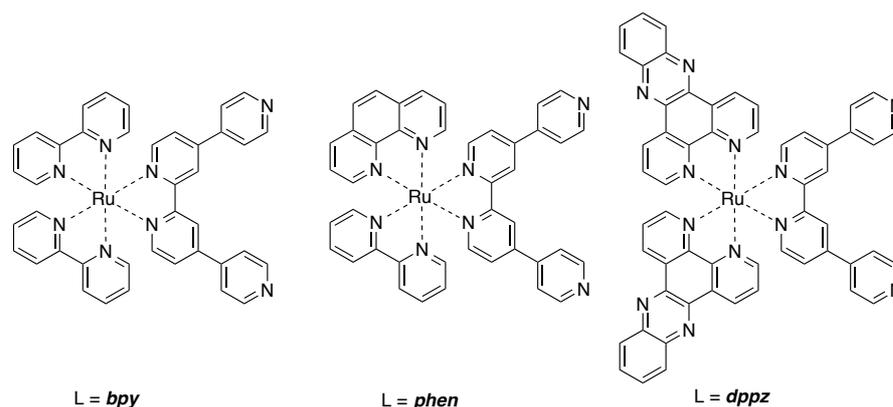


Figure 25 : Complexes de formule générale  $[Ru(L)_2(qpy)]^{2+}$  rapportés dans la littérature.

Si quelques complexes de formule générale  $[Ru(L)_2(qpy)]^{2+}$  où L = 2,2'-bpy, phen, dppz (cf. Figure 25) sont rapportés,<sup>87b</sup> l'analogue 2,2'-bipyridine reste aujourd'hui le complexe le plus étudié. Le constat reste le même au sein de la série  $[Ru(bpy)_x(qpy)_{(3-x)}]^{2+}$  où x = 0, 1, 2 ou 3. Nous présentons ici une revue de la littérature pour chacun des quatre complexes présentés en Figure 26, exception faite du  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  qui a largement été évoqué lors du chapitre 1 de cette première partie.

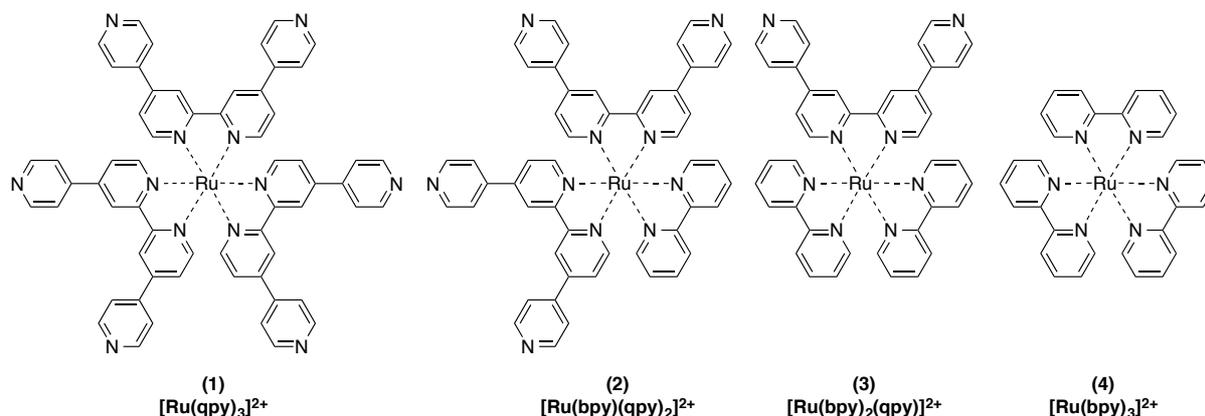
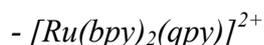


Figure 26 : Série  $[Ru(bpy)_x(qpy)_{(3-x)}]^{2+}$  avec x = 0, 1, 2 ou 3.



Historiquement rapporté en premier avant même le complexe homoleptique, le  $[Ru(bpy)_2(qpy)]^{2+}$  est synthétisé à partir du précurseur  $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ , couramment utilisé dans la chimie des complexes hétéroleptiques de ruthénium, en présence de ligand qpy. Au fil des années, les caractéristiques photophysiques dans divers solvants seront rapportées.<sup>80, 84, 86, 87b, 88, 91</sup> Le complexe est utilisé dans des applications diverses telles que l'intercalation dans l'ADN,<sup>83</sup> pour la conservation de ses propriétés en monocouches,<sup>84</sup> ainsi qu'en tant que

briques dans la construction d'assemblages hétéro-bi-métalliques<sup>92</sup> tels que représentés en Figure 27.

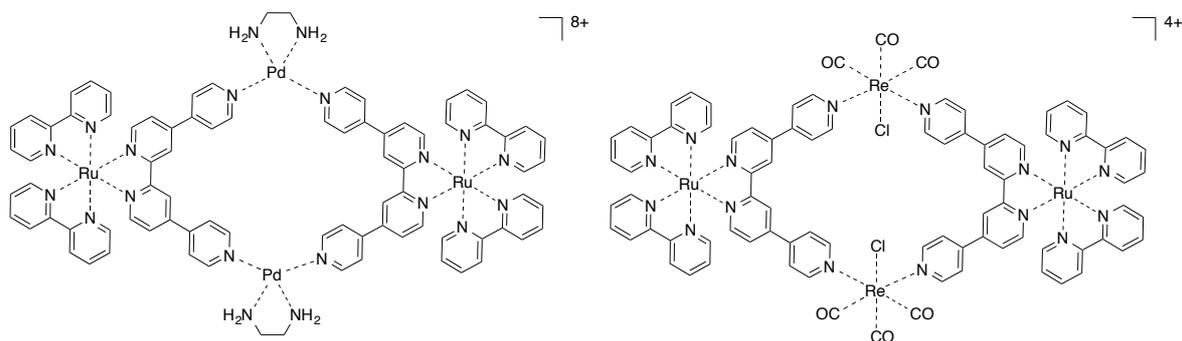
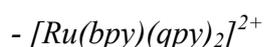


Figure 27 : Exemples d'assemblages hétéro-bi-métalliques à base de  $[Ru(bpy)_2(qpy)]^{2+}$ .

Même si la structure cristallographique de ces assemblages avec du rhénium, d'un dérivé alkylé<sup>86</sup> ainsi que de l'équivalent phénanthroline existent dans la littérature,<sup>87b</sup> la structure de la brique  $[Ru(bpy)_2(qpy)]^{2+}$  n'est pas rapportée.



Il s'agit du seul complexe de la série n'apparaissant pas dans la littérature probablement du fait de la complexité de synthèse du ligand et du potentiel précurseur  $[Ru(qpy)_2Cl_2]$ . Le  $[Ru(bpy)(qpy)_2]^{2+}$  a été isolé et caractérisé au cours de cette thèse, il sera détaillé dans le présent chapitre.



Le complexe homoleptique  $[Ru(qpy)_3]^{2+}$  a été rapporté pour la première fois en 2000 par N. Branda.<sup>93</sup> Après trois heures dans l'éthylène glycol, le rendement obtenu est de 20 %. Il constitue également une brique de départ d'un grand nombre de composés, issus de l'alkylation des azotes des pyridines périphériques, utilisés en optique non linéaire.<sup>94</sup> Deux assemblages sont décrits dans lesquels le complexe se situe au cœur de l'architecture radiale, en série racémique. Les briques greffées sont dans les deux cas des complexes de ruthénium carbonyle possédant des ligands dérivés de salophen<sup>95</sup> ou de porphyrine<sup>96</sup> comme présenté en Figure 28.

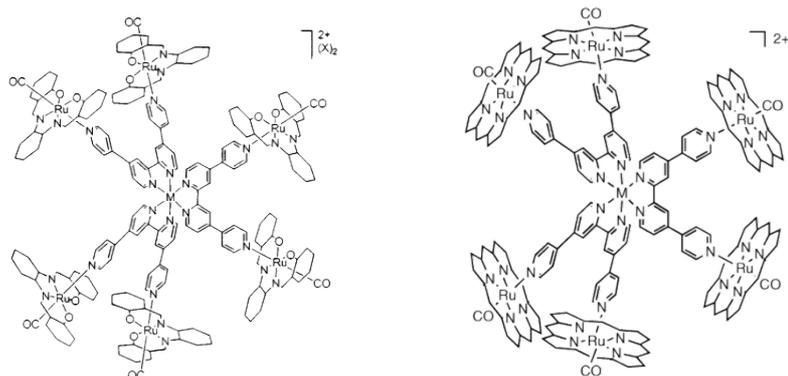


Figure 28 : Assemblages possédant le  $[Ru(qpy)_3]^{2+}$  comme cœur d'architecture radiale.<sup>95-96</sup>

Dans le but de compléter les données manquantes de la littérature, notamment en matière de caractérisation structurale par diffraction des rayons X, les complexes ont donc été à nouveau synthétisés et les caractérisations manquantes seront rapportées dans ce chapitre.

## 2. SYNTHÈSES RATIONNELLES

### 2.1 Composé $[Ru(qpy)_3]^{2+}$

- Synthèse

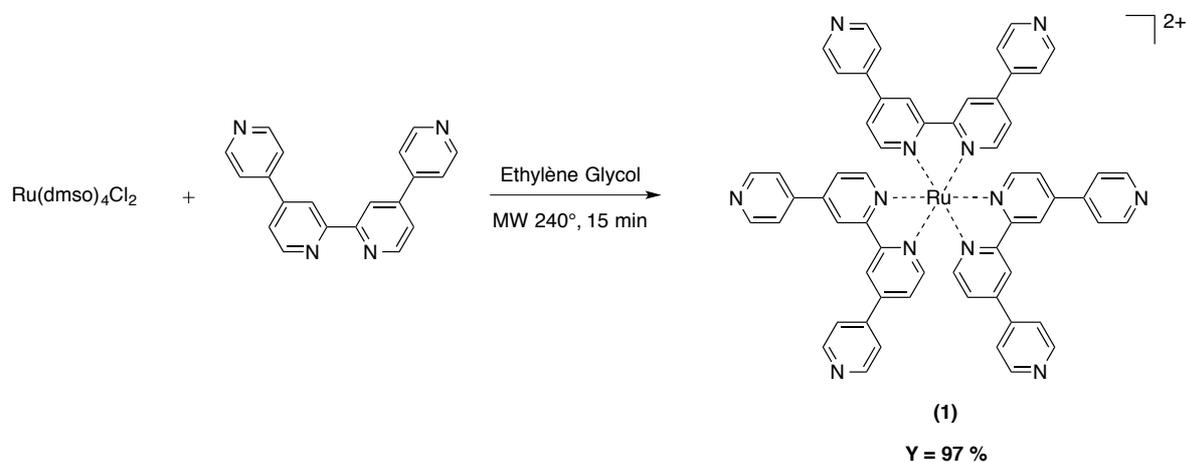


Schéma 5 : Voie de synthèse du complexe  $[Ru(qpy)_3]^{2+}$ .

Afin de réduire le temps de synthèse des complexes de ruthénium, une synthèse au micro-ondes a été choisie pour l'ensemble des composés rapportés ci-après. Le complexe homoleptique de quaterpyridine a été obtenu par addition de trois équivalents de ligand sur le  $[Ru(dmsO)_4Cl_2]$ . Le précurseur métallique se trouve déjà au degré d'oxydation (+II),

s'affranchissant ainsi d'éventuels réducteurs tels que la vitamine C ou l'éthylmorpholine que l'on retrouve dans les synthèses réalisées en présence de  $\text{RuCl}_3$ . Après six minutes au micro-ondes à 110 °C dans l'éthanol, le mélange brut est brun et ne présente pas de luminescence évidente. Une séparation du mélange obtenu par exclusion stérique sur une colonne de Sephadex LH-20 nous permet d'obtenir en premier lieu une très large bande brune diffuse, puis, nettement séparée, une fine bande rouge fortement émissive. De telles observations nous conduisent à penser que les produits majoritairement obtenus contiennent une répartition statistique de plusieurs oligomères formés via les azotes des pyridines externes du ligand, diminuant ainsi le rendement en terme d'espèce discrète. Cette observation déjà rapportée dans la littérature nous laisse donc supposer que la durée de réaction n'est alors pas suffisante. Afin de s'affranchir de ce phénomène, le temps de réaction a été augmenté, de même que la température. Après quinze minutes dans l'éthylène glycol à 240 °C au micro-ondes, le mélange obtenu est rouge, et émissif. Le complexe, alors sous forme de sel de chlore, est isolé par précipitation de son sel d'hexafluorophosphate par ajout d'une solution aqueuse saturée de  $\text{KPF}_6$ . Le produit est filtré sur célite, repris dans un minimum d'acétone puis précipité au diéthyléther afin d'obtenir, dans un rendement quantitatif, l'espèce  $[\text{Ru}(\text{ppy})_3](\text{PF}_6)_2$ . De plus, des cristaux rouges de qualité suffisante ont pu être obtenus, permettant une caractérisation par diffraction des rayons X des sels de chlore et d'hexafluorophosphate.

*- Etude par diffraction des rayons-X.*

Les cristaux de chlorures ont été obtenus par diffusion lente de diéthyléther dans une solution d'éthylène glycol / eau / éthanol contenant le mélange réactionnel, et leur résolution est présentée en Figure 29a. Le complexe cristallise dans un groupe d'espace cubique  $P4_132$  dont les paramètres de maille sont détaillés en Figure 29b. L'unité asymétrique ne contient qu'un sixième de la molécule soit un motif  $\text{Ru}(4,4'\text{-bpy})$  où le facteur d'occupation du ruthénium est 1/6. Selon l'axe cristallographique [111], on peut observer à l'état solide la présence de canaux comprenant des contre-ions chlorure ainsi que des molécules d'eau (Figure 30).

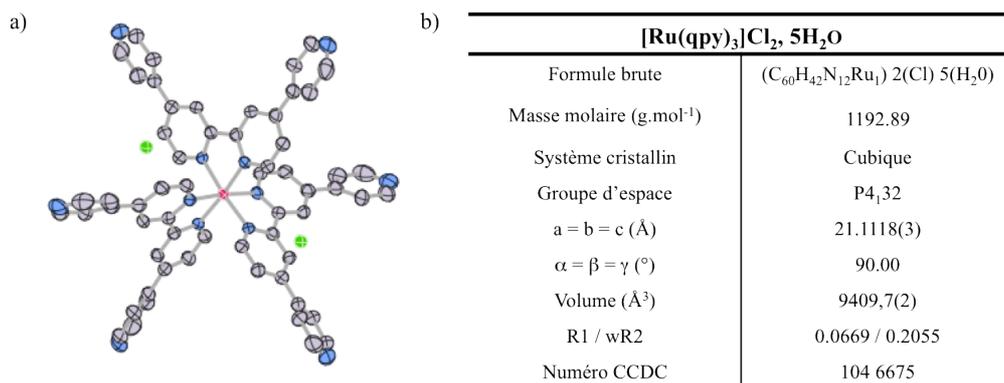


Figure 29 : (a) Représentation ORTEP du complexe  $[Ru(qpy)_3]Cl_2$ . (Ru en rouge, C en noir, N en bleu, Cl en vert). Les atomes d'hydrogène et les solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées à 50 %, (b) Données cristallographiques du composé  $[Ru(qpy)_3]Cl_2$ .

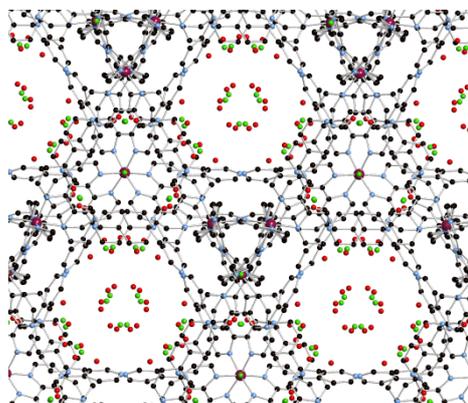


Figure 30 : Vue des canaux de la structure  $[Ru(qpy)_3]Cl_2$  selon l'axe cristallographique  $[111]$ . Les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté.

Les cristaux du sel d'hexafluorophosphate ont été obtenus par diffusion lente de diéthyléther dans une solution d'acétonitrile contenant le complexe. Le complexe cristallise dans un groupe d'espace trigonal R-3 dont les paramètres de maille sont détaillés en Figure 31. L'unité asymétrique ne contient qu'un tiers de la molécule soit un motif Ru(qpy).

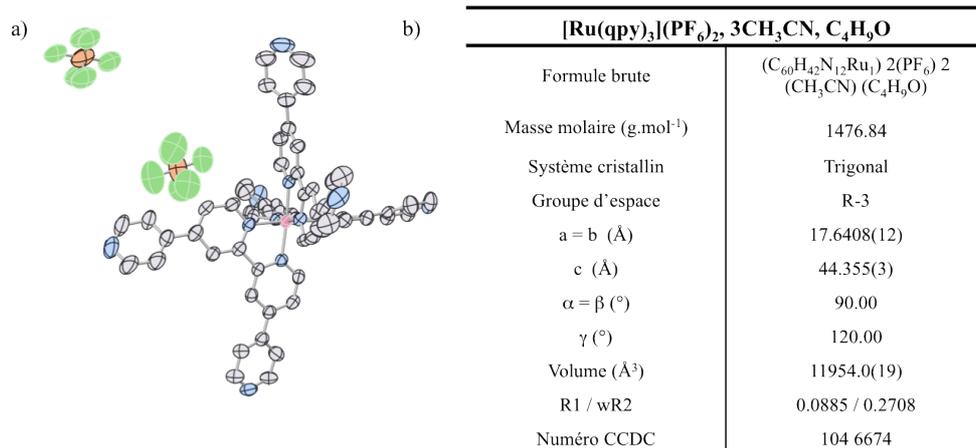


Figure 31 : (a) Représentation ORTEP du complexe  $[Ru(qpy)_2](PF_6)_2$ . (Ru en rouge, C en noir, N en bleu, P en orange, F en vert). Les atomes d'hydrogène et les solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées à 50 %, (b) Données cristallographiques du composé  $[Ru(qpy)_3](PF_6)_2$ .

La géométrie du complexe dans ces deux structures cristallographiques a été comparée à la géométrie optimisée par calcul théorique DFT (Density Functional Theory) sous la supervision d'Ilaria Ciofini (ENSCP, Paris). Le complexe présente une géométrie octaédrique légèrement distordue de la sphère de coordination du ruthénium avec des angles N-Ru-N d'environ 78°. Les ligands quaterpyridines présentent une valeur classique de l'angle de torsion de la pyridine externe d'environ 30° et une planéité du site 2,2'-bpy (angle dièdre 2°). Comparée à la géométrie du  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ , la substitution de l'hydrogène en *para* par une pyridine ne semble pas affecter la géométrie du complexe. Les changements dans les propriétés optiques de ce composé par rapport à la référence  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  ne relèvent donc pas d'un changement de géométrie mais d'une extension du système  $\pi$  de la molécule.

## 2.2 $[Ru(bpy)_2(qpy)]^{2+}$

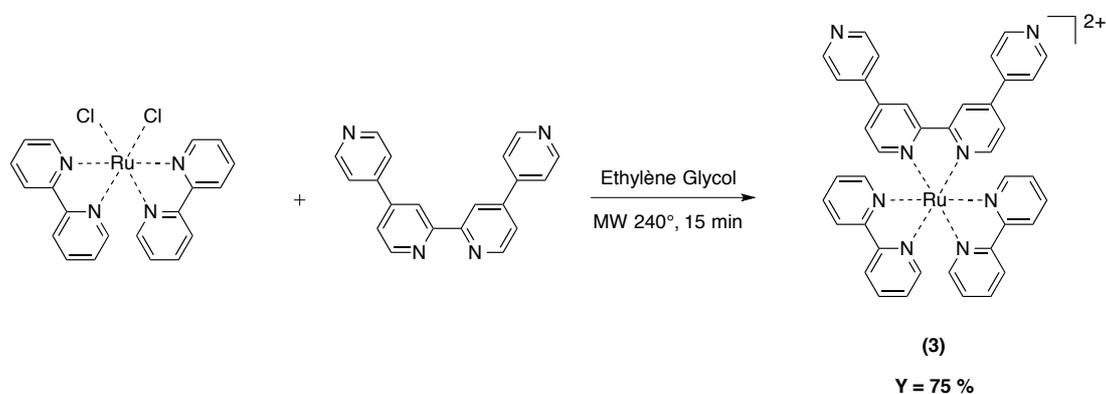


Schéma 6 : Voie de synthèse du complexe  $[Ru(bpy)_2(qpy)]^{2+}$ .

Comme précédemment, pour des raisons d'optimisation, la synthèse du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$  a été effectuée sous irradiation micro-ondes à 240°C pendant 15 minutes par l'ajout de quaterpyridine sur le précurseur  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ , synthétisé comme rapporté dans la littérature.<sup>97</sup> De manière analogue au complexe homoleptique de quaterpyridine, le composé a été isolé sous forme de sel d'hexafluorophosphate. Le rendement n'étant pas quantitatif dans ce cas, le complexe a été purifié par chromatographie sur gel de silice dans un éluant acétonitrile / eau / solution saturée de  $\text{KNO}_3$  (7:2:1). Il a été obtenu pur avec un rendement de 75 %.

### 3. SYNTHÈSE COUPLÉE, UN ACCÈS RAPIDE AUX COMPLEXES HÉTÉROLEPTIQUES

#### 3.1 Principe

Comme nous l'avons décrit précédemment, la synthèse classique des complexes hétéroleptiques de ruthénium consiste en la formation dans un premier temps du précurseur  $[\text{Ru}(L_1)_2\text{Cl}_2]$  suivie, dans un deuxième temps, de l'ajout du ligand  $L_2$ . Lors de la synthèse du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ , la présence de l'autre complexe hétéroleptique  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$  a été mise en évidence parmi les 25 % d'impuretés formées, probablement à cause des hautes températures nécessaires à la réaction. Suite à cette observation, et tenant compte de la purification possible du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ , la synthèse de la série entière en une étape a été réalisée au four à micro-ondes à 240 °C pendant une heure ( $P_{\text{max}} = 400 \text{ W}$ ). En jouant sur le ratio entre les ligands, on peut obtenir de manière préférentielle les complexes enrichis en bpy ou ceux en qpy de manière statistique.

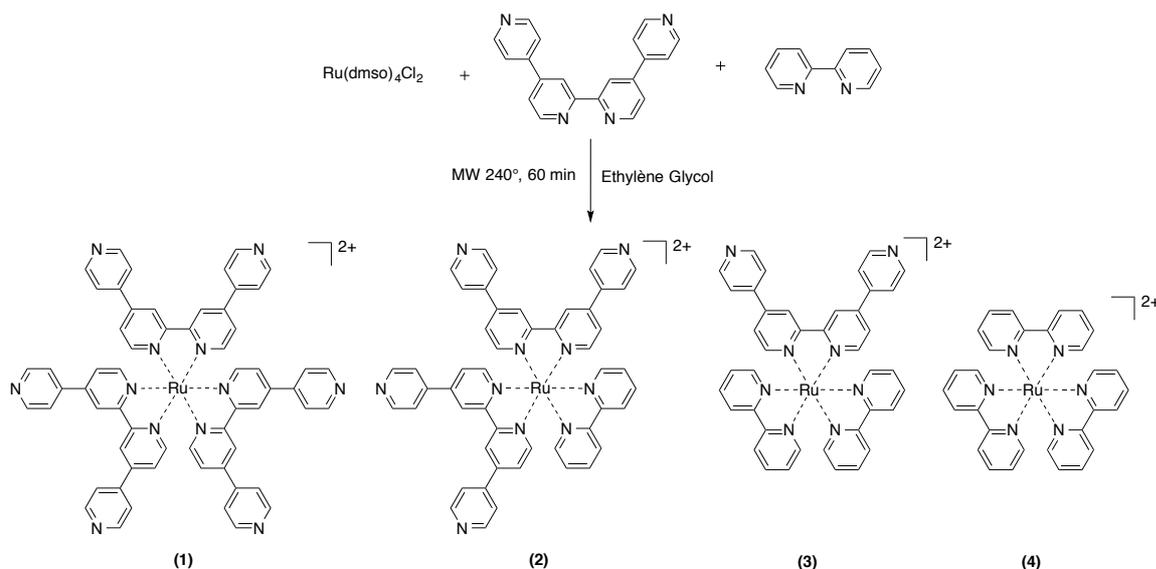


Schéma 7 : Voie de synthèse des complexes de la série  $[\text{Ru}(\text{bpy})_x(\text{qpy})_{(3-x)}]^{2+}$ .

Une analyse par RMN  $^1\text{H}$  du mélange brut obtenu après réaction permet de déterminer le ratio entre les espèces par intégration des pics propres à chacune (Figure 32). Les signaux d'intérêt sont ceux à 9,01 ppm (attribués aux six protons du  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$ ), 8,98 ppm (quatre protons du  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$ ), 8,95 ppm (deux protons du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ ) et le massif de 8,57 à 8,48 ppm présentant trois doublets correspondant à deux protons du  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$ , quatre du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$  et six du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Du fait que les signaux dans ce dernier massif soient partiellement superposés, et afin de limiter l'erreur, l'intégration totale a été considérée, théoriquement égale à 12 protons. Les informations concernant le  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  peuvent donc être extraites après la soustraction des valeurs des deux autres complexes données à 8,98 et 8,95 ppm. Dans un ratio équimolaire (1:1:1:1) de chaque complexe, l'intégration théorique de ces pics d'intérêt devrait être (6:4:2:12). En transposant ce ratio aux valeurs expérimentales obtenues, la proportion entre les complexes peut alors être évaluée. Le rendement général en terme de ruthénium reste cependant dans tous les cas quantitatif.

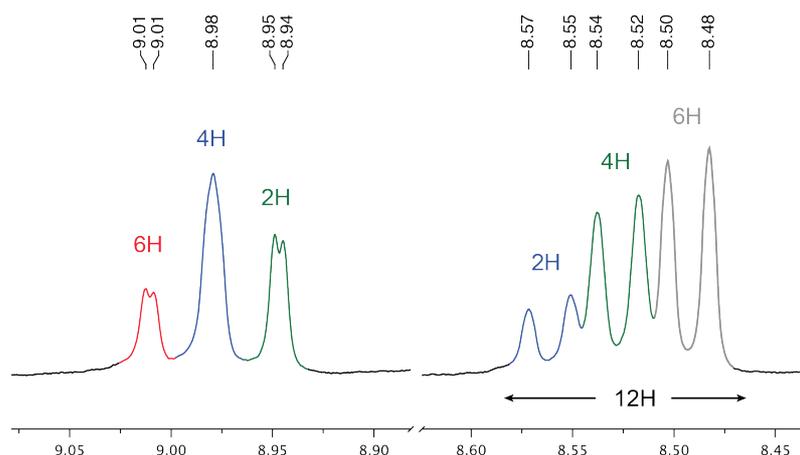


Figure 32 : Zones d'intérêt du spectre RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz) du mélange des composés  $[Ru(bpy)_x(qpy)_{(3-x)}]^{2+}$ . En rouge :  $[Ru(qpy)_3]^{2+}$ , en bleu :  $[Ru(bpy)(qpy)_2]^{2+}$ , en vert :  $[Ru(bpy)_2(qpy)]^{2+}$ , en gris :  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ .

Comme présenté dans le Tableau 1, un équivalent de bipyridine et deux de quaterpyridine favorisent les espèces enrichies en quaterpyridine  $[Ru(bpy)(qpy)_2]^{2+}$  et  $[Ru(qpy)_3]^{2+}$ . A l'inverse, deux équivalents de bipyridine et un de quaterpyridine favorisent les espèces riches en bipyridine  $[Ru(bpy)_2(qpy)]^{2+}$  et  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ . Finalement, lorsque que les ligands sont mélangés de manière stœchiométrique (1.5 équivalents), les complexes hétéroleptiques sont obtenus majoritairement. On observe cependant que dans chaque cas, les deux complexes majoritaires le sont toujours dans un ratio de 70:30 par rapport aux entités minoritaires.

bpy : qpy ratio	2 : 1	1.5 : 1.5	1 : 2
$[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (1)	32 %	15 %	6 %
$[Ru(bpy)_2(qpy)]^{2+}$ (2)	35 %	36 %	23 %
$[Ru(bpy)(qpy)_2]^{2+}$ (3)	25 %	32 %	38 %
$[Ru(qpy)_3]^{2+}$ (4)	7 %	17 %	32 %

Tableau 1 : Proportion de chaque complexe de la série  $[Ru(bpy)_x(qpy)_{(3-x)}]^{2+}$  dépendamment du ratio entre les ligands. Les pourcentages ont été déterminés par intégration des pics propres à chaque espèce sur un spectre RMN <sup>1</sup>H.

De manière classique, dans la chimie des complexes de ruthénium polypyridines, cette méthode n'est pas employée du fait de la difficulté de séparation des complexes, sur chromatographie par gel de silice, qui diffusent facilement. Dans notre cas, les hétéroatomes des pyridines externes qui posaient un problème d'oligomérisation lors de la synthèse deviennent maintenant la clé de la purification par leur interaction avec la silice. Sans pyridines externes, le  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  est obtenu en premier, par un éluant acétonitrile / eau / solution saturée de KNO<sub>3</sub> (7:2:1). Avec respectivement deux et quatre azotes, les complexes

hétéroleptiques  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$  puis  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$  sont ensuite élués. Enfin, avec six azotes, le complexe  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$  est obtenu en dernier. Afin d'en accélérer son élution, un mélange acétonitrile / eau / méthanol / solution saturée de  $\text{KNO}_3$  / triéthylamine (6 : 1,8 : 1 : 0,2) est utilisé comme éluant. Les quatre complexes de la série sont alors obtenus et purifiés.

Cette méthode rapide et simple présente donc l'avantage certain de ne pas avoir à isoler d'intermédiaire et de pouvoir ainsi permettre un accès facile à de nombreux complexes hétéroleptiques. Cette stratégie favorise ainsi la constitution de familles entières de photosensibilisateurs basés sur le ligand quaterpyridine.

### 3.2 $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$

Par cette méthode, le second complexe hétéroleptique de la série  $[\text{Ru}(\text{bpy})_x(\text{qpy})_y]^{2+}$  a pu être obtenu et caractérisé. De manière analogue aux autres, l'espèce a été isolée sous la forme d'un sel d'hexafluorophosphate.

Des cristaux, de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X, ont pu être obtenus par diffusion lente de diéthyléther dans une solution du composé dans l'acétonitrile. Le  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$  cristallise dans un groupe d'espace triclinique P-1 dont les paramètres de maille sont détaillés en Figure 33. L'unité asymétrique contient un complexe dans son ensemble, deux  $\text{PF}_6$  et cinq molécules de solvant acétonitrile ; l'énantiomère est généré par le centre d'inversion au centre de la maille contenant donc deux complexes.

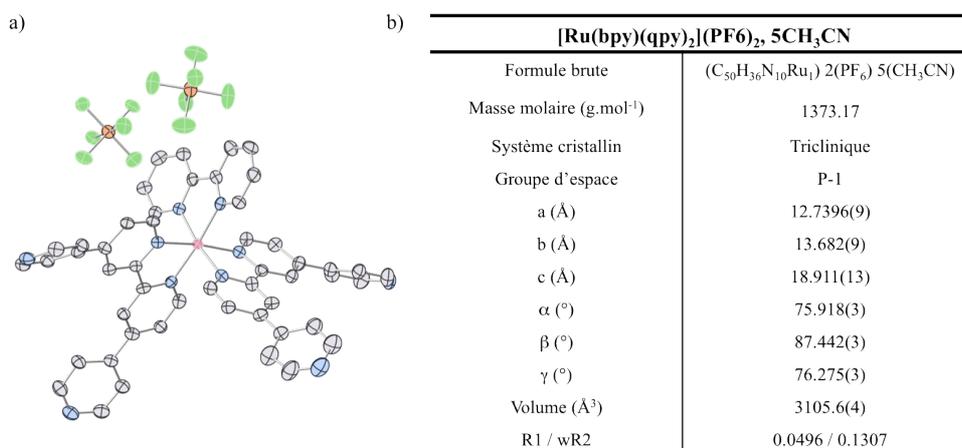


Figure 33 : (a) Représentation ORTEP du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2](\text{PF}_6)_2$ . (Ru en rouge, C en noir, N en bleu, P en orange, F en vert). Les atomes d'hydrogène et les solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées à 50 %, (b) Données cristallographiques du composé  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2](\text{PF}_6)_2$ .

A nouveau, cette géométrie à l'état solide a été comparée à celle obtenue par calculs DFT et présente des paramètres de distorsion similaires au reste de la série. Toutes les données concernant les quatre complexes de la famille sont résumées dans le Tableau 2.

	[Ru(qpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>			[Ru(qpy) <sub>2</sub> (bpy)] <sup>2+</sup>			[Ru(qpy)(bpy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>		[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	
	ligand	DFT	XRD	ligand	DFT	XRD	ligand	DFT	ligand	DFT
N-Ru-N (°)	Q1	78.3	77.0	Q1	78.7	78.6	Q	78.7	B1	78.8
	Q2	78.4	77.0	Q2	78.7	78.8	B1	78.8	B2	78.8
	Q3	78.4	77.0	B	78.8	78.4	B2	78.8	B3	78.8
Ru-N (Å)	Q1	2.093	2.060	Q1	2.066	2.065	Q	2.064	B1	2.070
		2.092	2.060		2.066	2.053		2.065		2.070
	Q2	2.092	2.060	Q2	2.066	2.067	B1	2.070	B2	2.070
		2.092	2.060		2.066	2.051		2.070		2.070
	Q3	2.092	2.060	B	2.071	2.069	B2	2.070	B3	2.070
		2.092	2.060		2.071	2.069		2.070		2.070
4,4'-d <sub>C-C</sub> * (Å)	Q1	1.487	1.452	Q1	1.481	1.485	Q	1.480	B1	-
		1.487	1.452		1.481	1.482		1.480		-
	Q2	1.487	1.452	Q2	1.481	1.483	B1	-	B2	-
		1.487	1.452		1.481	1.483		-		-
	Q3	1.487	1.452	B	-	-	B2	-	B3	-
		1.487	1.452		-	-		-		-
2,2'-d <sub>C-C</sub> ** (Å)	Q1	1.478	1.486	Q1	1.471	1.484	Q	1.471	B1	1.470
	Q2	1.478	1.486	Q2	1.471	1.465	B1	1.470	B2	1.470
	Q3	1.478	1.486	B	1.470	1.470	B2	1.470	B3	1.470
α*** (°)	Q1	30.3	24.7	Q1	31.1	37.2	Q	31.6	B1	-
		30.5	29.6		32.0	32.7		31.7		-
	Q2	30.4	24.7	Q2	31.2	20.1	B1	-	B2	-
		30.4	29.6		32.0	38.4		-		-
	Q3	30.3	24.7	B	-	-	B2	-	B3	-
		30.6	29.6		-	-		-		-
β**** (°)	Q1	1.8	8.4	Q1	1.7	0.9	Q	1.5	B1	1.8
	Q2	1.1	8.4	Q2	1.8	2.8	B1	2.0	B2	2.1
	Q3	1.8	8.4	B	1.7	0.1	B2	2.0	B3	1.9

\*4,4'-d<sub>C-C</sub> représente la distance inter-cycles du motif 4,4'-bipyridine. \*\* 2,2'-d<sub>C-C</sub> représente la distance inter-cycles du motif 2,2'-bipyridine. \*\*\* α représente la distance entre les plans moyens (pris sur les six atomes du cycle) des motifs 4,4'-bipyridine \*\*\*\* β représente la distance entre les plans moyens (pris sur les six atomes du cycle) des motifs 2,2'-bipyridine.

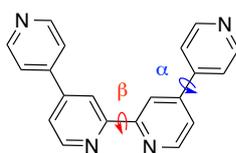


Tableau 2 : Données structurales (DFT et DRX) comparées pour les complexes de la famille [Ru(bpy)<sub>x</sub>(qpy)<sub>(3-x)</sub>]<sup>2+</sup>.

### III. CARACTERISATIONS

#### 1. MESURES ELECTROCHIMIQUES

Les propriétés redox des composés ont ensuite été déterminées à travers la mesure des potentiels par voltampérométrie cyclique (cyclic voltammetry, CV) et voltampérométrie à tension carrée surimposée (square-wave voltamperometry, SWV) dans l'acétonitrile. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3 puis discutés par ordre croissant du nombre de quaterpyridine au sein de la série.

	$E_{1/2}^{Ox}$	$E_{1/2}^{Red1}$	$E_{1/2}^{Red2}$	$E_{1/2}^{Red3}$	Band Gap (V)
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (1)	1.29	-1.33	-	-	2,62
[Ru(bpy) <sub>2</sub> (qpy)] <sup>2+</sup> (2)	1.33 (80)	-1.20 (59)	-1.52 (57)	-1.74 (56)	2,53
[Ru(bpy)(qpy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (3)	1.42 (57)	-1.07 (58)	-1.25 (66)	-1.58 (56)	2,49
[Ru(qpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (4)	1.48 (77)	-0.99 (63)	-1.14 (66)	-1.34 (74)	2,47

Tableau 3 : Données électrochimiques des composés de la série [Ru(bpy)<sub>x</sub>(qpy)<sub>(3-x)</sub>]<sup>2+</sup>. Les potentiels sont donnés en volts vs l'ECS. Les voltampérométries cycliques sont mesurées à une vitesse de scan de 100 mV.s<sup>-1</sup>, à température ambiante, dans l'acétonitrile ; TBAPF<sub>6</sub> (0.1 M) est utilisé comme électrolyte support.

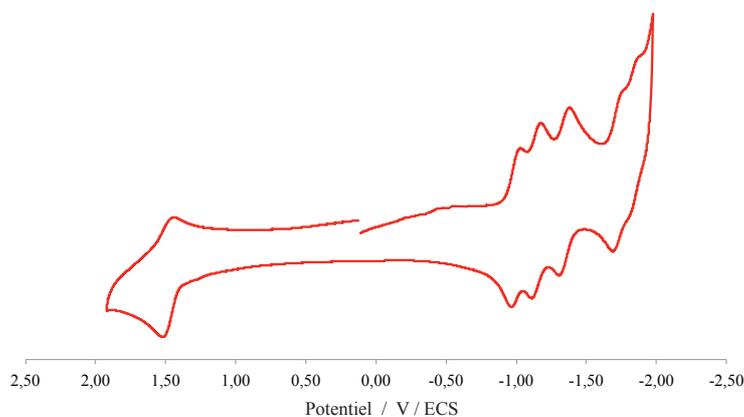


Figure 34 : Cyclovoltammogramme type des complexes de ruthénium. Celui de [Ru(qpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> est représenté ici dans l'acétonitrile à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Chaque cyclovoltammogramme présente une oxydation réversible respectivement à 1.29, 1.33, 1.42 ou 1.48 V pour chacun des complexes, attribuée à chaque fois à l'oxydation du centre métallique Ru<sup>II/III</sup>. Les premières vagues de réduction de chacun des complexes de la série sont observées à 1.33, 1.20, 1.07 ou 0.99 V et attribuées aux premières réductions des ligands. On peut alors remarquer que le potentiel de première oxydation, centrée sur le cation métallique augmente dans la série suivant un nombre croissant de ligand quaterpyridine. En

parallèle, les potentiels de premières réductions, localisées sur les ligands, augmente eux aussi. Le complexe  $[Ru(qpy)_3]^{2+}$  est alors le plus facile à réduire et le plus difficile à oxyder. Ce phénomène concorde avec le caractère attracteur du substituant pyridine de la quaterpyridine opposé à l'hydrogène de la bipyridine, avec un paramètre de Hammett rapporté dans la littérature pour la pyridine de 0.44.<sup>98</sup>

Le « band gap » de ce dernier, défini comme l'écart énergétique HOMO-LUMO, est aussi plus petit que son homologue bpy. Cela confirme une meilleure délocalisation électronique sur le système  $\pi$  du ligand, améliorée dans le cas des pyridines, grâce à un angle de torsion de seulement 30°, comparé aux équivalents phényles, dont le même angle est souvent observé à 40°.

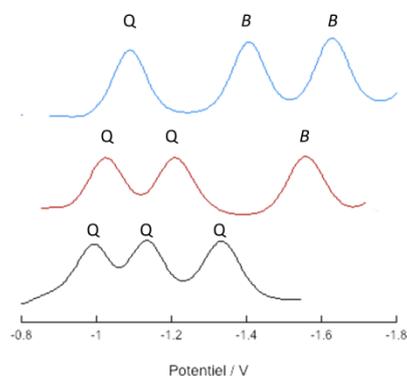


Figure 35 : Mesures Square-Wave des espèces  $[Ru(qpy)_3]^{2+}$  (noir),  $[Ru(bpy)(qpy)_2]^{2+}$  (rouge) et  $[Ru(bpy)_2(qpy)]^{2+}$  (bleu) dans acétonitrile.

En parallèle de ce raisonnement, pour les complexes hétéroleptiques, le schéma observé lors des mesures SWV, présenté en Figure 35, nous permet de localiser les premières réductions systématiquement sur les quaterpyridines ; le complexe  $[Ru(bpy)(qpy)_2]^{2+}$  présente deux pics proches attribués aux deux ligands qpy puis un pic isolé associé au ligand bpy. De manière similaire, le complexe  $[Ru(bpy)_2(qpy)]^{2+}$  présente un pic isolé attribué au ligand qpy puis deux proches associés aux deux ligands bpy. Ces interprétations ont été corroborées par chimie théorique, et la simulation par DFT des orbitales moléculaires, à l'aide du logiciel Gaussian 09.<sup>99</sup> La fonctionnelle hybride utilisée est PBE0,<sup>67</sup> en combinaison avec la base LanL2DZ.<sup>100</sup> Le solvant (acétonitrile) a été modélisé par le continuum cpcm<sup>101</sup> (conductor-like polarizable continuum model). L'ensemble des paramètres de modélisation choisis a tout d'abord été validé par comparaison des spectres infra-rouge expérimentaux et calculés. (Figure 36). Après correction des fréquences de vibrations calculées par un facteur d'échelle de 0.970,<sup>102</sup> les courbes obtenues sont en bon accord avec l'expérience. Notons ici

que les bandes à 550 et 850  $\text{cm}^{-1}$  sont absentes des spectres IR théoriques, puisqu'il s'agit de contre-ions  $\text{PF}_6^-$ , non simulés lors des calculs.

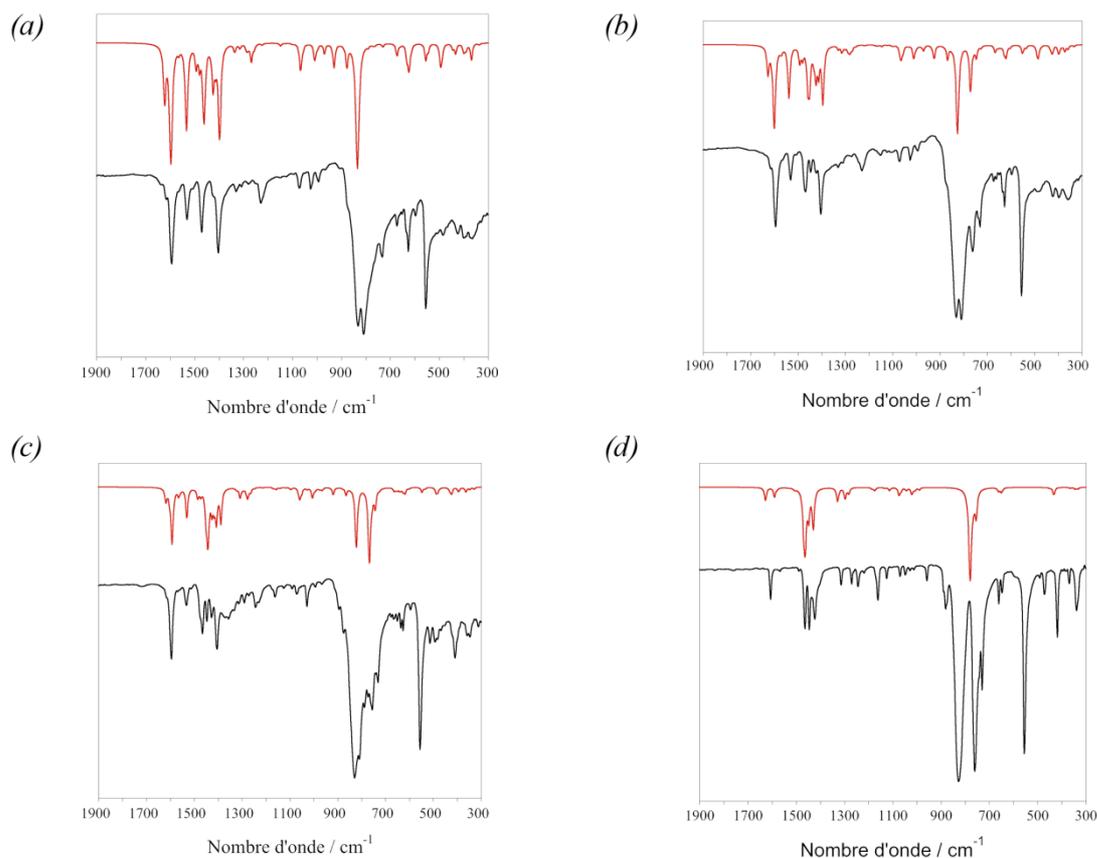


Figure 36 : Superposition des spectres infra-rouge expérimentaux (en noir) et théoriques (en rouge) des complexes de la série. (a)  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$ , (b)  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$ , (c)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ , (d)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .

La représentation des orbitales frontières (HOMO, LUMO, LUMO+1 et LUMO+2) est présentée en Figure 37. De manière analogue pour chacun des systèmes, les HOMOs sont majoritairement centrées sur le métal alors que les LUMOs le sont sur les différents ligands. Dans le cas des complexes hétéroleptiques, on retrouve bien le fait que le ligand quaterpyridine est d'abord réduit avant la bpy puisque les orbitales centrées sur cette(ces) dernière(s) sont toujours plus hautes en énergie. Le fait de placer un électron dans une orbitale (réduction) peut éventuellement inverser l'ordre des orbitales de plus haute énergie soit en les stabilisant, soit en les déstabilisant. De manière absolument rigoureuse, un nouveau calcul aurait donc dû être effectué pour chaque complexe réduit une fois, puis deux afin de pouvoir attribuer sans aucune ambiguïté chacune des vagues suivant la première réduction.

Cependant, considérant la forme des tracés SWV obtenus, et devant le temps de calcul nécessaire, l'attribution intuitive qui a été faite a été validée.

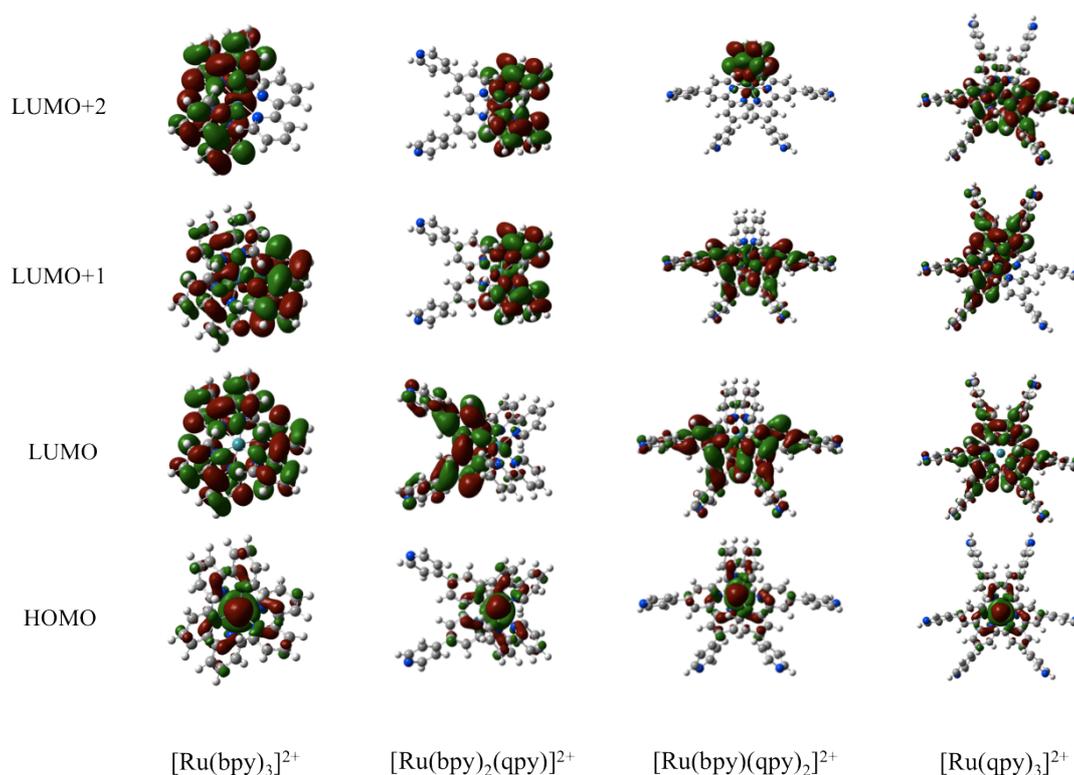


Figure 37 : Représentation des orbitales moléculaires frontières (HOMO, LUMO, LUMO+1, LUMO+2, de bas en haut) des complexes de la série  $[\text{Ru}(\text{bpy})_x(\text{qpy})_{(3-x)}]^{2+}$ .

Dans le contexte de la photosynthèse artificielle, il est souhaitable d'avoir des processus photochimiques rapides, comme les transferts d'électrons photo-induits entre le photosensibilisateur et l'unité catalytique. Le relais électronique se devant donc d'être efficace, la LUMO des systèmes devrait être centrée sur le ligand pontant le photosensibilisateur au catalyseur. Il a bien été démontré ici que les complexes de cette série sont tous, *a priori*, de bons candidats pour étudier la production de dihydrogène dans des systèmes supramoléculaires. Les résultats préliminaires seront présentés en chapitre 5 de cette première partie.

## 2. ETUDES PHOTOPHYSIQUES

Comme évoqué précédemment, un bon photosensibilisateur doit présenter des états réduits et oxydés stables et accessibles, mais également un haut rendement quantique ainsi qu'un temps de vie de l'état excité assez long pour permettre le transfert électronique. Afin de

caractériser nos complexes, des études photophysiques ont été menées : les analyses par spectroscopie d'absorption UV-vis ainsi que les propriétés émissives caractérisées par leur rendement quantiques  $\Phi$  et leur temps de vie  $\tau$  seront ici présentées.

## 2.1 Spectroscopie d'absorption UV-vis

Les spectres d'absorption ont été mesurés pour chacun des complexes dans l'acétonitrile à faible concentration afin de s'affranchir de potentielles interactions (Figure 38).

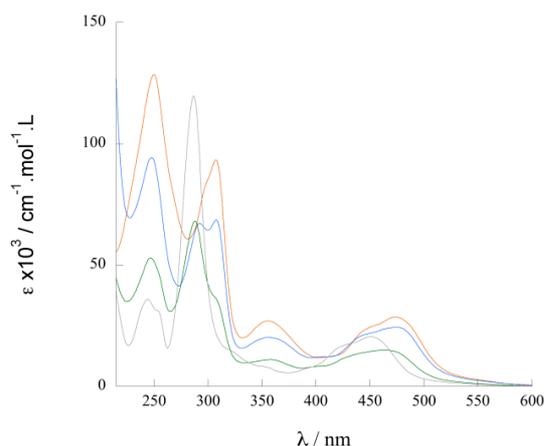


Figure 38 : Spectres d'absorption UV-vis des espèces  $[Ru(qpy)_3]^{2+}$  (orange),  $[Ru(bpy)(qpy)_2]^{2+}$  (bleu),  $[Ru(bpy)_2(qpy)]^{2+}$  (vert) et  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  (gris) à  $10^{-5}$  M dans l'acétonitrile.

Dans un premier temps, les bandes peuvent être attribuées par analogie au  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  décrit dans le chapitre précédent. A l'exception de la région autour de 300 nm, chacun de ces quatre spectres est très semblable aux trois autres. Pour les complexes de ruthénium polypyridines de ce type, les bandes situées au-dessus de 325 nm sont traditionnellement attribuées à des transferts de charge du métal vers les ligands (MLCT, Metal to Ligand Charge Transfer) de même que celle à très basse longueur d'onde, en deçà de 250 nm. Entre les deux, la zone vers 300 nm est classiquement celle des transferts de charge centrés sur les ligands (LC, Ligand Centered). Les valeurs exactes pour chacun des complexes sont rapportées dans le Tableau 4.

	<i>MLCT</i>		<i>MLCT</i>	<i>LC</i>	<i>MLCT</i>	
$[Ru(qpy)_3]^{2+}$	473	448(sh)	356	307	-	250
$[Ru(bpy)(qpy)_2]^{2+}$	474	440(sh)	358	308	292	248
$[Ru(bpy)_2(qpy)]^{2+}$	463	(~445(sh))	357	307	288	247
$[Ru(bpy)_3]^{2+}$	450	420(sh)	-	-	287	244

Tableau 4 : Longueur d'onde (nm) et attribution des transitions observées sur les spectres d'absorption des complexes de la série  $[Ru(bpy)_x(qpy)_{(3-x)}]^{2+}$  dans l'acétonitrile.

Il est important de souligner que la présence de quaterpyridine(s) dans les complexes induit l'apparition d'une nouvelle bande MLCT vers 350 nm qui n'existe pas dans l'archétypique  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  ainsi qu'un léger effet bathochrome de la bande MLCT située vers 475 nm d'une vingtaine de nanomètres. Cela se traduit par une augmentation de l'absorption sur la gamme de lumière UV et visible, un point positif dans le développement de photosensibilisateurs efficaces par exemple pour les DSSCs (Dye Sensitized Solar Cells) pour lesquels le but ultime est d'absorber le maximum de lumière sur une large gamme spectrale.

Le détail des spectres des complexes hétéroleptiques met en évidence la présence de bandes LC doubles vers 300 nm. La comparaison avec les spectres des complexes hétéroleptiques, ainsi que les données électrochimiques, laisseraient à penser que la partie la plus basse en énergie (plus haute longueur d'onde) puisse être attribuée à une transition impliquant la quaterpyridine, et celle à plus haute énergie (basse longueur d'onde) à une bipyridine. Afin d'attribuer précisément les bandes d'absorption de nos complexes, des calculs TD-DFT (Time Dependant Density Functional Theory), toujours dans un système fonctionnelle/base PBE0/LanL2DZ, ont été réalisés. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 39. Malgré un certain décalage avec les données expérimentales, la modélisation est en bon accord avec les données expérimentales, permettant ainsi l'attribution des bandes.

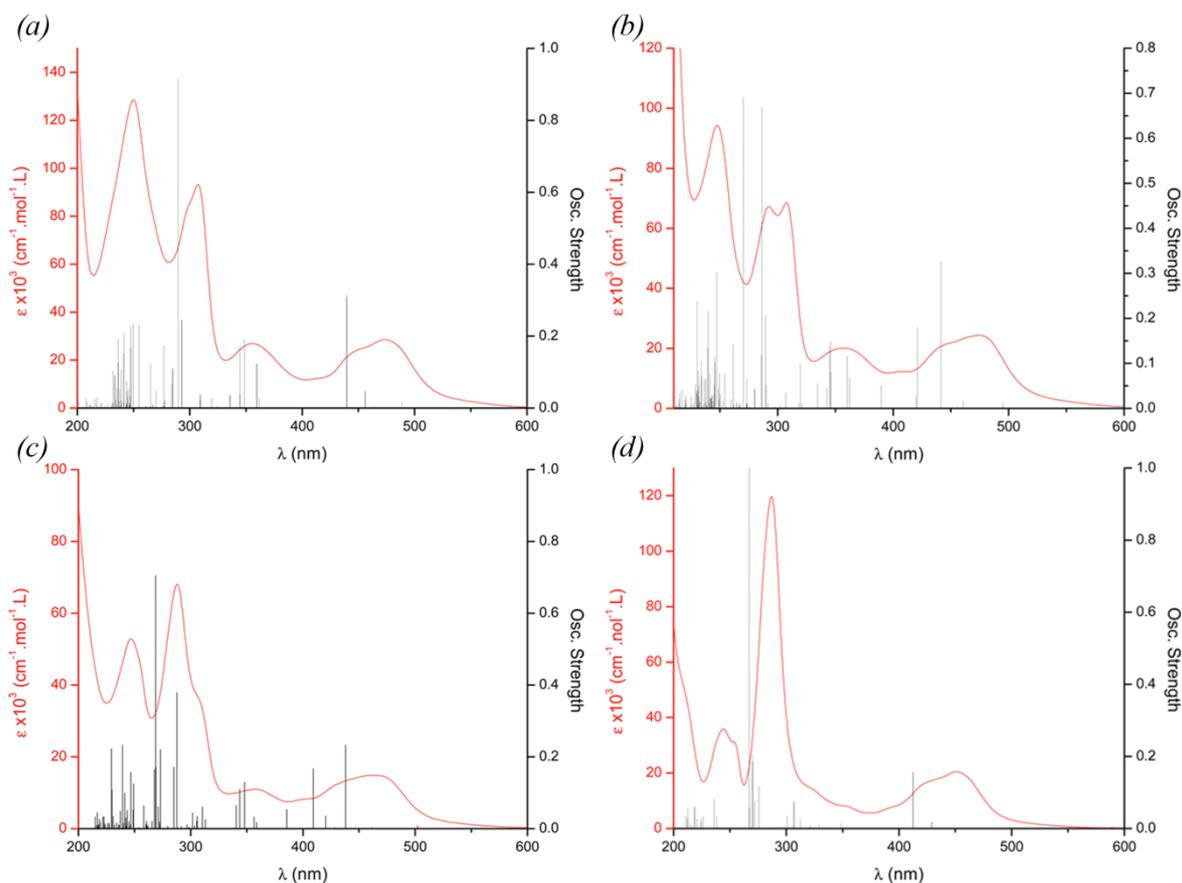


Figure 39 : Superposition des spectres d'absorption expérimentaux (en rouge) et transitions électroniques verticales calculées (en noir) des complexes de la série. (a)  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$ , (b)  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$ , (c)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ , (d)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .

Les études théoriques confirment aussi l'attribution, concernant les MLCT, précédemment effectuée et apportent les détails de l'attribution des bandes LC. En ce qui concerne les complexes homoleptiques, les bandes situées respectivement à 287 et 307 nm, pour  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  et  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$ , correspondent à des transitions dont toutes les orbitales impliquées sont délocalisées sur l'intégralité des ligands. Concernant les complexes hétéroleptiques, ces bandes se dédoublent. Dans le cas du  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$ , les calculs théoriques attribuent la bande à 292 nm comme étant la superposition de transitions entre les orbitales HOMO -8 et HOMO -9, centrées sur les ligands qpy, vers les orbitales LUMO et LUMO +1, à nouveau centrées sur les ligands qpy. Pour cette raison, cette bande a été attribuée à une  $\text{LC}_{\text{qpy}}$  pure. La bande à 308 nm possède une contribution majoritaire d'environ 75 % d'une transition entre l'HOMO -7 vers la LUMO +2, toutes deux centrées sur le ligand bpy. La présence, dans les orbitales concernées, de la HOMO -2, partiellement centrée sur le métal démontre du caractère mixte de certaines transitions. Cependant, seul le caractère majoritaire sera pris en compte. Cette seconde bande sera donc attribuée à une  $\text{LC}_{\text{bpy}}$ . Pour le

second complexe hétéroleptique, le  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ , l'attribution a été réalisée de la même manière. La bande centrée à 288 nm possède un caractère majoritairement localisé sur le ligand qpy alors que celle centrée à 307 nm correspond à une pure  $\text{LC}_{\text{bpy}}$ .

Les calculs théoriques nous permettent de confirmer que les bandes  $\text{LC}_{\text{qpy}}$  sont plus basses en énergie que les  $\text{LC}_{\text{bpy}}$ , résultats déjà observés lors des mesures électrochimiques.

## 2.2 Caractérisation de l'émission des composés de la série

Les spectres d'émission des différents complexes ont été mesurés, à température ambiante, dans l'acétonitrile dégazé pour les raisons évoquées dans le précédent chapitre. Les rendements quantiques ont été déterminés par la méthode optique en milieu dilué, afin d'éviter le quench d'émission lié à de potentielles interactions intermoléculaires. Du fait du très bon recouvrement spectral entre les espèces, le  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  a été choisi comme référence double puisque ses rendements quantiques en milieu aéré et dégazé sont disponibles de manière très précise dans la littérature.<sup>65</sup> Les spectres d'émission ont été tracés, normalisés et rapportés aux rendements quantiques en Figure 40. Enfin, les données obtenues ainsi que les temps de vie des états excités sont rapportés dans le Tableau 5.

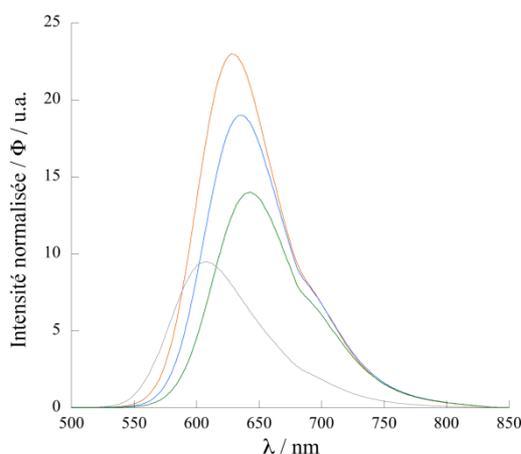


Figure 40 : Spectres d'émission des espèces  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$  (en rouge),  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$  (en bleu),  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$  (en vert) and  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (en jaune) dans l'acétonitrile dégazé. Les intensités ont été normalisées et tracées proportionnellement aux rendements quantiques.

	$\lambda_{\text{max em.}}$ (nm)	$\Phi$ (%)	$\tau$ (ns)
$[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$	628	23	1 780
$[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$	635	19	1 640
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$	643	14	1 440
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	608	9,5	870

Tableau 5 : Données concernant l'émission des complexes de la série dans l'acétonitrile dégazé à température ambiante.

La présence de quaterpyridine semble accroître le rendement quantique de manière régulière au sein de la série, partant du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  à 9,5 %, puis  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$  à 14 %,  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$  à 19% et finalement  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$  à 23 %. Les temps de vie des états excités suivent la même tendance de 870 ns pour  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  à 1.44, 1.64 et 1.78  $\mu\text{s}$  respectivement pour les complexes  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$ , avec un effet bathochrome observé, comparé au  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , d'une vingtaine de nanomètres. Ce résultat peut être expliqué par un abaissement de la LUMO dans les complexes contenant du ligand quaterpyridine, augmentant alors la différence énergétique avec le triplet centré sur le cation métallique, reconnu pour désactiver les processus radiatifs des complexes de ruthénium quaterpyridine. L'efficacité du croisement inter-système entre l'état singulet excité  $^1\text{S}$  et le  $^3\text{MLCT}$  émissif étant considérée égale à l'unité, on observe alors une augmentation en parallèle des rendements quantiques et des temps de vie des états excités.

#### **IV. CONCLUSION**

Ces résultats, à la fois en terme d'électrochimie mais également concernant l'extension de l'absorption par une modification simple du ligand de référence 2,2'-bipyridine, laissent supposer que les espèces de la famille  $[\text{Ru}(\text{bpy})_x(\text{qpy})_{(3-x)}]^{2+}$  sont des photosensibilisateurs potentiellement très bons, et de ce fait, d'excellents candidats en matière de production de dihydrogène photocatalysée (cf chapitre 5). De plus, les pyridines externes présentent une possible coordination par l'hétéroatome permettant la fixation de centres métalliques, et ouvrant ainsi les portes des systèmes supramoléculaires utilisés en photosynthèse artificielle.



# CHAPITRE III :

## CŒURS DE RUTHENIUM(II)

### A LIGANDS TRIDENTES



# CHAPITRE III :

## Cœurs de ruthénium(II) à ligands tridentes

La seconde grande classe de ligands polypyridines réside en la famille des terpyridines. Ces composés tridentes présentent l'avantage de former des complexes métalliques non chiraux et donc de limiter le nombre d'espèces propres formées lors de la construction d'assemblages polynucléaires. C'est pourquoi les chercheurs s'intéressent également à ce type de ligands, malgré des propriétés photophysiques nettement moins remarquables que leurs analogues bidentes.

Les dérivés terpyridines développés ici présentent au minimum deux sites de coordination opposés. L'exemple le plus étudié de nos jours reste le ligand 4'-(4''-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine, noté pytpy (Schéma 8, gauche) présentant un site de coordination tridente, à 180° d'un site monodente. Les ligands évoqués dans ce chapitre sont construits majoritairement sur ce même schéma (Schéma 8). L'extension du nombre de sites, par la fonctionnalisation du pytpy, nous permettra d'augmenter la nucléarité des assemblages à venir. Par ailleurs, l'utilisation d'une version contractée de ce dernier ligand, à travers la substitution des pyridines latérales par deux pyrazines, pourra éventuellement permettre l'augmentation d'un couplage magnétique entre deux potentiels centres métalliques coordonnés au ligand.

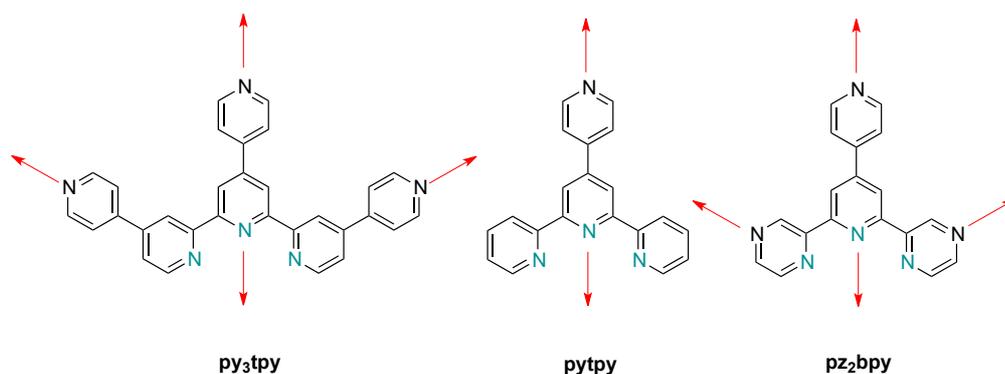


Schéma 8 : Ligands tridentes développés dans ce chapitre.

La synthèse des ligands ainsi que l'optimisation des précurseurs seront donc abordées dans ce chapitre, ainsi que leurs complexes homoleptiques de ruthénium et leurs propriétés électrochimiques et spectroscopiques.

## I. LE TRIS-4,4',4''-(4'''-PYRIDYL)-2,2':6',2''-TERPYRIDINE, L'ÉQUIVALENT TRIDENTE DE LA QUATERPYRIDINE

Au vu des qualités du ligand quaterpyridine évoquées au chapitre précédent, il nous a paru intéressant d'étudier si cet effet de délocalisation électronique sur le ligand pouvait être le même sur un ligand tridentate. De cette manière, les propriétés photophysiques de ligands tridentes pourraient être améliorées. Dans ce but, le ligand tris-4,4',4''-(4'''-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine (py<sub>3</sub>tpy) a été synthétisé, puis comparé au ligand classique terpyridine (tpy).

### 1. RETROSYNTHÈSE

Afin d'obtenir l'équivalent terpyridine du ligand quaterpyridine, plusieurs voies peuvent être imaginées. Par couplage de dérivés halogénés, la synthèse de deux précurseurs non commerciaux aurait dû être envisagée (2-chloro-4,4'-bipyridine et 2,6-dichloro-4,4'-bipyridine). Tenant compte du challenge que ces synthèses représentent, cette voie a été écartée. Deux autres voies ont cependant été testées :

- La première s'inspire de la synthèse du ligand quaterpyridine, avec un couplage, au palladium sur charbon, de la 4,4'-bipyridine. Malheureusement, comme évoqué dans le chapitre précédent, l'espèce obtenue n'est pas le ligand souhaité mais l'équivalent sexipyridine non cyclique formée par la réaction d'un seul site *ortho* pour chaque azote (Schéma 9). Aucune trace de produit de couplage autre qu'en position 2 et 2' de la bipyridine de départ n'a été observée, en cohérence avec la difficulté de réactivité successive des deux sites *ortho* portés par le même cycle.

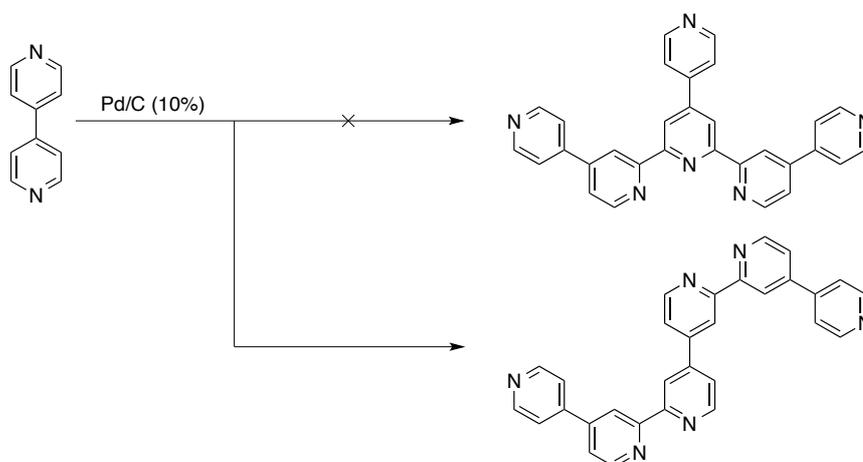


Schéma 9 : Sexipyridine obtenue par couplage réducteur au palladium sur charbon de la 4,4'-bipyridine.

- La seconde voie, plus classique dans la synthèse des terpyridines, et largement développée dans le groupe canadien,<sup>103</sup> consiste à former le cycle central en présence d'ions ammonium à partir de deux équivalents de dérivés acétylés et un aldéhyde. Dérivée des méthodes de Kröhnke<sup>104</sup> et Tschitschibabin<sup>105</sup> la voie de synthèse générale est représentée sur le Schéma 10. C'est cette stratégie qui a été choisie et développée par la suite.

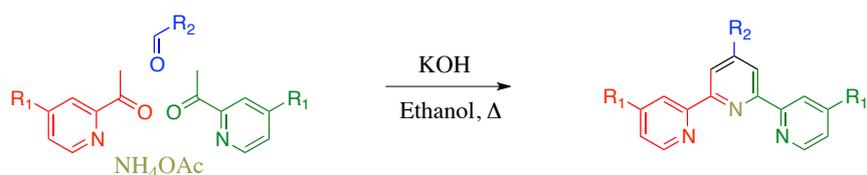


Schéma 10 : Synthèse classique d'une terpyridine substituée.

Si ce type de synthèse est à l'heure actuelle bien maîtrisé, la difficulté réside souvent dans la formation des précurseurs. Dans notre cas, la mono acétylation de la 4,4'-bipyridine n'est mentionnée qu'une seule fois dans la littérature pour expliquer le mécanisme d'acétylation qui conduit en réalité à une très large majorité de bis, tris et tétra-acétylation et un taux de conversion de la 4,4'-bipyridine maximum de 20 %.<sup>106</sup> La synthèse de ce précurseur n'étant donc pas formellement rapportée, si ce n'est à l'état de traces, nous nous sommes attachés à l'optimiser avec l'aide de Gabriel Mercier, au cours de son stage de Master 1.

## 2. OPTIMISATION DE LA SYNTHÈSE DU PRÉCURSEUR ACÉTYLE

L'acétylation de composés organiques contenant une unité pyridine peut être menée principalement de deux manières. La première utilise un catalyseur d'argent, en présence d'acide pyruvique (comme source de radical acétyle), d'acide sulfurique et de persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Schéma 11).<sup>107</sup> La seconde met en œuvre une catalyse au fer, la source de radicaux acétyle étant l'acétaldéhyde, en présence d'acide trifluoroacétique, et de *tert*-butyl hydroperoxide (Schéma 14).<sup>108</sup> Ces deux voies passent par un mécanisme radicalaire mal contrôlé. Le challenge de cette réaction consiste donc à obtenir le produit monoacétylé, puisque la fonctionnalisation d'un hétérocycle par un groupe acétyle est connue pour activer fortement la poursuite de la réaction sur d'éventuels autres sites.<sup>106</sup>

### 2.1 Catalyse à l'argent

La voie par l'argent nous a tout d'abord paru la plus intéressante aux vues des résultats rapportés dans la littérature. Cette méthode, en milieu biphasique, a été développée par

F. Fontana et F. Minisci en 1991 et se base sur la différence de basicité et lipophilicité entre le réactif de départ et le produit monoacétylé.<sup>109</sup>

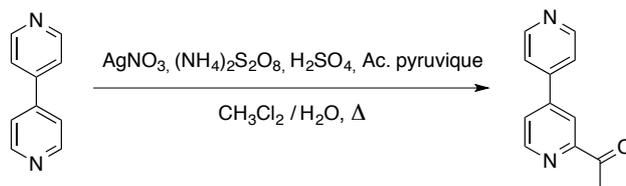


Schéma 11 : Voie de synthèse du 2-acétyl-4,4'-bipyridine par catalyse à l'argent.

Le mode opératoire général consiste à chauffer au reflux un mélange eau / dichlorométhane contenant dans un premier temps la 4,4'-bipyridine, l'acide pyruvique et le nitrate d'argent, auquel est ajouté une solution aqueuse de persulfate d'ammonium et d'acide fort (sulfurique ou trifluoroacétique). La réaction est terminée lorsque plus aucun dégagement gazeux n'est observé. La température est rapidement abaissée dans un bain de glace et l'ensemble est ramené à pH basique (12-13) par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium saturée. Le mélange brut est alors obtenu, après extraction au dichlorométhane, sous forme d'une huile brune.

Une proposition de mécanisme (Schéma 12) est rapportée dans la littérature,<sup>109</sup> souvent retrouvée pour les substitutions d'hétérocycles par des radicaux carbonés.<sup>110</sup>

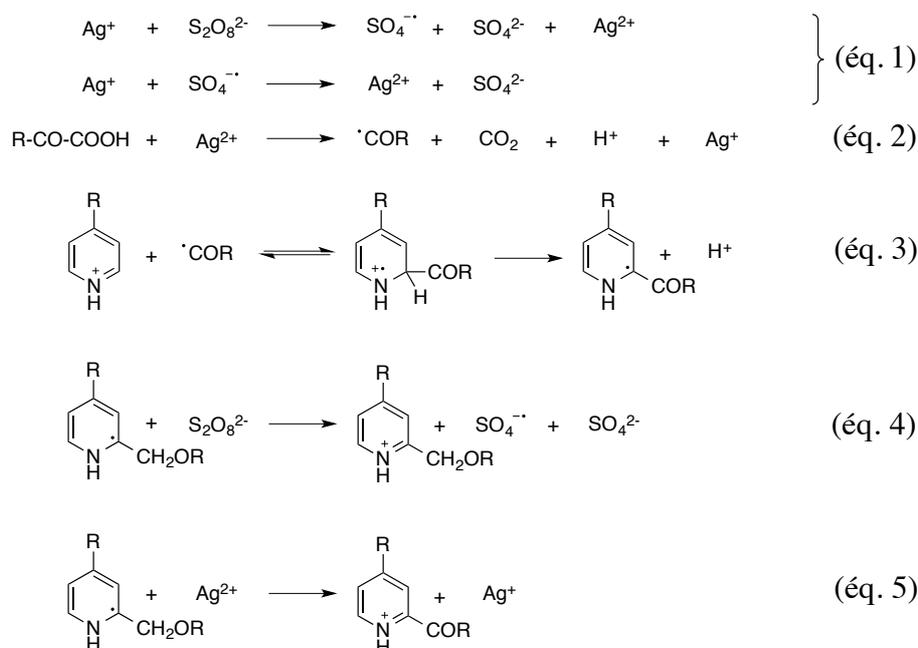


Schéma 12 : Proposition de mécanisme pour l'acétylation d'un hétérocycle catalysée à l'argent en présence de persulfates.

Il consiste d'abord en l'oxydation d'ion argent(I) en argent(II) par les ions persulfates (éq. 1),<sup>111</sup> puis en la décarboxylation oxydante d'un acide possédant une fonction cétone en  $\alpha$  (éq. 2). Une fois le radical généré, il réagit par substitution radicalaire de l'hétérocycle électrophile (éq. 3). La nouvelle espèce radicalaire cyclique ainsi formée se désactive en présence de persulfate pour redonner les radicaux de l'équation 1 (éq. 4), mais également en présence d'ion argent(II) pour régénérer le catalyseur argent(I) (éq. 5). Dans cette même publication, plusieurs tests ont été menés, faisant varier chacun des réactifs pour cinq hétérocycles différents (quinoline, 4-cyanopyridine, 4-acétylpyridine, pyrazine et quinoxaline) possédant tous deux sites d'acétylation privilégiés. Nous avons donc tenté d'optimiser ces conditions et de les adapter au cas de la 4,4'-bipyridine, présentant 4 sites réactifs. Partant des conditions décrites dans la littérature, nous avons opté pour un équivalent de bipyridine, 0.7 éq. de nitrate d'argent, 3 éq. d'acide pyruvique, 1 éq. d'acide trifluoroacétique, et 1,5 éq. de persulfate d'ammonium.

La purification est ensuite menée par chromatographie sur gel de silice, éluée à l'acétate d'éthyle. La difficulté réside ici en la séparation de la 4,4'-bipyridine du produit mono-acétylé. Afin de faciliter la purification, deux paramètres ont été pris en compte : (i) la teneur du mélange brut en produit mono-acétylé, (ii) la conversion en 4,4'-bipyridine, qui a elle aussi été optimisée.

Les deux critères de synthèse ont pu être évalués par intégration de pics caractéristiques en RMN du proton dans  $\text{CDCl}_3$ . Le mélange brut contient cinq espèces distinctes : le réactif de départ (4,4'-bipyridine), le produit mono-acétylé, les deux produits de bis-acétylation et enfin, celui de tris-acétylation. Dans de rares cas le produit tétra-acétylé a été observé, mais toujours à l'état de traces, conséquence directe de conditions de réaction assez douces (faible température, temps court). Un pic caractéristique pour chaque espèce a été identifié : il s'agit des pics à 7.47 ppm pour la 4,4'-bipyridine, à 7.52 et 7.66 ppm pour le mono-acétylé, 7.56 ppm pour le 2,2'-bisacétylé, 7.71 ppm pour le 2,6-bisacétylé et enfin 7.75 pour le tris-acétylé (Figure 41). Ces pics correspondent tous aux atomes d'hydrogène en position *mé*ta de chaque cycle pyridinique (Schéma 13).

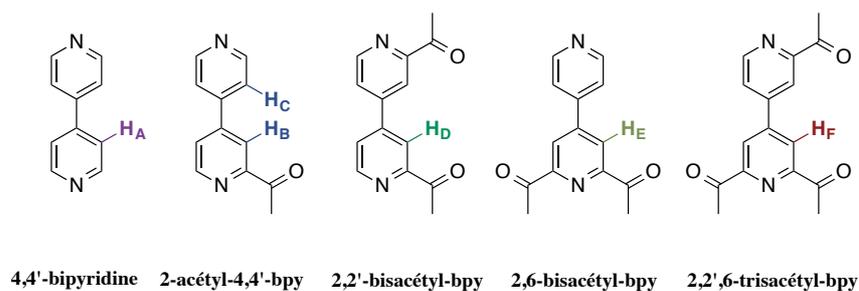


Schéma 13 : Mélanges d'espèces obtenues lors de la réaction d'acétylation de la 4,4'-bipyridine.

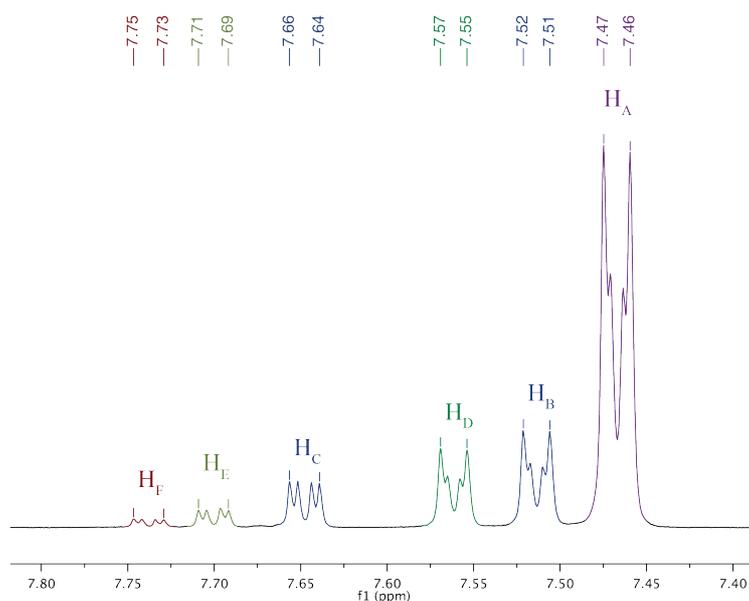


Figure 41 : Zone d'intérêt du spectre RMN <sup>1</sup>H présentant le mélange brut d'acétylation de la 4,4'-bipyridine.

Suivant cette voie de synthèse, les paramètres suivants ont donc été optimisés successivement :

- l'acide fort (acide sulfurique ou acide trifluoroacétique) et son nombre d'équivalent(s).
- le mode de chauffage (thermique ou micro-ondes).
- le temps de réaction.
- l'initiateur radicalaire, le persulfate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.
- le nombre d'équivalents de la source du radical acétyle, ici l'acide pyruvique.
- la concentration globale en réactif.

Parmi ces paramètres, nombre d'entre eux n'ont montré aucune influence sur les ratios entre les espèces obtenues. C'est le cas de la nature de l'acide (acide trifluoroacétique vs acide

sulfurique) (Figure 44) et de sa concentration (Tableau 6 et Figure 42), laissant penser que seul importe le fait que toute la 4,4'-bipyridine soit protonée. Il en va de même avec la quantité en catalyseur.

Entrées	Eq. Acide	% bpy	% 2-Ac-bpy	% 2,2-dAc-bpy	% 2,6-dAc-bpy
1	1	66	24	8	3
2	5	71	20	7	1
3	7.5	74	18	7	1
4	10	71	20	6	3

Tableau 6 : Influence de la quantité d'acide trifluoroacétique dans la catalyse à l'argent.

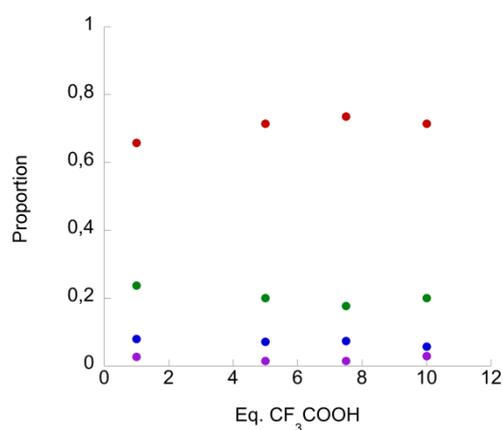


Figure 42 : Influence de la quantité d'acide trifluoroacétique dans la catalyse à l'argent sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,2'-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en violet).

En terme de paramètres purement physiques, même si un chauffage au micro-ondes semble améliorer quelque peu la conversion (comparé à un chauffage thermique traditionnel), le temps de réaction, lui, n'influe pas. On peut donc émettre l'hypothèse que la cascade radicalaire se neutralise très rapidement malgré la préservation potentielle du catalyseur métallique. Ces résultats sont résumés dans le Tableau 7 (et la Figure 43) dans les entrées 01 à 08 pour le chauffage au micro-ondes puis 09 à 21 pour le chauffage thermique traditionnel.

Entrées	Mode de Chauffage	Temps	% bpy	% 2-Ac-bpy	% 2,2-dAc-bpy	% 2,6-dAc-bpy
1	MW	15 s	56	19	10	9
2	MW	30 s	59	18	9	8
3	MW	1 min	64	17	6	8
4	MW	5 min	56	20	9	10
5	MW	10 min	63	15	9	8
6	MW	15 min	63	14	10	8
7	MW	30 min	62	15	10	7
8	MW	1 h	57	20	8	9
9	Thermique	5 min	70	23	4	3
10	Thermique	1 h	70	23	4	3
11	Thermique	2 h	79	14	4	2
12	Thermique	2.5 h	73	19	5	3
13	Thermique	3 h	73	20	4	3
14	Thermique	3.5 h	75	19	4	2
15	Thermique	4 h	77	17	4	2
16	Thermique	4.5 h	72	20	5	3
17	Thermique	5 h	68	24	5	3
18	Thermique	6 h	71	21	5	3
19	Thermique	7 h	82	14	3	2
20	Thermique	8 h	72	21	4	3
21	Thermique	24 h	72	21	4	3

Tableau 7 : Influence des paramètres de chauffage dans la catalyse à l'argent.

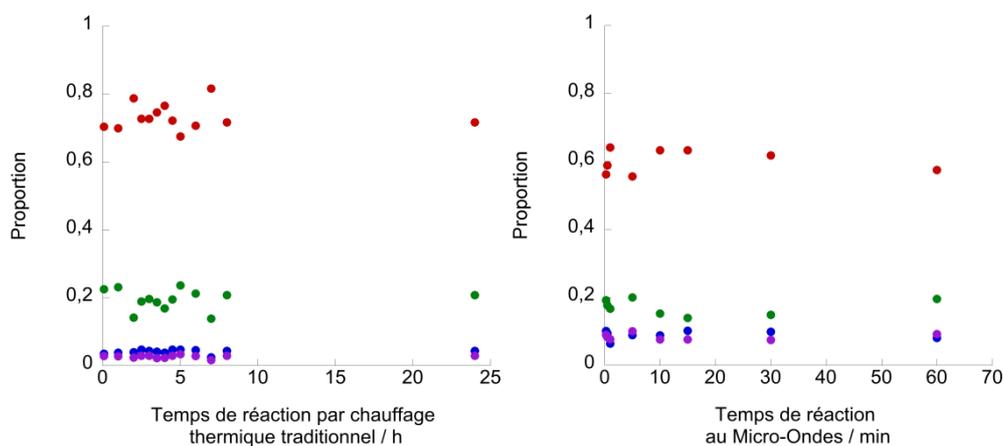


Figure 43 : Influence de la durée de chauffage thermique traditionnel (à gauche) et au micro-ondes (à droite) dans la catalyse à l'argent sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,2'-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en violet).

En revanche, la quantité de persulfate augmente la conversion de la bipyridine jusqu'à un plateau entre 2 et 4 équivalents comme présenté dans le Tableau 8 et le graphique associé Figure 44, que l'on soit en présence d'acide sulfurique (entrées 01 à 06) ou trifluoroacétique (entrées 07 à 12).

Entrées	Acide	Eq. $S_2O_8^{2-}$	% bpy	% 2-Ac-bpy	% 2,2-dAc-bpy	% 2,6-dAc-bpy
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.1	80	18	2	2
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.5	74	21	3	2
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	69	24	4	3
4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.5	66	25	4	3
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	61	26	8	4
6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4	58	27	9	5
7	CF <sub>3</sub> COOH	1.1	76	21	2	2
8	CF <sub>3</sub> COOH	1.5	71	23	2	3
9	CF <sub>3</sub> COOH	2	65	27	4	3
10	CF <sub>3</sub> COOH	2.5	62	28	6	4
11	CF <sub>3</sub> COOH	3	58	28	7	5
12	CF <sub>3</sub> COOH	4	55	27	11	6

Tableau 8 : Influence de la quantité de persulfate en présence d'acide sulfurique ou trifluoroacétique dans la catalyse à l'argent.

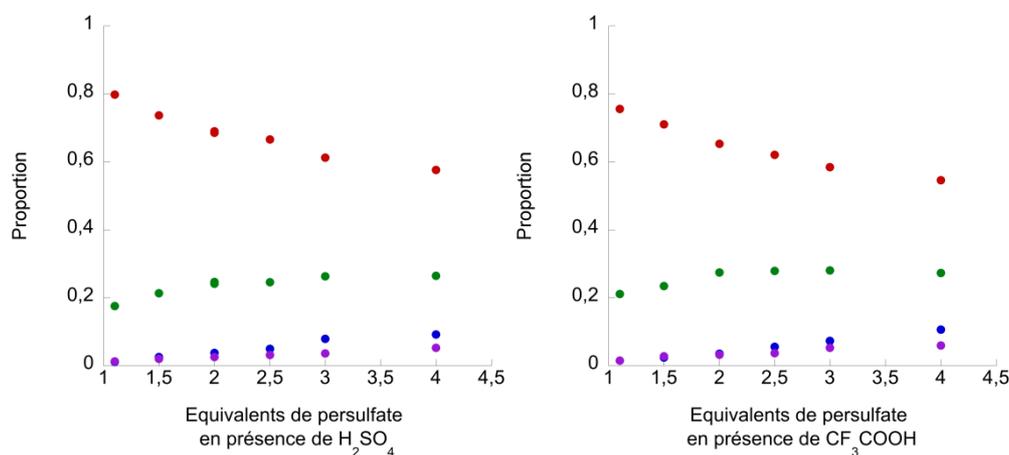


Figure 44 : Influence de la quantité de persulfate en présence d'acide sulfurique (à gauche) ou trifluoroacétique (à droite) dans la catalyse à l'argent sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,2'-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en violet).

A l'inverse, et de manière surprenante, la présence d'un grand nombre d'équivalents d'acide pyruvique nuit à la réaction comme on peut l'observer dans le Tableau 9 et Figure 45.

Entrées	Eq. Acide Py	% bpy	% 2-Ac-bpy	% 2,2-dAc-bpy	% 2,6-dAc-bpy
1	1	63	25	9	4
2	2	68	23	7	3
3	3	68	23	7	3
4	4	75	18	6	1
5	5	71	20	6	3
6	10	78	17	3	2

Tableau 9 : Influence de la quantité d'acide pyruvique dans la catalyse à l'argent.

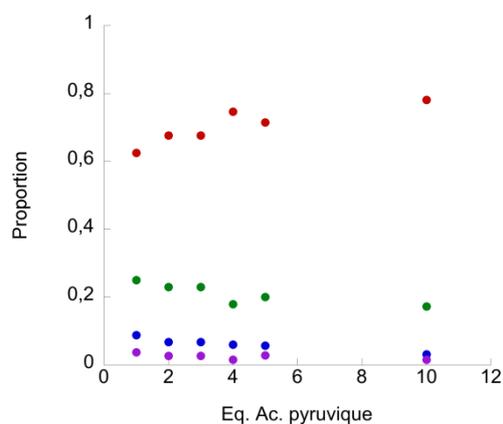


Figure 45 : Influence de la quantité d'acide pyruvique dans la catalyse à l'argent sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,2'-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en violet).

Enfin, la concentration globale des réactifs ne semble que peu influencer les résultats obtenus même si une légère tendance à des conversions plus élevées est remarquée à concentration plus haute (Tableau 10 et Figure 46).

Entrées	V Solvant	% bpy	% 2-Ac-bpy	% 2,2-dAc-bpy	% 2,6-dAc-bpy
1	2	67	23	7	3
2	4	65	23	8	3
3	5	63	24	9	4
4	10	77	12	8	2
5	20	79	12	6	2

Tableau 10 : Influence de la concentration globale dans la catalyse à l'argent.

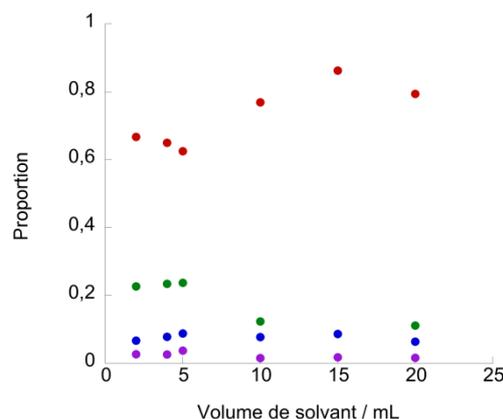


Figure 46 : Influence du volume de solvant dans la catalyse à l'argent sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,2'-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en violet).

Pour conclure, la faible conversion observée semble due à une désactivation potentielle de la cascade générant les radicaux, mais probablement pas de l'espèce active du catalyseur d'argent. Dans ce cas, les résultats obtenus permettent de mettre en évidence la difficulté de rationalisation du mécanisme permettant un contrôle de la réaction. Les conditions suivantes ont donc été adoptées pour cette voie : 1 éq. bpy, 1 éq.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4 éq.  $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_2\text{O}_8)$ , 0.1 éq.  $\text{AgNO}_3$ , 1 éq. d'acide pyruvique, dans 20 mL de solvant ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1:1)) par 10 g de 4,4'-bipyridine conduisant à des taux de conversion de 30 %. Devant ces résultats très en dessous de ce qui a pu être rapporté dans la littérature, l'optimisation de la catalyse à l'argent a été laissée de côté afin de développer celle au fer.

## 2.2 Catalyse au Fer

La seconde voie de catalyse rapportée utilise le fer. Les conditions de départ ont été inspirées de l'acétylation multiple de la 4,4'-bipyridine<sup>106</sup> ainsi que de la mono-acétylation du nicotinate d'éthyle<sup>112</sup> soit pour un équivalent de 4,4'-bipyridine, 5 éq. d'acétaldéhyde  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , 2 éq. de hydroperoxyde de *tert*-butyle *t*-BuOOH, 1 éq. d'acide trifluoroacétique  $\text{CF}_3\text{COOH}$  et enfin 0.02 éq. de sulfate de fer  $\text{FeSO}_4$ .

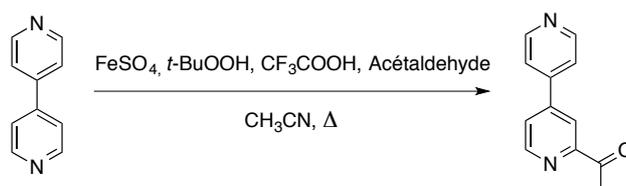


Schéma 14 : Voie de synthèse du 2-acétyl-4,4'-bipyridine par catalyse au fer.

Là encore, le mécanisme proposé fait l'hypothèse de l'attaque du radical RCO• en position *ortho* de l'azote d'une pyridine, comme détaillé dans les équations (éq. 3), (éq. 4) et (éq. 5).<sup>106</sup> Le radical est maintenant généré par une cascade radicalaire où le sel de fer(II) permet la création du radical (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO• à partir de l'hydroperoxyde de *tert*-butyle, comme illustré par l'équation 6. Ce n'est que ce dernier qui, réagissant avec l'acétaldéhyde (éq. 7), permettra la création du radical CH<sub>3</sub>CO•, origine du groupement acétyle greffé. Ces variations du premier mécanisme présenté au Schéma 12 sont illustrées au Schéma 15.

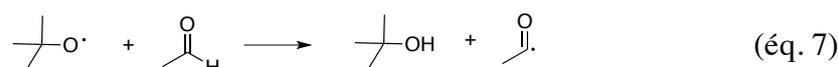
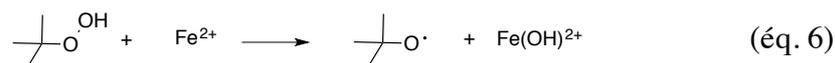


Schéma 15 : Proposition de mécanisme pour l'acétylation d'un hétérocycle catalysée au fer.

Le mode opératoire général consiste à dissoudre la 4,4'-bipyridine dans l'acétonitrile en présence d'acétaldéhyde. Puis sont ajoutés le catalyseur FeSO<sub>4</sub> et l'acide CF<sub>3</sub>COOH. En dernier lieu, l'ajout de *t*-BuOOH marque le début de la réaction, portée à reflux. Lorsque la réaction est terminée, l'acétonitrile est évaporé, le résidu est repris dans l'eau, et le milieu est basifié à l'aide de carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Le mélange brut réactionnel est récupéré par extraction au toluène, et analysé par RMN du proton. On remarque alors que les produits de tris- et tétra-acétylation ne sont plus observés et que seul le produit de bis-acétylation 2,6'-bisacétyl-4,4'-bipyridine est obtenu.

Dans le cas de cette catalyse au fer, les paramètres suivants ont été étudiés successivement :

- La quantité de catalyseur au fer.
- Le temps de réaction en fonction du mode de chauffage (micro-ondes vs thermique).
- La quantité d'acétaldéhyde.
- La quantité d'acide trifluoroacétique.
- La concentration globale des réactifs.
- La quantité de *t*-BuOOH.

Les paramètres semblent influencer nettement plus la proportion de chacun des produits obtenus. Cependant, la quantité en catalyseur, comme illustré dans le Tableau 11 et la Figure 47, ne semble pas jouer sur ces résultats. A nouveau, la catalyse ne semble donc pas limitée par un empoisonnement du catalyseur.

Entrées	Eq. FeSO <sub>4</sub>	% bpy	% Mono Ac	% Bis Ac
1	0.02	65	18	13
2	0.05	67	24	9
3	0.1	67	21	12
4	0.2	67	20	13
5	0.3	69	21	10
6	0.4	65	29	6
7	0.5	67	22	10
8	0.75	69	19	12
9	2	70	19	12

Tableau 11 : Influence de la quantité de catalyseur dans la catalyse au fer.

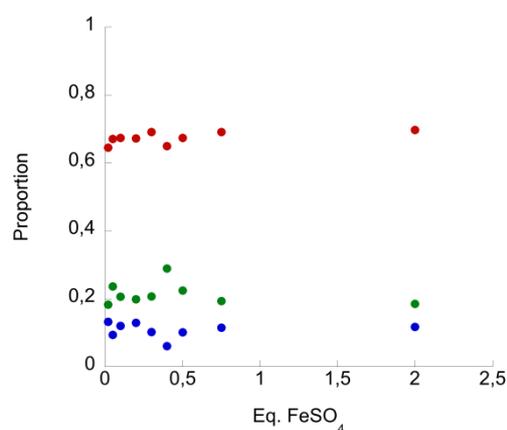


Figure 47 : Influence de la quantité de catalyseur dans la catalyse au fer sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu).

Concernant le temps ainsi que le mode de chauffage, le Tableau 12 présente les résultats par voie thermique traditionnelle (entrées 09 à 14) et démontre que le temps de réaction n'influence que très peu la réaction. Notons que les tests au micro ondes (entrées 01 à 08) ont été peu développés pour des raisons pratiques, les contenants de réaction ne permettant pas une augmentation de l'échelle de synthèse *a posteriori*. Cependant, comme observé en Figure 48, une conversion optimale semble être atteinte après 30 minutes.

Entrées	Mode de Chauffage	Temps	% bpy	% Mono	% Bis
1	MW	1 min	83	17	0
2	MW	2 min	79	19	2
3	MW	5 min	81	16	3
4	MW	10 min	72	25	3
5	MW	15 min	70	27	3
6	MW	30 min	68	<b>29</b>	3
7	MW	1 h	71	26	3
8	MW	2 h	69	28	3
9	Thermique	1 h	86	12	2
10	Thermique	2 h	81	18	2
11	Thermique	3 h	81	18	2
12	Thermique	3.5 h	88	11	2
13	Thermique	4 h	66	12	2
14	Thermique	overnight	86	12	2

Tableau 12 : Influence des paramètres de chauffage dans la catalyse au fer.

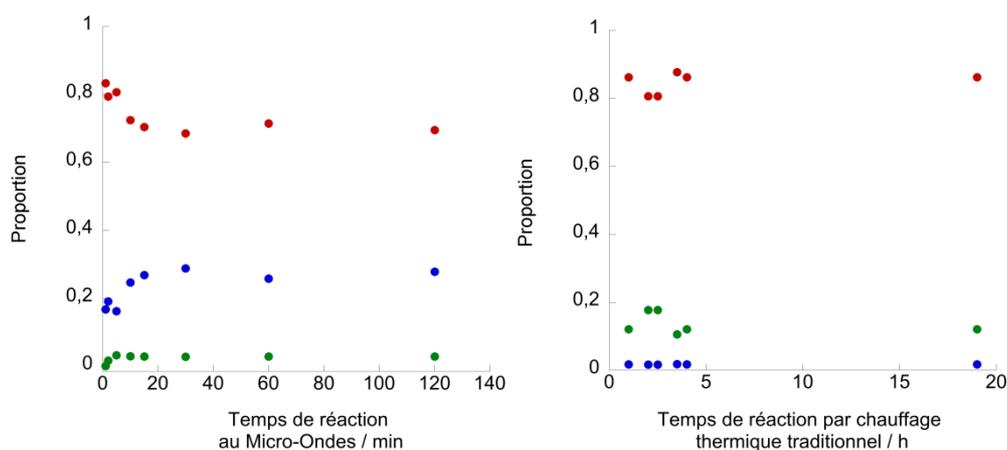


Figure 48 : Influence de la durée de chauffage thermique traditionnel (à gauche) et au micro-ondes (à droite) dans la catalyse au fer sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu).

Comme illustré par le Tableau 13, deux des paramètres optimisés semblent influencer la réaction d'une même manière. Il s'agit de la quantité d'acétaldéhyde (entrées 01 à 06) et d'acide trifluoroacétique (entrées 07 à 12). Une augmentation de chacun de ces paramètres traduit l'augmentation de la conversion de la 4,4'-bipyridine ainsi qu'une augmentation de la teneur en produit monoacétylé, jusqu'à un certain pallier, où ils redeviennent néfastes (Figure 49). Ces paliers correspondent respectivement à cinq équivalents d'acétaldéhyde et 5

équivalents d'acide trifluoroacétique. On observe alors pour la première fois une quantité de produit monoacétylé légèrement supérieure à la quantité de produit de départ présent dans le mélange réactionnel brut.

Entrées	Paramètre optimisé	% bpy	% Mono	% Bis
1	acétaldéhyde	88	12	0
2	acétaldéhyde	68	28	4
3	acétaldéhyde	63	34	4
4	acétaldéhyde	30	<b>54</b>	16
5	acétaldéhyde	50	46	5
6	acétaldéhyde	51	43	6
7	CF <sub>3</sub> COOH	69	28	3
8	CF <sub>3</sub> COOH	58	37	5
9	CF <sub>3</sub> COOH	49	46	5
10	CF <sub>3</sub> COOH	42	<b>53</b>	5
11	CF <sub>3</sub> COOH	53	43	4
12	CF <sub>3</sub> COOH	100	0	0

Tableau 13 : Influence de la quantité d'acétaldéhyde et acide trifluoroacétique dans la catalyse au fer.

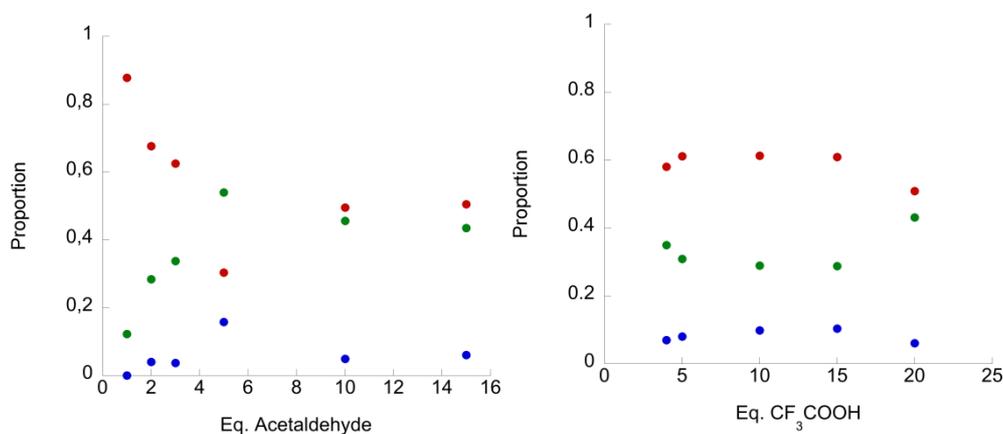


Figure 49 : Influence de la quantité d'acétaldéhyde (à gauche) et acide trifluoroacétique (à droite) dans la catalyse au fer sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu).

La quantité de solvant (Tableau 14 et Figure 50) présente une légère tendance à diminuer dans un premier temps le taux de conversion du produit de départ, avant de favoriser de nouveau la réaction. Pour cette raison, 20 mL de solvant par gramme de 4,4'-bipyridine ont été utilisés.

Entrées	V solvant	% bpy	% Mono	% Bis
1	4	58	35	7
2	5	61	31	8
3	10	61	29	10
4	15	61	29	10
5	20	51	43	6

Tableau 14 : Influence du volume de solvant dans la catalyse au fer.

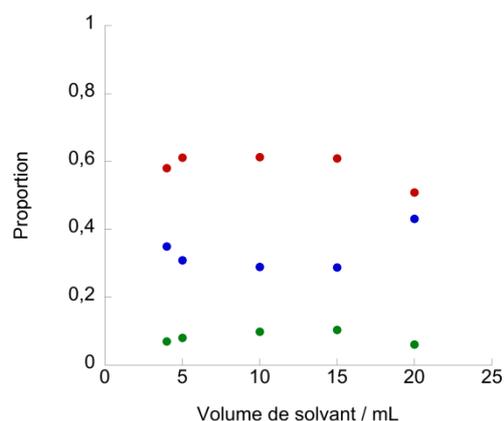


Figure 50 : Influence du volume de solvant dans la catalyse au fer sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu).

Enfin, la quantité d'hydroperoxide de *tert*-butyle nous permet d'atteindre l'équilibre pour lequel la quantité de produit monoacétylé ne varie plus mais où la conversion du produit de départ continue d'enrichir le milieu en produits poly-acétylés (Figure 51). Pour la première fois ici, la 4,4'-bipyridine devient le produit minoritaire (entrée 04 à 06 du Tableau 15).

Entrées	Eq. t-BuOOH	% bpy	% Mono	% Bis
1	1	46	50	4
2	2	31	61	8
3	3	18	65	13
4	4	14	64	18
5	5	13	65	18
6	10	<b>10</b>	<b>61</b>	24

Tableau 15 : Influence de la quantité de t-BuOOH dans la catalyse au fer.

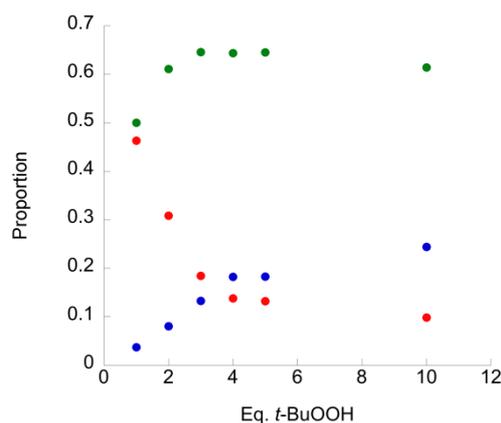


Figure 51 : Influence de la quantité de *t*-BuOOH dans la catalyse au fer sur les ratios de 4,4'-bipyridine (en rouge), 2-acétyl-4,4'-bipyridine (en vert), 2,6-bisacétyl-4,4'-bipyridine (en bleu).

Pour conclure, la catalyse au fer semble être plus rationalisable. Cependant, les conditions optimisées n'ont pas donné, à grande échelle, les résultats escomptés. Après quelques adaptations à une échelle dix fois supérieure, le produit de monoacétylation a été obtenu dans un rendement maximum de 35%, après purification, dans les conditions suivantes: 1 éq. bpy, 5 éq. CF<sub>3</sub>COOH, 5 éq. d'acétaldéhyde, 0.05 éq. FeSO<sub>4</sub>, 10 éq. de *t*-BuOOH, dans 20 mL de solvant (acétonitrile) par gramme de 4,4'-bipyridine.

### 2.3 Conclusion

L'optimisation de ces deux voies de synthèse nous a permis d'obtenir 35 % de rendement du produit de monoacétylation pur. Le nombre de manipulations important n'a cependant pas permis la rationalisation de ces cascades radicalaires et certains résultats sont restés contre-intuitifs. Il en est d'ailleurs de même pour les poly-acétylations rapportées dans la littérature avec, par exemple, une quatrième acétylation qui devient possible non plus sur le dernier site en ortho (6') mais celui en méta (5') de la 4,4'-bipyridine.<sup>106</sup> Les auteurs ont là aussi beaucoup de peine à expliquer ces résultats et des hypothèses sur la variation de basicité des produits en présence ont été évoquées. Le caractère non trivial de cette réaction a été largement mis en évidence dans ce début de chapitre et il nous est paru prometteur de pouvoir « contrôler » l'arrêt de la réaction à la mono-acétylation à hauteur de 35%. Même si une part du travail reste potentiellement à accomplir sur cette optimisation, la synthèse du ligand terpyridine, cœur du projet, en a limité là le développement.

### 3. SYNTHÈSE DU LIGAND PY<sub>3</sub>TPY

La synthèse du ligand a ensuite été réalisée par la méthode adaptée de celles de Kröhnke<sup>104</sup> et Tschitschibabin<sup>105</sup> et la voie de synthèse est présentée Schéma 16.

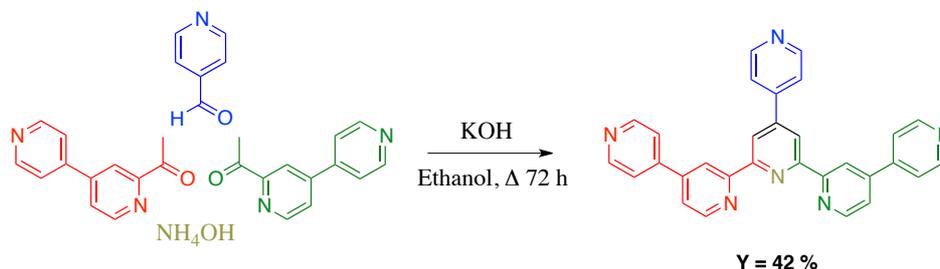


Schéma 16 : Voie de synthèse du ligand *py<sub>3</sub>tpy* par la méthode de Kröhnke et Tschitschibabin.

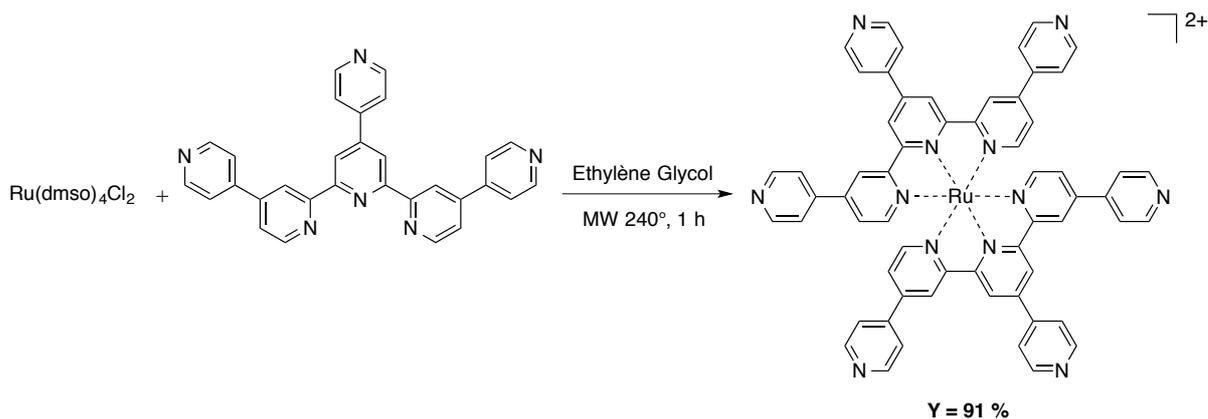
Pour cette synthèse, deux équivalents de 2-acétyl-4,4'-bipyridine et un équivalent de 4-pyridinecarboxaldéhyde sont dissous dans l'éthanol. Dix équivalents de NH<sub>4</sub>OH sont ajoutés et l'ensemble est porté à reflux pendant 72 heures. Afin de ne plus observer le produit dicétone non cyclisé, 20 autres équivalents de NH<sub>4</sub>OH sont ajoutés au cours de la réaction. Le ligand formé précipite dans le milieu, est récupéré par simple filtration, puis lavé à l'éthanol. Le produit pur est obtenu dans un rendement de 42 %.

Le ligand étant très peu soluble dans le chloroforme à chaud, une RMN de qualité a été obtenue par dissolution du ligand dans l'acide trifluoroacétique deutérié. L'ajout d'une référence de D<sub>2</sub>O dans un capillaire interne permet un meilleur « shim ». L'usage d'un tube coaxial de RMN facilite alors la mesure.

## 4. SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE RUTHENIUM

### 4.1 Synthèses

Afin d'obtenir le nouveau cœur d'architecture radiale non chiral, et en vue d'obtenir une nucléarité de 1 pour 6, le ligand *py<sub>3</sub>tpy* a été complexé à un centre métallique de ruthénium(II). De manière analogue au [Ru(qpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> le complexe a été synthétisé sous irradiation au micro-ondes comme présenté Schéma 17.


 Schéma 17 : Synthèse du complexe homoleptique  $[Ru(py_3tpy)_2]^{2+}$ .

Après une heure dans l'éthylène glycol à 240 °C au micro-ondes, le mélange obtenu est rouge foncé. Le complexe, alors sous forme de sel de chlorure, est isolé par précipitation de son sel d'hexafluorophosphate par ajout d'une solution saturée de  $KPF_6$ . Le produit est filtré sur célite, repris dans un minimum d'acétonitrile puis précipité au diéthyléther afin d'obtenir l'espèce  $[Ru(py_3tpy)_2](PF_6)_2$ . Le complexe est purifié sur un « plug » de silice, élué par le mélange acétonitrile / eau / solution saturée de  $KNO_3$  (7:2:1). Une nouvelle précipitation du sel d'hexafluorophosphate nous permet d'obtenir le complexe pur, dans un rendement de 91 %. De plus, des cristaux rouge foncé du complexe de qualité suffisante ont pu être obtenus par diffusion lente de diéthylether dans une solution du composé dissout dans l'acétone, permettant une caractérisation par diffraction des rayons X du sel d'hexafluorophosphate.

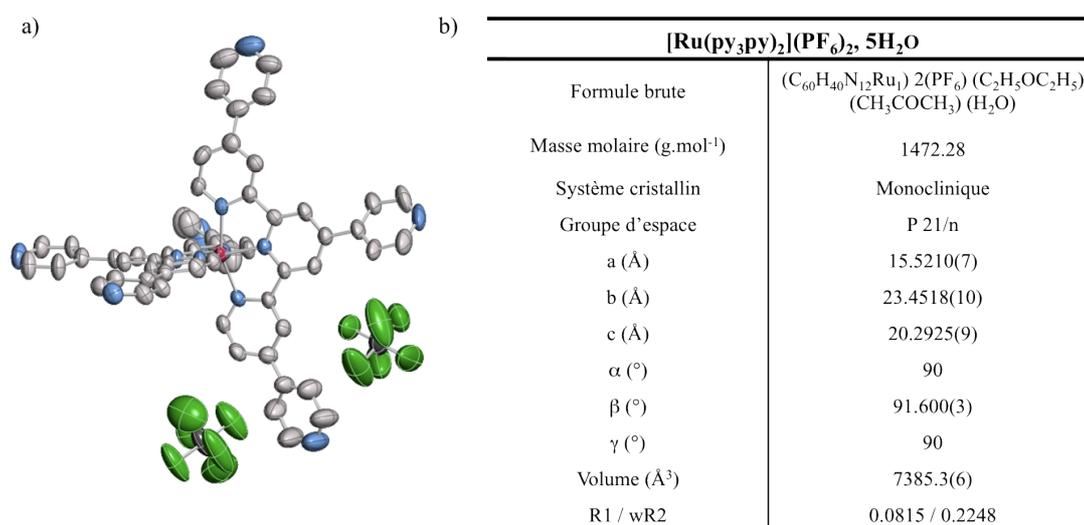


Figure 52 : (a) Représentation ORTEP du complexe  $[Ru(py_3tpy)_2](PF_6)_2$ . (Ru en rouge, C en noir, N en bleu, P en orange, F en vert). Les atomes d'hydrogène et les solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées à 50 %. (b) Données cristallographiques du composé  $[Ru(py_3tpy)_2](PF_6)_2$ .

Le complexe  $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  cristallise dans un groupe d'espace monoclinique  $P 2_1/n$  dont les paramètres de maille sont détaillés en Figure 52. L'unité asymétrique contient un complexe dans son ensemble, deux  $\text{PF}_6$  ainsi qu'une molécule d'eau, une de diéthyléther et enfin une d'acétone.

La géométrie du complexe à l'état solide a été comparée à celle optimisée par calcul théorique DFT (PBE0/LanL2DZ, cpcm). Le composé présente une géométrie octaédrique distordue de la sphère de coordination du ruthénium avec des angles trans N-Ru-N d'environ  $157,5^\circ$ , caractéristiques des ligands terpyridines, au lieu de  $180^\circ$  pour une géométrie octaédrique parfaite. Les ligands  $\text{py}_3\text{tpy}$  présentent les valeurs classiques des angles de torsion des pyridines externes, soit environ  $31^\circ$ , et une planéité des sites terpyridines (angle moyen entre les plans des pyridines de  $0,6^\circ$ ). Ces données cristallographiques coïncident avec les calculs DFT comme évoqué dans le Tableau 16. La variation dans les angles de torsion des pyridines dans la structure DRX, provient de l'implication des pyridines externes dans des interactions d'empilement  $\pi$  intervenant à l'état solide.

	$[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$			
	DFT		DRX	
Distances Ru-N (Å)	1.988 (py centrale)	2.076 (py externe)	1.977(5)	2.068(5)
			1.980(5)	2.073(5)
				2.076(5)
				2.091(5)
Angles <i>trans</i> N-Ru-N (°)	158.2		157.4(2)	157.5(2)
$d_{\text{C-C}}$ entre les cycles des sites 4,4' (Å)	1.481		1.492(10)	1.477(9)
			1.521(12)	1.471(12)
			1.475(12)	1.473(10)
$d_{\text{C-C}}$ entre les cycles des sites 2,2' (Å)	1.473		1.457(10)	1.493(10)
			1.467(9)	1.484(9)
$\alpha$ , angle entre les plans moyens* (°) des sites 4,4'	32.9 (py centrale)	30.8 (py externe)	15.5	11.9
			34.6	39.9
				18.1
				25.4
$\beta$ , angle entre les plans moyens* (°) des sites 2,2'	0.5	0.3	4.2	0.2
	0.7	0.8	3.5	7.1

Tableau 16 : Dimensions caractéristiques du complexe  $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})_2]^{2+}$  par DFT et DRX.

#### 4.2 Application de la méthode de synthèse couplée

Afin de tester la méthode de synthèse couplée de photosensibilisateurs développée au chapitre précédent, la synthèse d'un complexe hétéroleptique avec le bromo-phenyl-terpyridine, disponible au laboratoire, a été réalisée selon le Schéma 18.

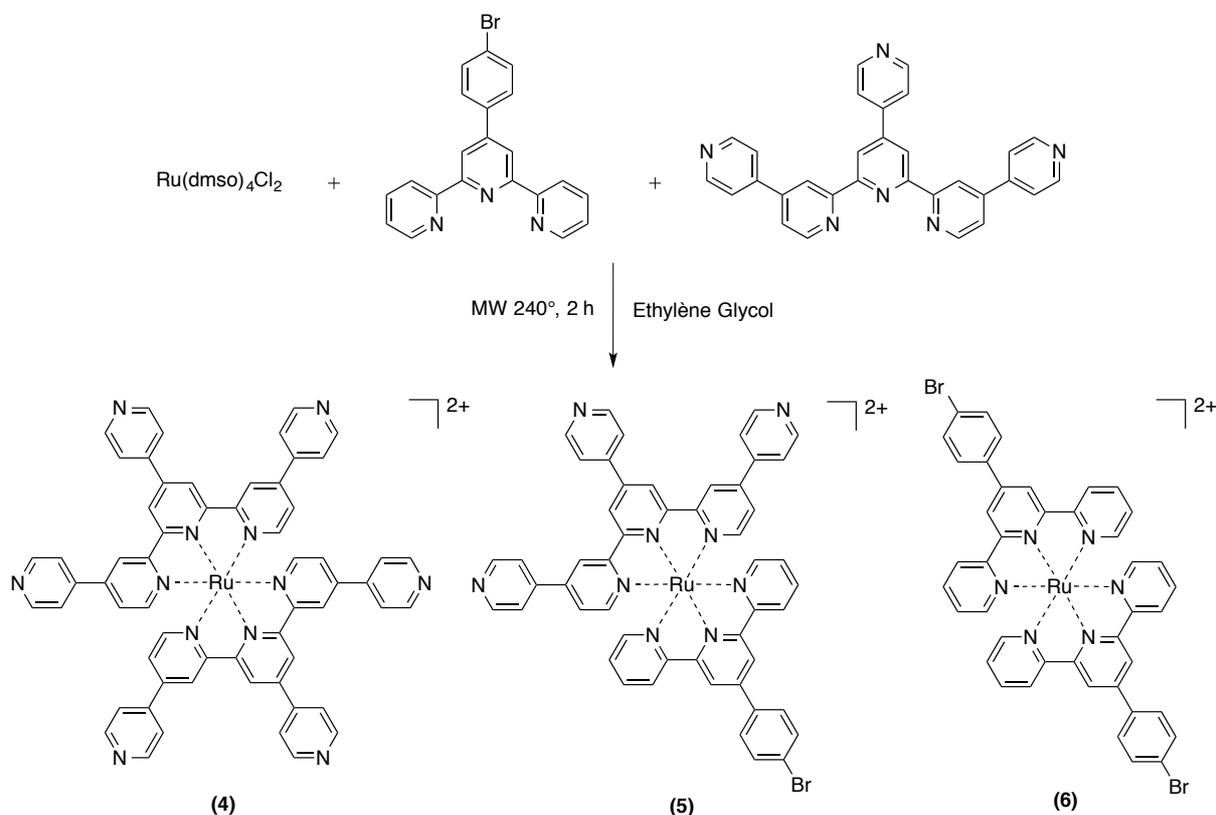


Schéma 18 : Synthèse couplée de complexes de  $Ru^{II}$  à base des ligands BrPhtpy et  $py_3tpy$ .

Ce dernier ligand a été choisi pour la potentialité de couplage qu'offre la fonction bromo, ce qui ouvrirait la porte, à terme, aux structures de type Janus,<sup>113</sup> une molécule avec deux faces distinctes, accepteur et donneur par exemple (Figure 53).

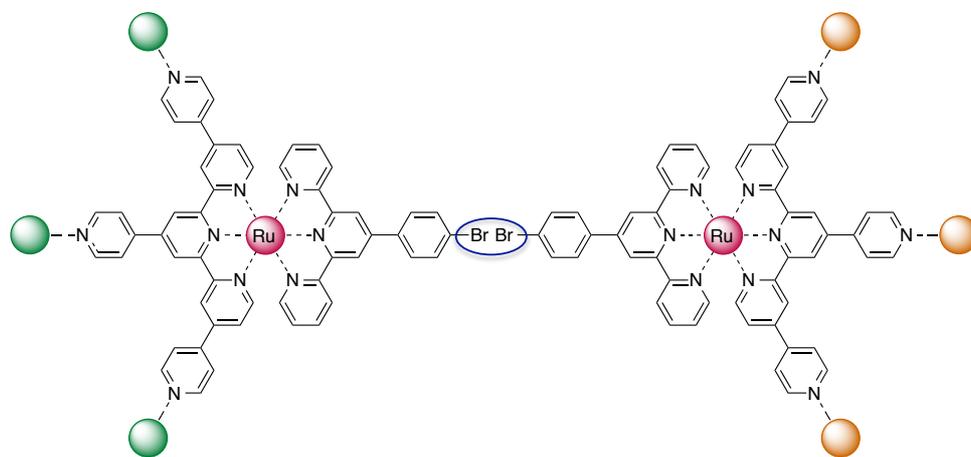


Figure 53 : Assemblage de type Janus par couplage des fonctions bromo.

Le précurseur  $[\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2]$  est chauffé dans l'éthylène glycol à  $240^\circ\text{C}$  en présence d'un équivalent et demi de chaque ligand pendant deux heures. Après réaction, les sels d'hexafluorophosphate sont précipités par ajout d'une solution saturée de  $\text{KPF}_6$ . Le mélange brut est alors purifié par chromatographie sur gel de silice à l'aide d'un éluant acétonitrile / eau / solution saturée de  $\text{KNO}_3$  (7:2:1). Le  $[\text{Ru}(\text{BrPhtpy})_2]^{2+}$  est obtenu en premier, suivi du  $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})(\text{BrPhtpy})]^{2+}$  et enfin, du  $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})_2]^{2+}$ . Là encore, l'élution de ce dernier complexe peut être accélérée par l'utilisation d'un mélange acétonitrile / eau / méthanol / solution saturée de  $\text{KNO}_3$  / triéthylamine (6:1,8:1:1:0,2) comme éluant. Même si la séparation des bandes n'est pas aussi franche que dans le cas de la série des ligands bidentes, les trois complexes sont obtenus purs dans un ratio 25 :50 :25 respectivement pour (4), (5), et (6) (Schéma 18). La méthode développée au précédent chapitre semble donc être généralisable aux ligands tridentes. De manière similaire, cette stratégie permettrait l'accès à des familles entières de photosensibilisateurs basés sur le ligand  $\text{py}_3\text{tpy}$ , sans la nécessité de synthétiser les intermédiaires  $[\text{Ru}(\text{BrPhtpy})\text{Cl}_3]$  ou  $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})\text{Cl}_3]$ .

## **II. LIGANDS POLYPYRAZINES, VERS UNE AMELIORATION DU COUPLAGE MAGNETIQUE**

Afin de ne pas perdre de vue la dualité thématique de cette thèse, et devant le fait que l'échange magnétique à travers un ligand de type 4,4'-bipyridine soit extrêmement faible ( $< 1 \text{ cm}^{-1}$ ), le design de ligands à base terpyridine possédant des sites de coordination plus proches a été étudié avec l'aide de Laure Mathon-Claudon, lors de son stage de Master 1.

### **1. SYNTHÈSE DES LIGANDS**

Dans ce but, deux nouveaux ligands, le 4-(4'-bromophenyl)-2,6-dipyrazyl-pyridine (noté  $\text{pz}_2\text{BrPhpy}$ , dont la synthèse a été rapportée pendant la rédaction de cette thèse<sup>114</sup>) et le 2,6-dipyrazyl-4,4'-bipyridine (noté  $\text{pz}_2\text{bpy}$ ) ont été synthétisés selon le schéma de synthèse présenté ci-dessous (Schéma 19).

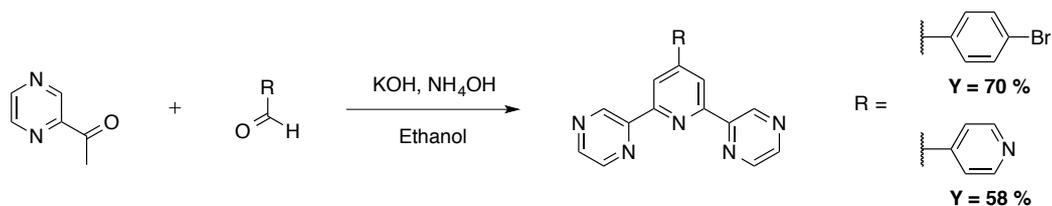


Schéma 19 : Voie de synthèse des ligands dipyrazyles.

Les composés ont été synthétisés à partir de deux équivalents de 2-acétyl-pyridazine et de l'aldéhyde correspondant, le 4-acétylpyridine ou le 4-bromobenzaldéhyde en présence d'une source d'ion ammonium en milieu basique. D'après la littérature, la synthèse de tels composés peut être réalisée dans un solvant alcoolique (éthanol ou méthanol) à température ambiante. Nos résultats sont présentés dans la Tableau 17.

Entrée	R	Solvant	Temps	Rendement
1	BrPh	Ethanol	24 h	64 %
2	BrPh	Ethanol	72 h	<b>70 %</b>
3	BrPh	Méthanol	72 h	48 %
4	Py	Ethanol	24 h	51 %
5	Py	Ethanol	72 h	<b>58 %</b>
6	Py	Méthanol	72 h	53 %

Tableau 17 : Optimisation des synthèses des ligands dipyraziniques.

Le produit étant isolé par précipitation, la différence de rendement entre les deux solvants alcooliques testés peut être attribuée à la différence de solubilité du produit final. La réaction a donc été conduite dans l'éthanol pendant 72 heures pour les deux ligands.

## 2. SYNTHÈSE DES COMPLEXES HOMOLEPTIQUES

De manière surprenante, la synthèse de ces composés au micro-ondes montre qu'une grande quantité d'impuretés s'est formée, semblant être une dégradation des ligands. Le retour à la synthèse par voie thermique traditionnelle a donc été obligatoire, en partant de  $[\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2]$ , en présence de deux équivalents de chacun des ligands comme illustré par le Schéma 20.

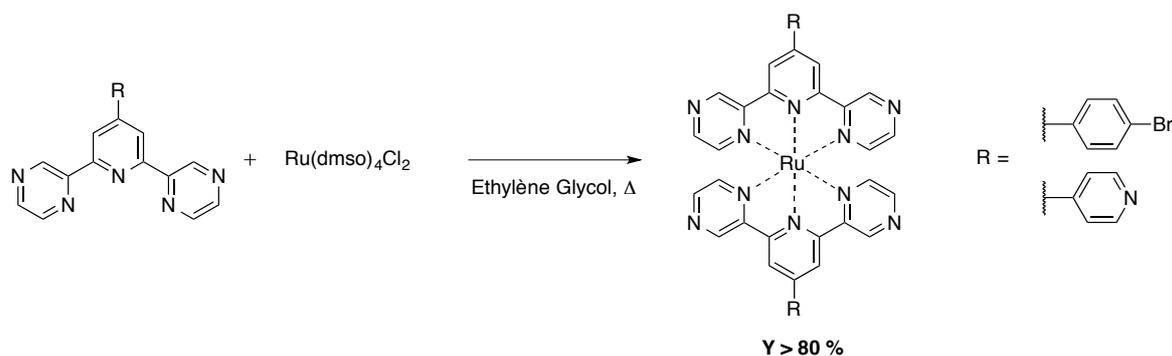


Schéma 20 : Voie de synthèse des complexes de ruthénium polypyrazine.

Les complexes sont ainsi obtenus sous la forme de sels de chlore, isolés par précipitation de leurs sels d'hexafluorophosphate par ajout d'une solution saturée de  $KPF_6$ . Ils sont ensuite purifiés par chromatographie sur gel de silice par un éluant acétonitrile / eau / solution saturée de  $KNO_3$  (7:2:1). Après reprecipitation du sel d'hexafluorophosphate, les complexes sont isolés purs dans des rendements supérieurs à 80 %.

Des cristaux du complexe  $[Ru(pz_2BrPhpy)_2]^{2+}$  de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X ont pu être obtenus par diffusion lente de diethylether dans une solution du composé dans l'acétonitrile. Le complexe  $[Ru(pz_2BrPhpy)_2](PF_6)_2$  cristallise dans un groupe d'espace monoclinique  $C 2/c$  dont les paramètres de maille sont détaillés en Figure 54. L'unité asymétrique contient la moitié d'un complexe, le complexe dans son ensemble étant généré par un axe  $C_2$  suivant par la direction Br-Ru-Br.

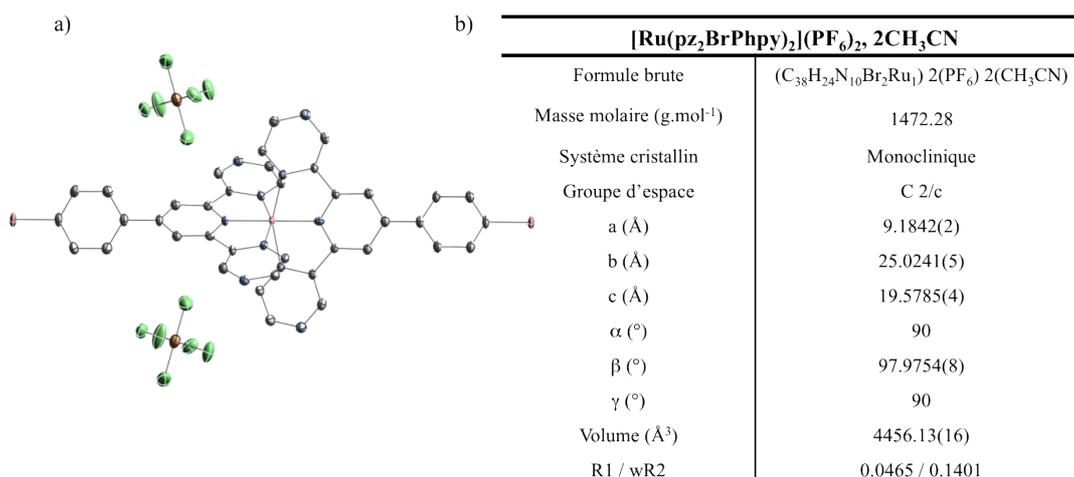


Figure 54 : (a) Représentation ORTEP du complexe  $[Ru(pz_2BrPhpy)_2](PF_6)_2$ . (Ru en rouge, C en noir, N en bleu, Br en marron, P en orange, F en vert). Les atomes d'hydrogène et les solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont représentées à 50 %, (b) Données cristallographiques du composé  $[Ru(pz_2BrPhpy)_2](PF_6)_2$ .

### III. CARACTERISATION DES COMPLEXES A LIGANDS TRIDENTES

#### 1. MESURES ELECTROCHIMIQUES

Les potentiels redox des composés présentés précédemment ont été déterminés par cyclovoltampérométrie cyclique (CV) dans l'acétonitrile et sont présentés dans le Tableau 18.

	$E_{1/2}^{Ox}$	$E_{1/2}^{Red 1}$	$E_{1/2}^{Red 2}$	Band Gap (V)
$[Ru(py_3tpy)_2]^{2+}$	1.38 (60)	-1.07 (60)	-1.22 (76)	2.45
$[Ru(py_3tpy)(BrPhtpy)]^{2+}$	1.35 (89)	-1.13 (69)	-1.40 (73)	2.48
$[Ru(BrPhtpy)_2]^{2+}$ (ref <sup>115</sup> )	1.30	-1.17	-1.41	2.47
$[Ru(pytpy)_2]^{2+}$ (ref <sup>116</sup> )	0.95	-1.54	-1.80	2.49
$[Ru(pz_2bpy)_2]^{2+}$	1.87 (67)	-0.80 (77)	-1.02 (80)	2.67
$[Ru(pz_2BrPhpy)_2]^{2+}$	1.71 (66)	-0.83 (74)	-1.04 (72)	2.54

Tableau 18 : Données électrochimiques des composés de ruthénium à ligands tridentes. Les potentiels sont donnés en volts vs l'ECS et mesurés à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ , à température ambiante, dans l'acétonitrile. TBAPF<sub>6</sub> (0.1 M) est utilisé comme électrolyte support.

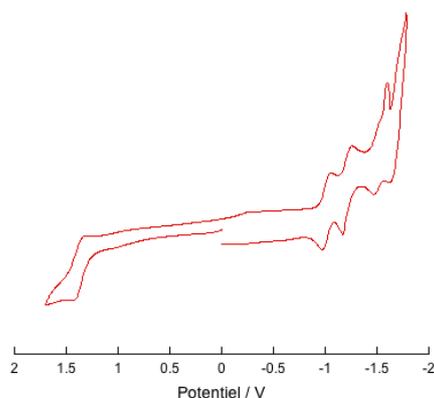


Figure 55 : Cyclovoltamogramme type des complexes de ruthénium. Celui de  $[Ru(py_3tpy)_2]^{2+}$  est représenté ici dans l'acétonitrile à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV/s}$ .

Tous ces nouveaux complexes présentent des vagues réversibles ; les vagues d'oxydation sont centrées sur le centre métallique et sont donc attribuées au couple  $Ru^{III}/Ru^{II}$  ; les vagues de réduction quant à elles sont centrées sur les ligands. L'attribution a été confirmée par la simulation des orbitales frontières par DFT dont les contours sont illustrés en Figure 56.

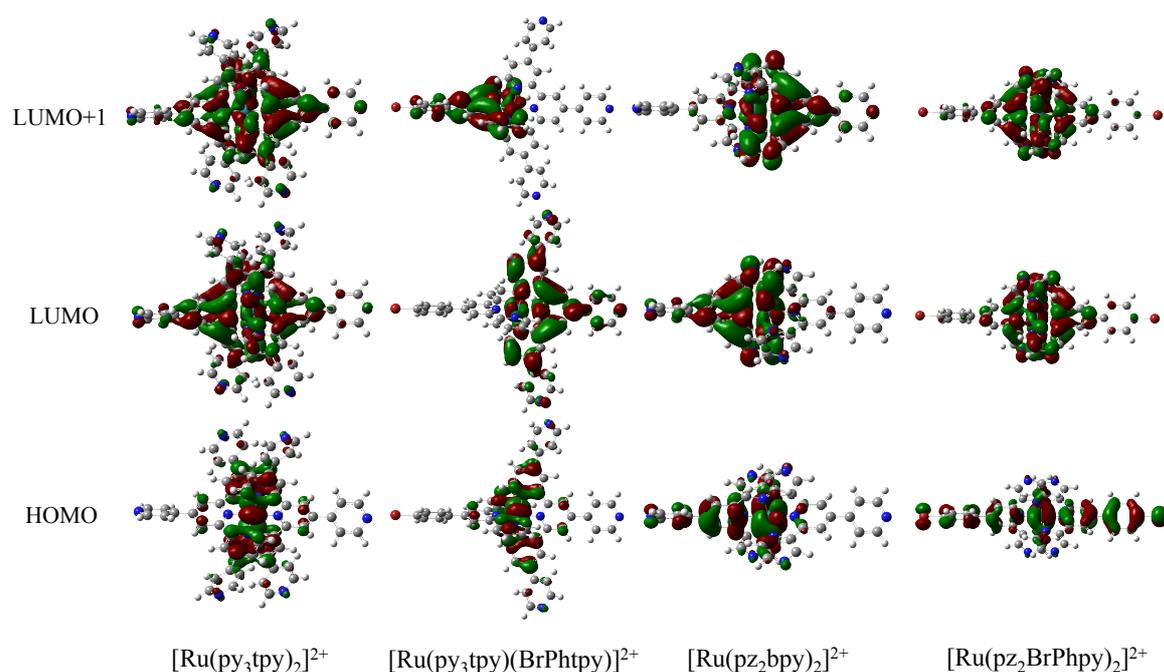


Figure 56 : Représentation des orbitales frontières moléculaires (HOMO, LUMO, LUMO+1, de bas en haut) des complexes à ligands tridentes développés.

Les potentiels redox peuvent également être analysés et expliqués en considérant l'effet attracteur ou donneur des substituants portés par les ligands. Le complexe  $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})_2]^{2+}$  présente un potentiel de première oxydation, centrée sur le ruthénium, à 1.38 V ainsi que deux potentiels de réductions successives, centrées sur les ligands, à -1.07 et -1.22 V. Les orbitales correspondantes sont cependant très délocalisées. Comparé au  $[\text{Ru}(\text{pytpy})_2]^{2+}$ , dont les potentiels sont observés à 0.95, -1.54 et -1.80 V, on remarque que l'augmentation du nombre de pyridines pendantes, groupement attracteur, passant de 2 à 6, est alors responsable d'un complexe plus difficile à oxyder et donc plus facile à réduire.

Lorsque cette comparaison est faite avec un substituant différent, la considération de leurs paramètres de Hammett, traduisant la qualité en terme d'effet inductif attracteur ou donneur, peut donner une indication plus précise. Si l'on compare le  $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})_2]^{2+}$  évoqué précédemment, et le complexe hétéroleptique  $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})(\text{BrPhtpy})]^{2+}$  dont les trois potentiels sont observés à 1.32, -1.37 et -1.70 V, on remarque que le complexe homoleptique est plus difficile à oxyder (et donc plus facile à réduire), laissant présager un effet attracteur de la pyridine plus fort que celui du groupement bromo-phényle. En effet, les paramètres de Hammett  $\sigma_p^-$  de chacun de ces substituants sont respectivement rapportés à 0.81 et 0.03.<sup>98</sup> Cet effet est aussi mis en évidence par le fait que l'orbitale vide de plus basse énergie de ce complexe soit localisée sur le ligand  $\text{py}_3\text{tpy}$  (LUMO), premier ligand réduit. L'orbitale

localisée sur le ligand BrPhtpy est plus haute en énergie (LUMO+1), rendant ce ligand plus difficile à réduire. Les paramètres de Hammett expliquent également pourquoi le complexe  $[\text{Ru}(\text{pz}_2\text{bpy})_2]^{2+}$ , dont les potentiels sont égaux à 1.87, -0.80 et -1.02 V, est plus difficile à oxyder et facile à réduire que le dérivé  $[\text{Ru}(\text{pz}_2\text{BrPhpy})_2]^{2+}$  qui présente des potentiels à 1.71, -0.83, -1.04 V.

Afin d'expliquer la différence entre les analogues terpyridines et dipyrazine-pyridines, les paramètres de Hammett  $\sigma_I$  sont considérés respectivement à 0.25 pour le substituant pyrazyne-2-yl et 0.18 pour le substituant pyridine-2-yl.<sup>98</sup> Là encore, l'effet inductif attracteur, supérieur pour la pyrazine, explique l'observation de potentiels de première oxydation plus élevés dans le cas du complexe  $[\text{Ru}(\text{pz}_2\text{bpy})_2]^{2+}$  que  $[\text{Ru}(\text{pytpy})_2]^{2+}$ . Le même raisonnement, appliqué aux potentiels de réduction, explique alors le décalage du spectre du  $[\text{Ru}(\text{pz}_2\text{bpy})_2]^{2+}$  d'environ +0.8 V par rapport à son équivalent  $[\text{Ru}(\text{pytpy})_2]^{2+}$ .

Par ces séries d'analogues, on peut alors classer ces ligands et rationaliser totalement le design d'un complexe en fonction des caractéristiques électrochimiques souhaitées, ce qui pourrait également être très utile pour le design d'espèces utilisées en chimie organique dans le cas de catalyses redox.

## 2. MESURES PHOTOPHYSIQUES

### 2.1 Spectres d'absorption

Afin de déterminer la meilleure longueur d'onde d'irradiation pour les études de photophysique et photocatalyse, les spectres d'absorption ont été mesurés dans l'acétonitrile. Les valeurs des maxima d'absorption sont rapportées dans le Tableau 19 et illustrées en Figure 57.

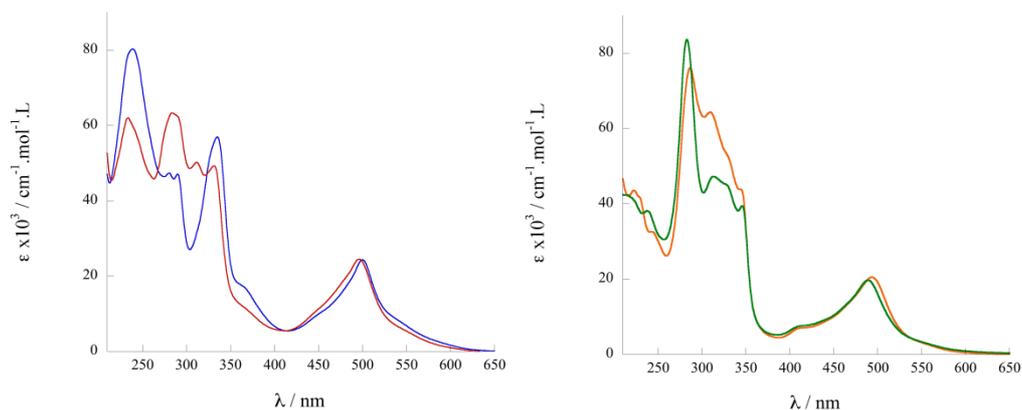


Figure 57 : Spectres d'absorption UV-vis des espèces  $[Ru(py_3tpy)_2]^{2+}$  (en bleu) et  $[Ru(py_3tpy)(BrPhtpy)]^{2+}$  (en rouge) à gauche ainsi que  $[Ru(pz_2bpy)_2]^{2+}$  (en vert) et  $[Ru(pz_2BrPhpy)_2]^{2+}$  (en orange) dans l'acétonitrile.

	$\lambda / \text{nm} (\epsilon \times 10^3 / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$				
$[Ru(py_3tpy)_2]^{2+}$	500 (24)	336 (57)	290 (48)	280 (47)	239 (80)
$[Ru(py_3tpy)(BrPhtpy)]^{2+}$	497 (25)	332 (49)	312 (50)	284 (63)	233 (62)
$[Ru(pytpy)_2]^{2+}$ (ref <sup>116</sup> )	488 (31)	-	312 (62)	273 (79)	238 (44)
$[Ru(pz_2bpy)_2]^{2+}$	489 (19)	346 (39)	330-313 (46)	283 (84)	-
$[Ru(pz_2BrPhpy)_2]^{2+}$	493 (21)	344 (44)	310 (64)	286 (74)	-

Tableau 19 : Longueur d'onde des transitions observées sur les spectres d'absorption des complexes à ligands tridentes développés. (solvant : acétonitrile).

Les complexes présentent une bande commune à basse énergie, attribuée à une transition de charge des orbitales d du centre métallique vers les  $\pi^*$  des ligands (MLCT), ainsi qu'une série de transitions sur une large plage spectrale à plus haute énergie, caractéristiques des bandes centrées sur les ligands (LC).

Ces données mettent en évidence la difficulté d'obtenir, à travers le design des ligands, un déplacement bathochrome de la bande MLCT. En effet, malgré les modifications présentées ici, seule une petite dizaine de nanomètres sépare le  $[Ru(pz_2bpy)_2]^{2+}$  du  $[Ru(py_3tpy)_2]^{2+}$ . Cependant si l'on compare avec le complexe de référence  $[Ru(tpy)_2]^{2+}$ , dont la MLCT est observée à 475 nm<sup>116</sup>, le design du complexe  $[Ru(py_3tpy)_2]^{2+}$ , à travers l'extension du système  $\pi$  du ligand, semble prometteur avec un effet bathochrome de 25 nm.

## 2.2 Caractérisation de l'émission des composés

Même si, comme évoqué dans le chapitre d'introduction à cette partie, les qualités émissives des complexes de ruthénium terpyridines sont désactivées par la position du triplet

centré sur le métal  $^3MC$  par rapport à celle du  $^3MLCT$ , les complexes restent cependant légèrement émissifs à température ambiante. Beaucoup de travaux, rapportés sur ce sujet dans la littérature, se concentrent donc sur le design de ligands dont l'éloignement respectif de ces deux états diminuerait la proportion de désexcitation non radiative. Dans ce but, les spectres d'émission de nos composés à ligands tridentes ont été mesurés dans l'acétonitrile et sont présentés, normalisés et rapportés au rendement quantique en Figure 58.

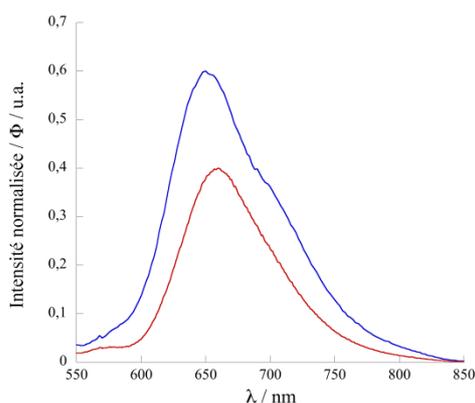


Figure 58 : Spectres d'émission des complexes  $[Ru(py_3tpy)_2]^{2+}$  (en bleu) et  $[Ru(py_3tpy)(BrPhtpy)]^{2+}$  (en rouge) dans l'acétonitrile dégazé. Les intensités sont normalisées et rapportées aux rendements quantiques.

	$\lambda_{\text{max em.}}$ (nm)	$\Phi$ (%)	$\tau$ (ns)
$[Ru(py_3tpy)_2]^{2+}$	650	0.6	5
$[Ru(py_3tpy)(BrPhtpy)]^{2+}$	660	0.4	6
$[Ru(tpy)_2]^{2+}$ (ref <sup>70</sup> )	630	<0.01	0.3

Tableau 20 : Données concernant l'émission des complexes  $[Ru(py_3tpy)_2]^{2+}$  et  $[Ru(py_3tpy)(BrPhtpy)]^{2+}$  dans l'acétonitrile dégazé.

Comme présenté dans le Tableau 20, le complexe de référence  $[Ru(tpy)_2]^{2+}$  ne présente qu'une très faible luminescence, à la limite des capacités de détection des détecteurs utilisés au laboratoire. L'extension du système  $\pi$  sur ces deux nouveaux complexes semble donc être la raison de l'amélioration de leurs propriétés photophysiques. En effet, le complexe homoleptique à base de  $py_3tpy$  présente un rendement quantique de 0.6 % et un temps de vie d'environ 5 ns. Le complexe hétéroleptique avec le ligand  $BrPhtpy$  semble posséder une décroissance non radiative légèrement supérieure avec un rendement quantique de 0.4 % et un temps de vie identique.

Aucune émission n'est détectée pour les complexes basés sur le motif dipyrazyle à température ambiante. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce phénomène. La première

concerne les positions relatives des  $^3\text{MLCT}$  et  $^3\text{MC}$  qui seraient trop proches l'une de l'autre pour continuer à observer une désexcitation radiative. Pour aller encore plus loin, la seconde hypothèse pourrait laisser penser que l'état triplet le plus bas en énergie serait centré, non plus sur un transfert d'énergie d'un métal vers un ligand, mais sur des états triplets de nature  $^3\text{MC}$  ou  $^3\text{LC}$ , dont les désexcitations s'opèrent par des processus non radiatifs. Des calculs théoriques des états triplets sont actuellement en cours de réalisation afin de déterminer la validité de l'une ou l'autre des hypothèses et potentiellement expliquer le caractère non émissif de ces deux complexes.

#### **IV. CONCLUSION**

Nous avons donc synthétisé de nouvelles séries de complexes tridentes, d'une part basées sur une unité terpyridine substituée, et, d'autre part, sur une unité dipyrazyl-pyridine substituée. Ces substitutions permettent le contrôle des propriétés tant électrochimiques qu'optiques afin de rationaliser un design pour les applications souhaitées. Elles permettent également le greffage de centres métalliques en périphérie à travers les pyridines externes, ouvrant ainsi la possibilité de couplage et le développement de cœurs architecturaux de type « Janus » lorsqu'un dérivé bromé est présent.

La méthode de synthèse « tout en 1 » a été également démontrée pour les cœurs à ligands tridentes, et nous permet ainsi d'agrandir notre bibliothèque de complexes à cœurs de ruthénium(II).

CHAPITRE IV :

ASSEMBLAGES

HETERO-POLY-METALLIQUES



# **Chapitre IV :**

## **Assemblages hétéro-poly-métalliques**

Ces dernières décennies ont vu se développer un attrait de plus en plus fort pour les assemblages métallo-supramoléculaires, notamment pour des applications nécessitant une organisation contrôlée des centres fonctionnels.<sup>117</sup> Dans cette optique, la combinaison raisonnée de cations métalliques permet d'ajuster sur une même entité plusieurs centres actifs en photosynthèse artificielle, tels qu'un chromophore, un photosensibilisateur ou des catalyseurs. L'attention des chercheurs se porte principalement sur des propriétés de transfert d'énergie dans le cas de l'étude des effets d'antenne, ou de transfert(s) électronique(s) dans le cas des études de photocatalyse.

Fort du développement des complexes de ruthénium, vus comme cœurs de la structure et susceptibles de pouvoir recevoir des cations métalliques en périphérie, nous avons donc procédé au greffage de nouvelles briques fonctionnelles. Le choix des cations métalliques, impliqués dans un transfert d'énergie, nécessite une bonne compréhension des phénomènes physiques associés. Pour réaliser ces architectures multimétalliques, il est important de choisir judicieusement les différents substituants, en se focalisant notamment sur les écarts d'énergie entre les états excités du photosensibilisateur et ceux du groupement émetteur, situé à plus haute énergie. Dans la littérature, les transferts d'énergie photo-induits, étudiés avec les complexes de ruthénium, s'effectuent souvent du ruthénium vers l'osmium par exemple (Figure 59). L'absorption de ce dernier est décalée vers les hautes longueurs d'onde, couvrant ainsi la gamme d'émission du ruthénium. Dans notre design, le ruthénium étant ici placé au cœur de l'architecture, et jouant le rôle de photosensibilisateur, les transferts d'énergie que nous avons souhaité étudier sont ceux à plus haute énergie. Parmi différents cations disponibles (iridium, platine,...), le rhénium s'est révélé un choix judicieux du fait de son absorption décalée vers les basses longueurs d'onde. Le transfert s'effectuerait donc, dans ce cas, du rhénium vers le ruthénium (Figure 60).

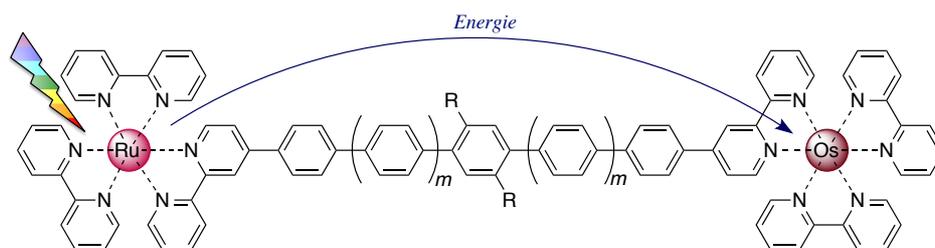


Figure 59 : Exemple de molécule hétéro-bi-métallique Ru/Os présentant un transfert d'énergie du ruthénium vers l'osmium.<sup>56a</sup>

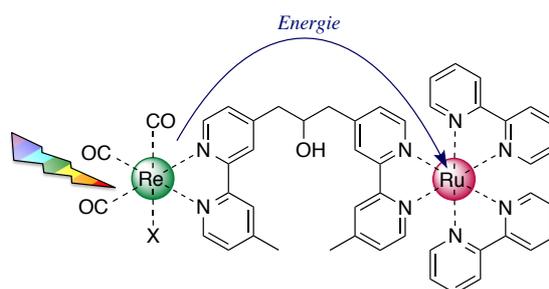


Figure 60 : Exemple de molécule hétéro-bi-métallique Ru/Re présentant un transfert d'énergie du rhénium vers le ruthénium.<sup>118</sup>

Enfin, dans l'optique d'optimiser le transfert électronique entre deux centres métalliques, le ligand pont joue un rôle essentiel. Les deux cations métalliques doivent être couplés, donnant ainsi des familles de composés de coordination hétéro-bi-métalliques. Les assemblages développés dans la littérature sont souvent binucléaires ou trinucléaires et l'architecture est principalement linéaire. La topologie radiale permet ici d'augmenter la nucléarité, rendant accessible la synthèse de composés heptanucléaires fonctionnels.

## I. ETAT DE L'ART

Au cours de ce travail, trois types de cations métalliques ont été utilisés comme briques fonctionnelles de départ : le ruthénium, le rhénium et le cobalt. Ils ont été choisis pour leurs propriétés spécifiques dont les principales caractéristiques ont été détaillées au premier chapitre de cette thèse. Le rhénium a été sélectionné pour son absorption à haute énergie et la modularité des propriétés qu'il offre. Sans être le chromophore idéal, il permet d'assurer des transferts d'énergie vers le ruthénium, inverses de ceux habituellement observés avec le couple Ru/Os.<sup>119</sup> Le cobalt, quant à lui, a été utilisé sous la forme de cobaloximes dont les

propriétés en terme de catalyse du dihydrogène sont largement reconnues.<sup>54</sup> Nous présentons ici quelques exemples de la littérature.

## 1. LES ASSEMBLAGES Ru / Re

### 1.1 Complexes binucléaires 1:1

Les assemblages Ru/Re les plus étudiés de la littérature sont les complexes binucléaires détaillés dans la revue publiée par M.T. Pryce *et al* en 2008.<sup>120</sup> De très nombreux exemples y sont regroupés, notamment les travaux réalisés par M. Ward,<sup>121</sup> O. Ishitani,<sup>122</sup> et S. Encinas.<sup>123</sup> Très souvent, les centres métalliques sont associés à des ligands de type 2,2'-bipyridine et les paramètres influant le transfert d'énergie y sont étudiés. Lorsque la communication entre les centres métalliques est faible, dans le cas des ligands pontant peu conjugués par exemple, une émission double est généralement observée, preuve d'un transfert d'énergie pauvre ou incomplet. C'est le cas du ligand bpyen (1,2-bis(4'-méthyl-2,2'-bipyridyl-4-yl)éthane) présenté en Figure 61a.<sup>124</sup> D'autre part, lorsque le ligand pontant consiste en un système conjugué, où les centres métalliques sont à courte distance l'un de l'autre, un pic d'émission unique est alors observé à la longueur d'onde attribuable au ruthénium, provenant de l'état excité de transfert de charge  $Ru^3-MLCT$ . C'est le cas du ligand bpm (où bpm = 2,2'-bipyrimidine)<sup>125</sup> (Figure 61b) ou 2,3-ddp (où 2,3ddp = 2,3-bis-(2-pyridyl)-pyrazine)) (Figure 61c).<sup>126</sup>

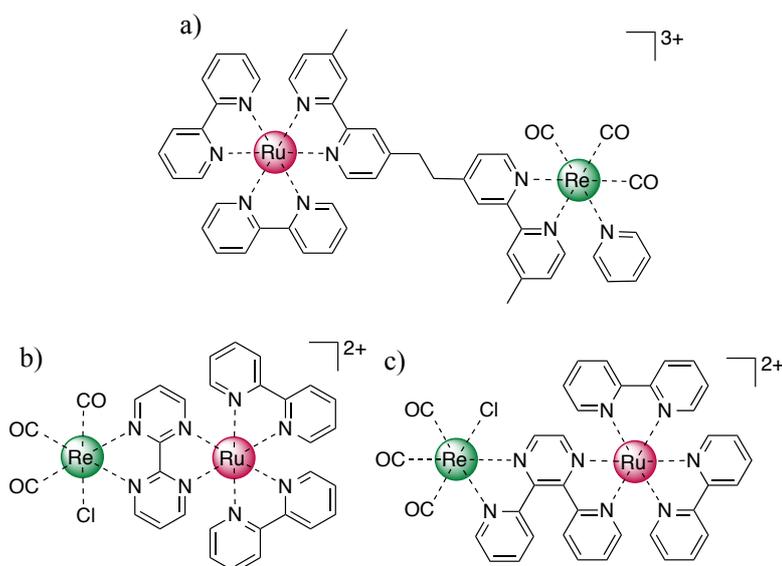


Figure 61 : Complexes (a)  $[Ru(bpy)_2(bpyen)Re(CO)_3(py)]^{3+}$  à double émission,<sup>124</sup> (b)  $[Ru(bpy)_2(bpyen)Re(CO)_3Cl]^{3+}$  et (c)  $[Ru(bpy)_2(2,3-ddp)Re(CO)_3Cl]^{3+}$  dont les émissions sont centrées sur le ruthénium.<sup>125,126</sup>

Alors que les sites de coordination présentés précédemment sont symétriques et équivalents, une grande contribution dans le domaine a été apportée par M. Ward dans les années 90 avec la synthèse d'assemblages construits à partir d'un ligand quaterpyridine asymétrique.<sup>121a</sup> Présentant toujours deux sites de coordination bidentes de type 2,2'-bipyridine, ce ligand impose que ceux-ci soient électroniquement et stériquement inéquivalents. En notant AB le ligand, deux assemblages sont alors possibles : *Ru-AB-Re* (Figure 62a) et *Re-AB-Ru* (Figure 62b). On observe alors une différence de comportement puisque l'émission observée dans le cas de l'analogue *Ru-AB-Re* est centrée sur le ruthénium et attribuée à un transfert d'énergie du rhénium vers le ruthénium. En revanche, l'émission de l'espèce *Re-AB-Ru* présente une émission centrée sur le rhénium et attribuée à un transfert d'énergie du ruthénium vers le rhénium. Par ces exemples, l'importance du design du ligand est ainsi mise en évidence pour contrôler la directionnalité du transfert.

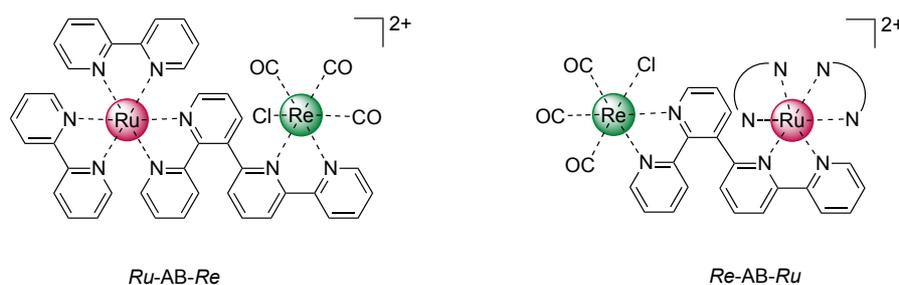


Figure 62 : Assemblages hétéro-bi-métalliques à partir d'un ligand quaterpyridine asymétrique.<sup>121a</sup>

## 1.2 Complexes trinocléaires 2 : 1

Si les assemblages bimétalliques restent majoritaires dans la littérature, certains composés trinocléaires sont également rapportés. Nous nous sommes concentrés ici sur les nucléarités 3 avec deux rhénium pour un ruthénium. Le ligand HAT (benzol[1,2-b :3,4-b' :5,6-b'']tripyrazine) présente trois sites de coordination équivalents disponibles, de type 2,2'-bipyridine. La possibilité d'obtenir sélectivement les espèces mono- et bi-nucléaires Ru(HAT) et Ru<sub>2</sub>(HAT) ouvre la voie de synthèse des assemblages hétéro-poly-métalliques. En complétant les sites de coordination par un ou deux autres équivalents de rhénium, on peut ainsi obtenir les assemblages RuRe<sub>2</sub> et Ru<sub>2</sub>Re.<sup>127</sup> L'espèce contenant deux rhénium est représentée Figure 63.

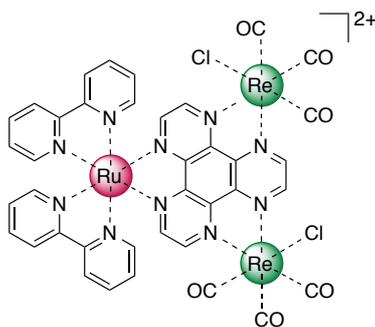


Figure 63 : Assemblage trinucéaire  $[Ru(bpy)_2(HAT)]\{Re(CO)_3Cl\}_2^{2+}$ .<sup>127</sup>

Dans l'ensemble, les assemblages de type RuRe<sub>2</sub>, évoqués précédemment et dont le ligand pontant appartient à la famille des polypyridines, sont adaptés à la problématique de photosynthèse artificielle. Il s'agit là le plus souvent de la transformation du CO<sub>2</sub> en monoxyde de carbone CO, réaction catalysée par la brique de rhénium. Sous irradiation lumineuse, aux longueurs d'onde du ruthénium, on observe un transfert électronique photo-induit, permettant la formation de CO comme illustré Figure 64.

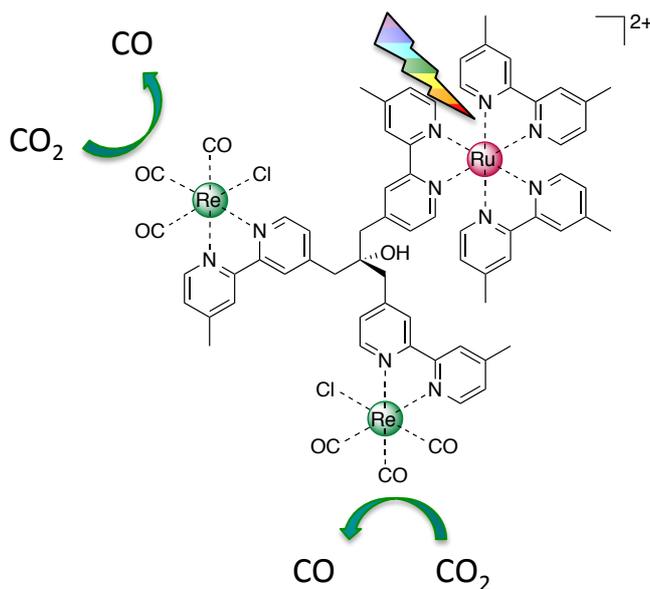


Figure 64 : Assemblage hétéro-bi-métallique trinucéaire pour la photosynthèse artificielle.<sup>122b</sup>

### 1.3 Nucléarités élevées

La stabilité des catalyseurs étant aussi l'un des paramètres à ajuster, une part importante des études s'attache à développer des composés polynucléaires pouvant faire intervenir plusieurs centres catalytiques ou plusieurs sites de photosensibilisation. Des complexes tétra-nucléaires tels que ceux publiés par Ishitani (Figure 65)<sup>122b</sup> ont ainsi été développés. Le ligand

de type bpy étant monofonctionnalisé, le complexe est alors capable de lier trois centres catalytiques.

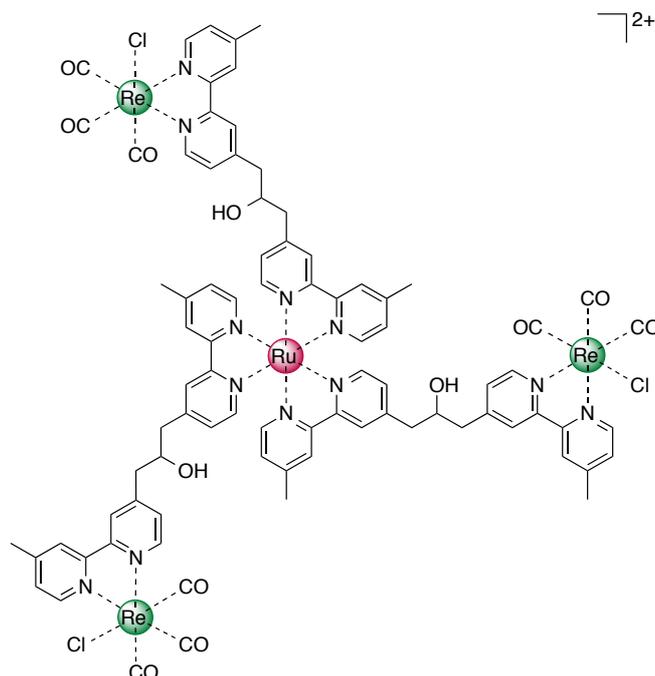


Figure 65 : Assemblage hétéro-bi-métallique tétra-nucléaire.<sup>122b</sup>

Ces architectures sont cependant peu nombreuses, du fait du challenge synthétique. Néanmoins, la plupart des études démontrent que les systèmes associés dans une même entité sont plus efficaces que les entités distinctes libres. Dans ces architectures complexes à base de ruthénium polypyridines et rhénium triscarbonyle, la nucléarité 3 pour 1 est à notre connaissance la plus haute rapportée dans la littérature. Le cœur  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$  permet donc, a priori, d'augmenter le nombre de briques placées en périphérie. L'approche supramoléculaire des assemblages fonctionnels a donc été abordée au cours de cette thèse et sera développée dans le présent chapitre.

## 2. LES ASSEMBLAGES Ru / Co

Les assemblages hétéro-bi-métalliques à base de complexes de ruthénium polypyridine et de cobaloximes, rapportés dans la littérature, présentent une nucléarité 1 pour 1. L'unité ruthénium est souvent basée sur un complexe hétéroleptique  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$  où L correspond à une série de différents ligands pontants. La brique cobaloxime (ou les dérivés  $\text{BF}_2$ , présentés au chapitre 1) se greffe à la pyridine externe du ligand L par une position apicale du cobalt, l'autre position apicale étant occupée par une molécule de solvant (le plus souvent de l'eau) afin de compléter la sphère de coordination. Le ligand pontant présente un hétérocycle servant

de relais électronique afin d'assurer une meilleure communication entre les centres métalliques. Il peut être conjugué (cas du complexe n°2, Figure 66) ou non (cas du complexe n°3, Figure 66).<sup>128</sup>

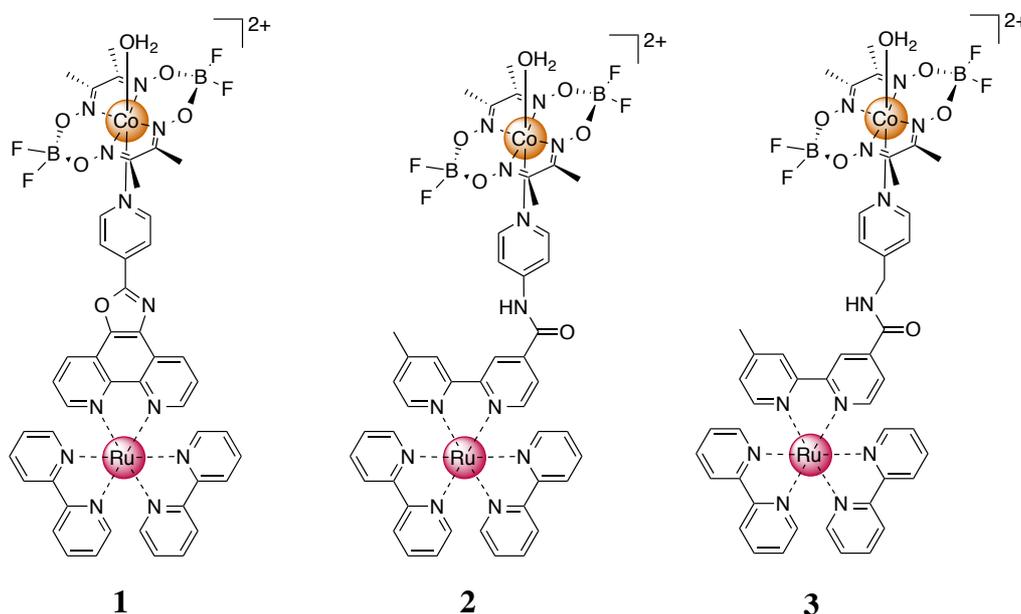


Figure 66 : Exemples d'assemblages hétéro-bi-métalliques binucléaires Ru/Co.

Les tests en catalyse de ces assemblages photosensibilisateur/catalyseur démontrent des systèmes plus efficaces que les sous-unités non liées.<sup>129</sup> Cependant, l'inconvénient majeur reste la faiblesse de la coordination axiale du cobalt, la nouvelle génération d'assemblages supramoléculaires nécessitant de fixer directement le photosensibilisateur sur le ligand chélatant entourant le cobalt.<sup>54</sup>

Par ailleurs, Mulfort et Tiede ont décrit une triade dans laquelle le photosensibilisateur est associé d'une part à un donneur organique tel que la phénothiazine, PTZ, et, d'autre part, à un complexe de cobalt (Figure 67). Mais l'intégrité du complexe, après photocatalyse, se révèle décevante avec une dégradation du composé de plus de 81 % comparé à 10 % pour l'équivalent terpyridine (sans le groupement donneur).<sup>130</sup>

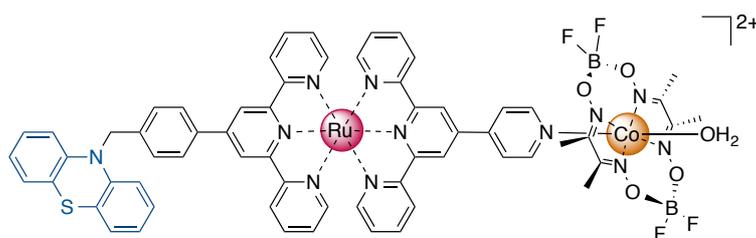


Figure 67 : Assemblage présentant un donneur (phénothiazine, PTZ, en bleu), un photosensibilisateur (Ru polypyridines, en rouge) et une unité catalytique (cobalt diimine dioxime, en orange).<sup>130</sup>

A notre connaissance, la littérature ne contient pas de composés isolés de plus haute nucléarité, même lorsque le ligand présente un autre site de coordination potentiel pour le cobalt qui permettrait d'obtenir un assemblage trinucéaire (Figure 68). Dans cet exemple, publié par Wu *et al*, où le complexe de ruthénium est supporté sur une surface d'oxyde de nickel, l'assemblage, après coordination du cobalt, n'est pas isolé et le ratio molaire Co/Ru, déterminé par titrage UV-visible, n'est alors égal qu'à 0.1.<sup>131</sup>

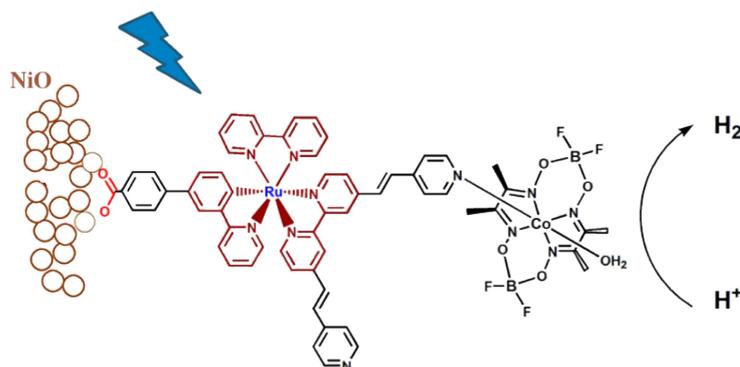


Figure 68 : Exemple d'assemblage dont le photosensibilisateur permettrait l'incorporation de deux sites catalytiques. Ratio molaire Co/Ru = 0.1.<sup>131</sup>

Les principaux tests, en terme de photocatalyse de dihydrogène, ne s'effectuant, dans la littérature, qu'en excès de catalyseur, il apparaît donc important d'augmenter le nombre de sites de coordination sur le photosensibilisateur.

## II. SYNTHÈSE DES SYSTÈMES HÉTÉRO-BI-NUCLÉAIRES RuRe<sub>x</sub>

Afin de coupler sur une même molécule les briques de rhénium triscarbonyle aux photosensibilisateurs étudiés aux chapitres précédents, deux types d'architecture ont été étudiés. Ce travail permet l'accès à des nucléarités de 1 à 2 avec un cœur linéaire à base de terpyridine et jusqu'à 6 par l'utilisation des autres composés. Tous les assemblages de la littérature, présentés précédemment, s'appuient sur le ligand diimine de la brique de rhénium comme ligand pontant. L'approche que nous avons choisi de développer est l'ancrage, par le ligand ancillaire du rhénium, sur les pyridines externes de nos briques de cœur (par remplacement de l'halogène). Cette stratégie nous permet non seulement de conserver la possibilité de modification du ligand diimine afin d'ajuster les propriétés photophysiques, mais également de pouvoir utiliser la brique de rhénium sur plusieurs cœurs, en évitant l'effort de synthèse d'un ligand polypyridine spécifique. De plus, cette topologie nous permet,

*a priori*, de diminuer l'effet catalytique du complexe de rhénium au profit du transfert d'énergie vers le ruthénium, photosensibilisateur de notre système.

## 1. COMPLEXES BI- ET TRINUCLEAIRES RuRe<sub>x</sub> (avec x = 1, 2)

Avant de mettre en jeu les complexes synthétisés aux chapitres précédents, dotés de ligands de haute valeur ajoutée, l'utilisation d'un composé modèle  $[Ru(pytpy)_2]^{2+}$  nous a permis de développer les conditions de réaction. Placé au cœur de notre architecture radiale, il permet l'obtention de complexes linéaires de basse nucléarité 1:1 et 1:2. Bien que courant dans la littérature, il est pourtant rarement utilisé dans l'étude de transfert d'énergie.

### 1.1 Synthèses des assemblages bi- et trinucéaires

Le ligand pytpy (où pytpy = 4'-pyridil-2,2':6,2''-terpyridine) est obtenu de manière analogue à la littérature, par réaction de 2-acétyl-pyridine et 4-pyridinecarboxaldéhyde, en présence d'une source d'ion ammonium, par la méthode adaptée de celles de Kröhnke<sup>104</sup> et Tschitschibabin<sup>105</sup> (détaillée au chapitre 3). Il est ensuite complexé au ruthénium via une irradiation au micro-ondes. Le complexe est ensuite précipité comme sel d'hexafluorophosphate (Schéma 21).

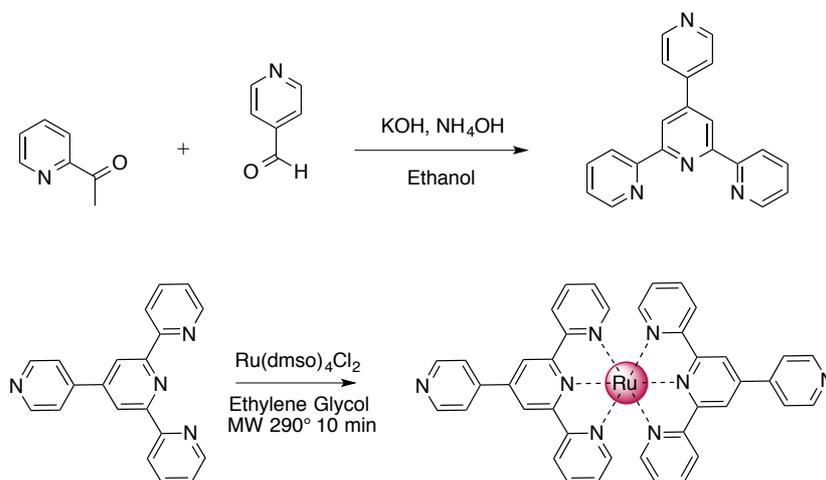


Schéma 21 : Voie de synthèse du  $[Ru(pytpy)_2]^{2+}$ .

Par ailleurs, la brique de base de rhénium  $[Re(N^{\wedge}N)(CO)_3Br]$  est obtenue en deux étapes : la bromation du précurseur déca-carbonyle dirhénium  $[Re_2(CO)_{10}]$  donne le penta-carbonyle bromo-rhénium(I). Ce précurseur est ensuite mis en présence du ligand diimine dans le toluène à reflux pendant une heure. Le complexe attendu,  $[Re(N^{\wedge}N)(CO)_3Br]$ , précipite alors dans des rendements supérieurs à 80 %, conformément à la littérature (Schéma 22).

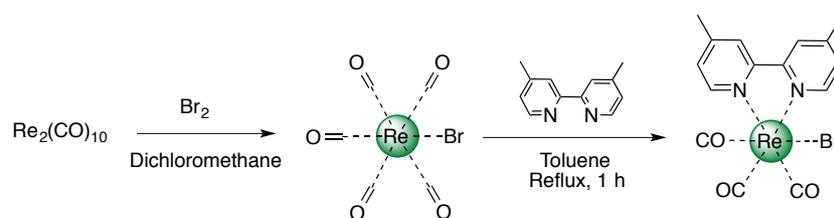


Schéma 22 : Voie de synthèse des briques  $[Re(N^{\wedge}N)(CO)_3Br]$ . Le ligand 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine est ici donné à titre d'exemple

Afin de moduler les propriétés électroniques et photophysiques des assemblages, plusieurs ligands diimines ont été utilisés : la 2,2'-bipyridine (bpy) a été prise comme référence, la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (dmbpy) pour sa tendance à aider la cristallisation, la 1,10-phénanthroline (phen) pour ses meilleures propriétés physiques. Enfin, 4,4'-dicyano-2,2'-bipyridine (dcbpy) et 4,4':2',2'':4'',4'''-quaterpyridine (qpy) (Figure 69). Tous les assemblages de même nucléarité présentant des caractérisations structurales analogues, nous discuterons ici uniquement le cas du complexe de rhénium formé à partir du ligand dmbpy.

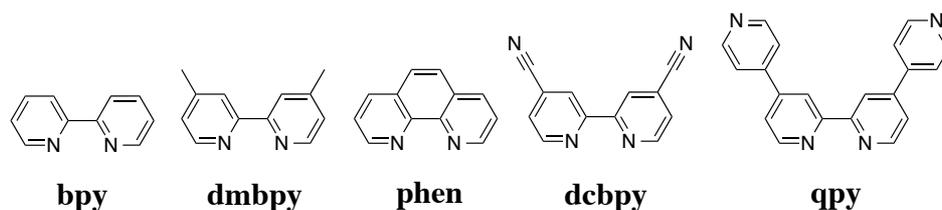


Figure 69 : Ligands diimines portés par le complexe de rhénium à l'étude dans les assemblages.

La formation de l'assemblage est ensuite effectuée par ajout du complexe de ruthénium sur le composé de rhénium préalablement traité avec un sel d'argent, à reflux et sous atmosphère inerte, afin de favoriser la précipitation du bromure d'argent (Schéma 23).

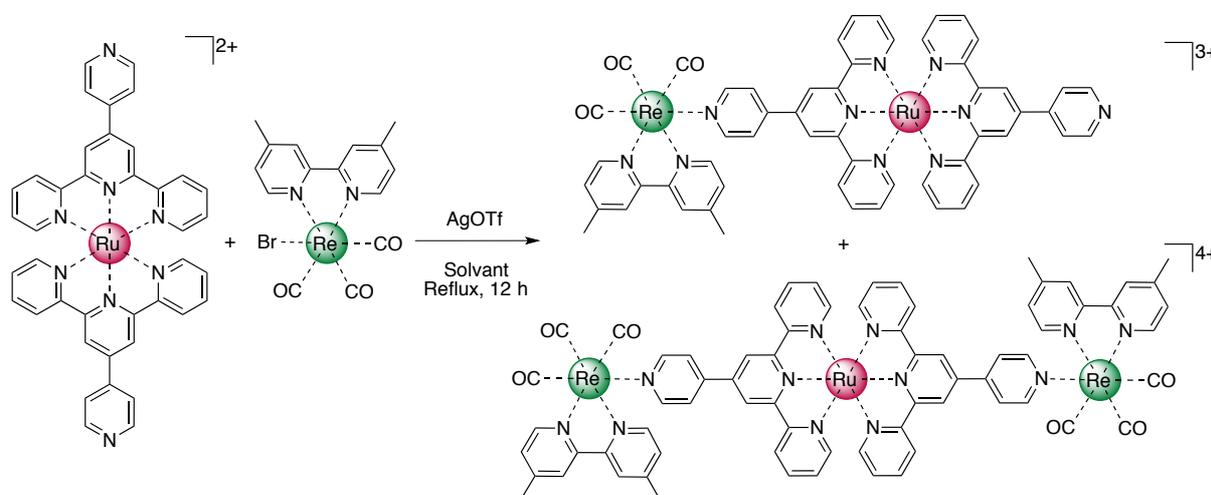


Schéma 23 : Voie de synthèse type des assemblages  $RuRe_1$  et  $RuRe_2$ .

La nucléarité du système peut être contrôlée par deux paramètres : le nombre d'équivalents de rhénium ajoutés sur le cœur de ruthénium, et le solvant dans lequel la synthèse est réalisée. En effet, cette dernière étape de synthèse passe par la formation d'un adduit  $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3\text{S}]^+$  (où S représente le solvant), non isolé. Si la réaction est conduite dans un solvant fortement coordonnant comme l'acétonitrile, l'adduit formé est stable et peu réactif. En effet, après une nuit à reflux, un mélange de produits contenant les réactifs de départ n'ayant pas réagi et les deux assemblages bi- et trinucéaires est alors obtenu, malgré l'excès de rhénium (5 équivalents). Toutes les espèces présentant des rayons hydrodynamiques très différents, celles-ci peuvent être séparées sur colonne par exclusion stérique. La Sephadex LH-20 est éluée ici grâce à un mélange acétonitrile/méthanol/eau (45:45:10), à l'échelle d'une colonne haute de 1m60. Plus chargé et de masse molaire plus grande le  $\text{RuRe}_2$  sera élué en premier, suivi d'une seconde bande rouge, associée au composé  $\text{RuRe}_1$ . On obtient ensuite le complexe de ruthénium n'ayant pas réagi, et enfin, en dernier lieu, les composés de rhénium. Après avoir effectué la métathèse ionique pour les récupérer sous forme de sels d'hexafluorophosphate, les assemblages sont obtenus en faible rendement (<15%).

En revanche, l'usage de l'acétone, solvant moins coordonnant, améliore les conditions de réaction. En présence d'un excès de rhénium (3 équivalents), l'assemblage  $\text{RuRe}_2$  est obtenu quantitativement, purifié des produits de départ par chromatographie d'exclusion stérique. Lorsqu'un seul équivalent est ajouté, l'assemblage binucléaire  $\text{RuRe}_1$  est obtenu à plus de 80% de rendement. Les traces de l'assemblage trinucéaire  $\text{RuRe}_2$  ainsi que celles des produits de départ sont également observées. Là encore, la purification reste possible par Sephadex.

## 1.2 Caractérisation RMN

Après avoir synthétisé les assemblages, la première caractérisation reste la résonance magnétique nucléaire (RMN). Les spectres sont décrits le plus souvent dans l'acétonitrile- $d^3$ . Mais la présence d'impuretés, dont l'intensité des pics augmente avec le temps, laisse à penser que les assemblages se dissocient très lentement dans ce solvant coordonnant. Ce problème peut être évité en enregistrant les spectres des assemblages dans l'acétone- $d^6$ .

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'assemblage  $\text{RuRe}_2$  présente les pics attendus d'après ceux des produits de départ dans un ratio 1:1, confirmant dans un premier temps la symétrie de l'assemblage (Figure 70).

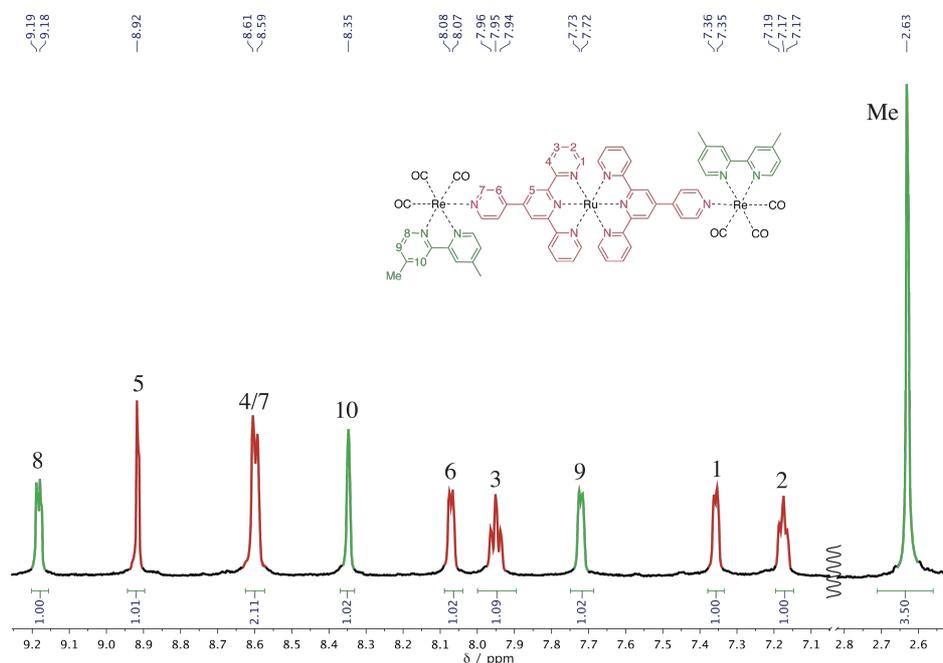


Figure 70 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'espèce  $\text{RuRe}_2$ -dmbpy dans l'acétonitrile à 400 MHz. Les pics du complexe de ruthénium sont représentés en rouge, ceux du rhénium en vert.

Toutes les attributions ont ensuite été confirmées par RMN bidimensionnelle COSY afin d'identifier deux protons en particulier : le premier correspond au proton en *ortho* des azotes des pyridines externes du ligand pytpy situé à 8.61 ppm dans l'acétonitrile- $d_3$ ; le second appartient au ligand diimine du complexe de rhénium, situé à 9.19 ppm dans l'acétonitrile- $d_3$ . Une mesure du spectre RMN TROESY nous permet d'accéder, par la mise en évidence des corrélations entre ces protons à travers l'espace, à la première preuve de formation de l'assemblage. En effet, la tache encadrée en noir, Figure 71, indique bien la proximité spatiale des briques de départ.

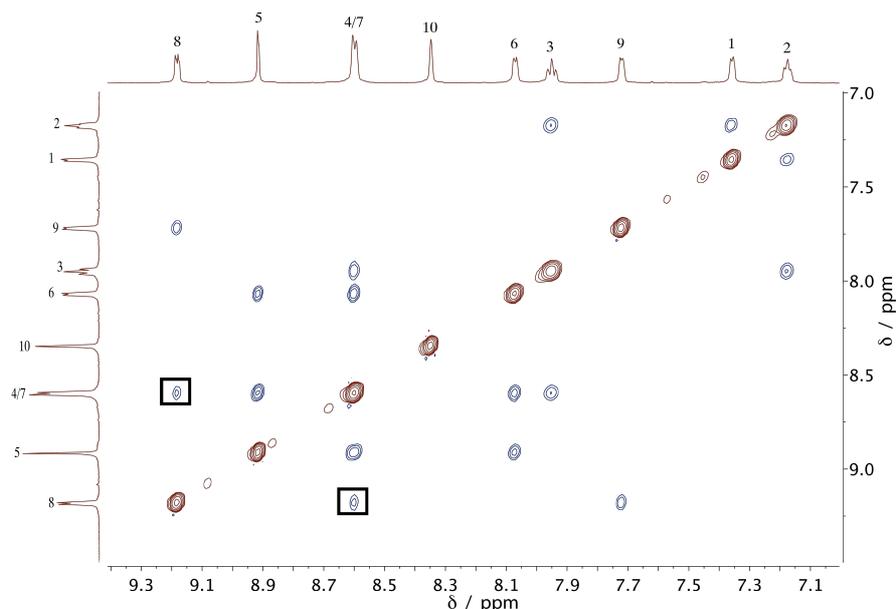


Figure 71 : Spectre RMN 2D-TROESY de l'assemblage  $RuRe_2$ -dmbpy dans l'acétonitrile à 600 MHz. Le carré noir représente le couplage dans l'espace des protons des deux ligands des briques métalliques.

Le spectre de l'espèce  $RuRe_1$  présente de manière attendue beaucoup plus de pics, correspondant, à première vue, à la superposition de ceux des espèces  $[Ru(pytpy)_2]^{2+}$  et  $RuRe_2$ . Le spectre RMN COSY nous permet d'isoler 3 ensembles correspondant au ligand diimine du rhénium, au ligand pytpy pontant et au ligand pytpy libre. Le ratio de 1:1:1 permet alors de confirmer l'asymétrie de l'assemblage (Figure 72).

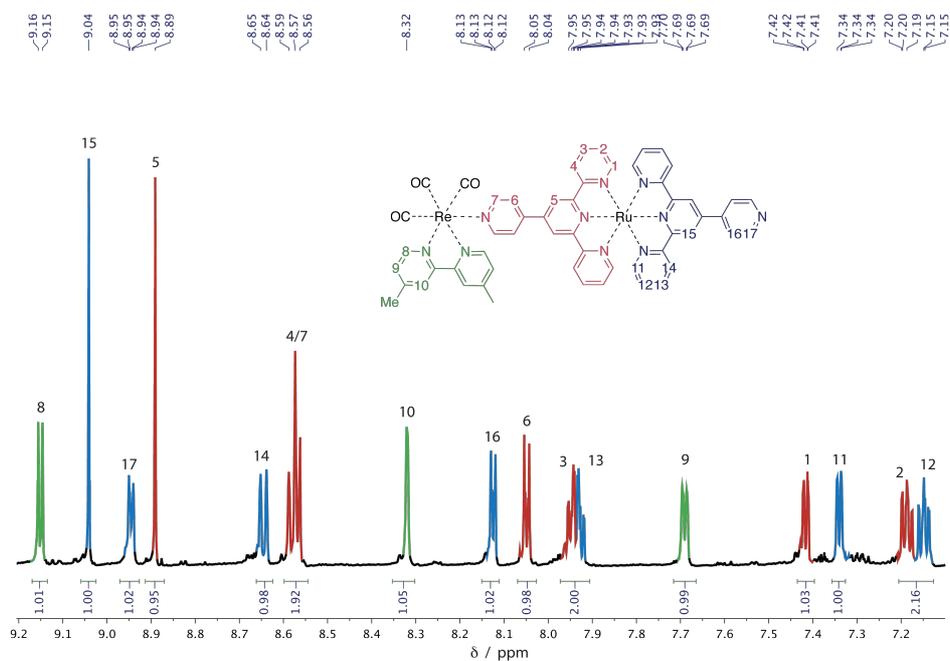


Figure 72 : Spectre RMN  $^1H$  de l'espèce  $RuRe_2$ -dmbpy dans l'acétonitrile à 400 MHz. Les pics du ligand pytpy pontant sont représentés en rouge, ceux du pytpy libre en bleu et ceux du rhénium en vert.

Il met également en évidence deux inversions de massifs par rapport à l'attribution intuitive de ce spectre, basée sur ceux des deux autres espèces (Figure 74). Considérons dans un premier temps les deux pics à 7.15 ppm et 7.19 ppm. L'assignement intuitif lierait le premier au ligand pytpy pontant et le second au ligand pytpy libre. Or les corrélations observées sur le spectre COSY (Figure 73) suggèrent l'inverse avec un shift  $\Delta\delta = 0.04$  ppm. La même observation est faite pour les pics à 7.34 et 7.42 ppm ( $\Delta\delta = 0.08$  ppm). La coordination du rhénium semble donc affecter le ligand pytpy libre. L'assemblage comporte deux plans perpendiculaires contenant chacun un ligand pytpy et un troisième, perpendiculaire aux deux autres contenant le ligand diimine du rhénium. Cet effet pourrait donc provenir du cône d'anisotropie du ligand diimine.

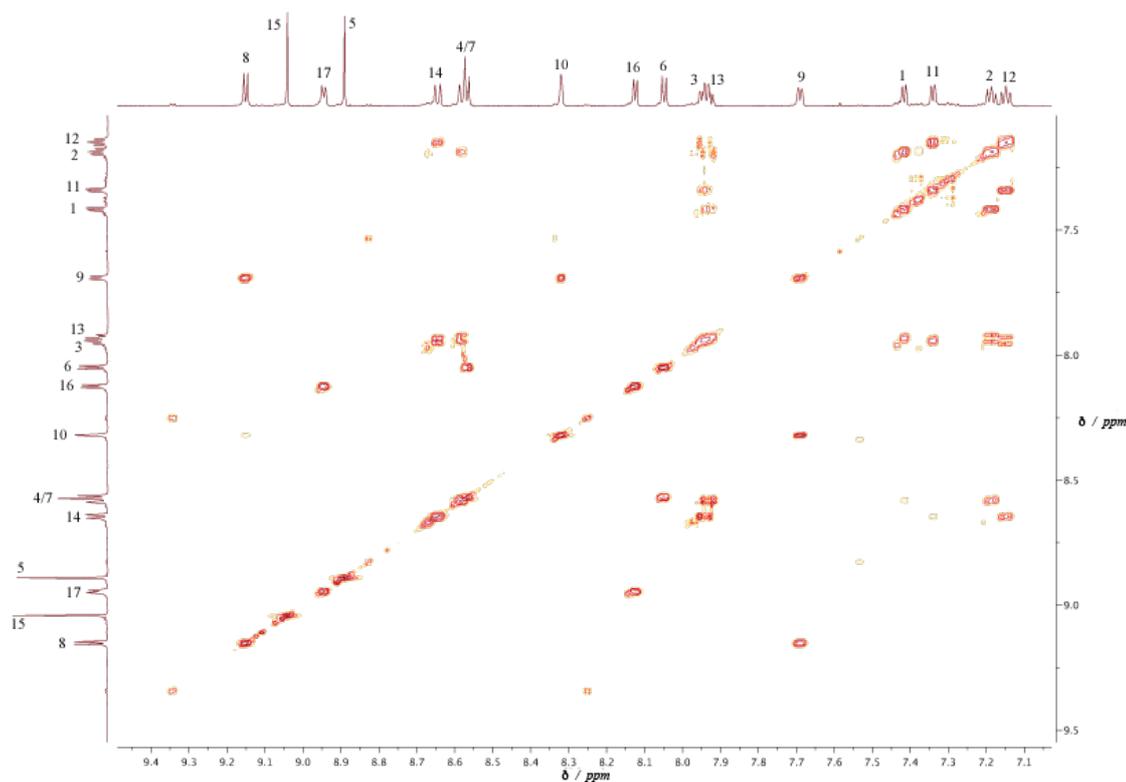


Figure 73 : Spectre RMN 2D-COSY de l'assemblage  $RuRe_1$ -dmbpy dans l'acétonitrile à 600 MHz.

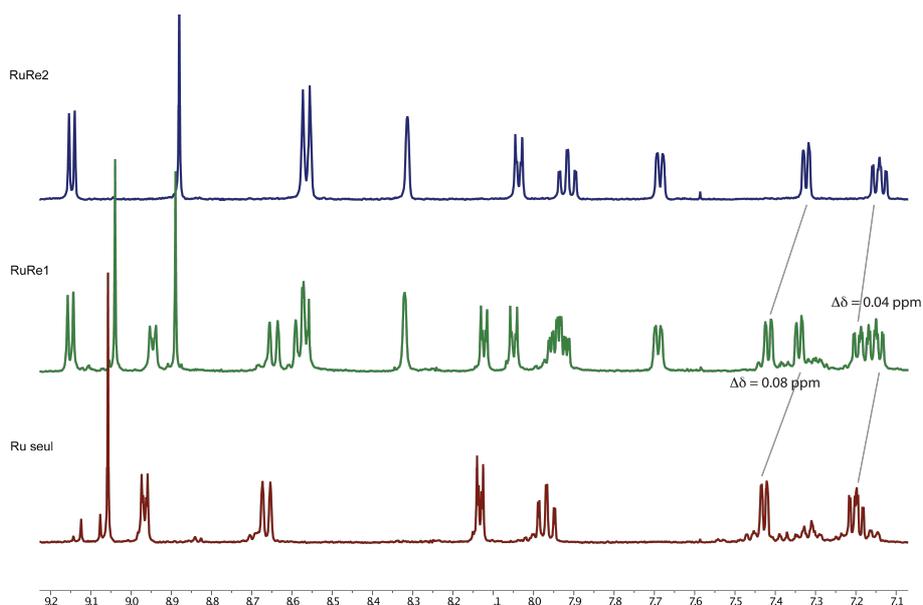


Figure 74 : Attribution du spectre RMN  $^1\text{H}$  (zone aromatique) de l'espèce  $\text{RuRe}_1\text{-dmbpy}$  dans l'acétonitrile à 400 MHz, par analogie avec le complexe de ruthénium et l'assemblage  $\text{RuRe}_2\text{-dmbpy}$ .

Afin de mieux comprendre ce phénomène, nous nous sommes appuyés sur les travaux de N. Martin concernant la modélisation de spectres RMN par des modèles théoriques valides.<sup>132</sup> En extrapolant son évaluation des déplacements en fonction de la distance d'un proton influencé par un cycle aromatique,<sup>133</sup> on peut estimer l'influence du cône d'anisotropie du ligand dmbpy par extrapolation des courbes  $\Delta\delta = f(d_{\text{arom-H}})$ . Situé à environ 11 Å des cycles de la sphère de coordination du ruthénium, il serait alors responsable d'un shift de 0.01 à 0.08 ppm, ce qui correspond aux shift  $\Delta\delta$  observés dans notre assemblage asymétrique. Ce phénomène est illustré Figure 75. Les protons 3 et 4 sont alors influencés par la coordination du rhénium, alors que 1 et 2 sont écartés. De la même manière, les protons 11 et 12 seront décalés et 13 et 14 ne le sont pas. Enfin, les protons 4 et 11, plus proches du cycle, subissent l'effet de manière plus importante que les protons 3 et 12, expliquant ainsi la différence en terme de  $\Delta\delta$ .

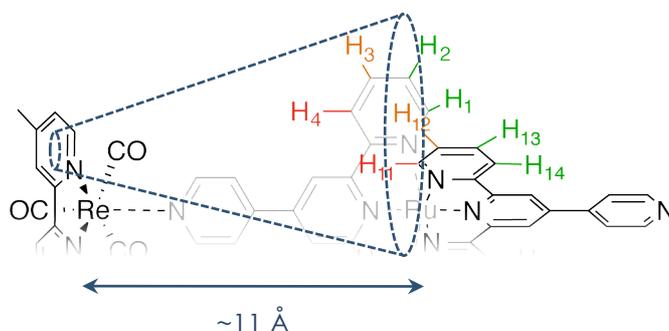


Figure 75 : Illustration de l'effet du cône d'anisotropie du ligand dmbpy sur les ligands du ruthénium.

Cette attribution est confirmée par RMN TROESY (Figure 77), qui nous permet à nouveau de mettre en évidence l'assemblage par le couplage à travers l'espace de protons du ligand porté par le rhénium et de celui porté par le ligand pytpy pontant.

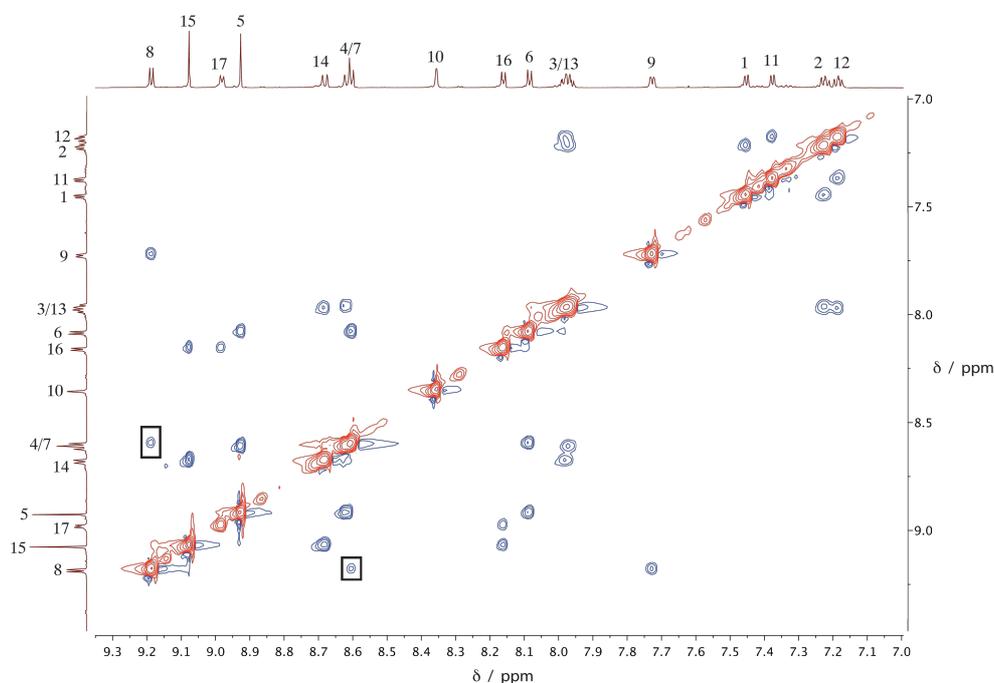


Figure 76 : Spectre RMN 2D-TROESY de l'assemblage RuRe<sub>1</sub>-dmbpy dans l'acétonitrile à 600 MHz. Le carré noir représente le couplage dans l'espace des protons des deux ligands des briques métalliques.

### 1.3 Caractérisation par spectrométrie de masse

La présence d'assemblages peut également être confirmée par spectrométrie de masse haute résolution, en utilisant la méthode d'ionisation par électro-nébuliseur (*Electrospray Ionization Mass Spectrometry*, ESI-MS).

Le spectre de l'espèce RuRe<sub>2</sub> contient le pic moléculaire ( $m/z = 2065.1201$ ) (Figure 78), le fragment RuRe<sub>1</sub> ( $m/z = 1467.1173$ ), ainsi que des pics associés aux briques élémentaires (Figure 77).

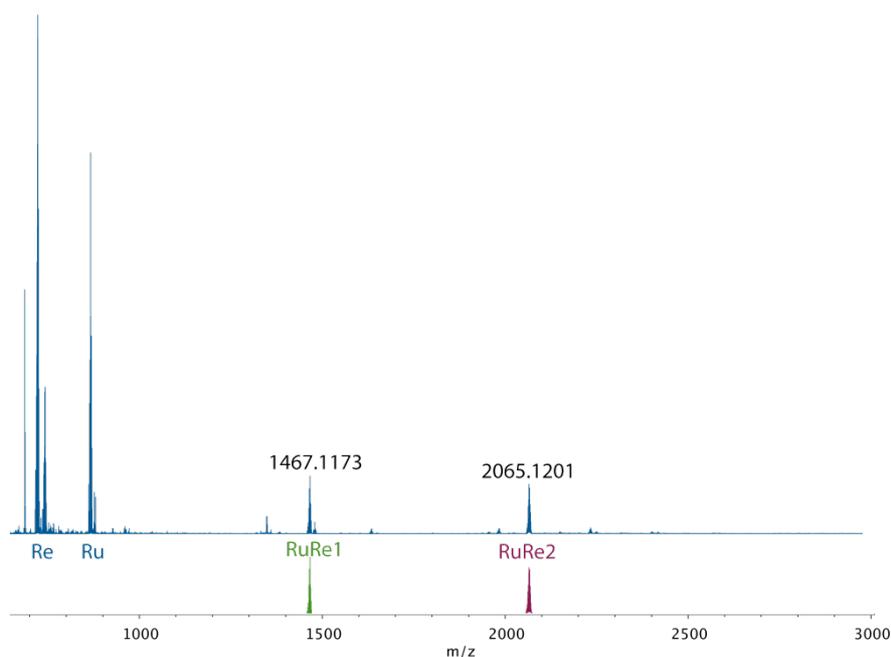


Figure 77 : Spectre de masse (ESI-MS) expérimental de l'assemblage  $\text{RuRe}_2\text{-dmbpy}$  (en bleu) et théorique des espèces  $\text{RuRe}_2$  (en rouge) et  $\text{RuRe}_1$  (en vert).

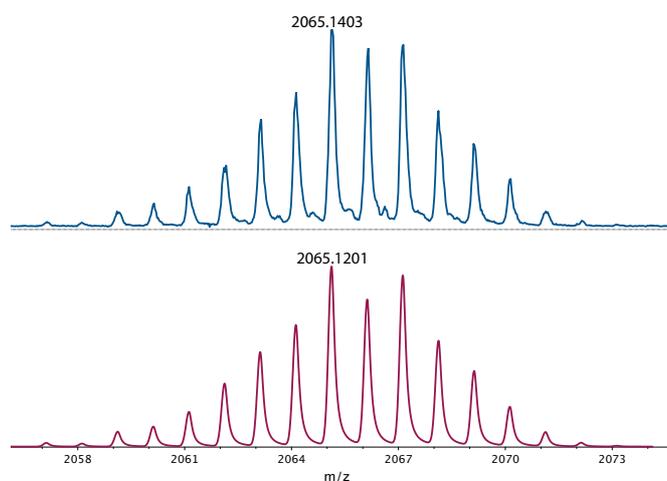


Figure 78 : Spectre de masse (ESI-MS) expérimental (en haut) de l'assemblage  $\text{RuRe}_2\text{-dmbpy}$ , zoom sur le pic moléculaire  $[\text{M-PF}_6]^+$  et le spectre théorique (en bas).

Le spectre haute résolution de l'espèce  $\text{RuRe}_1$  contient à nouveau le pic moléculaire de l'assemblage binucléaire ( $m/z = 1467.1178$ ) (Figure 80), ainsi que les pics associés aux briques de départ et leurs fragments (Figure 79). On remarque cependant que le pic de l'espèce de plus haute nucléarité n'est pas observé, confirmant la présence unique de l'assemblage binucléaire.

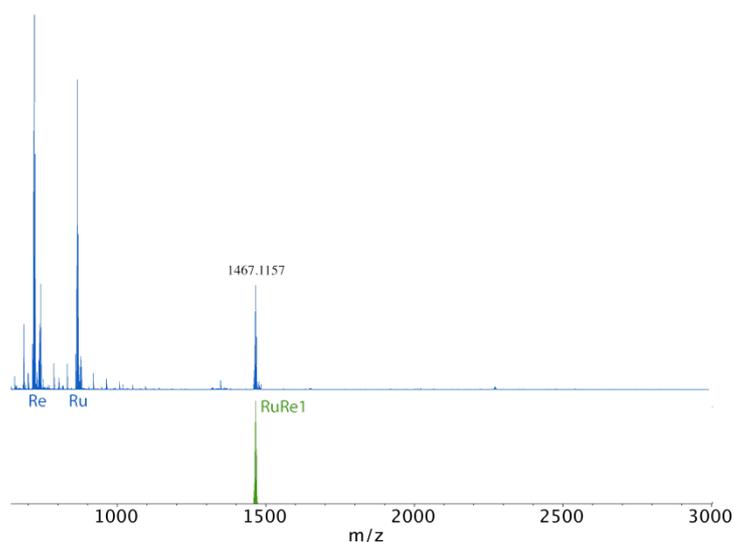


Figure 79 : Spectre de masse (ESI-MS) expérimental de l'assemblage  $RuRe_1-dmbpy$  (en bleu) et théorique (en vert).

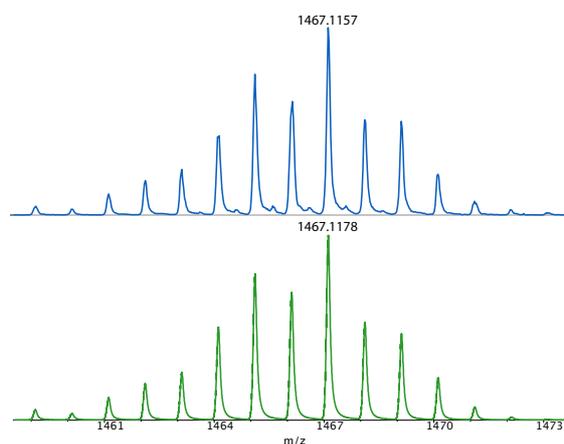


Figure 80 : Spectre de masse (ESI-MS) expérimental (en haut) de l'assemblage  $RuRe_1-dmbpy$ , zoom sur le pic moléculaire  $[M-PF_6]^+$  et le spectre théorique (en bas).

La formation des assemblages de différentes nucléarités est donc ici confirmée par spectrométrie de masse.

#### 1.4 Caractérisation par diffraction des rayons X

Les assemblages ont enfin pu être confirmés par résolution de la structure cristallographique obtenue par diffraction des rayons X. Alors qu'un cristal de qualité suffisante n'a pu être mesuré pour les espèces binucléaires, les assemblages trinucléaires  $RuRe_2-dmbpy$  et  $RuRe_2-phen$  ont tous les deux pu être obtenus par diffusion lente de diisopropyléther dans une solution d'acétone ou acétonitrile contenant le complexe. Les cristaux formés sont rouges, sous forme de plaquettes longues et correspondent aux sels d'hexafluorophosphate.

L'assemblage  $[\text{Ru}(\text{pytpy})_2\{\text{Re}(\text{dmbpy})(\text{CO})_3\}_2](\text{PF}_6)_4$  cristallise dans un groupe d'espace triclinique P -1 dont les paramètres de maille sont regroupés Figure 81. L'unité asymétrique contient deux assemblages, et quatre entités moléculaires sont contenues dans la maille élémentaire. Ils s'organisent par groupe de quatre en parallélépipède, centré sur l'axe cristallographique [111], présentant les ligands diimines des atomes de rhénium vers le centre et les carbonyles pointant vers l'extérieur (Figure 82a).

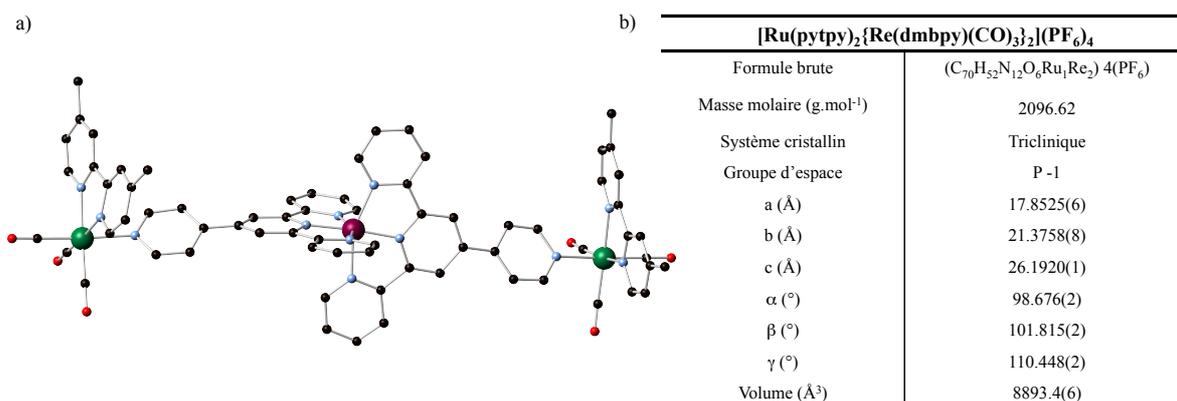


Figure 81 : (a) Structure cristallographique de l'assemblage  $[\text{Ru}(\text{pytpy})_2\{\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\}_2](\text{PF}_6)_4$ . Les atomes d'hydrogène, solvants co-cristallisés et contre-ions sont omis pour des raisons de clarté, (b) Données cristallographiques de l'assemblage  $[\text{Ru}(\text{pytpy})_2\{\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\}_2](\text{PF}_6)_4$ .

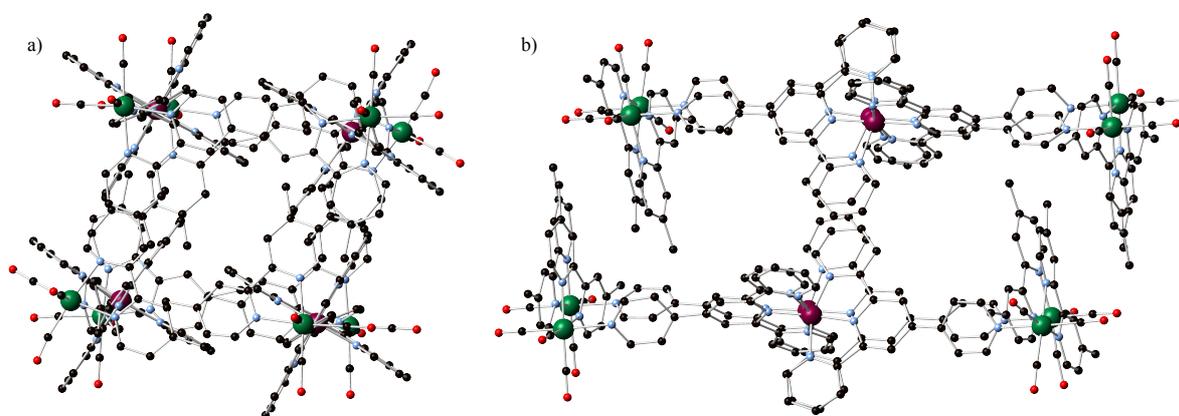


Figure 82 : Représentation de la maille élémentaire de l'assemblage  $[\text{Ru}(\text{pytpy})_2\{\text{Re}(\text{dmbpy})(\text{CO})_3\}_2](\text{PF}_6)_4$  vue selon (a) l'axe cristallographique [111] (b) l'axe a. Les atomes d'hydrogène, solvants co-cristallisés et contre-ions sont omis pour des raisons de clarté.

L'assemblage  $[\text{Ru}(\text{pytpy})_2\{\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\}_2](\text{PF}_6)_4$  cristallise dans un groupe d'espace monoclinique C 2/c dont les paramètres de maille sont regroupés Figure 83. L'unité asymétrique contient un assemblage complet et les contre-ions ; huit entités moléculaires sont aussi contenues dans la maille élémentaire. Selon l'axe a (Figure 84b), on observe la présence d'interactions  $\pi$  entre les pyridines latérales des ligands pytpy, avec une distance entre les

cycles d'environ 3.6 Å permettant l'empilement parallèle des complexes à l'état solide suivant l'axe b. Selon cet axe (Figure 84a) on observe des espaces interplanaires occupés alternativement par les carbonyles puis les phénanthrolines, expliquant le fait qu'à l'échelle d'un assemblage (Figure 83), les ligands identiques des rhénium pointent vers la même direction de l'espace.

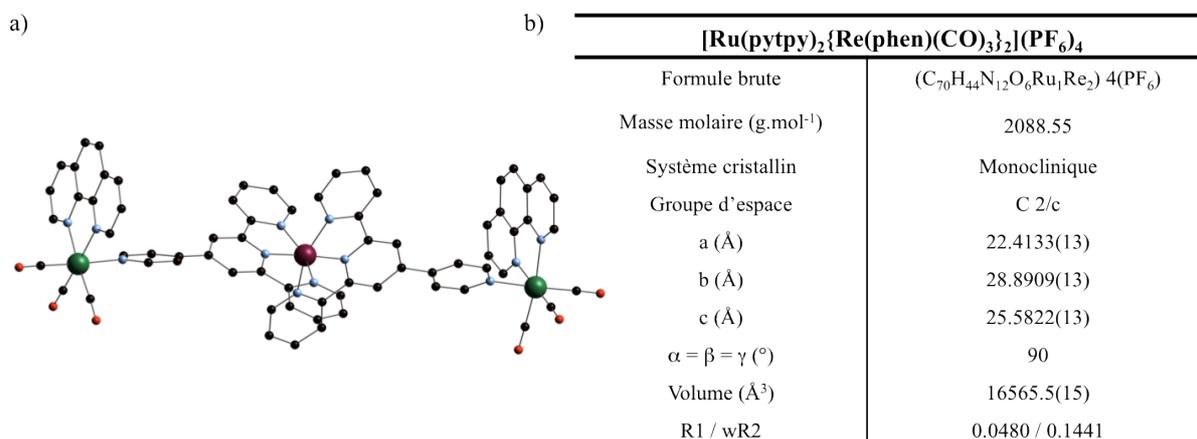


Figure 83 : (a) Structure cristallographique de l'assemblage  $[Ru(pytpy)_2\{Re(phen)(CO)_3\}_2](PF_6)_4$ . Les atomes d'hydrogène, solvants co-cristallisés et contre-ions sont omis pour des raisons de clarté. (b) Données cristallographiques de l'assemblage  $[Ru(pytpy)_2\{Re(phen)(CO)_3\}_2](PF_6)_4$ .

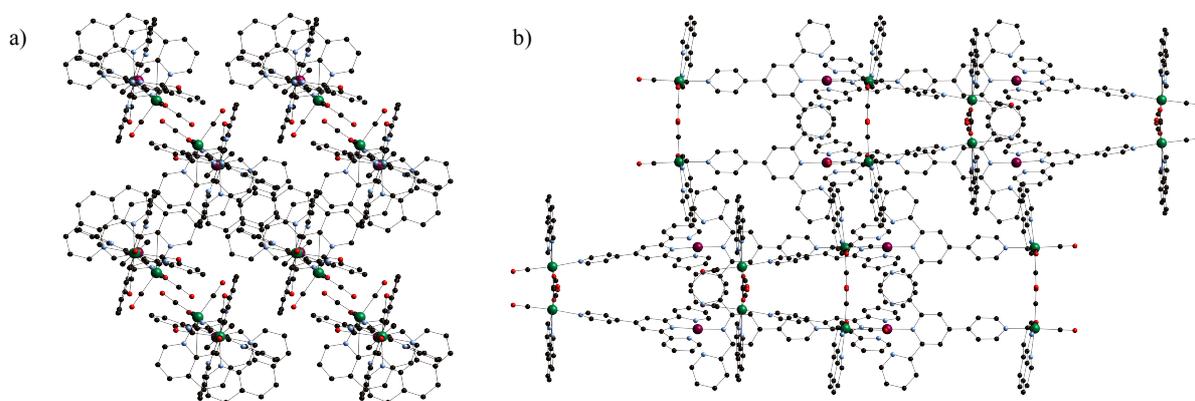


Figure 84 : Représentation de la maille élémentaire de l'assemblage  $[Ru(pytpy)_2\{Re(phen)(CO)_3\}_2](PF_6)_4$  vue selon (a) l'axe b (b) l'axe a. Les atomes d'hydrogène, solvants co-cristallisés et contre-ions sont omis pour des raisons de clarté.

## 1.5 Propriétés Photophysiques

### - Spectroscopie d'Absorption UV-visible

Afin de caractériser les propriétés nos assemblages, des mesures photophysiques ont été réalisées. La forme du spectre d'absorption UV-visible s'apparente en grande partie à celui du complexe de ruthénium (Figure 85). On remarque cependant que la longueur d'onde

d'absorption de la bande MLCT est légèrement décalée vers le rouge (10 nm), effet attribué à la coordination du rhénium aux pyridines externes. Dans la gamme des hautes énergies, l'absorption de l'assemblage est supérieure au complexe de ruthénium seul, amplifiée par l'absorption UV des complexes de rhénium en périphérie. Par analogie au spectre du complexe de ruthénium seul, la bande à 498 nm est attribuée à une transition MLCT et celles à 335, 317 et 275 nm aux transitions LC.

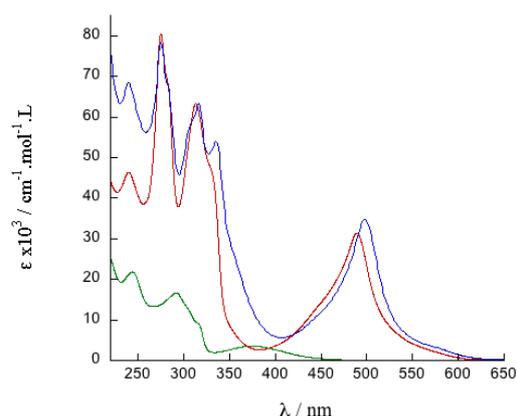


Figure 85 : Spectres d'absorption UV-vis des espèces  $[Re(dmbpy)(CO)_3py]^+$  (en vert),  $[Ru(pytpy)_2]^{2+}$  (en rouge) et de l'assemblage  $RuRe-dmbpy$  (en bleu) dans l'acétonitrile.

#### - Propriétés de luminescence

Dans les complexes hétéro-métalliques, les propriétés émissives peuvent provenir de l'un ou l'autre des centres métalliques, voire des deux (émission double). En présence d'un transfert d'énergie efficace du rhénium vers le ruthénium, plus bas en énergie, nous devrions observer une émission centrée sur le ruthénium, comme illustré Figure 86.

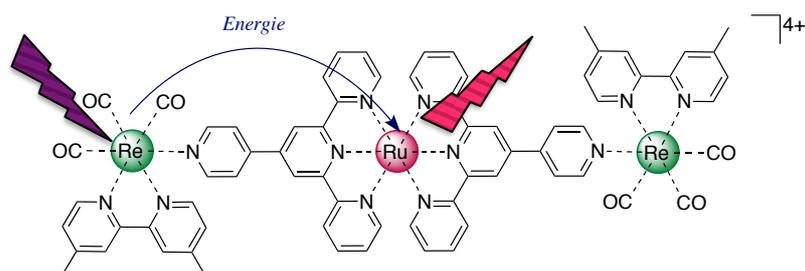


Figure 86 : Illustration du transfert d'énergie du rhénium vers le ruthénium dans l'assemblage  $RuRe_2-dmbpy$ .

Effectivement, le spectre d'émission d'une solution fraîchement préparée et dégazée, ne présente qu'une seule bande centrée à 708 nm pour l'assemblage  $RuRe_2$ . Celle-ci est alors attribuée à l'émission du  $[Ru(pytpy)_2]^{2+}$ . Le spectre obtenu ne varie pas, que l'on excite à

490 nm (dans les bandes du ruthénium) ou 340 nm (dans celles du rhénium) (Figure 87). Cet effet soutient l'hypothèse d'un transfert d'énergie photo-induit du rhénium vers le ruthénium.

Après une dizaine de minutes et des cycles de mesure successifs, une autre bande à 578 nm commence à croître. Elle est attribuée à une dissociation de l'assemblage dans l'acétonitrile, phénomène déjà observé lors de la purification et la caractérisation par RMN. La quantité de rhénium dissocié reste cependant très faible. Le rendement quantique de l'adduit d'acétonitrile du complexe de rhénium étant estimé à près de 40 %, <sup>134</sup> il masquerait alors rapidement l'émission du complexe de ruthénium basé sur une tpy. L'apparition de cette luminescence renforce l'hypothèse du transfert d'énergie, puisque l'émission observée est unique lorsque l'assemblage est intact. Des mesures ont été également effectuées dans un solvant moins coordonnant, l'acétone. L'émission du rhénium n'est alors pas observée mais les mesures à basses longueurs d'onde restent difficiles, parasitées par l'absorption du solvant en deçà de 330 nm.

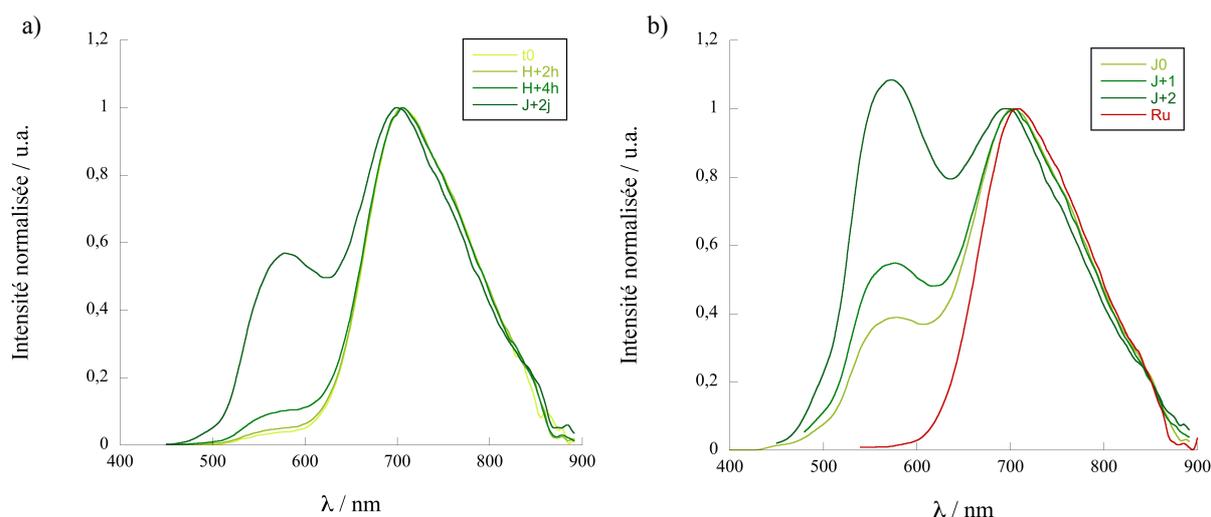


Figure 87 : Evolution des spectres d'émission des assemblages (a) RuRe<sub>2</sub>-phen (b) RuRe<sub>2</sub>-dmbpy. Obtenues dans l'acétonitrile.  $\lambda_{max\ exc.} = 490\ nm$  (courbes en rouge),  $340\ nm$  (courbes en vert).

#### - Vers la confirmation du transfert d'énergie

Dans l'objectif de confirmer le transfert d'énergie, des mesures préliminaires d'absorption transitoire, à l'échelle de la nanoseconde, ont été initiées avec l'aide de Daniel Chartrand à l'Université de Montréal. Les spectres, présentés Figure 88, montrent le même profil pour l'assemblage et le précurseur [Ru(pytpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (Figure 88a). On observe la disparition de la bande attribuée au <sup>1</sup>MLCT ( $\Delta OD > 0$ ) vers 400 nm, et l'apparition de celle du <sup>3</sup>MLCT

( $\Delta OD < 0$ ) de plus basse énergie, centrée à 500 nm. L'écart observé à 650 nm correspond à l'émission du complexe, non corrigée sur ce spectre.

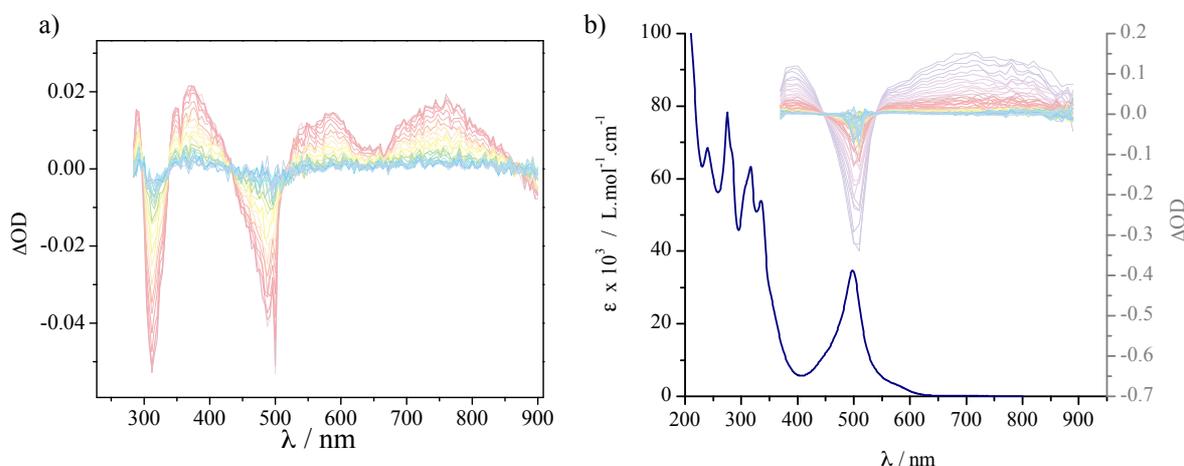


Figure 88 : Résultats préliminaires d'absorption transitoires : (a) Complexe  $[Ru(pytpy)_2]^{2+}$  (émission non corrigée à 650 nm), (b) Assemblage  $RuRe_2-dmbpy$ , superposé au spectre d'absorption (émission corrigée).

Les états transitoires du rhénium semblant être de temps de vie plus court, des mesures à l'échelle de la pico voire femtoseconde sont envisagées. De cette manière, les déterminations précises des temps de vie et rendements quantiques des différents états photo-induits pourront également être effectuées, ainsi que la caractérisation complète du transfert d'énergie.

## 2. COMPLEXES HEPTANUCLEAIRES $RuRe_x$ (avec $x = 6$ )

Nous avons donc mis au point les conditions de réaction sur des nucléarités basses et observé un transfert d'énergie du rhénium vers le ruthénium au sein des espèces trinucéaires. Afin de bénéficier des bonnes propriétés photophysiques des cœurs, le même schéma synthétique a été appliqué au complexe  $[Ru(qpy)_3]^{2+}$ .

### 2.1 Synthèse

La synthèse des complexes  $RuRe_6-L$  (où  $L = dmbpy, phen$ ) a été effectuée de manière analogue, en présence de 8 équivalents de rhénium dans le but d'obtenir l'espèce complète de nucléarité la plus élevée. Selon la procédure décrite précédemment, l'espèce  $RuRe_6$  a été obtenue avec un rendement quasi quantitatif à plus de 95 % dans l'acétone. L'excès de rhénium est retiré par chromatographie d'exclusion stérique sur une colonne de Sephadex LH-20 de 160 cm éluee au mélange acétone / méthanol / eau (45:45:10).

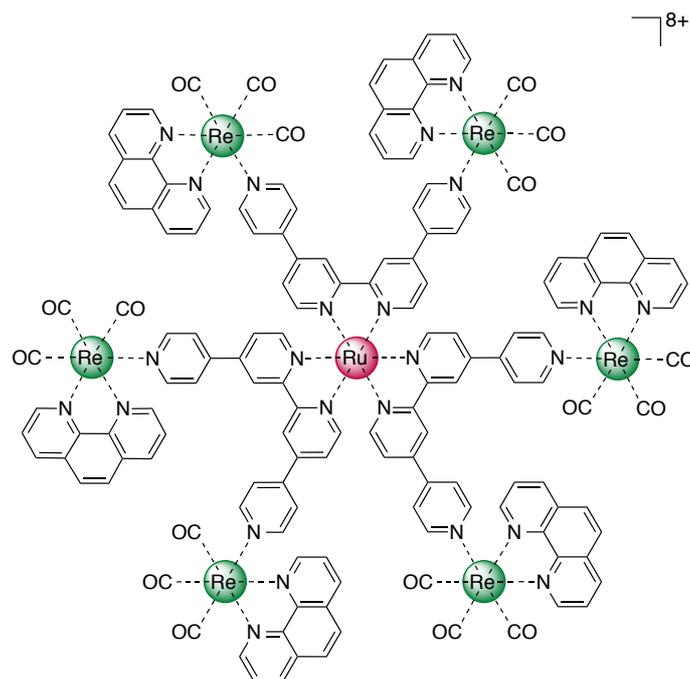


Figure 89 : Assemblage hétéro-bi-métallique heptanucléaire  $RuRe_6$ -phen.

Si la synthèse est réalisée dans l'acétonitrile, les espèces non complètes peuvent également être obtenues. Les différences de charge de +1, et la faible différence de masse molaire rendent difficile la séparation de ces espèces par exclusion stérique sur Sephadex LH-20. Le passage sur colonne permet néanmoins de séparer les assemblages des briques de départ, dont les rayons hydrodynamiques sont moins élevés. Compte-tenu des faibles quantités manipulées, la séparation des différents assemblages a été testée sur plaque préparatrice de silice éluée au mélange acétone / eau / solution saturée de  $KNO_3$  (7 :2 :1). Ne présentant pas d'azote périphérique libre, l'assemblage complet  $RuRe_6$  migre très rapidement. Puis, de manière analogue à la séparation des photosensibilisateurs vue aux chapitres précédents, les espèces incomplètes  $RuRe_5$ ,  $RuRe_4$ ,  $RuRe_3$ , sans distinction des isomères, présentant respectivement un, deux, puis trois azotes libres, se séparent pour pouvoir isoler les bandes de ces complexes. Les produits sont désorbés de la silice grâce au même mélange d'élution. Après métathèse ionique, à l'aide d'une solution saturée d'hexafluorophosphate d'ammonium, les complexes sont isolés sous forme de sel d'hexafluorophosphate.

En présence d'un excès de rhénium, les espèces de basse nucléarité ne sont pas observées. Mais en jouant sur le nombre d'équivalents de rhénium en présence il semble possible de les obtenir, de manière analogue aux assemblages binucléaires linéaires.

## 2.2 Caractérisation RMN

Comme pour les composés trinucléaires, les spectres RMN  $^1\text{H}$  des assemblages  $\text{RuRe}_6\text{-dmbpy}$  et  $\text{RuRe}_6\text{-phen}$ , présentent un nombre de pics réduit, signe de la haute symétrie de l'ensemble obtenu. Les produits sont cependant plus difficiles à purifier, mais les RMN sont en accord avec les structures attendues. Par ailleurs, une RMN COSY a permis d'identifier les pics correspondant aux protons en *ortho* des azotes des pyridines externes du ligand qpy, d'une part, ainsi que ceux portés par le ligand bidente du rhénium, d'autre part. Les mesures par RMN TROESY permettent à nouveau la confirmation d'un couplage dans l'espace entre ces deux protons, respectivement situés à 9.65 ppm et 8.40 ppm pour le complexe  $\text{RuRe}_6\text{-phen}$  par exemple. Les assemblages semblent donc effectivement se former.

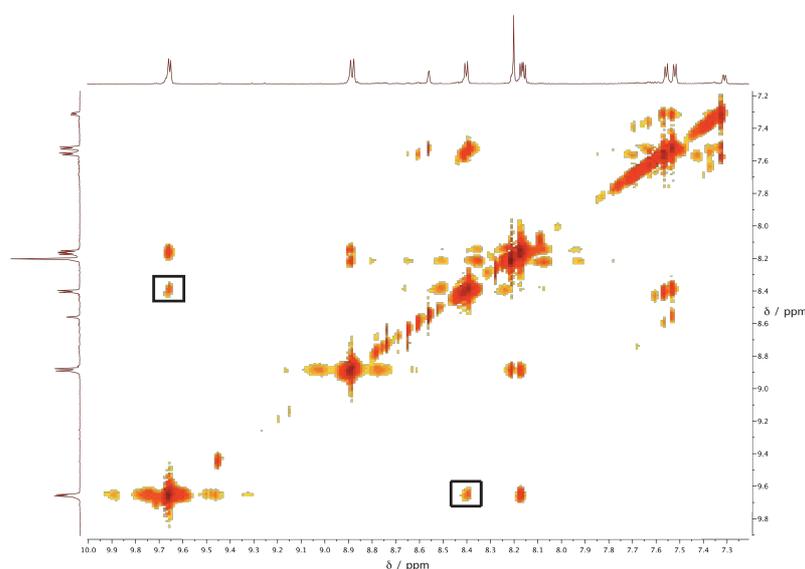


Figure 90 : Spectre RMN 2D-TROESY de l'assemblage  $\text{RuRe}_6\text{-phen}$  dans l'acétonitrile à 600 MHz. Le carré bleu représente le couplage dans l'espace des protons des deux ligands des briques métalliques.

## 2.3 Caractérisation par spectrométrie de masse

La présence des assemblages  $\text{RuRe}_6\text{-L}$  a été définitivement confirmée en spectrométrie de masse haute résolution, au moyen de la méthode d'ionisation par électronébuliseur notamment pour le  $\text{RuRe}_6\text{-dmbpy}$ . Le spectre faisant apparaître le pic moléculaire de l'espèce  $[\text{M-2PF}_6]^{2+}$  ( $m/z = 2314.1688$ ) est présenté Figure 91.

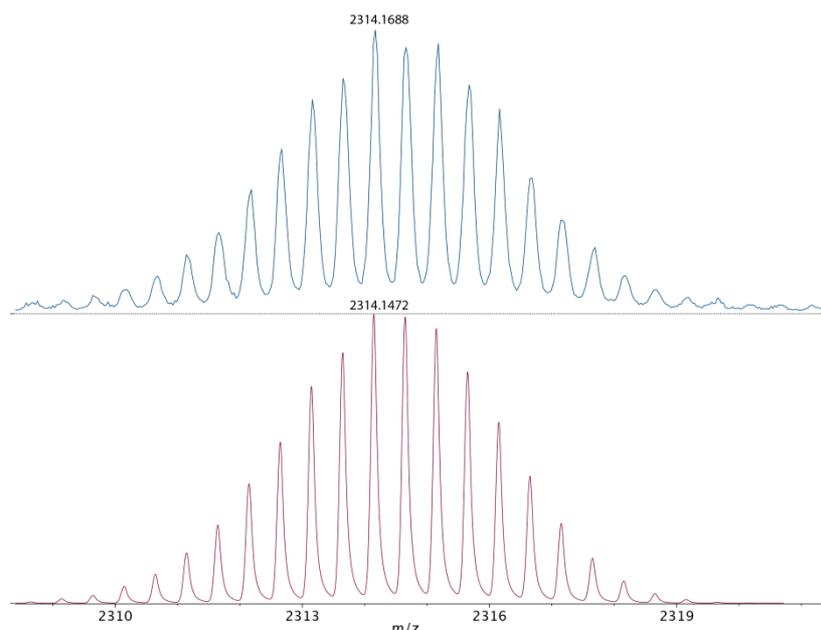


Figure 91 : Spectre de masse (ESI-MS) expérimental (en haut) de l'assemblage  $\text{RuRe}_6\text{-dmbpy}$ , zoom sur le pic moléculaire  $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$  et le spectre théorique (en bas).

Bien que la quantité de produit obtenue soit insuffisante pour réaliser les études photophysiques, le travail réalisé démontre néanmoins l'obtention d'assemblages de haute nucléarité.

### III. SYNTHÈSE DES SYSTÈMES HÉTÉRO-BI-NUCLÉAIRES $\text{RuCo}_x$

Comme évoqué au chapitre 1, les complexes cobaloxime et leurs dérivés sont de très bons catalyseurs pour la production de dihydrogène. Afin de ne pas être limitées par la décomposition de ces unités, les expériences sont souvent menées en présence d'un excès de catalyseur comparé au photosensibilisateur. Malgré la supériorité des assemblages par rapport aux expériences sur les briques libres, ils restent cependant non compétitifs du fait de la limitation de ce ratio Co/Ru. La topologie radiale ouvre donc la possibilité d'augmenter ce ratio, ainsi qu'une certaine flexibilité sur la nucléarité des assemblages obtenus. Nous présentons ici les premières expériences de complexation, mettant en évidence la faisabilité de l'approche. Ces résultats ont été obtenus lors du stage d'Antoine Hoste (L3).

#### 1. COMPLEXES TRINUCLEAIRES $\text{RuCo}_2$

Comme pour les assemblages Ru/Re<sub>x</sub>, les conditions de réaction ont été étudiées sur des complexes de basse nucléarité, à partir du complexe  $[\text{Ru}(\text{pytpy})_2]^{2+}$ . S'inspirant de la

littérature,<sup>135</sup> le complexe de cobalt est formé *in situ* avant l'ajout du complexe de ruthénium. L'ensemble est chauffé à reflux dans l'éthanol absolu pendant 20 minutes (Schéma 24). En présence d'un équivalent de cobalt, un mélange des espèces RuCo<sub>1</sub> et RuCo<sub>2</sub> est obtenu. En revanche, en présence d'un excès, seule l'espèce RuCo<sub>2</sub> est obtenue puis purifiée selon une procédure identique aux équivalents Ru/Re<sub>x</sub> par exclusion stérique sur une colonne de Sephadex LH-20.

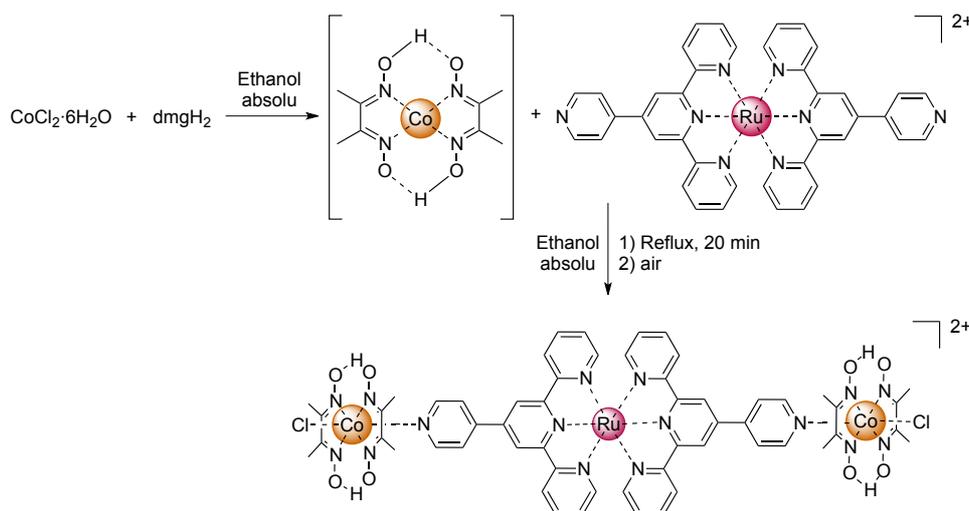


Schéma 24 : Voie de synthèse des assemblages RuCo<sub>2</sub>.

Afin de permettre une caractérisation plus facile, les assemblages contenant du cobalt ont été oxydés en Co(III), diamagnétique, par aération du milieu réactionnel après réaction. Ils sont précipités sous forme de sel d'hexafluorophosphate et sont donc solubles dans l'acétonitrile et l'acétone. Le spectre RMN de l'assemblage RuCo<sub>2</sub> est présenté en Figure 92.

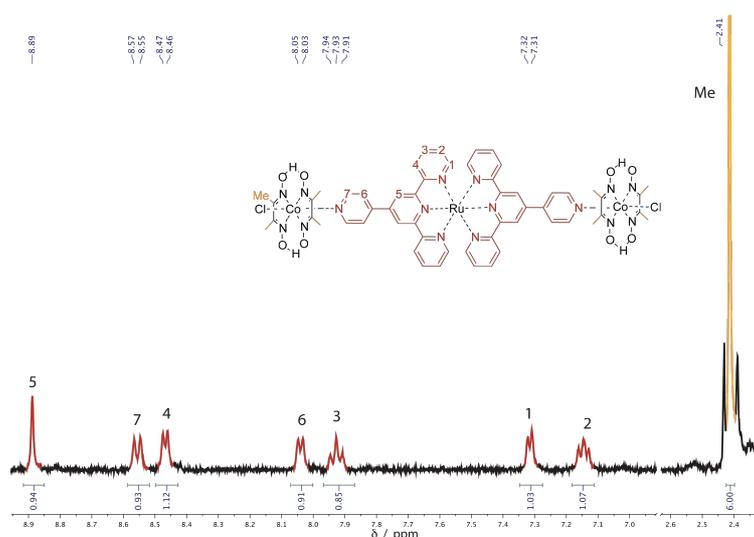


Figure 92 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de l'espèce RuCo<sub>2</sub> dans l'acétonitrile à 400 MHz. Les pics du complexe de ruthénium sont représentés en rouge, ceux du cobalt en orange.

L'analyse par spectrométrie de masse a pu également confirmer l'existence de l'espèce  $\text{RuCo}_2$  par la présence du pic moléculaire en présence de deux atomes de chlore sur les positions apicales des ions cobalt  $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$  à  $m/z = 685.5951$  (Figure 93).

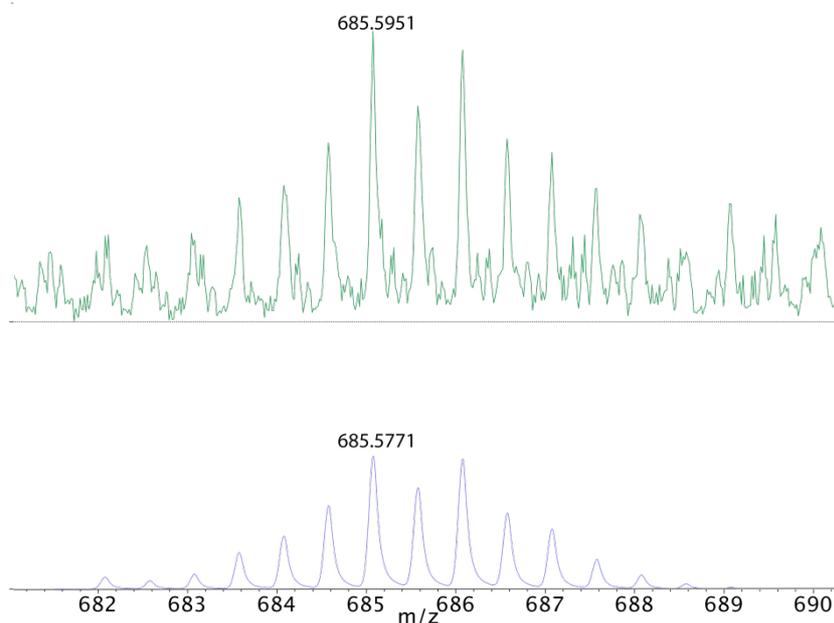


Figure 93 : Spectre de masse (ESI-MS) expérimental (en haut) de l'assemblage  $\text{RuCo}_2$ , zoom sur le pic moléculaire  $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$  et le spectre théorique (en bas).

## 2. VERS LES COMPLEXES HEPTANUCLEAIRES

Dans le but d'obtenir les nucléarités plus élevées (Figure 94), les mêmes conditions expérimentales ont été opérées sur le cœur  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$ . Cependant, l'analyse par RMN n'a pas été possible, l'espèce présentant apparemment un comportement paramagnétique. Des mesures par magnétométrie SQUID (Super Quantum Interférence Device) confirment le comportement magnétique sans pour autant valider la présence des six unités cobalt autour du cœur de ruthénium. Notre hypothèse à l'heure actuelle reste que tous les centres cobalt n'ont pas été oxydés au degré (+III). L'ensemble change également de solubilité puisque l'assemblage obtenu est maintenant hydrosoluble, probablement du fait de l'importante charge de l'entité, présentant 6 atomes de chlore et deux contre ions  $\text{PF}_6$ . Des études plus approfondies restent à venir.

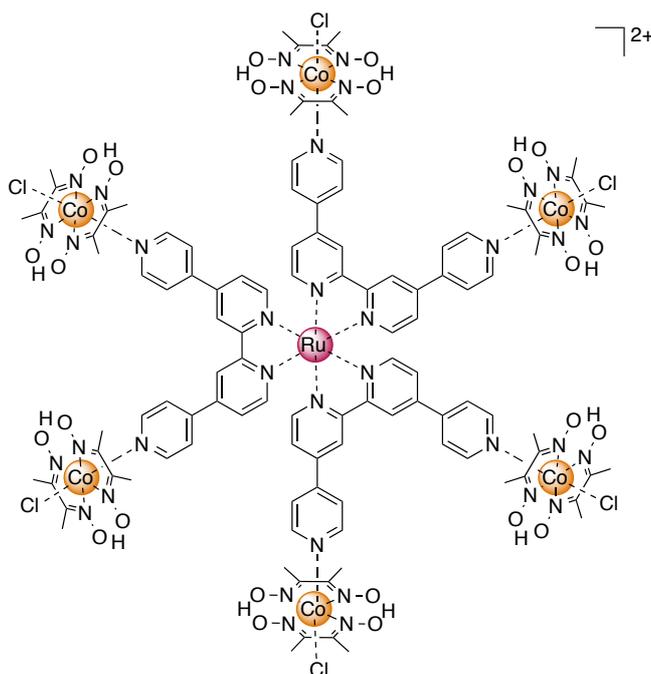


Figure 94 : Assemblage hétéro-bi-métallique heptanucléaire RuCo<sub>6</sub> visé.

#### IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Nous avons donc mis en évidence dans ce chapitre la possibilité de synthétiser des architectures radiales hétéro-bi-métalliques douées de propriétés de transferts d'électrons ou d'énergie. Ces assemblages présentent une nucléarité élevée, ce qui n'avait, jusqu'à maintenant jamais été rapporté dans la littérature, permettant ainsi : (i) de relier de potentiels chromophores à un photosensibilisateur, couplant la partie responsable de l'effet d'antenne à la triade catalytique ; (ii) d'augmenter le nombre d'espèces catalytiques en périphérie du photosensibilisateur afin de se rapprocher des ratios étudiés pour les systèmes non liés.

Enfin, la possible synthèse d'espèces non complètes ouvrirait l'accès aux espèces hétéro-tri-métalliques Ru/Re/Co. L'architecture radiale permettra alors, non seulement une irradiation directe du photosensibilisateur, mais également une irradiation par les chromophores. Par de possibles transferts d'énergie et/ou d'électrons, ce système pourrait permettre la production photocatalysée de dihydrogène (Figure 95).

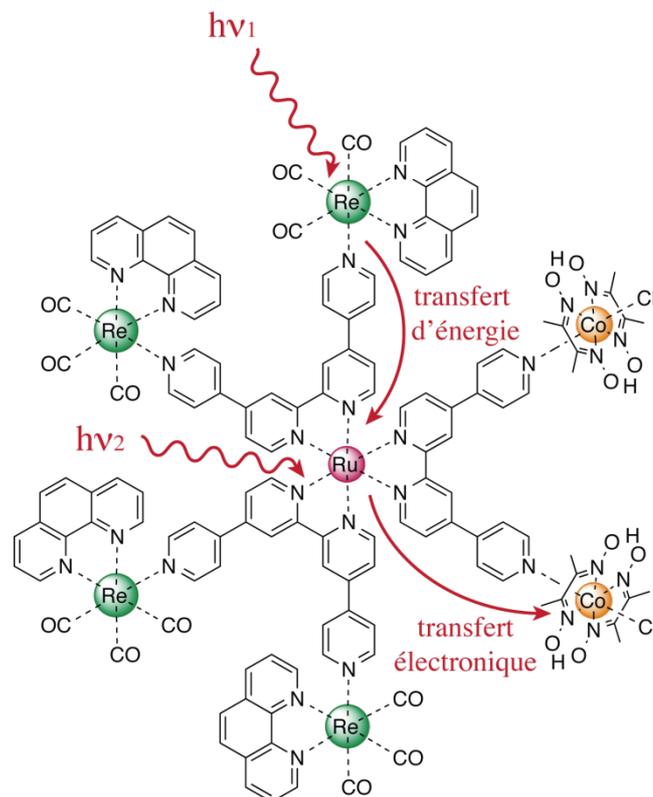


Figure 95 : Assemblage hétéro-tri-métallique potentiel de topologie radiale pour la photosynthèse artificielle.

CHAPITRE V :

PRODUCTION

DE DIHYDROGENE PHOTOCATALYSEE



## Chapitre V :

### Production de dihydrogène photocatalysée

Forts du développement de nouvelles molécules pouvant servir de photosensibilisateur ainsi que d'assemblages chromophores / photosensibilisateur et photosensibilisateur / catalyseurs à base de ruthénium, rhénium et cobalt, nous avons débuté une série de tests de photocatalyse appliquée à la production de dihydrogène.

Nos complexes de ruthénium étant le cœur de notre architecture, vérifier ses propriétés catalytiques en amont des assemblages était donc un prérequis. Cette section détaille les conditions expérimentales de mesure et les résultats obtenus suite à l'étude des photosensibilisateurs (PS) de ruthénium, développés au chapitre 2, et dont les structures sont rappelées Figure 96.

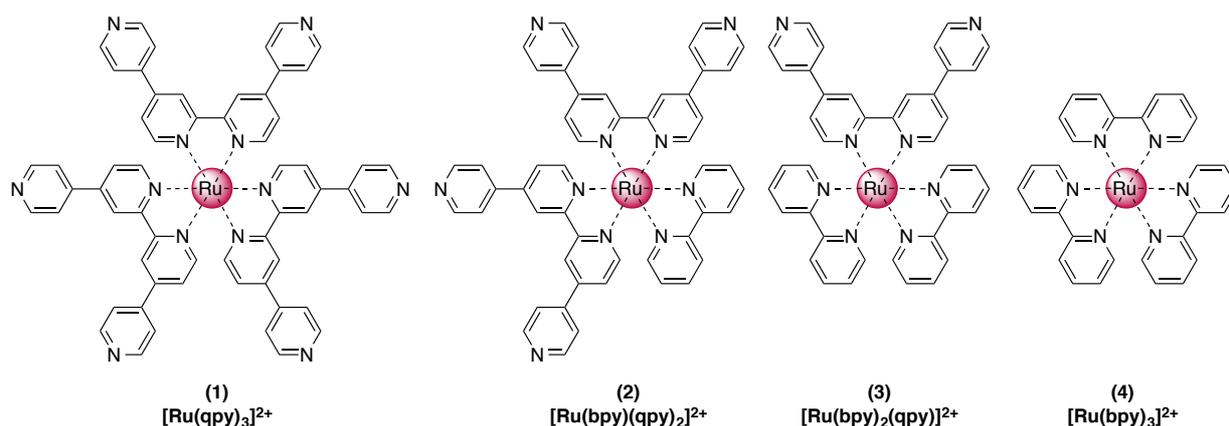


Figure 96 : Photosensibilisateurs de ruthénium étudiés en production de dihydrogène photocatalysée.

## I. PRINCIPE D'ETUDES EN PHOTOSYNTHESE ARTIFICIELLE

### 1. SCHEMA GENERAL ET CONSIDERATIONS MECANISTIQUES

Les molécules développées précédemment répondent à un certain nombre de critères, permettant leur usage dans un système complexe de photosynthèse artificielle. Chacune possède un rôle bien précis, lié à ses propriétés intrinsèques, dans la formation de dihydrogène et/ou dioxygène à partir de la dégradation de l'eau. Comme illustré au chapitre 1, le dispositif théorique global comprend : (i) une série de chromophores, capables d'absorber la lumière à différentes longueurs d'onde ; (ii) un photosensibilisateur, cœur d'une triade permettant une séparation de charge ; (iii) deux catalyseurs, l'un pour la dégradation de l'eau

en dioxygène, l'autre pour la formation du dihydrogène. Ces briques sont couplées entre elles afin de permettre des transferts d'énergie et de charges efficaces. Alors qu'aucun système complet n'est encore décrit, la compréhension des mécanismes des deux demi-équations reste le centre des recherches actuelles. Notre choix s'est donc porté sur l'étude de la formation du dihydrogène.

Nous avons évoqué précédemment le fait que les architectures couplant les différentes sous-unités semblent plus efficaces que les systèmes où les briques libres sont mises en présence. Ce phénomène provient en partie de la proximité des unités fonctionnelles, liées entre elles par un ligand pontant, permettant un relai électronique rapide. A l'échelle de la demi-équation étudiée, le système peut donc se résumer par la Figure 97.

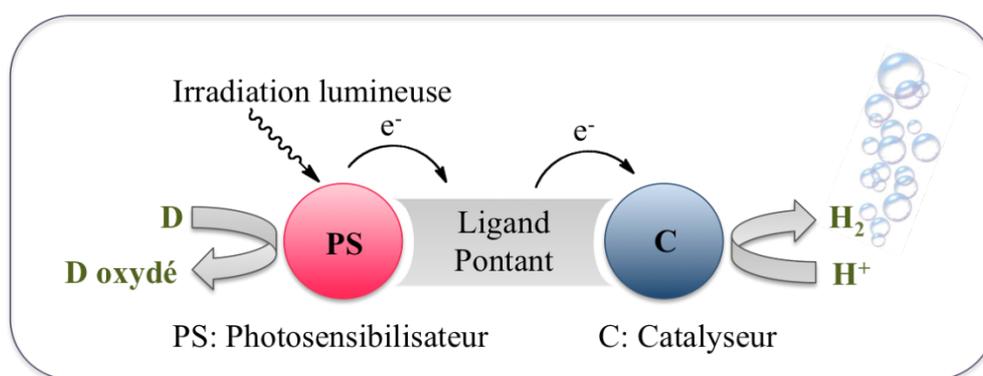


Figure 97 : Schématisation du système de production de dihydrogène photocatalysée.

Sous irradiation lumineuse, le photosensibilisateur est excité, permettant le transfert d'un électron dans l'orbitale LUMO, centrée de préférence sur un ligand pontant. En présence d'une unité catalytique acceptrice d'électrons, le photosensibilisateur va être oxydé ; un donneur sacrificiel D permet sa régénération. L'ordre de ces phénomènes détermine le mécanisme lié au photosensibilisateur. S'il transfère un électron au catalyseur, puis est régénéré, il est d'abord oxydé avant d'être réduit; il s'agit alors de la voie oxydante. A l'inverse, s'il reçoit un électron du donneur sacrificiel avant de transférer un électron au catalyseur, il est d'abord réduit avant d'être oxydé ; il s'agit de la voie réductrice. Le passage par l'une ou l'autre de ces voies dépend des photosensibilisateurs, catalyseurs et donneurs sacrificiels employés. Dans le cas des complexes de ruthénium polypyridines, en présence de cobaloxime et triéthanolamine, la voie réductrice est la plus souvent observée.<sup>129-130, 136</sup>

Lorsque deux électrons sont stockés sur le catalyseur, la formation de dihydrogène à partir de protons est alors opérée. Dans le cas des complexes de cobalt, le mécanisme a été largement étudié.<sup>42</sup> V. Artero et M. Fontecave proposent deux voies : (i) la première,

homolytique, met en jeu deux centres, chacun subissant une protonation sous forme de Co(III)-H ; la rupture homolytique de cette liaison sur les deux centres permet la production de dihydrogène (Figure 98, gauche). (ii) La seconde, hétérolytique, ne considère qu'un seul centre métallique et c'est l'hydruure de cobalt Co(III)-H qui, par attaque d'un proton, va permettre la formation d'une molécule de dihydrogène (Figure 98, droite). La détermination du mécanisme reste cependant difficile puisqu'elle passe par l'isolation des intermédiaires qui coexistent souvent dans les systèmes moléculaires en solution.

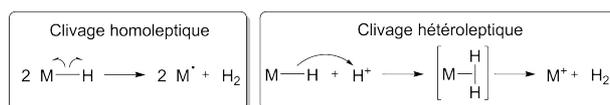


Figure 98 : Voies homolytique (à gauche) et hétérolytique (à droite) de formation de dihydrogène sur un centre métallique de cobalt.<sup>54</sup>

Le transfert électronique du photosensibilisateur vers le catalyseur peut également se faire à travers l'espace, permettant alors l'étude de systèmes non liés. Cette option permet la modulation des ratios entre les sous-unités et donc une optimisation plus facile des systèmes, par un effort moindre de synthèse. Les systèmes libres sont donc, de loin, les plus étudiés dans la littérature. Les plus efficaces d'entre eux sont ensuite développés, lorsque leur topologie le permet, sous forme d'assemblages. C'est cette approche globale qui a été conduite au cours de cette thèse.

## 2. SYSTEMES DEVELOPPES DANS LA LITTERATURE

De nombreux groupes de recherche ont étudié cette demi-équation de production de dihydrogène, mettant en œuvre différents types de cations métalliques dans le rôle de photosensibilisateur et catalyseur.

Ces recherches ont été initiées par J.M. Lehn et R. Ziessel sur des systèmes  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} / [\text{Co}(\text{dmgH})_2]$ ,<sup>136</sup> le groupe de R. Alberto remplace le photosensibilisateur par des composés de rhénium, développant ainsi de nombreux systèmes Re/Co<sup>61</sup>. L'iridium est aussi étudié par les groupes de V. Artero, M. Fontecave, S. Bernhard ou encore K. Sakai dans des systèmes Ir/Co.<sup>62</sup> Le spectre solaire étant composé pour moitié de radiations infra-rouges, S. Bernhard et O. Ishitani ont aussi considéré des complexes d'osmium,<sup>63</sup> du fait de son absorption décalée vers le rouge. Ces photosensibilisateurs restent cependant plus chers que le ruthénium, faisant de celui-ci le cation métallique le plus étudié, notamment à travers le composé modèle  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy = 2,2'-bipyridine). Les chercheurs se focalisent également sur des systèmes Ru/Pt<sup>53</sup> par exemple chez K. Sakai, ou Ru/Co<sup>64</sup> pour N. Sutin. La difficulté

principale réside alors dans le design de composés de ruthénium dont les bandes d'absorption et d'émission sont décalées vers les hautes longueurs d'onde.<sup>71, 137</sup>

Parmi tous ces systèmes, celui que nous avons choisi de développer combine un photosensibilisateur de ruthénium et un catalyseur de cobalt.

## II. CONDITIONS DE MESURES

### 1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'évolution de la production de dihydrogène est sensible à grand nombre de paramètres physiques et chimiques. Dans le but de se rapprocher toujours plus des conditions de la littérature, les photosensibilisateurs ont été testés en se basant sur les travaux de J.-M. Lehn et R. Ziessel.<sup>136</sup> Dans ceux-ci, le complexe étudié est le  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , en présence d'un catalyseur de cobalt  $[\text{Co}(\text{dmgH})_2]$ . Par analogie, notre système comporte donc :

- un photosensibilisateur

Nous avons testé les complexes de la série  $[\text{Ru}(\text{bpy})_x(\text{qpy})_{3-x}]^{2+}$  (où  $x = 1, 2$  ou  $3$ ). Les comparaisons directes avec les données de la littérature étant difficiles du fait des différences de conditions expérimentales, les expériences sont menées sur deux canaux, en parallèle du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , mesuré dans les mêmes conditions et servant de référence directe.

- un catalyseur

Afin de s'approcher des conditions précédemment rapportées dans la littérature, un complexe de cobalt de la famille des cobaloximes, le  $[\text{Co}(\text{dmgH})_2]$  a été utilisé. Il a été formé *in situ* sous atmosphère inerte, afin de le conserver sous forme de Co(II). Les cycles catalytiques à vide en début de réaction, pour régénérer l'espèce active à partir du Co(III), peuvent ainsi être évités. De plus, le sel de chlorure étant connu pour désactiver l'espèce catalytique, le complexe est synthétisé sous forme de sel de tétrafluoroborate.

- un donneur sacrificiel d'électron,

Les plus utilisés dans la littérature sont l'acide ascorbique, la triéthylamine et la triéthanolamine (TEOA). Notre choix s'est porté sur cette dernière, employée dans le système de la publication prise comme référence.

- un acide

Afin d'éviter le mélange de contre-ions, l'acide tétrafluoroborique (48 % en solution aqueuse) est utilisé dans notre système. Il permet à la fois d'ajuster le pH apparent (proche de 9 dans notre cas) et de constituer une source de protons. Le pH a été optimisé dans les travaux de J.M. Lehn et R. Ziessel, permettant un équilibre entre la présence de protons et la conservation du donneur TEOA.

- un solvant

Même si la réaction devra a fortiori être développée en milieu aqueux, la compréhension des systèmes s'effectue souvent en milieu organique. La réaction sera conduite dans le diméthylformamide (DMF), solvant utilisé dans la référence.

## 2. APPAREILLAGE

Au laboratoire, la production du dihydrogène peut être suivie par chromatographie en phase gazeuse (GC) de deux manières : (i) par injection unique, (ii) par suivi dans le temps. Le système complet, présenté en Figure 99, a été mis au point au laboratoire à Montréal par Daniel Chartrand.

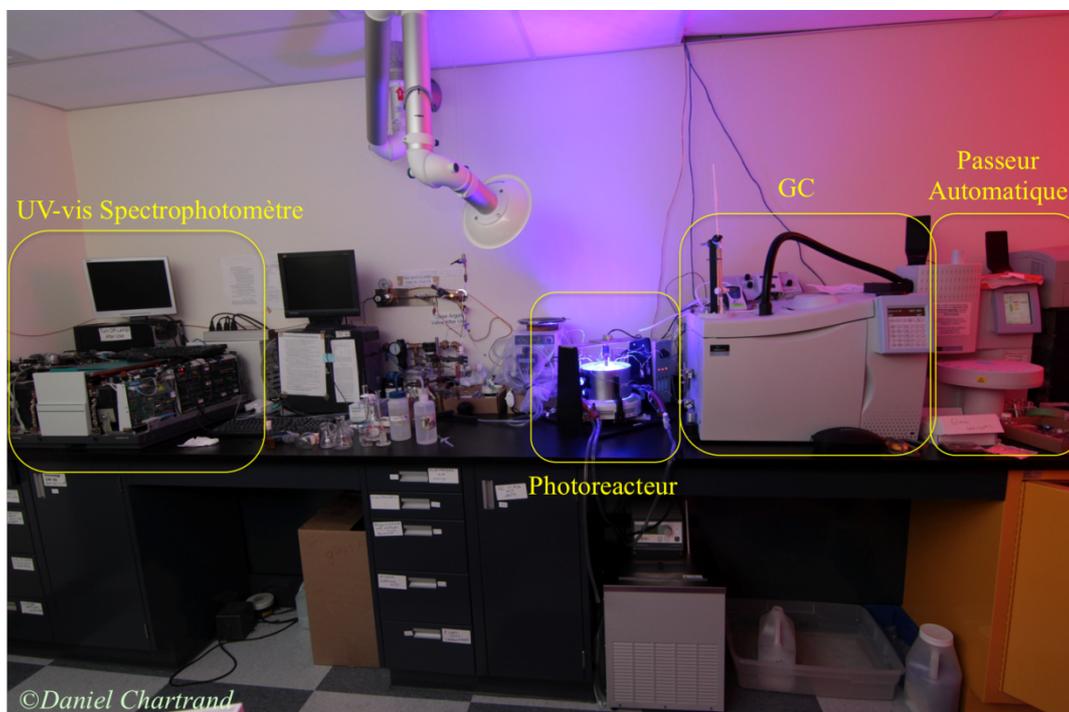
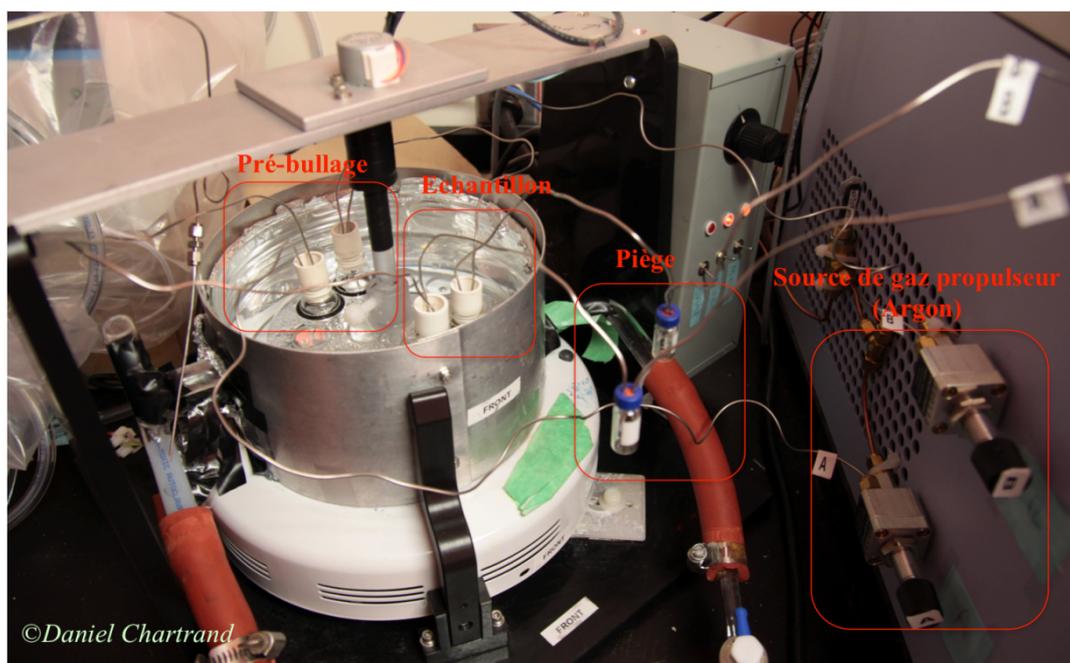


Figure 99 : Système complet pour l'étude de production de dihydrogène photocatalysée utilisé au laboratoire.

La première méthode consiste en une série d'expériences mesurées après un certain temps d'irradiation à l'aide d'un passeur automatique sur plusieurs échantillons. Ce type d'expérience permet le criblage des composés actifs, ou non, ainsi qu'une comparaison à l'échelle de plusieurs échantillons. Cependant, ne comprenant qu'une unique injection, les résultats obtenus sont limités pour décrire l'évolution des systèmes dans le temps.

Les composés actifs peuvent être également étudiés en flux continu, afin de suivre l'évolution de la production de dihydrogène. Pour ce faire, le système couple un photoréacteur, constitué d'un bain thermostaté et d'un système d'irradiation par des lampes DEL, à un chromatographe GC. Les échantillons sont contenus dans les piluliers en verre de 10 mL, placés dans le photoréacteur. Un système de tubes en série permet une purge du système à l'argon. Entre la source de gaz propulseur et l'échantillon, un pilulier de pré-bullage est placé afin de limiter l'évaporation du solvant dans l'échantillon, puis un piège à liquide est placé entre l'échantillon et le chromatographe pour protéger l'appareil de toute injection involontaire de liquide. Le système est ainsi purgé à l'argon, en flux continu, plongeant également dans la solution de l'échantillon. Ce dispositif permet ainsi de ne plus avoir à considérer la proportion de dihydrogène dissoute dans l'échantillon. Un logiciel permet ensuite de contrôler les temps entre deux injections, ainsi que tous les différents paramètres de mesure. Un suivi UV-visible est possible en parallèle, mais il ne sera pas utilisé dans cette thèse.



*Figure 100 : Montage de suivi de la production de dihydrogène en flux continu.*

L'intégration des pics correspondant au dihydrogène dans les chromatogrammes obtenus nous permet d'avoir accès à la quantité de dihydrogène produit, à travers une courbe de calibration. Les résultats sont présentés en terme de TOF (Turn Over Frequency), définie comme le nombre de cycles catalytiques effectués par unité de temps et TON (Turn Over Number) défini comme le ratio du nombre de moles de dihydrogène produites par rapport à la quantité de matière du produit étudié. Le TON peut donc être exprimé par rapport au catalyseur, ou au photosensibilisateur. Dans le cas de ce dernier, il est admis par convention que le  $TON_{PS}$  est multiplié par deux puisque chaque photosensibilisateur effectue deux cycles par molécule de dihydrogène produite. C'est cette convention que nous avons appliquée dans ce travail. Cependant, une controverse persiste puisque cette convention néglige la contribution d'un processus dit « noir ». Celui-ci correspond à l'apport du second électron au cobalt ne provenant pas du PS mais de la dégradation du donneur sacrificiel comme présenté Figure 101. Dans nos résultats, présentés par la suite, ce processus sera négligé et la valeur du  $TON_{PS}$  doublée en accord avec les procédures généralement décrites dans la littérature.

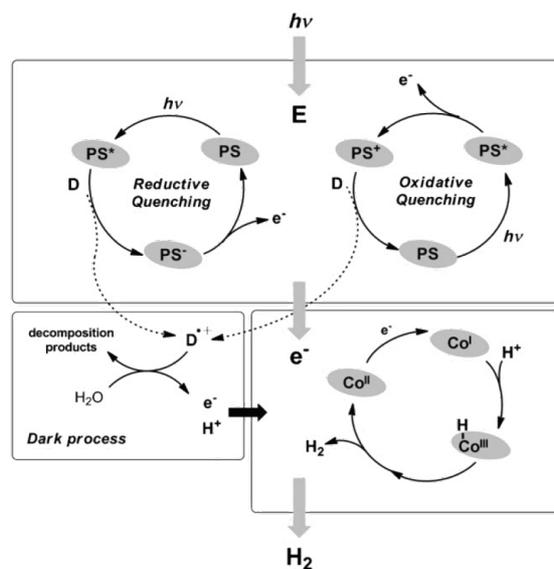


Figure 101 : Origine du processus « noir » (Dark process) dans le mécanisme de production de dihydrogène en présence d'un catalyseur de cobalt.<sup>54</sup>

### III. TESTS REALISES

#### 1. ETUDE DES COMPLEXES DE LA SERIE $[Ru(bpy)_x(qpy)_{(3-x)}]^{2+}$

##### 1.1 Criblage en milieu scellé

Afin de comparer nos photosensibilisateurs en terme de production de dihydrogène photocatalysée, nous avons commencé par une mesure en piluliers scellés afin de permettre

un criblage de nos composés. L'expérience a été conduite, après quatre heures d'irradiation, à l'aide d'une lampe bleue dont l'émission est centrée à 460 nm ( $21380 \text{ cm}^{-1}$ ) sur une gamme de 150 nm. Dans ces conditions, tous les échantillons se montrent efficaces et produisent du dihydrogène. Afin de vérifier que la présence du dihydrogène provient bien du système entier et non d'un des composants, des blancs sont réalisés dans lesquels ont été omis le catalyseur ou le photosensibilisateur. Les résultats sont présentés dans le Tableau 21.

Composés	TON /Ru	TON /Co
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Co}(\text{dmgH})_2]$	191	16
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+} + [\text{Co}(\text{dmgH})_2]$	534	45
$[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+} + [\text{Co}(\text{dmgH})_2]$	762	64
$[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+} + [\text{Co}(\text{dmgH})_2]$	704	59
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -blanc-	2	0.14
$[\text{Co}(\text{dmgH})_2]$ -blanc-	0.02	0.00

Tableau 21 : Résultats de production de dihydrogène au sein de la série  $[\text{Ru}(\text{bpy})_x(\text{qpy})_{3-x}]^{2+}$  en piluliers scellés après 4h d'irradiation dans le bleu (460 nm).

Tous les photosensibilisateurs se révèlent être plus efficaces que la référence  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Au début de la série, la production de dihydrogène augmente avec la proportion de ligand quaterpyridine dans le complexe, probablement dû au fait que les rendements quantiques et les temps de vie augmentent également. La présence d'un grand nombre de sites possibles d'interaction entre le PS et les catalyseurs de cobalt pourrait également jouer un rôle puisqu'il a été démontré que les complexes présentant des pyridines externes étaient plus efficaces que leurs analogues phényles.<sup>138</sup>

On remarque cependant que les composés  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$  présentent des résultats proches malgré de meilleures propriétés photophysiques et un nombre plus grand de pyridines externes pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$ . Cet effet souligne le fait que les propriétés photophysiques d'un photosensibilisateur ne peuvent, seules, déterminer ses qualités en terme de production de dihydrogène. L'efficacité est également influencée par les vitesses de transferts électroniques du PS vers le catalyseur, ainsi que du donneur vers le PS. Si le transfert vers le catalyseur n'est pas assez efficace, du fait de sa « lenteur » par exemple, le photosensibilisateur restera à l'état excité plus longtemps. Cet état de séparation de charge, radicalaire, étant plus ou moins stable, le PS se dégradera plus ou moins vite. Pour cette raison, chaque système doit être optimisé individuellement, à la fois en terme de ratio PS/Cat, mais également en terme de catalyseur et donneur choisis, afin de se placer à l'équilibre

optimum des vitesses de transferts. Cette optimisation, loin d'être triviale puisque que les paramètres ne peuvent être optimisés indépendamment, et peu transposable d'un système à l'autre, ne sera donc pas l'objet de ces tests préliminaires.

## 1.2 Etudes en flux continu

Afin de déterminer l'évolution de la quantité de dihydrogène produite par nos systèmes, un suivi en flux continu a été réalisé dans les conditions détaillées précédemment. Les courbes ci-dessous présentent l'évolution du TON (*Turn-Over Number*), en ligne continue, et du TOF (*Turn-Over Frequency*), en pointillé, en fonction du temps. Les complexes  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$  ont été mesurés en parallèle du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Les résultats sont présentés respectivement Figure 102, Figure 103 et Figure 104.

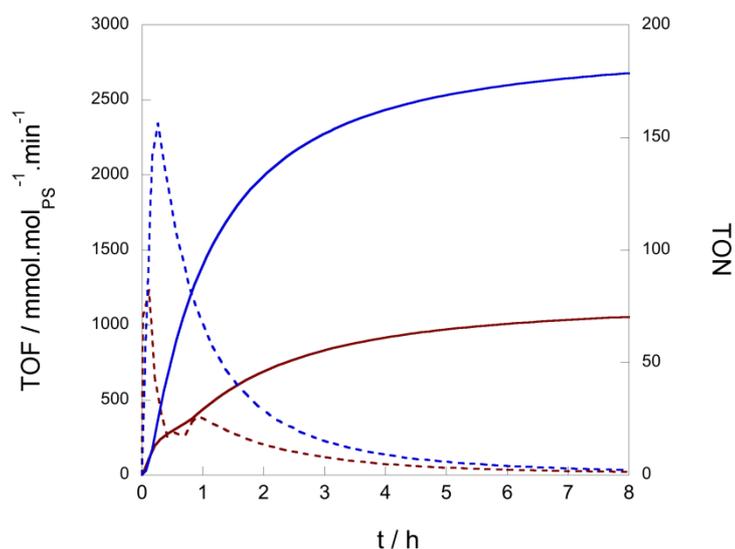


Figure 102 : Evolution de la production de dihydrogène du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$  (bleu) et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (rouge). TOF (ligne pointillée) et TON (ligne continue) sont présentés, mesurés dans les mêmes conditions sous irradiation bleue centrée à 460 nm.

Afin de s'assurer que la production de dihydrogène est bien photocatalysée, le système est d'abord mesuré dans le noir. La lampe est ensuite allumée, définissant  $t = 0$ . De manière attendue pour les complexes de ruthénium, la production de dihydrogène commence dès l'allumage de la lampe, atteignant des TOF de 2350 et 1240  $\text{mmol.mol}_{\text{PS}}^{-1}.\text{min}^{-1}$  respectivement pour  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$  et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . La production décroît ensuite très vite, ceci étant lié à une décomposition progressive du système. Afin de permettre l'identification du réactif limitant, une injection de photosensibilisateur est effectuée lorsque la production atteint zéro. Le système repart alors, indiquant bien que le PS est, dans ce cas, la source

limitante. Le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$  présente cependant une activité supérieure à la référence avec un TON après huit heures de 180 *versus* 70 pour le  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .

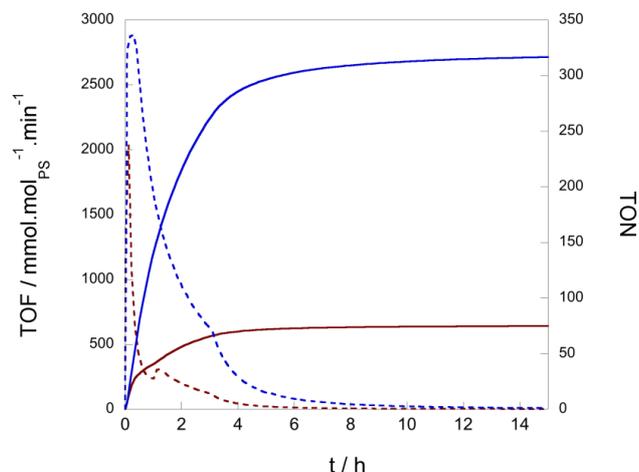


Figure 103 : Evolution de la production de dihydrogène du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$  (bleu) et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (rouge). TOF (ligne pointillée) et TON (ligne continue) sont présentés, mesurés dans les mêmes conditions sous irradiation bleue centrée à 460 nm.

Le second complexe hétéroleptique a lui aussi été testé en production de dihydrogène et se révèle, dans ces conditions, être le plus efficace de la série. Aucune production de dihydrogène n'est observée avant l'allumage de la lampe, la production est donc bien photocatalysée. Aucune période d'induction n'est à nouveau constatée, signe que l'espèce catalytiquement active est bien l'espèce injectée. Alors qu'un TOF maximal de 2900  $\text{mmol.mol}_{\text{PS}}^{-1}.\text{min}^{-1}$  est atteint pour le  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$ , l'efficacité maximale pour le  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  est de 2040  $\text{mmol.mol}_{\text{PS}}^{-1}.\text{min}^{-1}$ . En fin de réaction, après 14 h, alors qu'un TON de 75 est observé pour la référence, le PS étudié atteint les 320.

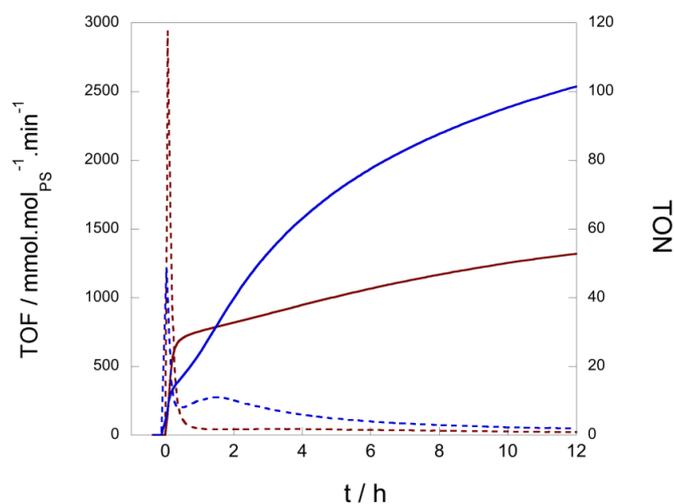


Figure 104 : Evolution de la production de dihydrogène du complexe  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$  (bleu) et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (rouge). TOF (ligne pointillée) et TON (ligne continue) sont présentés, mesurés dans les mêmes conditions sous irradiation bleue centrée à 460 nm.

Enfin, le dernier complexe de la série, le  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$  a été mesuré, présentant, comme observé dans les mesures en milieu scellé, une moins bonne performance que le  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$  présenté précédemment. En effet, les TOF atteints pour  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$  et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  sont respectivement de 1220 et 2940  $\text{mmol.mol}_{\text{PS}}^{-1}.\text{min}^{-1}$ , marquant ici une différence de comportement par rapport aux deux systèmes développés précédemment. Elle peut s'expliquer par les variations des vitesses de transfert d'électrons du photosensibilisateur au catalyseur comme évoqué au paragraphe précédent de ce chapitre. Néanmoins, le composé reste performant, avec un TON élevé et une longue durée de vie. En effet, le composé de référence  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  se décompose très vite et ne présente un TON final que de 55 lorsque que le complexe homoleptique à base de quaterpyridine continue toujours une lente production de dihydrogène, atteignant un TON d'une centaine après douze heures.

L'ensemble de cette étude montre que la présence du ligand quaterpyridine améliore l'efficacité des systèmes par comparaison à la référence  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .

## 2. ETUDE DE LA LONGUEUR D'ONDE D'IRRADIATION

L'efficacité du système étant liée à la dégradation du photosensibilisateur, nous avons souhaité étudier l'influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la production du dihydrogène. L'étude a été menée sur le complexe homoleptique  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$ , cœur de nos assemblages. De plus, à terme, la présence de chromophore en périphérie pourrait permettre une amélioration de l'efficacité des systèmes à différentes longueurs d'onde d'irradiation.

Pour les complexes de ruthénium, lorsque les études ne sont pas rapportées sous irradiation dans le bleu, elles le sont sous lumière « blanche », à l'aide de lampes Xénon équipées de filtres pour les longueurs d'onde en deçà de 420 nm et au delà de 780 nm. Le comportement observé est donc un comportement moyenné des différentes voies de décomposition du photosensibilisateur. A notre connaissance, les seules études rapportées dans la littérature concernant les longueurs d'onde d'irradiation de manière systématique, sont celles développées par le groupe de K. Sakaï sur des systèmes Ru/Pt.<sup>53a</sup> Leur méthode consiste à appliquer sur leur source blanche des filtres afin de sélectionner une plage précise de longueur d'onde. Cependant, la plus haute longueur d'onde utilisée est centrée à 517 nm, et ne s'étend que jusqu'à 600 nm.

Nous avons étudié le système à l'aide de différentes lampes, dont les spectres d'émission sont donnés Figure 105. La largeur de bande et la correspondance énergétique de ces lampes sont décrites dans le Tableau 22.

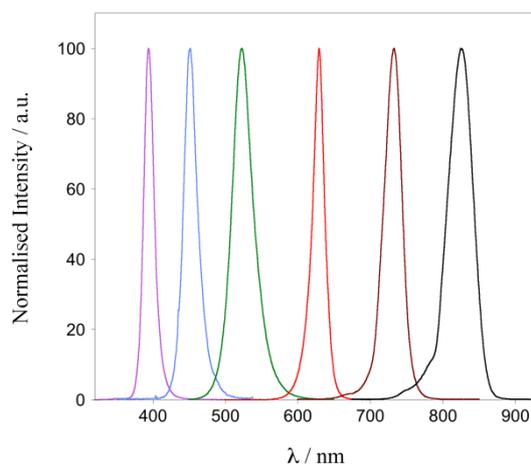
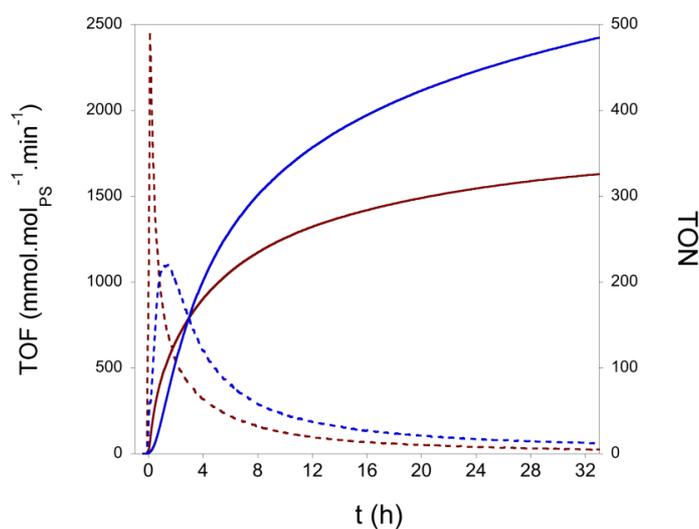


Figure 105 : Spectres d'émission des lampes utilisées au cours de cette étude en longueur d'onde.

	<b>UV</b>	<b>Blue</b>	<b>Green</b>	<b>Red</b>	<b>Near-IR</b>
$\lambda_{\text{max em.}}$ (nm)	390	460	560	630	730
$\lambda_{\text{max em.}}$ (cm <sup>-1</sup> )	25 641	21 739	17 857	15873	13 699
$\Delta\lambda$ (nm)	80	150	170	125	150

Tableau 22 : Caractéristiques d'émission des lampes utilisées dans cette étude en longueur d'onde.

La quantité de lumière absorbée par le système est différente, liée au spectre d'absorption. L'excitation d'une même bande MLCT, ayant une influence sur le ratio PS\*/Cat, peut donc conduire à des résultats différents. Sous irradiation dans le proche infra-rouge (730 nm), aucune production de dihydrogène n'est observée, marquant ici les limites de notre système, qui n'absorbe plus. Cependant, on remarque une nette amélioration de l'efficacité de ce complexe par rapport à la référence  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , sous irradiation verte et rouge.


 Figure 106 : Evolution de la production de dihydrogène du complexe  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$  (bleu) et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (rouge). TOF (ligne pointillée) et TON (ligne continue) sont présentés, mesurés dans les mêmes conditions sous irradiation verte centrée à 560 nm.

La Figure 106 présente les résultats obtenus lors de l'irradiation des systèmes dans le vert, à 560 nm. Les résultats sont similaires à ceux observés sous irradiation dans le bleu. Après une période d'induction d'une dizaine de minutes, le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  présente un TOF de  $2500 \text{ mmol.mol}_{\text{PS}}^{-1}.\text{min}^{-1}$ , lorsque  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$  n'atteint que  $1100 \text{ mmol.mol}_{\text{PS}}^{-1}.\text{min}^{-1}$ . Mais le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  se dégrade cependant rapidement, ne présentant, après 35h, qu'un TON de 330, comparé à 495 pour le  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$ , ce qui le rend plus efficace à long terme.

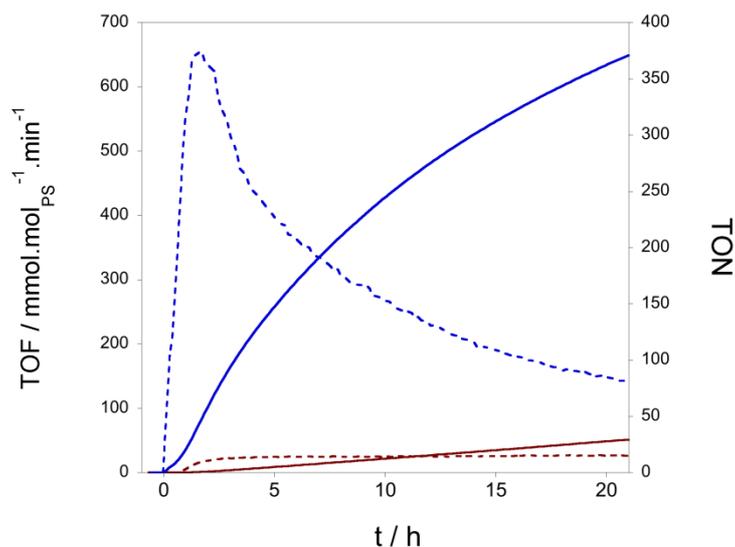


Figure 107 : Evolution de la production de dihydrogène du complexe  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$  (bleu) et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (rouge). TOF (ligne pointillée) et TON (ligne continue) sont présentés, mesurés dans les mêmes conditions sous irradiation rouge centrée à 630 nm.

Enfin, une différence notable en terme d'efficacité est observée sous irradiation dans le rouge (630 nm) (Figure 107), en faisant la force de notre système. En effet, alors que l'effet bathochrome en terme d'absorption des deux composés n'est que d'une vingtaine de nanomètres, le complexe contenant le ligand quaterpyridine se trouve être dix fois plus efficace que la référence : un TOF de  $650 \text{ mmol.mol}_{\text{PS}}^{-1}.\text{min}^{-1}$  est observé pour le  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$  alors qu'il ne dépasse pas  $30 \text{ mmol.mol}_{\text{PS}}^{-1}.\text{min}^{-1}$  pour la référence. De la même manière, après 20 h d'irradiation, le TON du  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3]^{2+}$  et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  sont respectivement de 375 et 30. Dans les deux cas, les systèmes, après 20 h, présentent toujours une activité.

### 3. TESTS PRELIMINAIRES SUR LES ASSEMBLAGES

Après avoir vérifié l'efficacité des cœurs de nos architectures, certains des assemblages, développés au chapitre précédent, ont fait l'objet d'études préliminaires en production de dihydrogène photocatalysée. En dépit de problèmes techniques sur l'appareillage qui ont

conduit au développement d'un nouveau dispositif, en cours de réalisation à Montréal, le potentiel de ces assemblages a pu être évalué. Les premiers tests ont été effectués sur le RuRe<sub>2</sub>-dmbpy ainsi que les éléments constitutifs.

Concernant les briques isolées, le [Ru(pytpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> ne présente pas une forte activité, démontrant une efficacité continue mais très faible. Le complexe semble donc robuste et photostable. Le monomère de rhénium se révèle quant à lui très performant, avec une efficacité similaire aux photosensibilisateurs de ruthénium contenant des ligands quaterpyridine. Il se dégrade cependant très rapidement et après une heure ne présente plus d'activité détectable. Les tests, sur l'assemblage trinuéculaire RuRe<sub>2</sub>-dmbpy, mettent en évidence un système nettement plus actif que la brique de ruthénium seule et ce, de manière continue à l'échelle d'une cinquantaine d'heures. L'hypothèse la plus probable consiste donc en un relargage progressif du rhénium dans le milieu, l'assemblage ayant donc un rôle « protecteur » du photosensibilisateur. L'ensemble présente donc une efficacité plus grande.

Un travail reste à faire sur l'ensemble des produits, avec le nouveau dispositif, mais les résultats, d'ores et déjà obtenus, restent extrêmement encourageants.

#### **IV. CONCLUSION**

Ces premiers tests en matière de production de dihydrogène photocatalysée démontrent l'efficacité des complexes de ruthénium utilisés au cœur de nos architectures comparés à la référence [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, largement utilisée dans la littérature. La topologie du ligand quaterpyridine améliore cette efficacité grâce aux meilleures propriétés photophysiques des complexes formés, et à l'interaction du photosensibilisateur avec le catalyseur, via les pyridines périphériques. Les résultats les plus marquants sont obtenus sous irradiation dans le rouge, où le complexe [Ru(qpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> se révèle être dix fois plus efficace que le « parangon » des photosensibilisateurs, le [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>.

# **PARTIE II**



# CHAPITRE I :

## INTRODUCTION AUX CONCEPTS EN MAGNETISME MOLECULAIRE



# Chapitre I :

## Introduction aux concepts en magnétisme moléculaire

La première partie de cette thèse traitait des architectures radiales pour des applications en photosynthèse artificielle. Les propriétés observées pour les molécules développées précédemment résultent de transferts d'énergie et d'électrons, et leur étude revient à considérer les états électroniques excités des systèmes. Les mêmes concepts, appliqués à des cations métalliques possédant des électrons célibataires, permettent l'accès à un nouveau type de molécules dotées de propriétés magnétiques.

Ce grand domaine se nourrit des défis industriels de miniaturisation des procédés de stockage de l'information et de la recherche de matériaux multifonctionnels. En recherche fondamentale, le développement de molécules discrètes pouvant se comporter comme un aimant, appelées molécules-aimants, est abordé, ainsi que celui des matériaux moléculaires dont les propriétés peuvent être influencées par des stimuli externes tels que la lumière, un champ magnétique, une pression ou une variation de température. Le but ultime est le contrôle d'une propriété de plus en plus efficace, à des échelles de plus en plus petites. Avant de pouvoir mettre sur le marché de tels dispositifs, les chimistes et physiciens se consacrent d'abord à en comprendre les principes à travers la conception d'objets au design rationnel, pouvant non seulement coupler plusieurs fonctions, au sein d'une même entité, mais également en étudier leur éventuelle synergie.

Nous avons développé une série de cœur de ruthénium luminescents à travers la famille  $[\text{Ru}(\text{bpy})_x(\text{qpy})_{(3-x)}]^{2+}$  présentant un site de coordination possible à travers les pyridines externes. Le défi consiste alors à greffer les briques fonctionnelles magnétiques développées au sein de l'IPCM (Paris) afin d'obtenir des matériaux magnétiques luminescents. De nombreuses approches ont été testées au cours de cette thèse, beaucoup d'entre elles se sont révélées infructueuses, pour les raisons que nous développerons dans la dernière partie de cette section. Cependant, différents systèmes magnétiques à haut spin, photomagnétiques, et enfin multifonctionnels ont été étudiés et feront respectivement l'objet des trois prochains chapitres.

Au delà de la conception d'objets paramagnétiques, le magnétisme moléculaire s'intéresse à la caractérisation des propriétés de ces systèmes. Nous commencerons par détailler les concepts de deux d'entre eux : le comportement de molécule-aimant et l'effet magnétocalorique.

## I. INTRODUCTION AU CONCEPT DE MOLECULE-AIMANT

### 1. LE PHENOMENE

La course à la miniaturisation des procédés de stockage de l'information pousse la recherche vers des échelles toujours plus petites, notamment les dimensions nanométriques. Le concept de « molécule-aimant » (*SMM, Single Molecule Magnet*) a émergé dans les années 90 à partir d'un complexe désormais célèbre, le Manganèse-12, découvert dans les années 80 par T. Lis.<sup>139</sup> Progressivement les propriétés magnétiques nouvelles de ce complexe ont été mises en évidence, essentiellement par les équipes de D. Gatteschi,<sup>140</sup> définissant ce type de molécule comme une entité moléculaire discrète, présentant une rétention d'aimantation à champ nul, *i.e.* capable de stocker l'information à l'échelle nanométrique. Ce composé est construit sur un cœur cubane de manganèse  $\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_4$  (où le  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  présente un spin  $S = 3/2$ ) et autour duquel s'organisent 8 cations métalliques  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , de spin  $S = 2$ . Ces derniers sont liés entre eux, par des ligands acétate, puis au cœur de la structure, par des ponts oxo (Figure 108). L'interaction d'échange entre les deux types de porteur de spin étant antiferromagnétique, le spin total à l'état fondamental de la molécule est égal à 10.

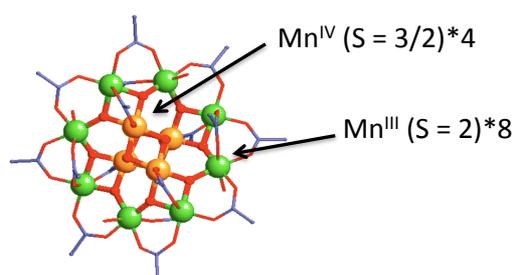


Figure 108 : Cluster  $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$  ( $S = 10$ ).

Ce type de molécule est caractérisé par sa capacité à conserver une aimantation après l'application d'un champ magnétique. Ces systèmes présentent donc une relaxation lente de l'aimantation ; celle du  $\text{Mn}_{12}$  est estimée à 1.4 mois à une température de 2K.<sup>141</sup> Lorsque le spin de l'état fondamental est supérieur à un, l'anisotropie d'une molécule permet une levée partielle de la dégénérescence à champ nul (*ZFS, zéro field splitting*), qui peut être traduite par une représentation en double puits de potentiel de l'état fondamental, à basse température

(Figure 109). L'application d'un champ magnétique externe dissymétrise ce double puits et donc, par conséquence, la population des deux états de spin métastables. Les spins s'orientent de façon privilégiée, selon un axe particulier, dit de facile aimantation. Lorsque le champ est coupé, le puits retrouve sa symétrie, à l'inverse de la population qui reste piégée dans cet état de spin favorisé. La molécule se comporte alors comme un aimant. La relaxation de cet état dissymétrique peut s'opérer de deux façons : la première correspond à une désactivation thermique, qui définit une barrière énergétique, et donc une température en dessous de laquelle la dissymétrie de population est maintenue. Celle-ci est appelée température de blocage  $T_B$ . Si l'agitation thermique est supérieure à cette barrière, le composé revient vers une répartition homogène; on perd alors la conservation de l'information acquise sous champ. La seconde s'opère par un phénomène purement quantique de relaxation, en l'absence de la quantité d'énergie nécessaire à la relaxation thermique. Celle-ci est appelée effet tunnel (Figure 109).

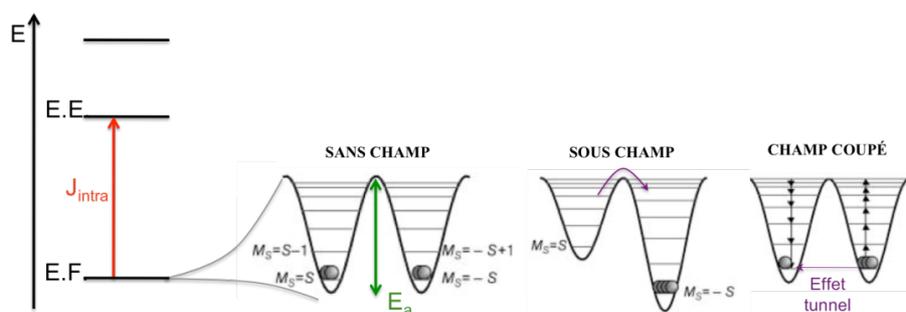


Figure 109 : Dynamique du double puits de potentiel à l'origine du comportement de molécule-aimant. Modifié de la référence <sup>142</sup>.

Du fait de cette barrière énergétique, le composé peut être trouvé, à une même température  $T < T_B$ , sous deux états métastables, permettant l'ouverture d'un cycle d'hystérèse (Figure 110). Ce phénomène est une singularité des composés bistables et une caractéristique requise pour le stockage de l'information à l'échelle moléculaire. Les cycles peuvent présenter une série de « marches », qui correspondent à la relaxation par effet tunnel.

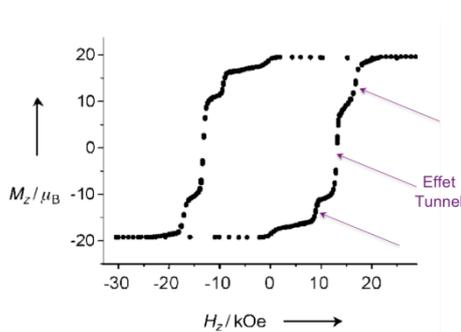


Figure 110 : Ouverture d'un cycle d'hystérèse présentant une relaxation par effet tunnel.

Le caractère de molécule-aimant peut également être mis en évidence par mesure des susceptibilités alternatives (mesures AC) en magnétométrie, révélant le caractère dynamique de l'aimantation. Du fait de la relaxation lente, la susceptibilité magnétique  $\chi$  se décompose en deux contributions : une composante en phase (réelle)  $\chi'$ , une composante hors phase (imaginaire)  $\chi''$ . Si le composé ne présente pas le caractère de molécule-aimant, la composante hors phase  $\chi''$  sera alors nulle. Ces deux variables sont dépendantes de la température et de la fréquence d'oscillation du champ appliqué.

Bien que le concept soit attrayant, les températures de blocage des systèmes discrets, rapportés dans la littérature à ce jour, restent extrêmement basses, de l'ordre du Kelvin. A titre d'exemple, celle du  $Mn_{12}$  est de 3.5 K.<sup>143</sup> La recherche en magnétisme moléculaire concentre donc ses efforts sur l'augmentation de cette température de blocage et de la barrière énergétique d'activation  $E_a$ . Cette dernière est directement proportionnelle à  $DS^2$ , où D représente l'anisotropie et S le spin total de la molécule. Pour obtenir une molécule-aimant il est donc nécessaire d'avoir des molécules discrètes possédant un spin moléculaire S élevé et une forte anisotropie D. Deux autres paramètres sont à prendre en considération : J, constante d'échange intramoléculaire, et J', associé aux interactions intermoléculaires.

En effet, une molécule-aimant consiste généralement en un assemblage de centres paramagnétiques couplés dont l'Hamiltonien d'Heisenberg-Dirac-VanVleck donne l'accès à un diagramme d'état de spin (éq. 1). L'écart entre les niveaux d'énergie est proportionnel à la constante d'échange intramoléculaire J (Figure 109) ; d'où la nécessité de développer des systèmes à J élevé, afin de conserver une forte population de molécules à l'état fondamental, origine de ces propriétés magnétiques.

$$(éq. 1) \quad \mathcal{H} = \sum_{i \neq j} -J_{ij} S_i S_j$$

$$J_{ij} < 0 \text{ (antiferromagnétique) ou } J_{ij} > 0 \text{ (ferromagnétique)}$$

Enfin, les propriétés doivent provenir de la molécule unique, sans interaction magnétique avec ses voisines. Afin d'éviter tout ordre magnétique à longue distance, la constante de couplage intermoléculaire J' doit être faible.

Ce phénomène peut être présent à l'échelle d'un cation unique (tel que le dysprosium) ou d'une chaîne, définissant respectivement les notions d'ion-aimant (SIM, *Single Ion Magnet*) et chaîne-aimant (SCM, *Single Chain Magnet*).

## 2. QUELQUES EXEMPLES DE LA LITTÉRATURE

De nombreuses molécules-aimants sont rapportées à ce jour dans la littérature. Cette partie sera, de ce fait, non exhaustive mais simplement illustrative des types de cations métalliques et d'architectures explorés. Enfin, elle introduira les systèmes étudiés dans les prochains chapitres.

Parmi les centres métalliques les métaux 3d et 4f sont essentiellement utilisés, seuls ou en combinaisons, dans des architectures complexes.

Les exemples les plus « simples » démontrent l'existence du phénomène à l'échelle d'un seul cation métallique. Dans ce cas, les lanthanides, tels que le terbium ou le dysprosium, sont souvent employés pour leur anisotropie intrinsèque, comme dans les travaux du groupe de N. Ishikawa.<sup>144</sup> Ils forment souvent des composés « sandwich » entre deux ligands de type phtalocyanines (Pc), illustrés Figure 111a. Les métaux 3d ont également été développés récemment, dans le groupe de J.R. Long, par l'utilisation de cations métalliques tels que les ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en géométrie tétraédrique, complexés à un ligand bloquant, lui conférant une configuration électronique particulière et une forte anisotropie. La barrière d'activation  $U_{\text{eff}}$  ainsi induite est de l'ordre de  $65 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 111b).<sup>145</sup>

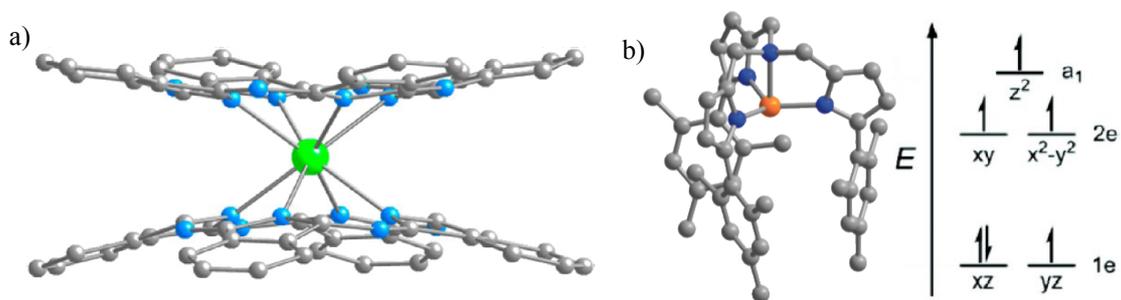


Figure 111 : Exemples de SIM (a)  $[\text{Ln}(\text{Pc})_2]$ <sup>144a</sup>, (b)  $[(\text{tpa}^{\text{Mes}})\text{Fe}]$ <sup>145c</sup>

Le ligand joue aussi un rôle important dans l'anisotropie du système ; son design est particulièrement étudié, ce qui ouvre le champ à un grand nombre de composés, y compris organométalliques, présentant un caractère de molécule-aimant.<sup>146</sup> Cependant, la plupart du temps, des composés de plus haute nucléarité sont développés, magnétiquement couplés, afin d'augmenter le spin total de la molécule. Des briques pré-synthétisées sont alors utilisées, comme dans les travaux du groupe de G. Christou,<sup>147</sup> où la variabilité des approches peut conduire à des nucléarités différentes (Figure 112). Beaucoup d'autres systèmes sont également compilés dans une revue de J. Bendix et R. Clérac, sortie en 2014.<sup>148</sup>

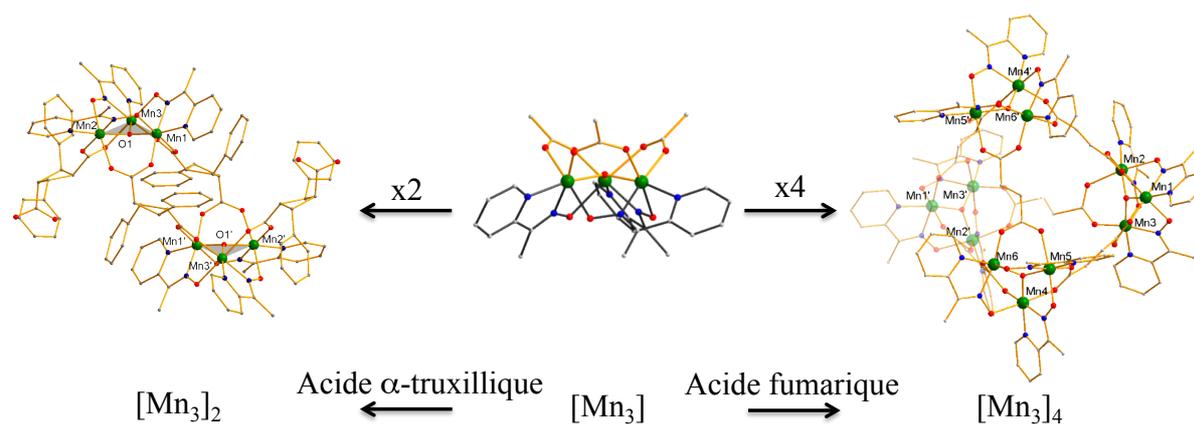


Figure 112 : Stratégie de synthèse de SMM selon l'approche « assemblages comme ligand », exemple du  $[Mn_3]$ .<sup>147</sup>

Les briques de départ peuvent être homo-métalliques, comme dans l'exemple précédent, ou hétéro-bi-métalliques, par l'usage de ligands ditopiques, possédant deux sites de coordination distincts et sélectifs pour un certain type de cation métallique. Les ligands bicompartimentés, dérivés des bases de Schiff, sont particulièrement attractifs, car ils permettent l'obtention de briques 3d-3d ou 3d-4f. Le métal d préférera la poche  $\{N^2O^2\}$ , quand le lanthanide, plus oxophile, se positionnera dans le site  $\{O^4\}$  (Figure 113). De nombreuses entités ont été développées par les groupes de J.P. Costes, J.P. Sutter, A. Powell, S. Brooker ou M. Andruh,<sup>149</sup> incluant le Cu-*vp*-Tb (où *vp* = valpn = N,N'-bis(3-méthoxy-salicylidène)propylènediamine), utilisé dans le chapitre 4 de cette seconde partie.

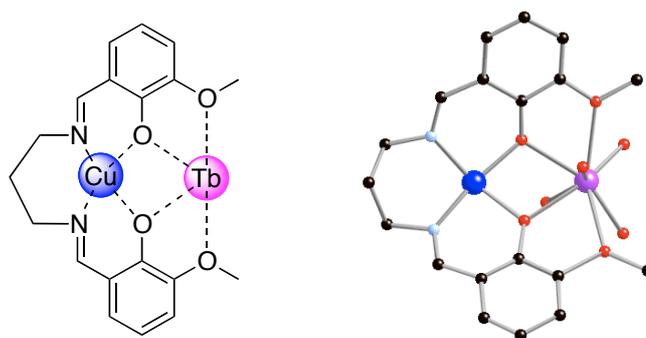


Figure 113 : Exemple de la brique dérivée des bases de Schiff Cu-*vp*-Tb, utilisée au chapitre 4.

Ces briques peuvent être obtenues sous forme  $LnM$  ou  $LnM_2$  et présentent des sites réactifs en position apicale du centre 3d, et par remplacement des molécules d'eau de la sphère de coordination du centre métallique 4f. Les complexes polycyanés sont alors une brique de choix, permettant la synthèse d'un grand nombre de structures hétéro-tri-métalliques conservant les propriétés SMM des entités de départ.<sup>150</sup> Deux exemples sont

présentés comprenant une briques LnM (DyNi) (Figure 114a) et LnM2 (DyNi2) (Figure 114b).<sup>151</sup>

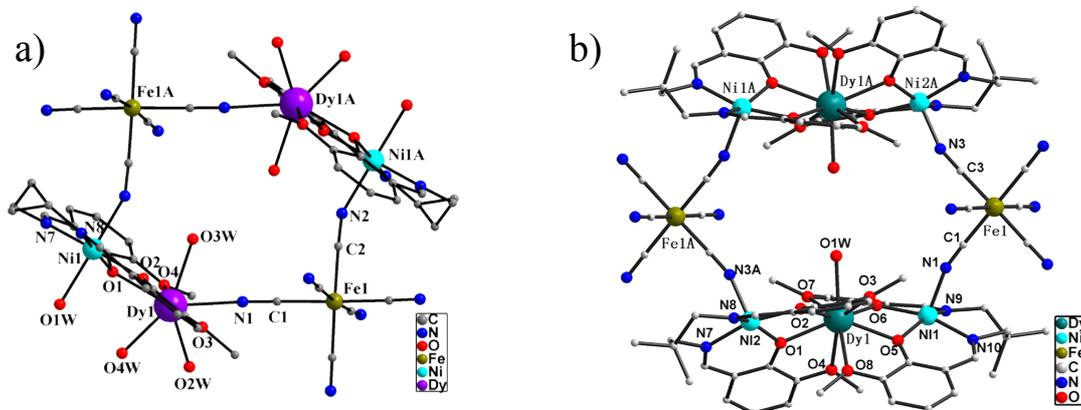


Figure 114 : Exemple de structures discrètes obtenues en présence de briques polycyanées pontant des dérivés de base de Schiff.<sup>151</sup>

De nombreux groupes de recherche, tels que celui de K. Dunbar,<sup>152</sup> se focalisent sur les briques polycyanées comme élément pontant, du fait de leur stabilité et de la linéarité des ponts CN formés entre deux centres métalliques différents. Par le modèle de Hoffman<sup>153</sup> et celui de Kahn et Briat,<sup>154</sup> il est alors possible de prévoir la nature de l'interaction d'échange mise en œuvre. Lorsque les orbitales des centres métalliques sont orthogonales entre elles, l'interaction est de nature ferromagnétique ; lorsque les orbitales mises en jeu présentent un recouvrement, l'interaction est alors de nature antiferromagnétique. L'angle formé par le pont cyanure permet également, dans certains systèmes, de moduler la valeur de la constante de couplage  $J$  entre les deux cations métalliques.<sup>155</sup>

## II. INTRODUCTION A L'EFFET MAGNETOCALORIQUE

A l'heure actuelle, la réfrigération s'effectue principalement par des cycles compression/détente de fluides frigorigènes. A température proche de l'ambiante, les plus connus restent les chlorofluorocarbures (CFC), ou hydrochlorofluorocarbures (HCFC), mais ils présentent tous des risques environnementaux non négligeables. Leur utilisation est d'ailleurs interdite depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2015 en Europe, conséquence du protocole de Montréal de 1987, en vue de la préservation de la couche d'ozone. La nouvelle génération, les hydrofluorocarbures (HFC), n'est pas répertoriée comme appauvrissant la couche d'ozone. Cependant, ils restent de puissants gaz à effet de serre et contribuent donc au réchauffement planétaire. Tous possèdent également un fort effet anoxiant sur l'être humain. Enfin, à très

basses températures, proches du zéro absolu, c'est l'hélium qui est utilisé, notamment ses isotopes  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$ .

Devant le danger des fluides évoqués, et la pénurie annoncée d'hélium, la nécessité de développer une autre dynamique de réfrigération est devenue un important domaine de recherche. La réfrigération magnétique est l'une des solutions, connue depuis les années 30 par les travaux de Giauque sur le  $[\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ .<sup>156</sup> Il recevra d'ailleurs le prix Nobel de Chimie en 1949 pour ses travaux de caractérisation des comportements magnétiques à très basse température.<sup>157</sup> C'est le second thème de magnétisme qui sera abordé au cours de cette thèse à travers la caractérisation de l'effet magnétocalorique de certains composés.

## 1. LE PHENOMENE

Les bons réfrigérants magnétiques sont ceux qui possèdent un effet magnétocalorique élevé. Ce dernier peut être défini comme la variation d'entropie magnétique  $S_m$  observée lors d'une désaimantation adiabatique. Cette entropie étant liée aux porteurs de spin, tout matériau paramagnétique présente donc intrinsèquement cet effet. Il est alors de plus ou moins grande intensité.

En se plaçant dans un système adiabatique, l'entropie totale, définie comme la somme des entropies magnétique, de matrice et électronique, est constante. Dans le cas d'un isolant magnétique, la contribution de l'entropie électronique est négligée,<sup>158</sup> permettant d'exprimer l'entropie totale  $S_t(H,T)$ , dépendante du champ  $H$  et de la température  $T$ , comme la somme de l'entropie magnétique  $S_m(H,T)$  et de l'entropie de matrice diamagnétique  $S_{\text{latt}}(T)$  (éq. 2).

$$\text{(éq. 2)} \quad S_t(H,T) = S_m(H,T) + S_{\text{latt}}(T)$$

Le principe de la réfrigération magnétique est illustré Figure 115. Lorsqu'un champ est appliqué sur le système, les spins des centres paramagnétiques s'alignent selon celui-ci, créant localement une diminution de l'entropie magnétique  $S_m(H,T)$  du fait de l'ordre généré. Dans des conditions adiabatiques, l'entropie totale  $S_t(H,T)$  ne variant pas, cette diminution doit donc être compensée par une augmentation de l'entropie de la matrice  $S_{\text{latt}}(T)$ . Celle-ci peut être vue comme une vibration plus intense de la matrice diamagnétique, provoquant donc un échauffement du système à  $T_1 > T_0$ . Si le système transmet sa chaleur à un fluide caloporteur externe, il va se refroidir à  $T_0$  tout en restant ordonné. Lorsque le champ est coupé, les spins perdent leur alignement, provoquant une augmentation de l'entropie magnétique  $S_m(H,T)$ . Afin de conserver l'entropie totale constante, la matrice compense, abaissant la température à

$T_2 < T_0$ . La réfrigération d'un fluide environnant permet le retour du système à son état initial, désordonné, à  $T_0$ , prêt pour un autre cycle. Plus grande sera la variation d'entropie magnétique, meilleur sera le réfrigérant.

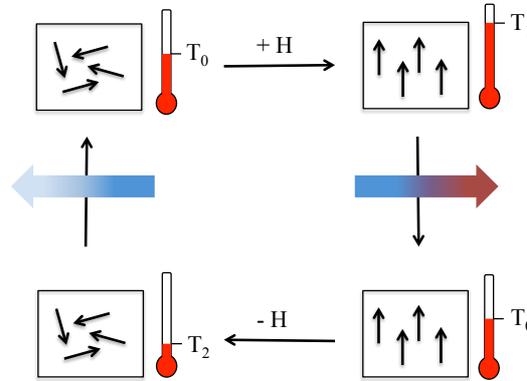


Figure 115 : Principe de la réfrigération magnétique.

De manière pratique, bien que l'évaluation de l'EMC puisse se réaliser directement par mesure de la variation de température en conditions adiabatiques  $\Delta T_{ad}$ , cette technique est rarement employée, parce que trop délicate. Les deux procédés les plus utilisés restent des méthodes indirectes de mesure d'aimantation et de capacité calorifique, permettant la détermination de deux paramètres d'évaluation de l'effet magnétocalorique : la variation d'entropie magnétique  $\Delta S_m$  et la variation de température adiabatique  $\Delta T_{ad}$ . Compte tenu du matériel disponible au laboratoire de Paris, seule la détermination de  $\Delta S_m$  par des mesures d'aimantation sera abordée dans cette thèse.

Par magnétométrie SQUID (*Super Quantum Interference Device*), il est possible de mesurer les variations d'aimantation en fonction de la température et du champ. Selon la loi de Maxwell (éq. 3), la variation d'entropie magnétique peut être obtenue par intégration, entre deux valeurs de champs, de la dérivée de l'aimantation en fonction de la température :

$$(éq. 3) \quad \Delta S_m(T, \Delta H) = \int_{B_i}^{B_f} \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} dH$$

La mesure consiste donc en l'acquisition des données de variation d'aimantation en fonction du champ à différentes températures (Figure 116a). Ces données sont ensuite dérivées, en fonction de la température, pour donner l'évolution  $-\Delta M/\Delta T$ , en fonction du champ magnétique appliqué (Figure 116b). Enfin, la formule de Maxwell est appliquée, donnant accès à la variation d'entropie magnétique  $-\Delta S_m$  en fonction de la température à différents  $\Delta H$  (Figure 116c). L'allure des courbes obtenues aux différentes étapes du

traitement des données est illustrée de manière théorique Figure 116, pour un dimère de gadolinium ( $S_1 = S_2 = 7/2$ ) dont  $J = -0.02 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>159</sup>

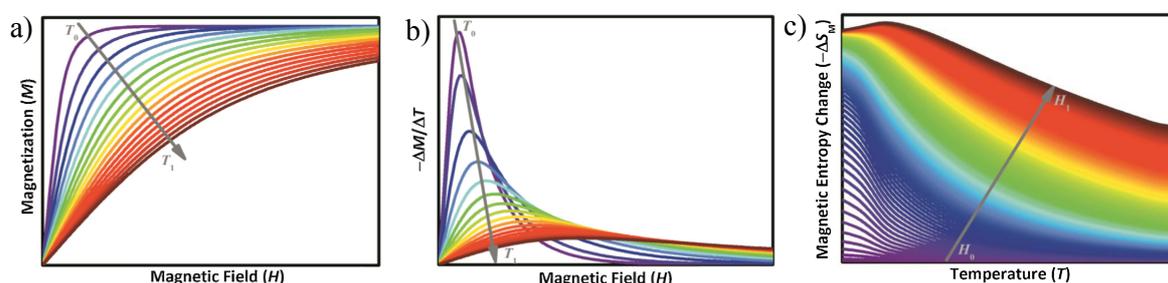


Figure 116 : Courbes obtenues lors du traitement des données EMC pour un dimère de gadolinium.<sup>159</sup>

Toute une gamme de réfrigérants a donc été développée, allant de la température ambiante, pour le gadolinium métallique, aux températures sub-kelvin pour le cluster  $\text{Gd}_7$  par exemple.<sup>160</sup>

Afin de rationaliser le design de composés à EMC élevé, il est nécessaire d'en comprendre les facteurs influents. De nombreuses études ont été menées, en grande partie par M. Affronte, M. Evangelisti, J.W. Sharples et E.K. Brechin. Nous en présentons ici les tendances :

- l'anisotropie

L'entropie magnétique,  $S_m$ , d'un système de  $n$  spin(s)  $S$  sans interaction est définie par l'éq. 4 ci dessous :

$$(éq. 4) \quad S_m = n R \ln(2S+1)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $(2S+1)$  le nombre de micro-états dégénérés de l'état fondamental.<sup>161</sup> L'anisotropie d'un système est responsable de la levée de dégénérescence, en champ nul, des niveaux énergétiques de l'état fondamental (ZFS), évoqué précédemment. En levant cette dégénérescence, elle est défavorable à l'entropie magnétique maximale potentiellement atteinte, et donc à l'EMC. Pour les mêmes raisons, tout couplage spin-orbite ou interaction hyperfine est également néfaste. L'effet est illustré Figure 117, sur un système de spin  $S = 10$ .<sup>161</sup>

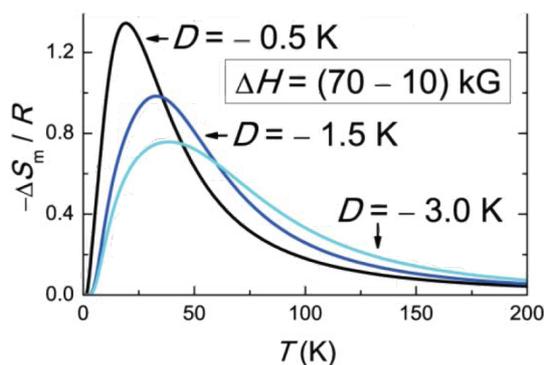


Figure 117 : Effet de l'anisotropie sur la variation d'entropie magnétique d'un système  $S = 10$ .<sup>161</sup>

- l'interaction d'échange

Partant des mêmes considérations, un couplage antiferromagnétique, abaissant le spin de l'état fondamental, aura un effet néfaste, alors qu'un couplage ferromagnétique se rapprochera plus de la valeur théorique maximum d'entropie magnétique. Le cas d'un système de plus haute nucléarité qu'un dimère reste complexe. Mais il semblerait qu'une solution idéale consiste en la synthèse de systèmes à haut spin faiblement couplés, et ce, de manière ferromagnétique

- le ratio dia/paramagnétique

Enfin, l'EMC s'exprime principalement en unité gravimétrique. La « densité » en porteur de spin est donc un facteur à prendre en compte. De ce fait, le ratio de matière dia / para doit tendre vers zero. Pour cette raison, les alliages métalliques trouvent d'ores et déjà des applications industrielles, et la chimie des clusters apporte une très grande contribution en recherche fondamentale pour atteindre les températures sub-kelvin. Cependant, les systèmes moléculaires sont toujours étudiés, offrant une possibilité de fonctionnalisation du ligand à des fins de greffage sur surface.

## 2. QUELQUES EXEMPLES DE LA LITTERATURE

Les systèmes synthétisés décrits dans la littérature font énormément appel aux composés de gadolinium du fait de sa haute isotropie intrinsèque et de son spin élevé ( $S = 7/2$ ). Le record en terme de plus basse température obtenue reste à notre connaissance le  $Gd_7$  (Figure 118) dont l'EMC permet d'atteindre les quelques 200 mK.<sup>160</sup>

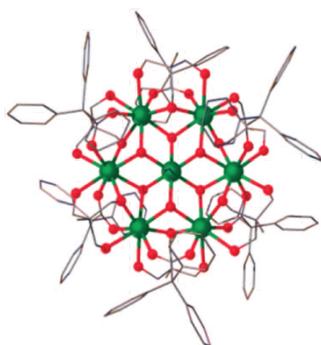


Figure 118 : Composé  $Gd_7$ , dont la désaimantation adiabatique permet d'atteindre  $\sim 200$  mK.<sup>160</sup>

Cependant, on trouve également des métaux 3d tels que le fer ou le manganèse dans des clusters de haute nucléarité. On peut notamment citer l'exemple des  $Fe_{14}$  (Figure 119a)<sup>162</sup>,  $Cr_{14}$  (Figure 119b)<sup>163</sup> et  $Mn_{10}$  (Figure 120)<sup>164</sup> dont les spins sont respectivement égaux à  $50/2$  pour les  $Fe_{14}$  et  $44/2$  pour les  $Mn_{10}$ . Ils présentent des  $-\Delta S_m$  variant de  $15$  à  $20$  J. K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> (5K,  $\Delta H = 7T$ ) pour les  $Fe_{14}$  et  $13$  J. K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> (2K,  $\Delta H = 7T$ ) pour le  $Mn_{10}$ .

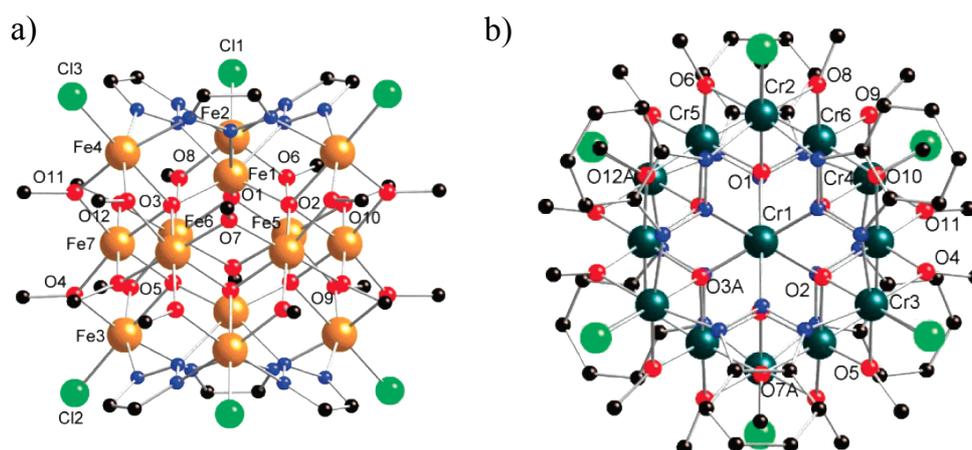


Figure 119 : Clusters de a)  $Fe_{14}$  et b)  $Cr_{14}$  rapportés pour leur EMC.<sup>163</sup>

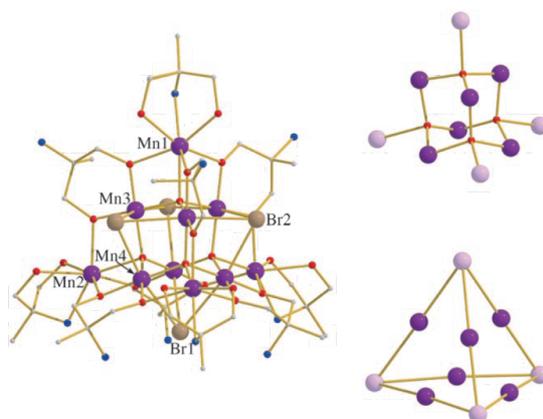


Figure 120 : Cluster de  $Mn_{10}$  rapporté pour son EMC.<sup>164</sup>

Le record de spin, de  $83/2$ , est détenu par un cluster de manganèse  $Mn_{19}$  rapporté par A. Powell en 2006 (Figure 121).<sup>165</sup> L'effet magnétocalorique a été ensuite étudié mais ne dépasse pas les  $8.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $4.2\text{K}$ ,  $\Delta H = 7\text{T}$ ).<sup>166</sup> Ce résultat révèle l'importance de la dégénérescence des niveaux de l'état fondamental, au delà même d'un haut spin et d'une faible anisotropie du système.<sup>167</sup>

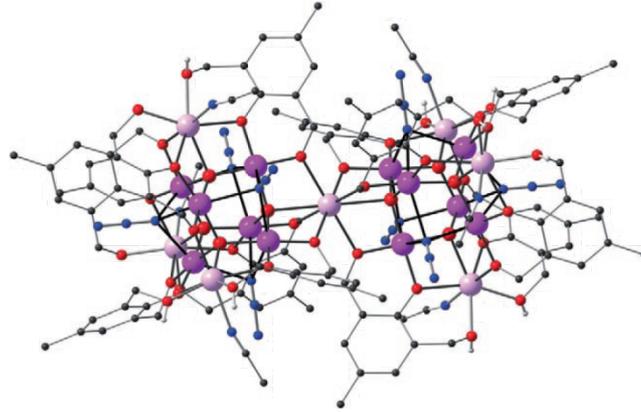


Figure 121 : Structure cristallographique du cluster de  $Mn_{19}$  record de spin ( $S = 83/2$ ).<sup>165</sup>

Enfin, les métaux 3d et 4f sont combinés dans un grand nombre de systèmes, détaillés dans les revues de J. W. Sharples<sup>168</sup> et M.L. Tong.<sup>159</sup> Nous citerons ici un exemple de système similaire à ceux qui seront détaillés au chapitre 2, les  $Gd_xCu_y$ , mais il existe aussi des assemblages hétéro-bi-métalliques  $GdNi$ ,<sup>169</sup>  $GdCo$ ,<sup>170</sup>  $GdCr$ <sup>171</sup> et  $GdMn$ .<sup>172</sup> Parmi les systèmes  $GdCu$ ,<sup>173</sup> la variation d'entropie magnétique la plus haute rapportée réside dans un cluster  $Gd_4Cu_5$ .<sup>174</sup> Le spin total est de  $31/2$  et  $-\Delta S_m = 31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $3\text{K}$ ,  $\Delta H = 9\text{T}$ )

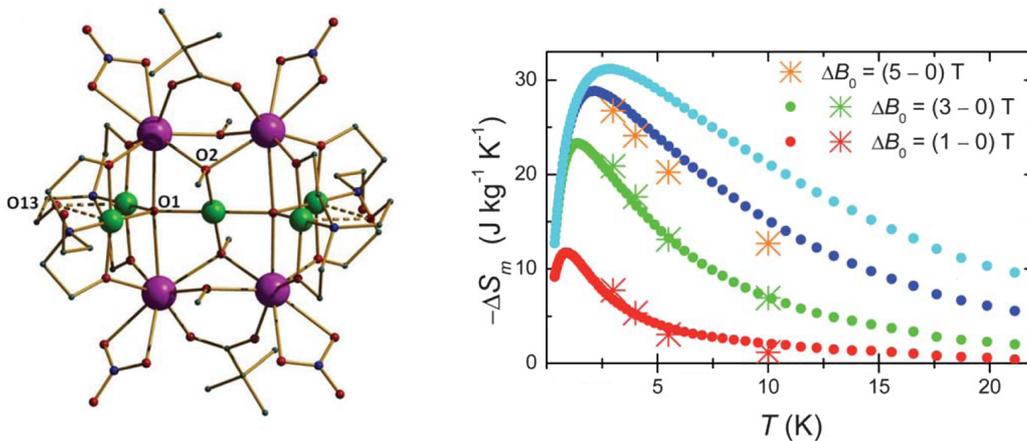


Figure 122 : Cluster  $Gd_4Cu_5$  présentant le plus haut effet magnétocalorique sur des systèmes équivalents  $GdCu$ .<sup>174</sup> Les étoiles représentent les données obtenues par mesure de l'aimantation, les courbes de points par mesure calorimétrique.

Au laboratoire, alors que les briques bicompartimentées à base de cuivre et terbium sont évaluées comme molécule-aimant, les équivalents gadolinium sont aussi obtenus. De plus, de

nombreuses briques comportant ces deux cations métalliques, basées sur des ponts oxamides, ont été synthétisées, ces systèmes seront évalués en terme d'effet magnétocalorique au cours de cette thèse.

### III. APPROCHES VERS LES MATERIAUX MULTIFONCTIONNELS

Certaines des briques magnétiques présentées précédemment possèdent une certaine versatilité dans les structures obtenues. Leur usage en tant que brique dans la construction d'édifices plus complexes nous a donc semblé encourageant. Plusieurs approches ont été tentées consistant au greffage de briques fonctionnelles, déjà étudiées dans le groupe ( $\text{MoCu}_4$ ,  $\text{MoCu}_6$ ,  $\text{CrNi}_2$ ,  $\text{CrNi}_3$ ), sur divers cœurs.

- La première approche repose sur des cœurs entièrement organiques connus (DAB-Am-4 ( $G_1$ ), DAB-Am-8 ( $G_2$ ), et jusqu'à la cinquième génération  $G_5$ ) (Figure 123) sur lesquels se trouvent des sites de coordination pouvant accueillir des ions nickel (II) en vue d'y greffer des briques à haut spin telles que les  $\text{CrNi}_x$ . Des études préliminaires ont été menées sur les composés des deux premières générations. Les produits formés étaient sous forme d'huile ; or notre approche dépend essentiellement d'une cristallisation, cette approche n'a été que peu traitée et ne sera pas plus détaillée dans cette thèse.

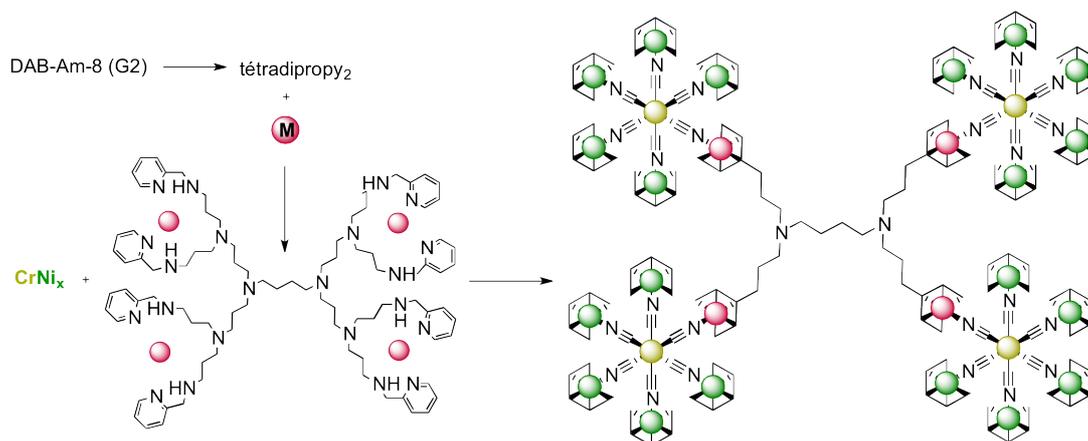


Figure 123 : Approches par les cœurs organiques.

- La seconde stratégie consiste à augmenter le nombre de ligands cyanure sur les cœurs. Le couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ , couplés par des pyrazines ou bipyrimidines (Figure 124), a été testé, sans pour autant conduire à un composé exploitable. Par l'usage des briques  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ , la labilité du fer induit à la recristallisation systématique des espèces hexacyanées ou pentacyanées hydratées. Les tentatives avec toute autre brique possédant une position

réactive, capable de réagir avec une pyridine, ont conduit à la recristallisation des produits de départ séparés. Les pyridines externes des cœurs développés dans la première partie ne semblent donc réagir qu'en chauffant, ce qui est incompatible avec les briques magnétiques présentant les problèmes d'échange de ligand en solution, de labilité des lanthanides, etc. Enfin, lorsqu'une réaction semblait avoir lieu, le défaut de cristallisation a été notre dernière limite.

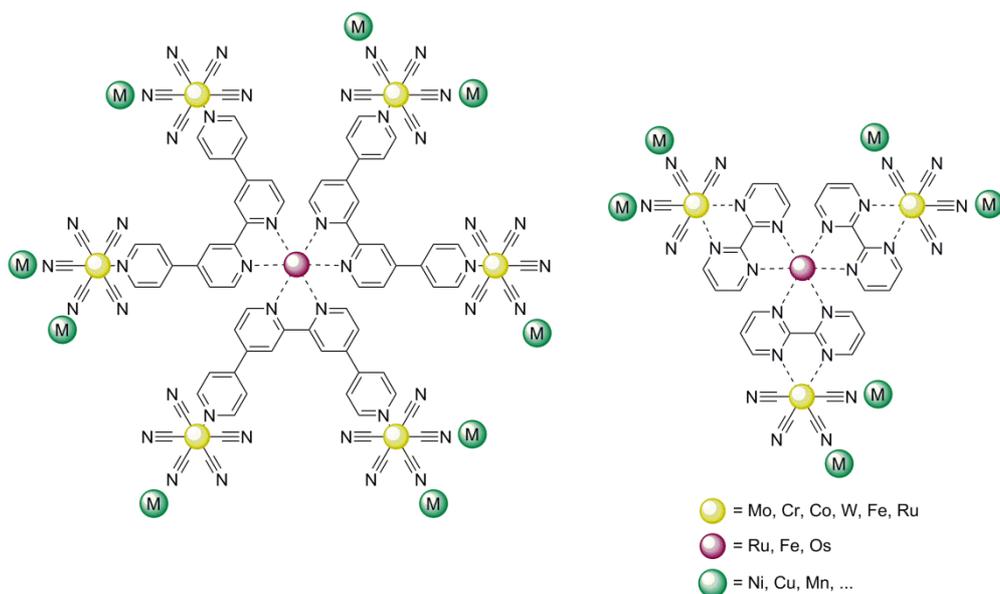


Figure 124 : Stratégie de synthèse bottom-up vers l'obtention d'assemblages multifonctionnels. L'entité à droite est inspirée des travaux de M. Ward.<sup>175</sup>

L'utilisation de briques ne comportant qu'un seul type de ligand semble donc peu encourageante. Nous avons donc commencé l'élaboration de briques possédant dès le départ une mixité de ligands polypyridines et cyanures. Ces travaux, inspirés de ceux de M. Ward,<sup>175</sup> sont en cours de réalisation et la présence de structures cristallographiques rapportées semble, cette fois, encourageante.

#### IV. CONCLUSION

Nous avons donc décrit ici deux phénomènes magnétiques portés par différentes molécules utilisables dans des architectures plus complexes : le phénomène de molécule-aimant et celui de la variation d'entropie magnétique sous désaimantation adiabatique, l'effet magnétocalorique. Nous avons également évoqué l'importance de l'anisotropie dans chacun de ces deux phénomènes, à la fois bénéfique pour le comportement

de molécule-aimant, et néfaste dans le cas de l'effet magnétocalorique. Les molécules ainsi synthétisées devraient donc, *a priori*, pouvoir être valorisées selon l'une ou l'autre des approches.

De nombreux essais de construction d'une architecture radiale multifonctionnelle, selon l'approche évoquée précédemment n'ont pas aboutis et ne seront donc pas détaillés. Nous avons préféré nous focaliser sur les systèmes les plus prometteurs.

Dans un premier temps, nous développerons des systèmes à haut spin présentant, selon leur anisotropie / isotropie des comportements de molécule-aimant ou de bons effets magnétocaloriques.

Dans un second temps, nous aborderons les matériaux photocommutables pouvant servir d'interrupteur, permettant le contrôle des propriétés de molécules multifonctionnelles.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous évoquerons les systèmes hétéro-tétra-métalliques fonctionnels que nous développons au laboratoire, notamment le nouveau système MoCuTbRu hétéro-tétra-métallique, potentiellement trifonctionnel, basé sur diverses briques évoquées tout au long des deux parties de cette thèse.

## CHAPITRE II :

### MOLECULES A HAUT SPIN, INFLUENCE DE L'ANISOTROPIE



## Chapitre II :

### Molécules à haut spin, influence de l'anisotropie

Nous avons vu dans le chapitre précédent, que les paramètres à contrôler dans la recherche de propriétés de molécule-aimant résident en partie dans le spin total de la molécule et l'anisotropie qu'elle présente. Considérant le spin total d'une molécule unique, la topologie radiale permet l'accroissement rapide du nombre de porteurs de spin. Cependant, du fait de la haute symétrie, l'anisotropie peut ne pas être élevée. Le comportement de molécule-aimant n'est donc pas toujours observé. En revanche, si les capacités de la molécule en terme d'effet magnétocalorique (EMC) sont considérées, ce manque d'anisotropie devient alors un avantage.

A l'échelle moléculaire, l'anisotropie peut provenir de différentes sources :

(i) de l'ion isolé : appelée anisotropie intrinsèque, elle est fonction de la configuration électronique et du couplage spin-orbite entre le noyau et les électrons qui déforment l'atome sphérique théorique. Les ions les plus anisotropes sont les  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , etc.

(ii) du champ de ligand : traduit une anisotropie locale, capable d'induire des distorsions géométriques de la molécule, levant ainsi partiellement la dégénérescence de l'état fondamental.

(iii) de la symétrie du complexe polynucléaire : dite anisotropie structurale, à laquelle contribue également l'arrangement au sein du cristal.

Ce chapitre regroupe l'étude de deux types de systèmes sur lesquels nous étudierons l'influence qualitative de l'anisotropie, et son origine, sur les propriétés magnétiques de ces assemblages :

- Le premier système est constitué de molécules radiales construites sur une brique de cœur polycyanométallate,  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ , possédant en périphérie des cations métalliques tels que le  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , associés à des ligands chélatants (Figure 125, à gauche).
- Le second système est basé sur la stratégie de synthèse « assemblages comme ligand » permettant la formation d'architectures dendritiques à base de cuivre et de lanthanide,  $\text{LnCu}_x$ , dont les ligands pontant sont ici des dérivés d'oxamide (Figure 125, à droite).

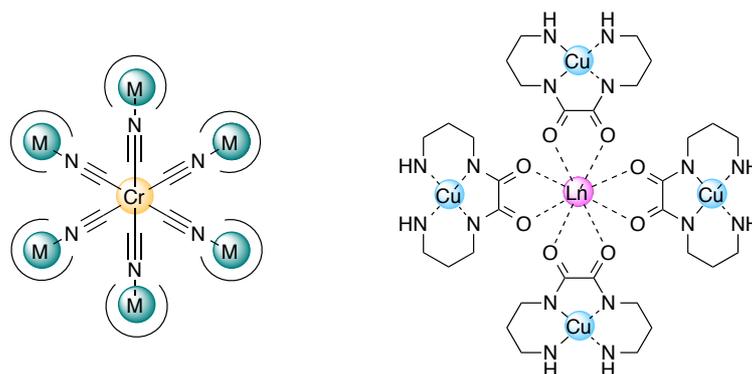


Figure 125 : Structures radiales CrM<sub>6</sub> (à gauche) et LnCu<sub>x</sub> (à droite) abordées dans ce chapitre.

## I. SYSTEMES HETERO-BI ET TRI-METALLIQUES A CŒURS POLYCYANOMETALLATES

### 1. STRATEGIE DE SYNTHESE

Les briques hexacyanométallates sont des précurseurs de choix dans la synthèse d'architectures radiales du fait du contrôle possible de la topologie des architectures obtenues. La stratégie de synthèse repose sur l'addition d'un cation métallique, dont le ligand multidente ne laisse qu'une seule position disponible sur la brique hexacyanée (Figure 126). Selon l'approche, dite « complexe comme ligand », les composés de départ sont synthétisés séparément, et constituent les briques élémentaires dans la construction d'assemblages de plus haute nucléarité.

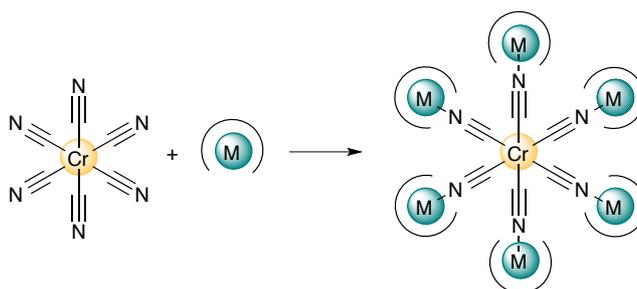


Figure 126 : Stratégie de synthèse des assemblages CrM<sub>6</sub>.

De nombreux assemblages ont ainsi pu être synthétisés dans le groupe de recherche français, avec des nucléarités pouvant varier de 1:1 à 1:6 dans un CrNi<sub>x</sub>. Ils ont été pour la plupart obtenus à partir de cœurs hexacyano-cobalt ou chrome, associés à des cations métalliques tels que Cu, Ni, Mn, Fe, Co, etc. comme illustré Figure 127. Les composés de basse nucléarité présentent une anisotropie conséquente, du fait de leur asymétrie. Les

complexes de haute nucléarité ont, quant à eux, un spin élevé à l'état fondamental. Du fait des interactions intermoléculaires à l'état solide, même les assemblages de plus basse nucléarité, anisotropes, ne présentent pas d'ouverture d'un cycle d'hystérèse et ne se comportent donc pas comme des molécules-aimants. Cependant, dilués dans une matrice diamagnétique, ce comportement peut être observé, comme dans le cas du  $\text{CrNi}_2$  dilué dans une matrice isostructurale,  $\text{CoNi}_2$ . L'ensemble de ce travail met en évidence l'importance des conditions de synthèse, modulées par le choix des cations métalliques et la variation des ligands, des contre-ions, du solvant ou de la stœchiométrie.

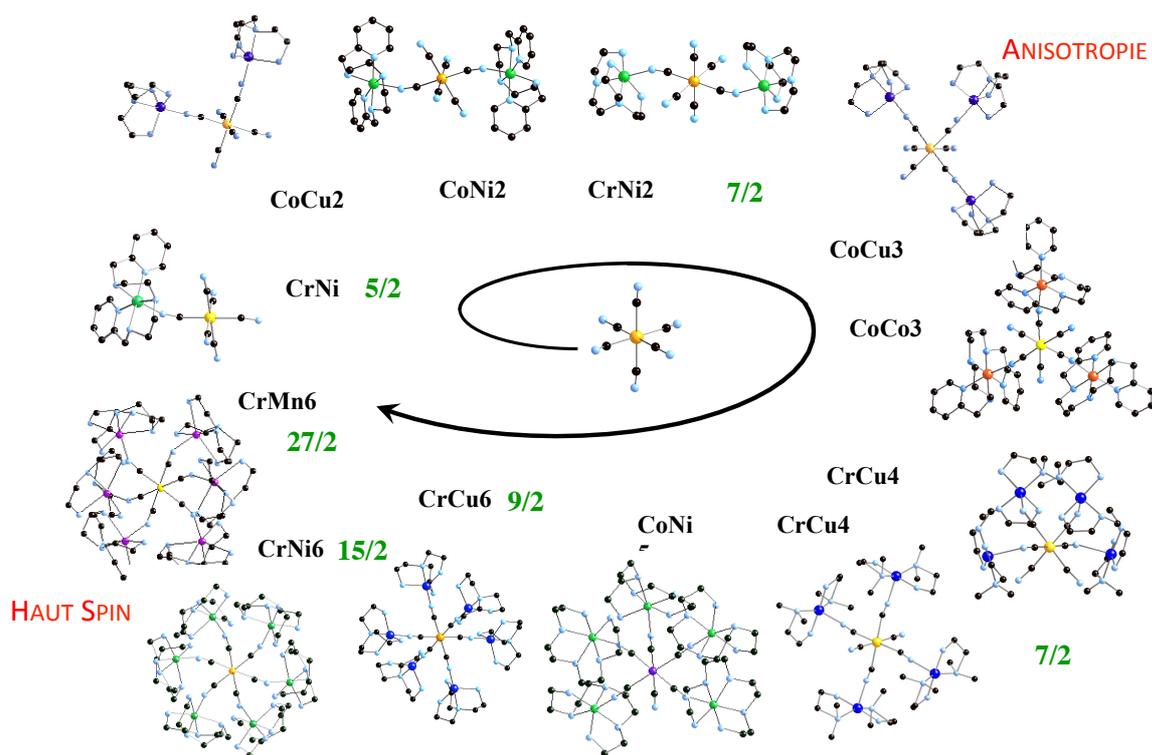


Figure 127 : Assemblages obtenus à partir des cœurs hexacyanés.<sup>176</sup>

## 2. ETUDE DU COMPORTEMENT DE MOLECULE-AIMANT

Les valeurs maximales de spin obtenues dans cette famille de composés correspondent aux deux complexes hétéro-bi-métalliques  $\text{CrMn}_6$  et  $\text{CrNi}_6$ , respectivement égaux à  $27/2$  et  $15/2$ . Comme illustré par les courbes  $\chi T = f(T)$  et comme prédit par le modèle de Kahn et Briat,<sup>154</sup> le couplage entre le centre de la brique  $\text{Cr}^{\text{III}}$  et le cation métallique  $\text{Mn}^{\text{II}}$  à travers le pont cyanure est de nature antiferromagnétique (du fait des recouvrements orbitaux), alors qu'il est ferromagnétique dans le cas des cations métalliques  $\text{Cr}^{\text{III}}$  et  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Très symétriques, ils

ne présentent pas le caractère de molécule-aimant, et même à très basse température (0.04K), aucune ouverture de cycle d'hystérèse n'est observée.

Afin de conserver une nucléarité élevée, tout en augmentant l'anisotropie du système, une solution réside en l'ajout d'un troisième centre métallique à partir des assemblages de basse nucléarité, méthode initiée et développée par Anne Bachschmidt au cours de sa thèse.<sup>177</sup> Au cours de nos travaux, nous avons reproduit les synthèses des complexes  $\text{CrNi}_2\text{Mn}_4$  et  $\text{CrNi}_2\text{Ni}_4$  et complété les études magnétiques qui restaient inachevées.

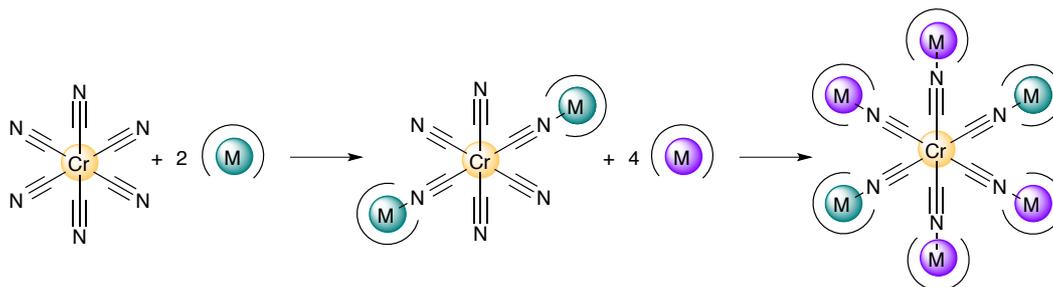


Figure 128 : Stratégie de synthèse des assemblages  $\text{CrM}_2\text{M}'_4$ .

L'assemblage hétéro-tri-métallique,  $\text{CrNi}_2\text{Mn}_4$ , a pu être obtenu à partir du  $\text{CrNi}_2$ . Afin d'être capable d'identifier les cations par diffraction des rayons X, les ligands chélatants utilisés doivent différer d'une brique à l'autre. Dans ce cas, le Ni est entouré du ligand trenen (*N,N,N'*-tris(2-aminoéthyl)-éthane-1,2-diamine), le Mn du ligand tetren (tetraethylenepentamine).

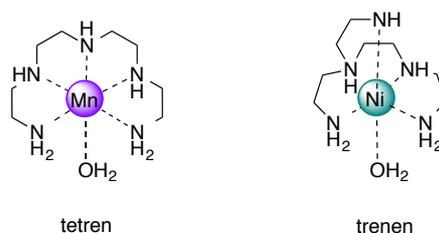


Figure 129 : Ligands chélatants tetren et trenen utilisés afin de différencier les centres métalliques par DRX.

Les deux ligands étant analogues, les composés obtenus sont similaires aux briques complètes, mais l'identification indirecte des cations métalliques est alors possible. Les structures obtenues sont présentées Figure 130.

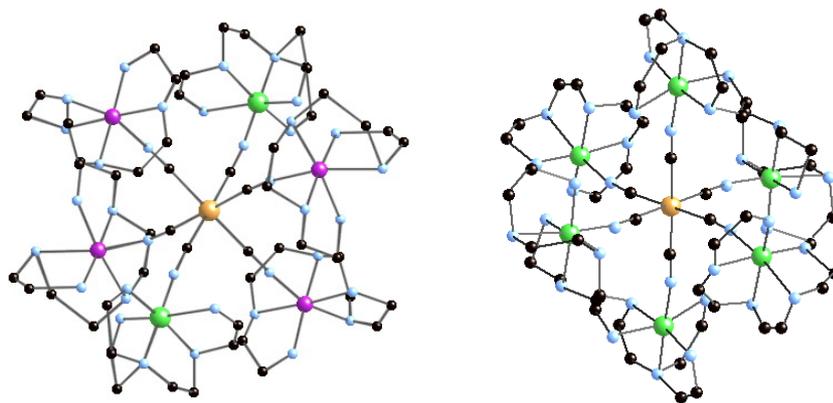


Figure 130 : Structures cristallographiques des complexes  $\text{CrNi}_2\text{Mn}_4$  (à gauche) et  $\text{CrNi}_2\text{Ni}_4$  (à droite).<sup>177</sup>

La même stratégie a été utilisée afin de synthétiser un pseudo hétéro-tri-métallique  $\text{CrNi}_2\text{Ni}_4$  dans lequel deux cations Ni présentent deux environnements légèrement différents du fait de la présence de deux ligands distincts. Là encore, une synthèse raisonnée par étape est employée, commençant par la synthèse de la brique  $\text{Cr}(\text{Ni-trenen})_2$  sur laquelle est ajoutée un complexe mononucléaire Ni-tetren. La structure  $\text{CrNi}_2\text{Ni}_4$  est alors obtenue et le composé analysé par magnéto-métrie SQUID (Figure 131).

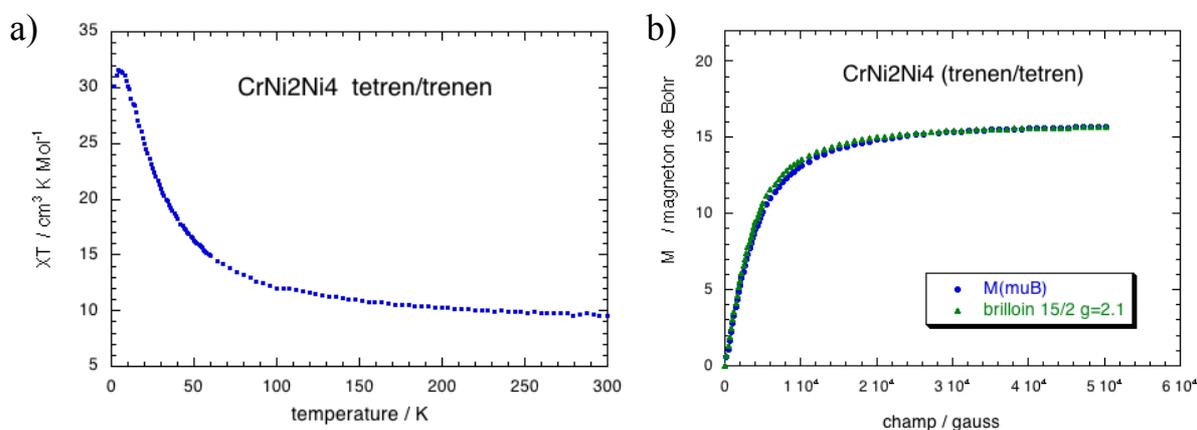


Figure 131 : (a) Courbe du produit de la susceptibilité magnétique molaire par la température  $\chi_m T$  en fonction de la température, (b) Courbe de première aimantation et simulation par une fonction de Brillouin du complexe  $\text{CrNi}_2\text{Ni}_4$ .

Les propriétés magnétiques du complexe  $\text{CrNi}_2\text{Ni}_4$  sont en parfait accord avec les résultats attendus. La valeur du produit de la susceptibilité magnétique molaire par la température croît continûment quand la température décroît, jusqu'à atteindre la valeur maximale de  $33.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette valeur est en accord avec la valeur théorique de  $33.46 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$

pour un spin  $15/2$  avec  $g = 2.1$ , ce qui témoigne d'interactions ferromagnétiques entre les porteurs de spin. La valeur des constantes d'échange  $J_1$  et  $J_2$  entre le chrome et chacun des sites de nickel ont pu être estimées à partir de l'équation de VanVleck Dirac via le logiciel Mathematica. Les valeurs trouvées sont  $16.4 \text{ cm}^{-1}$  et  $11.5 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement pour les sites trenen et tetren. Il est intéressant de noter que ces valeurs sont compatibles avec la corrélation magnétostructurale qui avait été réalisée au laboratoire sur la famille de composé  $\text{CrNi}_x$  (où  $x = 1$  à  $6$ ) et notamment la courbe  $J = f(\theta)$  (où  $\theta =$  angle du pont cyanure C-N-Ni), présentée Figure 132b.<sup>155</sup>

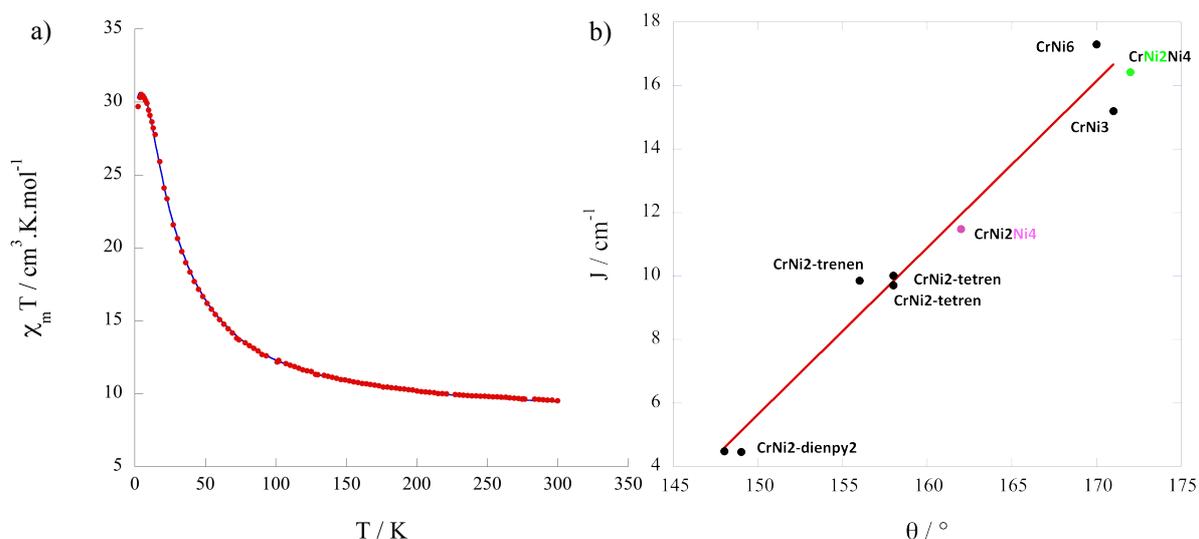


Figure 132 : (a) Fit de la courbe de  $\chi_m T$  permettant l'obtention de  $J_1 = 16.4 \text{ cm}^{-1}$  et  $J_2 = 11.5 \text{ cm}^{-1}$  avec un  $g_{\text{moyen}}$  de 2.1, (b) Graphique évaluant la valeur de l'interaction d'échange  $J$  en fonction de l'angle du pont cyanure obtenu à partir des structures cristallographiques des composés de la famille  $\text{CrNi}_x$ .<sup>155</sup>

Par ailleurs, la courbe de première aimantation, réalisée à 2K, montre une saturation à  $15 \mu_B$ , confirmant la valeur du spin,  $S = 15/2$ , pour l'état fondamental.

Des analyses à très basse température, effectuées sur micro-Squid, en collaboration avec W. Wernsdorfer à Grenoble, mettent en évidence une ouverture de cycle dans le cas du  $\text{CrNi}_2\text{Ni}_4$ , suggérant un possible comportement de molécule-aimant à 40 mK (Figure 133).

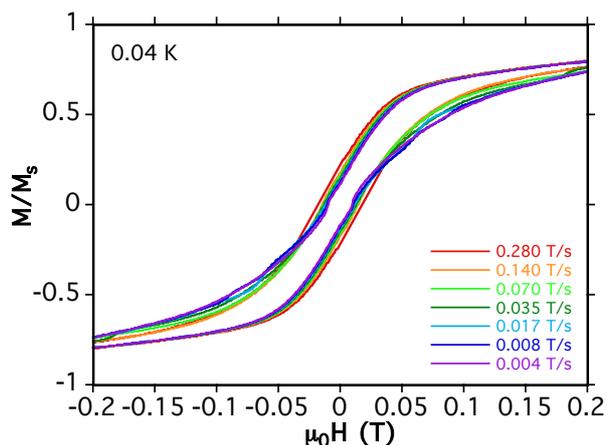


Figure 133 : Courbe d'hystérèse obtenue à 0.04 K pour le composé  $\text{CrNi}_2\text{Ni}_4$ .

Des mesures AC à 2.2 K ne montrent pas de variations significatives. Il semble nécessaire d'effectuer des mesures à une température inférieure à 2 K afin de confirmer l'effet attendu.

### 3. ETUDE DE L'EFFET MAGNETOCALORIQUE

Les complexes heptanucléaires évoqués précédemment, ne présentent pas de comportement de molécule-aimant ( $\text{CrNi}_6$  et  $\text{CrMn}_6$ ) ou uniquement potentiellement à basse température ( $\text{CrNi}_2\text{Ni}_4$ ). Cependant, l'isotropie présentée par ces composés se révèle a priori intéressante pour les études d'effet magnétocalorique.

Les mesures ont été effectuées sur les analogues  $\text{CrNi}_6$  et  $\text{CrNi}_2\text{Ni}_4$ , pour des champs compris entre 0 à 7 T, à des températures variant entre 2 et 18 K. L'effet magnétocalorique a donc été évalué en terme de variation d'entropie magnétique  $-\Delta S(T, \Delta B) = S_m(B_f) - S_m(B_i)$  pour chaque  $\Delta B = B_f - B_i$ , (où  $B_f$  et  $B_i$  sont les champs finaux et initiaux et  $S_m$ , l'entropie magnétique). Les courbes sont donc dérivées des mesures d'aimantation  $M(T, B)$  après application de la loi de Maxwell  $\Delta S_m(T, \Delta B) = \int [\partial M(T, B) / \partial T] B dB$ , comme décrit au chapitre 1 de cette seconde partie. Les résultats obtenus sont présentés Figure 134.

Les systèmes  $\text{CrNi}_2\text{Mn}_4$  n'ont pas été mesurés car ils présentent un couplage antiferromagnétique, connu dans la littérature pour être néfaste à l'EMC.<sup>158</sup>

Alors que l'anisotropie apportée par une variation du ligand permet d'ouvrir une hystérèse à très basse température, elle n'a pas ici de grand effet sur l'EMC. En effet, les deux systèmes  $\text{CrNi}_6$  et  $\text{CrNi}_2\text{Ni}_4$  présentent des valeurs similaires de  $-\Delta S_m = 8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  pour  $\Delta B$  de 0 - 7 T. L'effet maximal est cependant observé à très basse température ( $\sim 2.5 \text{ K}$ ).

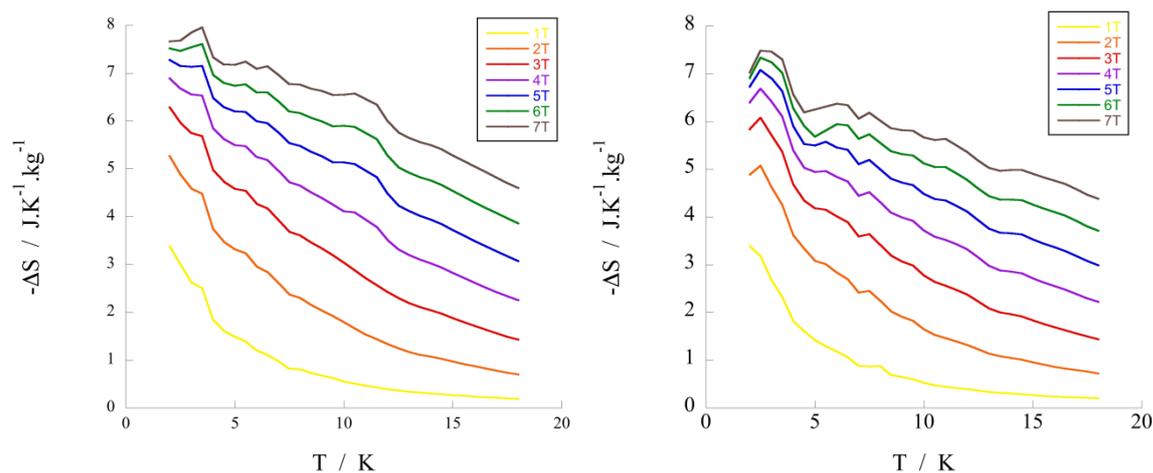


Figure 134 : Dépendance en température de la variation d'entropie magnétique pour des  $\Delta B$  appliqués de 0 à  $x T$  (où  $x = 1$  à 7).  $CrNi_2Ni_4$  à gauche,  $CrNi_6$  à droite.

Les mesures mettent ici en évidence le fait que l'anisotropie apportée par une modulation de la structure diamagnétique du composé (les ligands) n'influence pas les variations d'entropie magnétiques des composés.

Les valeurs déterminées ici sont en deçà de celles des systèmes moléculaires de dimension zéro rapportées dans la littérature qui oscillent entre 9 et 20  $J. K^{-1}.kg^{-1}$ , dans les mêmes conditions. Ce phénomène peut être expliqué par la dépendance de l'effet à la masse molaire du composé. Considérant l'entropie magnétique, localisée sur les porteurs de spin, le ratio orga/inorga de nos composés est trop élevé pour présenter des EMC capables d'atteindre les records des clusters, où les ligands pontant sont uniquement des ponts oxo.

## II. SYSTEMES HETERO-BI METALLIQUES A CŒURS OXAMIDES

Les systèmes les plus étudiés dans la littérature en terme d'EMC restent les cations métalliques de gadolinium, pour leur très haut spin ( $7/2$ ) et leur isotropie intrinsèque. Couplés au cuivre, ils sont à la base de nombreux systèmes. L'approche radiale, initiée par Fabien Tuyéras au cours de sa thèse, permet l'augmentation rapide de leur nombre au sein de la structure, en faisant de bons candidats moléculaires pour des mesures d'EMC. Notre travail a consisté à vérifier la reproductibilité des synthèses et en compléter les caractérisations et les mesures magnétiques qui restaient inachevées.

## 1. STRATEGIE DE SYNTHÈSE

Dans la chimie des dendrimères, deux stratégies de synthèse peuvent être utilisées :

- L'une, divergente, part du cœur lanthanide de la structure, auquel sont ajoutés successivement le cuivre puis un second lanthanide, et enfin les briques de cuivre périphériques.
- L'autre, convergente, consiste à composer d'abord la « branche » de la structure (appelée dendron) à partir de complexes de cuivre et de lanthanide, puis de fixer ce dendron sur le lanthanide, cœur de la structure.

Notre approche combine ces deux stratégies en partant d'un cœur  $\text{LnCu}_4$  sur lequel sont ajoutés les briques de  $\text{LnCu}_3$  déjà construites, intégrant alors le concept de « complexes polynucléaires comme ligand » (Figure 135).

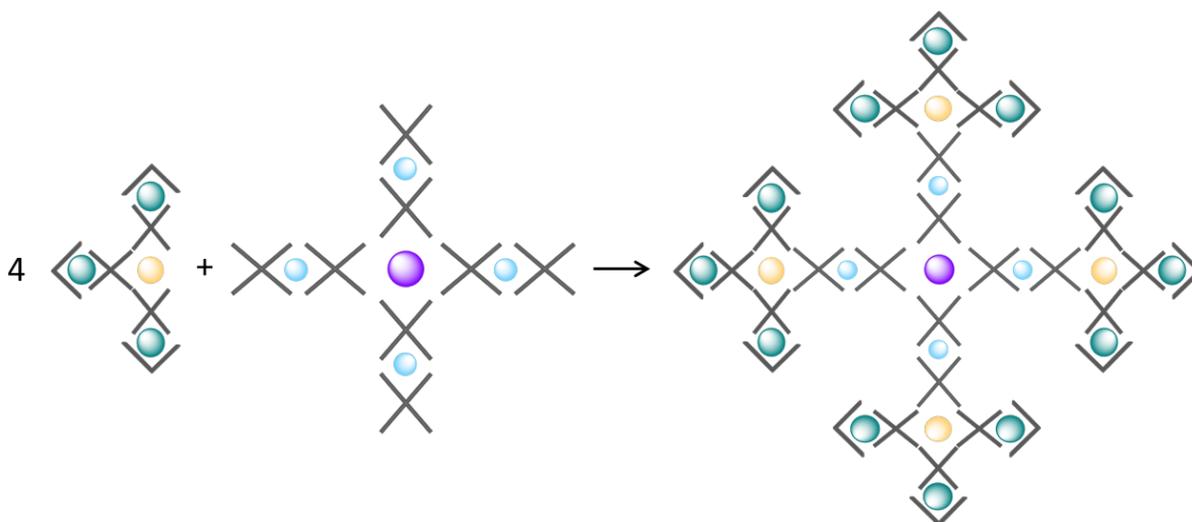


Figure 135 : Formation d'un dendrimère par la stratégie « complexes polynucléaires comme ligand »

Plusieurs briques de nucléarité 1:4 telles que  $\text{HoCu}_4$  et  $\text{GdCu}_4$  sont déjà décrites dans la littérature.<sup>178</sup> Ces complexes ont l'avantage de présenter un couplage ferromagnétique entre les porteurs de spin, même si l'interaction d'échange,  $J$ , reste faible. Les analogues  $\text{LnCu}_4$  (avec  $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}$ ) ont été synthétisés au cours de cette thèse. Ils sont obtenus par réaction des précurseurs  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en présence de Cu-apox préalablement synthétisé ( $\text{H}_2\text{apox} = N,N'$ -bis(3-aminopropyl)oxamide) (Figure 136).

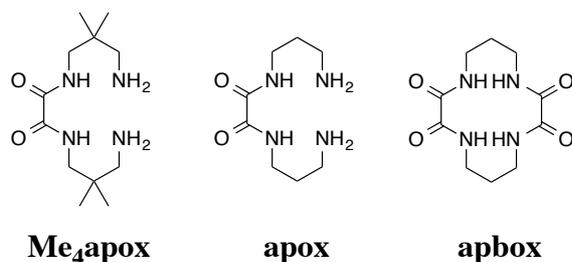


Figure 136 : Ligands dérivés d'oxamides utilisés dans les assemblages LnCu<sub>x</sub>.

Les composés, obtenus sous forme de cristaux violets, ont été caractérisés par infra-rouge, UV-visible et diffraction des rayons X. Pour le GdCu<sub>4</sub>, par exemple, on retrouve sur le spectre infra-rouge les bandes caractéristiques du ligand apox (1606 cm<sup>-1</sup>, 1446 cm<sup>-1</sup>) ainsi que celles du sel PF<sub>6</sub> (843 cm<sup>-1</sup>, 560 cm<sup>-1</sup>, 410 cm<sup>-1</sup>), remplaçant les ions perchlorates. Les structures cristallographiques des composés GdCu<sub>4</sub>-apox et GdCu<sub>3</sub>-Me<sub>4</sub>apox sont respectivement présentées Figure 137 et Figure 139.

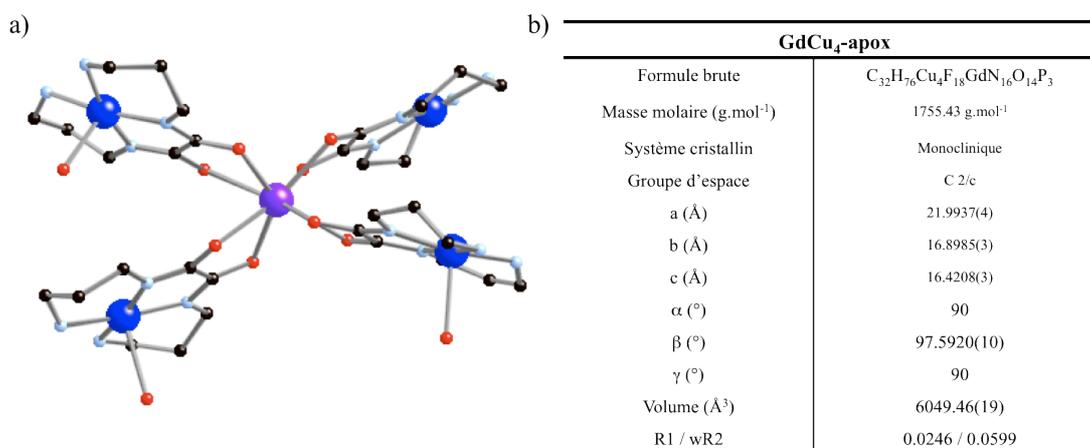


Figure 137 : (a) Structure cristallographique de l'assemblage GdCu<sub>4</sub>-apox. (Mo en jaune, Cu en bleu roi, C en noir, N en bleu pâle, O en rouge). Les atomes d'hydrogène, contre-ions et solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté, (b) Données cristallographiques du composé GdCu<sub>4</sub>-apox.

Au sein de l'empilement cristallin, les entités GdCu<sub>4</sub>-apox s'organisent en couches, séparées par celles de contre-ions PF<sub>6</sub>. Au sein d'une unité GdCu<sub>4</sub>-apox, les atomes de cuivre sont situés à 5.679 et 5.688 Å et la distance minimale entre deux atomes de gadolinium est de 9.932 Å.

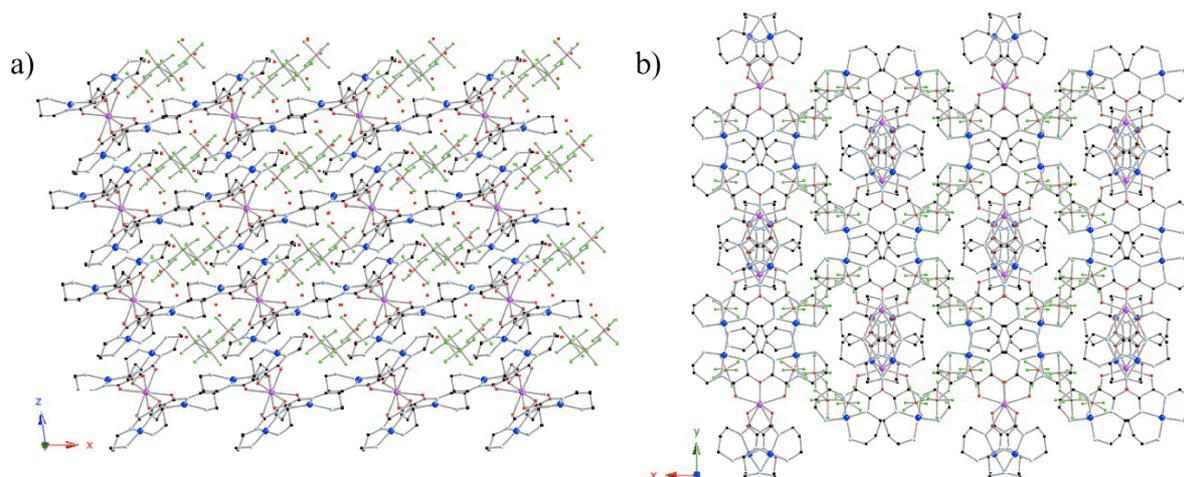


Figure 138 : Empilement cristallin de la brique  $GdCu_4$ -apox selon (a) l'axe y et (b) l'axe z.

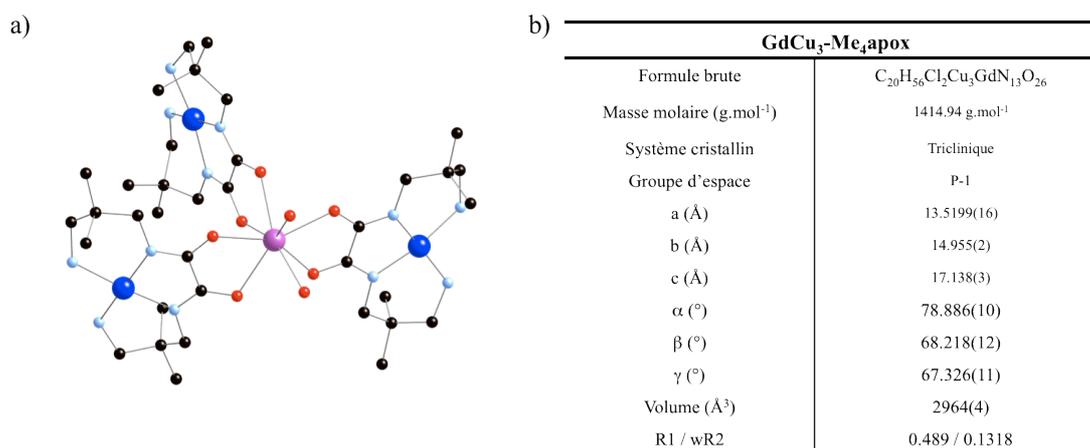


Figure 139 : (a) Structure cristallographique de l'assemblage  $GdCu_3$ -Me<sub>4</sub>apox. (Mo en jaune, Cu en bleu roi, C en noir, N en bleu pâle, O en rouge). Les atomes d'hydrogène, contre-ions et solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté, (b) Données cristallographiques du composé  $GdCu_3$ -Me<sub>4</sub>apox.<sup>179</sup>

Au sein de l'empilement cristallin, les entités  $GdCu_3$ -Me<sub>4</sub>apox s'organisent en dimères au sein desquels la distance Gd-Gd est de 5.941 Å. Chacun des atomes de cuivre sont respectivement situés à 5.687, 5.794 et 5.800 Å du centre gadolinium. La plus petite distance entre deux lanthanides de deux dimères différents est de 11.775 Å.

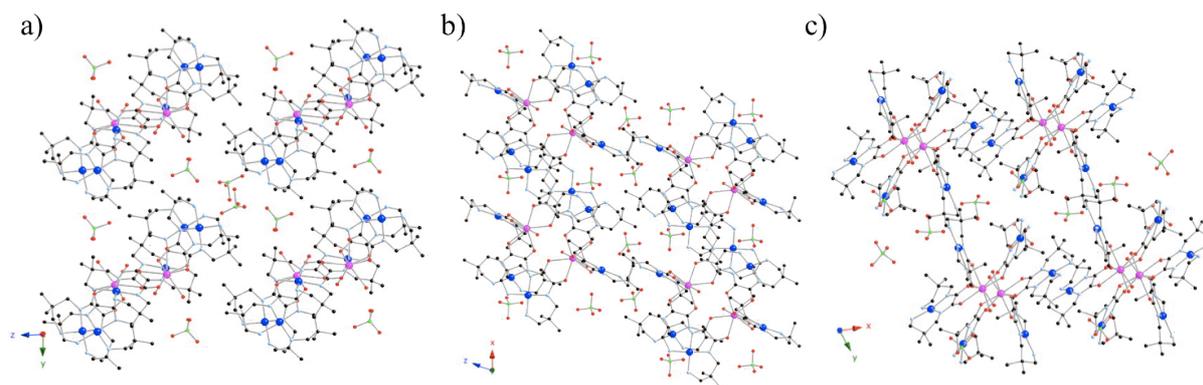


Figure 140 : Empilement cristallin de la brique  $GdCu_3-Me_4apox$  selon (a) l'axe x, (b) l'axe y et (c) l'axe z.

En utilisant un ligand différent sur le cation métallique de cuivre, tel que  $Me_4apox$  présenté Figure 136, une nucléarité différente peut être obtenue, permettant l'accès aux briques  $LnCu_3$  possédant une position réactive libre sur l'atome central. De ce fait, cette brique  $LnCu_3$  peut être utilisée comme dendron dans la construction d'architectures dendritiques. La réactivité de la brique a été confirmée par l'obtention de la brique de  $GdCu_4$  à partir de  $GdCu_3$  et de  $Cu-apox$  (Figure 141). Sa détection par spectrométrie de masse a été possible grâce à la méthode d'electrospray ESI-MS où le pic moléculaire de l'espèce est identifié à  $m/z = 1636$  pour le fragment  $[M+2ClO_4]^+$  (Figure 142).

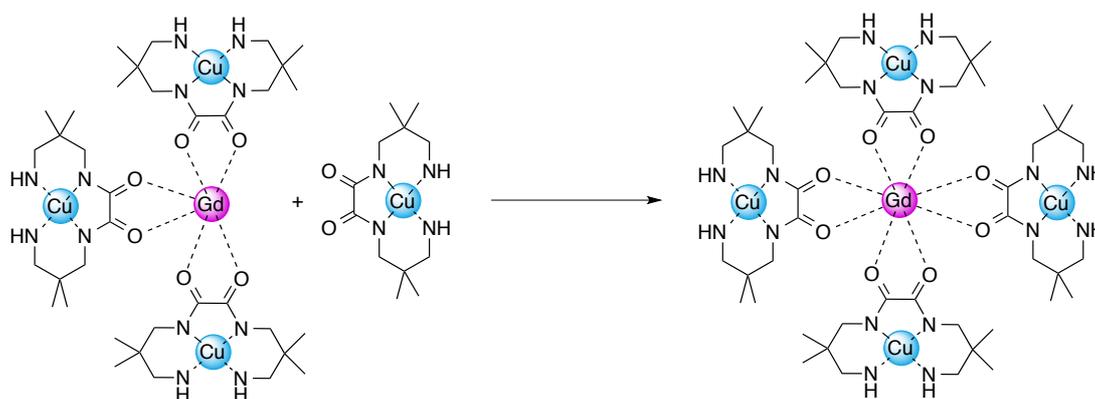


Figure 141 : Schématisation de l'utilisation de la brique  $GdCu_3$  comme dendron dans la construction d'architectures dendritiques.

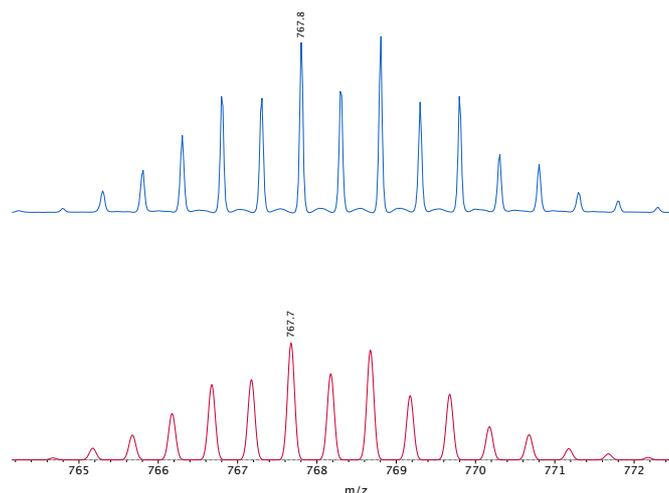


Figure 142 : Pic moléculaire de l'espèce  $[Gd(Cu-Me_4apox)_4]$  en présence de 2 contre-ions perchlorate  $[M+2ClO_4]^+$ .

Afin de former un cœur présentant quatre positions réactives, la cyclisation du ligand apox a été effectuée, conformément à la littérature.<sup>180</sup> Pour éviter la formation de polymères, souvent induits dans la synthèse du composé  $[Gd(Cu-apbox)_4]^{3+}$  (avec apbox = 2,3,9,10-tetraketo-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, représenté Figure 136), la synthèse de cette brique est effectuée *in situ*. Suivant l'approche « assemblage comme ligand », la brique  $GdCu_3$  est alors ajoutée pouvant conduire à la formation d'une entité supposée dendritique «  $Gd_5Cu_{16}$  », présentant un spin total de 51/2, illustrée Figure 143. De la même manière, l'assemblage «  $Dy_5Cu_{16}$  » a été synthétisé.

Bien que formant de petites aiguilles violettes, la qualité des cristaux n'a pas permis la résolution de la structure par diffraction des rayons X. Cependant, le spectre infra-rouge présente une légère variation de la bande caractéristique de l'élongation du pont oxamide  $\nu_{N-C-O}$ . Cette bande, à  $1602\text{ cm}^{-1}$  pour le  $GdCu_3$ , est plus large, et décalée de  $+10\text{ cm}^{-1}$  à  $1612\text{ cm}^{-1}$  pour le «  $Gd_5Cu_{16}$  ». Enfin, l'analyse élémentaire semble donner le bon ratio Cu/Gd (3.3 vs 3.2 pour la valeur expérimentale).

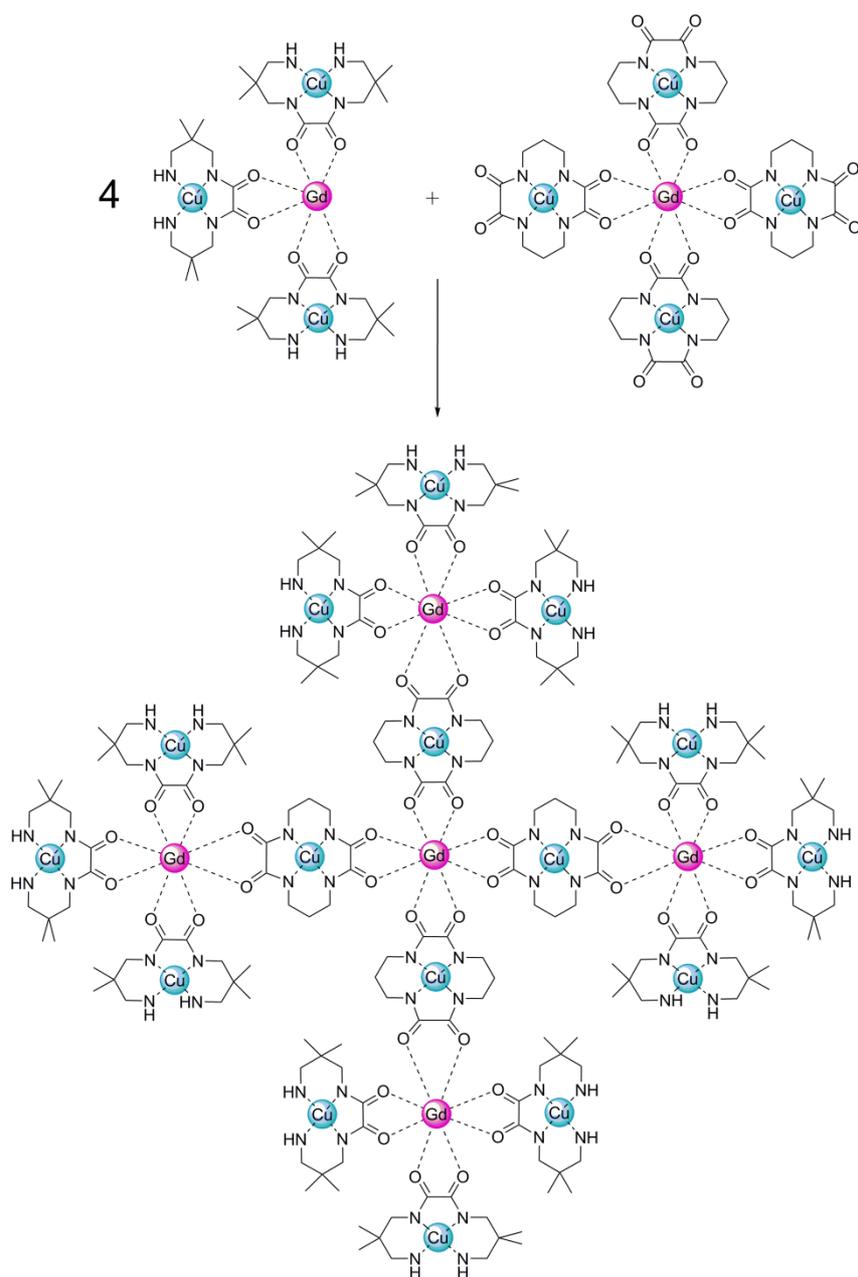


Figure 143 : Formation du dendrimère magnétique «  $Gd_5Cu_{16}$  » ( $S = 51/2$ )

Par spectrométrie de masse ESI-TOF, la nucléarité de l'espèce semble difficile à déterminer du fait de sa haute masse molaire. Néanmoins, en mode positif, des pics semblent confirmer la présence de la brique de départ  $GdCu_3$ , largement majoritaire (Figure 144). Parmi les pics les plus intenses, le  $m/z = 543.7$  semble attribuable au complexe  $Gd(Cu-pba)_3$  (où  $pba = 1,3$ -propylènebis(oxamato)), représenté en encadré de la Figure 144, cristallisée par ailleurs lors d'essai d'isolation du complexe  $Cu$ -apbox). Cette entité, présentant deux ponts oxamides, dont les vecteurs de coordination sont placés à  $180^\circ$ , pourrait être dérivée du cœur de l'architecture. Les mêmes espèces sont également présentes, associées à plus de contre-

ions perchlorates en mode négatif. L'assemblage semble se décomposer cependant très vite en solution, puisqu'après 2 h, la solution a viré du violet au bleu pâle.

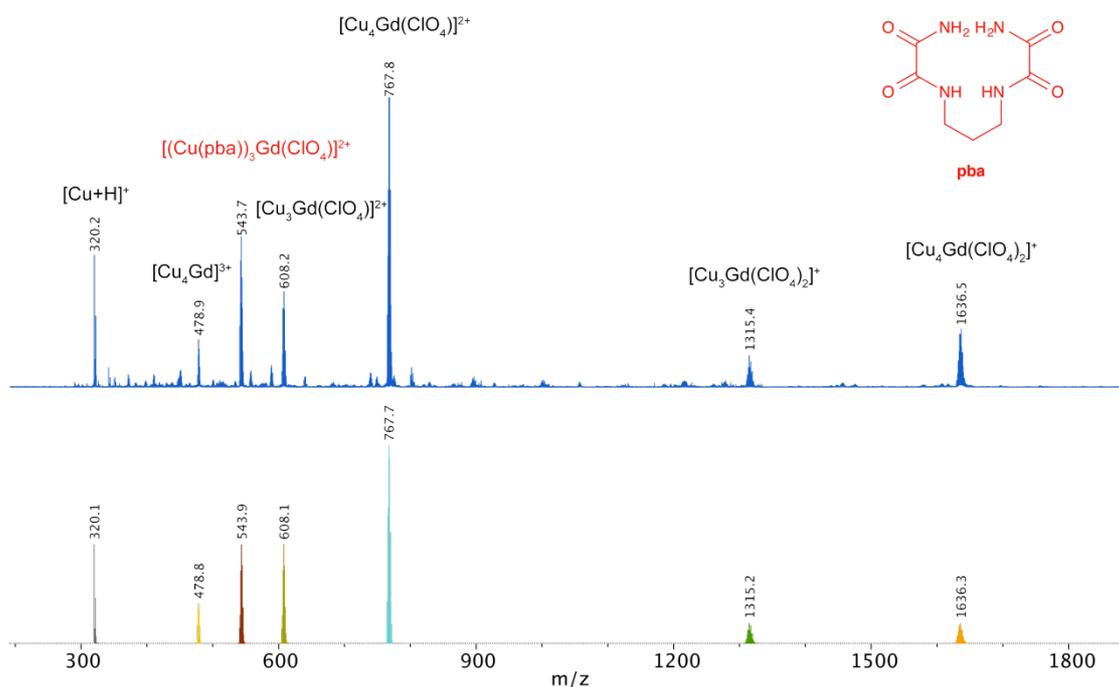


Figure 144 : Spectre de masse (ESI-MS) expérimental (en haut) et théoriques des espèces observées (en bas). Le ligand pba est représenté en encadré.

La différenciation entre les deux ligands n'est peut-être pas aussi triviale, du fait de la similitude de leurs masses molaires, respectivement 319.90 et 317.80 g.mol<sup>-1</sup> pour les complexes Cu-Me<sub>4</sub>apox et Cu-apbox. Cela complique considérablement les attributions et notamment celles du ligand apbox, minoritaire. Des études sont en cours sur des nucléarités plus faibles, sans mélange de ligands.

Les pics équivalents ont été retrouvés sur les espèces de dysprosium. Par ailleurs, un pic à m/z = 1480.7 (Figure 145) semble indiquer la présence de l'espèce « Dy<sub>2</sub>Cu<sub>7</sub> » (Figure 146).

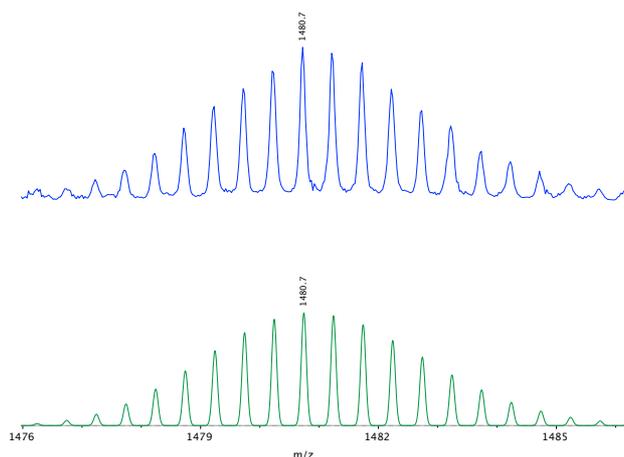


Figure 145 : Spectre de masse expérimental (en haut) et théorique (en bas) de l'espèce «  $Dy_2Cu_7$  »,  $m/z = 1480.7$ .

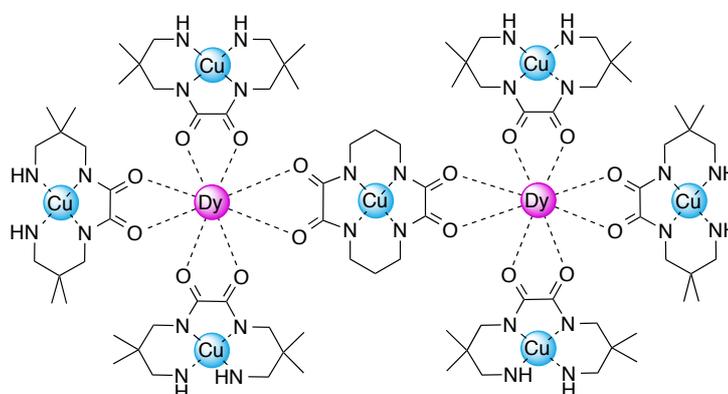


Figure 146 : Assemblage de deux entités  $DyCu_3$  autour d'une brique Cu-apbox, formant le «  $Dy_2Cu_7$  ».

La synthèse et la caractérisation des dendrimères sont de réels challenges en chimie de coordination et il semble particulièrement difficile d'obtenir les preuves des assemblages souhaités. Le travail se poursuit pour tenter de mettre en évidence le pic moléculaire en spectrométrie de masse (étude Maldi-TOF en cours) ou la structure cristallographique par diffraction des rayons X (projet à déposer au synchrotron Soleil). En dépit de ces caractérisations manquantes, nous avons souhaité poursuivre les études magnétiques afin de compléter le travail et apporter des informations complémentaires quant à la nature du système.

## 2. CARACTERISATION DES PROPRIETES MAGNETIQUES

La caractérisation des propriétés magnétiques a été réalisée sur un magnétomètre SQUID en collaboration avec Elsa Lhotel et Rafik Ballou de l'Institut Néel à Grenoble, ce laboratoire étant équipé d'un appareil pouvant atteindre les très basses températures (de l'ordre de

40 mK). Ce type de dispositif est avantageux pour accéder au spin de l'état fondamental dans le cas de faible constante d'échange, ce qui est le cas des composés GdCu et DyCu présentés ici.

### 2.1 Propriétés magnétiques des briques $\text{LnCu}_4$ et $\text{LnCu}_3$

Les composés  $\text{LnCu}_4$ , mesurés à basse température ( $\text{Ln} = \text{Dy}$  et  $\text{Gd}$ ) présentent tous les deux une transition de type antiferromagnétique à basse température ( $T_N = 600$  mK pour le  $\text{DyCu}_4$  et  $T_N = 200$  mK pour le  $\text{GdCu}_4$ ).

Le composé  $\text{GdCu}_4$  sature bien à la valeur attendue  $M = 11 \mu_B$  (Figure 147). Les mesures de susceptibilité jusqu'à 300 K montrent qu'à température ambiante, le système est paramagnétique, sans interaction Gd-Cu intramoléculaire. Le système commence à dévier du paramagnétisme entre 50 K et 10 K. Les interactions responsables de cette déviation sont de type ferromagnétique. Par contre, à plus basse température, typiquement en-dessous de 2 K, des interactions antiferromagnétiques deviennent prédominantes, sans doute à cause d'interactions  $J_{\text{Cu-Cu}}$  (intra- ou intermoléculaires) entre les ions cuivre, que l'on ne peut plus négliger face au faible couplage  $J_{\text{Gd-Cu}}$ .

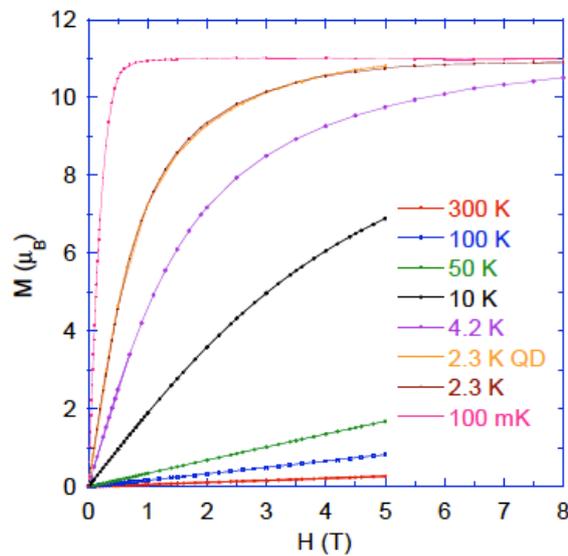


Figure 147 : Courbe d'aimantation à saturation pour  $\text{GdCu}_4$ .

Les fits réalisés par diagonalisation exacte, en collaboration avec Rafik Ballou, à partir de l'Hamiltonien isotrope de Heisenberg-Dirac-Van Vleck correspondant présenté équation 5, permettent de reproduire les courbes d'aimantation à haute température avec des interactions ferromagnétiques  $J_{\text{Gd-Cu}}$  de  $0.97 \text{ cm}^{-1}$  et antiferromagnétiques  $J_{\text{Cu-Cu}}$  égales à  $-0.5 \text{ cm}^{-1}$ .

$$(éq. 5) \mathcal{H} = -J_{GdCu} S_{Gd} (S_{Cu(1)} + S_{Cu(2)} + S_{Cu(3)} + S_{Cu(4)}) - J_{CuCu} [S_{Cu(1)} (S_{Cu(2)} + S_{Cu(3)} + S_{Cu(4)}) + (S_{Cu(2)} (S_{Cu(3)} + S_{Cu(4)})) + (S_{Cu(3)} S_{Cu(4)})]$$

Par ailleurs, aucun comportement dépendant de la fréquence n'est observé en susceptibilité alternative, indiquant clairement que le composé GdCu<sub>4</sub> ne se comporte pas comme une molécule-aimant.

Le composé DyCu<sub>4</sub> atteint à 8 T et 200 mK une aimantation inférieure à 11 μ<sub>B</sub> et n'est pas saturé. Cette valeur est inférieure à la valeur théorique attendue (M<sub>sat. th.</sub> = 14 μ<sub>B</sub>) mais cela peut se justifier par le rôle non négligeable du champ cristallin, dont nous ne pouvons pas faire abstraction dans le cas du Dysprosium. A nouveau, les mesures de susceptibilité alternative ne présentent pas de comportement dépendant de la fréquence, laissant penser que le composé n'est pas non plus molécule-aimant.

Les composés LnCu<sub>3</sub> (Ln = Gd et Dy) montrent un comportement magnétique comparable aux composés penta-nucléaires décrits précédemment, avec des interactions de type ferromagnétique à "haute" température. Elles sont cependant très faibles dans le composé GdCu<sub>3</sub>. Pour le composé analogue à base de dysprosium, elles ne peuvent être extraites du fait du champ cristallin.

L'aimantation à saturation du composé GdCu<sub>3</sub> est un peu plus élevée que la valeur théorique attendue, de l'ordre de 10.5 μ<sub>B</sub>, contre M<sub>sat. th.</sub> = 10 μ<sub>B</sub>, peut-être dû à la présence de traces de GdCu<sub>4</sub>. En susceptibilité alternative, on observe, uniquement pour l'équivalent DyCu<sub>3</sub>, un effet en fonction de la fréquence (Figure 148), indiquant, *a priori*, un comportement de molécule-aimant à très basse température pour ce composé. Alors que la barrière U<sub>eff</sub> = 1.39 cm<sup>-1</sup> (2 K) peut être extraite par régression linéaire, la valeur du temps de relaxation τ<sub>0</sub> = 1.3·10<sup>-5</sup> s semble bien trop élevée pour une molécule-aimant. Une vérification de ces paramètres devra être effectuée par des mesures du champ optimal de réponse ou par la mesure de plus hautes fréquences à de plus hautes températures.

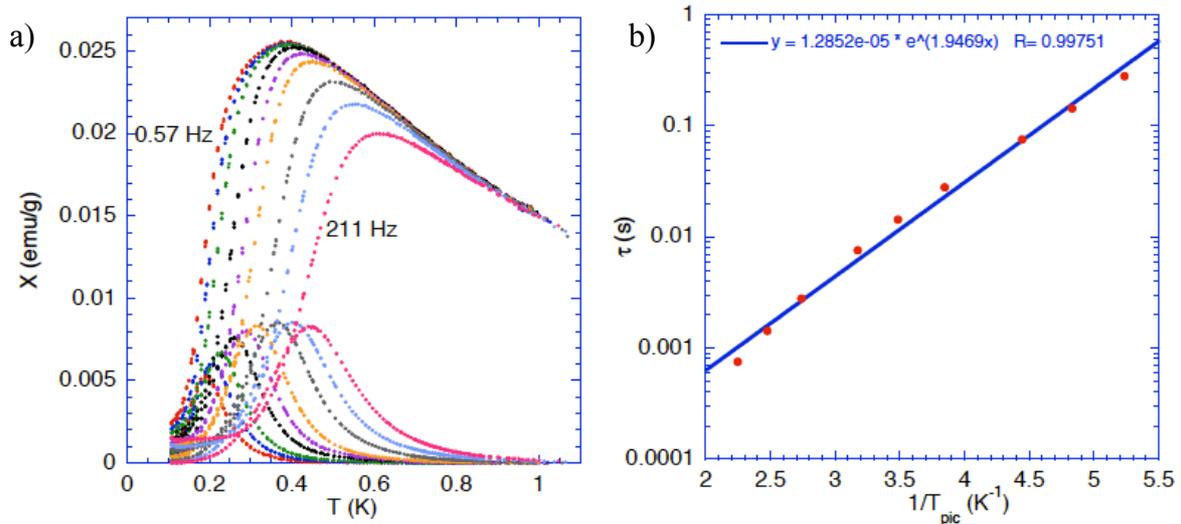


Figure 148 : (a) Susceptibilités alternatives en fonction de la température à 4 Oe, (b) régression linéaire de  $\tau$  en fonction de  $1/T$  du composé  $DyCu_3$ .

## 2.2 Propriétés magnétiques des assemblages « $Ln_5Cu_{16}$ »

En ce qui concerne les assemblages, «  $Ln_5Cu_{16}$  » ( $Ln = Gd, Dy$ ), certaines particularités des briques élémentaires sont retrouvées malgré des propriétés différentes. Les composés présentent notamment un comportement de même nature que leur analogue  $LnCu_3$ , à savoir une transition antiferromagnétique pour «  $Gd_5Cu_{16}$  » et un comportement plutôt de type molécule-aimant pour «  $Dy_5Cu_{16}$  ».

Le composé «  $Gd_5Cu_{16}$  » sature bien à  $51 \mu_B$  comme attendu (Figure 149a), ce qui permet donc de supposer que le composé synthétisé pourrait éventuellement être celui espéré avec une valeur de spin  $S = 51/2$  pour l'état fondamental.

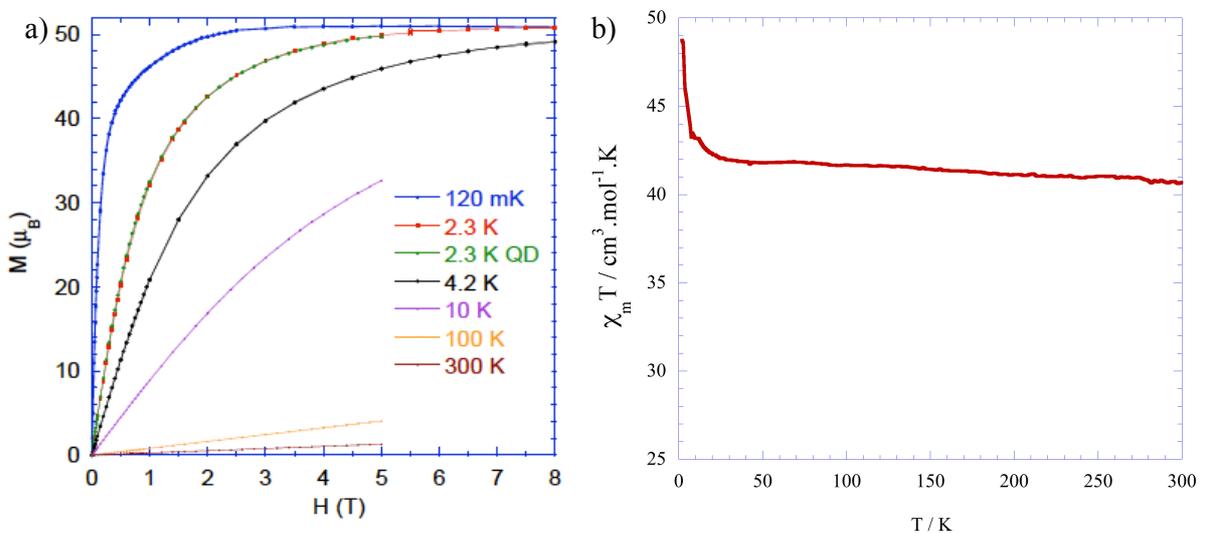


Figure 149 : Courbe d'aimantation à saturation et  $M=f(T)$  pour «  $Gd_5Cu_{16}$  ».

A 8 T et 110 mK, le composé «  $\text{Dy}_5\text{Cu}_{16}$  » n'est pas saturé. La valeur de l'aimantation atteinte dans ces conditions est de l'ordre de  $40 \mu_B$ , ce qui est loin des  $66 \mu_B$  attendus. Il est possible que cette faible valeur de l'aimantation puisse être imputée au rôle du champ cristallin du Dy, comme observé sur les briques élémentaires.

En susceptibilité alternative, une forte dépendance en fréquence est observée en  $\chi'$  et en  $\chi''$ . En particulier,  $\chi''$  (égale à environ  $\chi'/10$ ) présente un maximum qui se déplace avec la fréquence (Figure 150a). La dépendance de ce maximum, tracée sur la Figure 150b, semble suivre la loi d'Arrhenius avec une barrière caractéristique de l'ordre de  $0.695 \text{ cm}^{-1}$  (1 K) et un temps caractéristique  $\tau_0 = 3 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ .

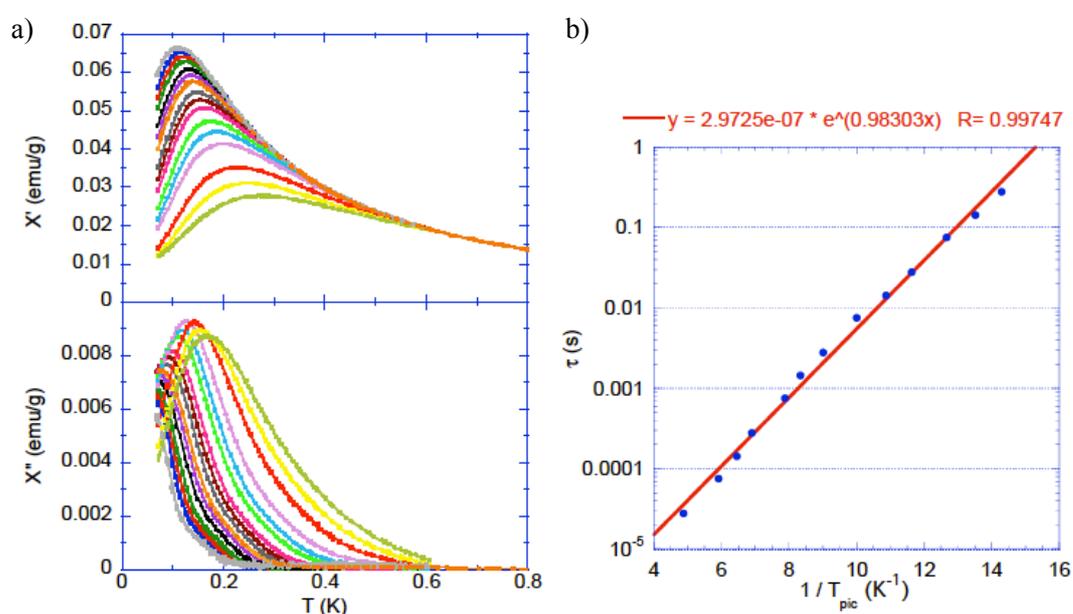


Figure 150 : (a) Susceptibilité alternative réelle (en haut) et imaginaire (en bas) en fonction de la température, (b) régression linéaire de  $\tau$  en fonction de  $1/T$  du composé  $\text{Dy}_5\text{Cu}_{16}$ .

### 3. CARACTERISATION DE L'EMC

Ayant en notre possession deux briques à très haut spin et présentant des qualités anisotropiques différentes, nous avons souhaité évaluer l'EMC sur les briques supposées «  $\text{Gd}_5\text{Cu}_{16}$  », très isotrope du fait du gadolinium, et «  $\text{Dy}_5\text{Cu}_{16}$  », très anisotrope du fait du dysprosium.

#### 3.1 EMC des briques de base

L'effet magnétocalorique n'étant pas proportionnel au spin total de la molécule, nous avons testé les briques de départ dans le cas du composé au gadolinium. Ne pouvant isoler

l'entité  $\text{GdCu}_4\text{-apox}$ , nous avons choisi d'analyser l'analogue  $\text{GdCu}_4\text{-apox}$ , devant présenter des effets semblables, comme mis en évidence sur les systèmes  $\text{CrNi}_x$ . Les mesures ont été effectuées pour des champs compris entre 0 et 5 T, à des températures variant entre 2 et 18 K. L'effet magnéto-calorique a été à nouveau évalué en terme de variation d'entropie magnétique  $-\Delta S(T, \Delta B)$  par l'usage de la loi de Maxwell. Les résultats obtenus sont présentés Figure 151.

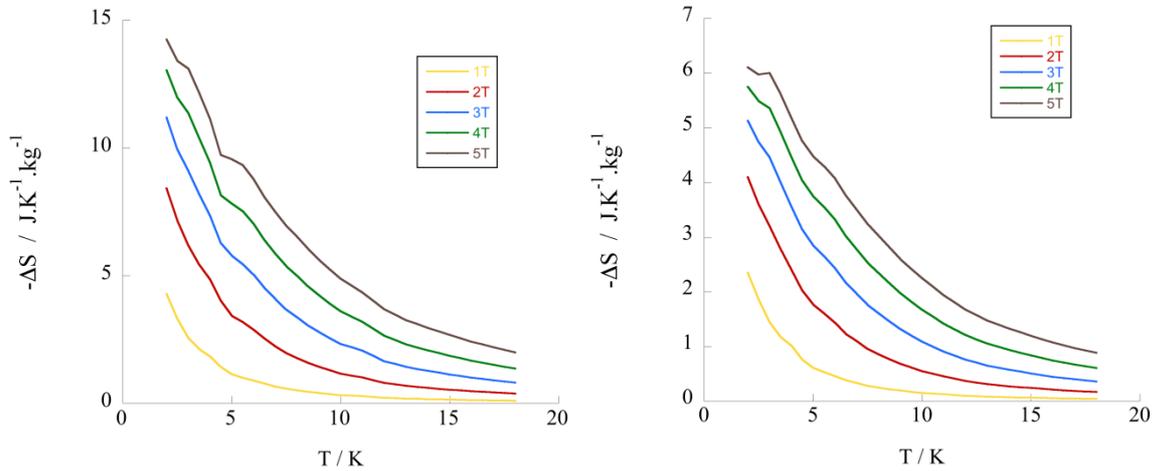


Figure 151 : Dépendance en température de la variation d'entropie magnétique pour des  $\Delta B$  appliqués de 0 à  $x$  T (où  $x = 1$  à 5).  $\text{GdCu}_4$  à gauche,  $\text{GdCu}_3$  à droite.

Dans le cas du  $\text{GdCu}_4$ , le composé présente un spin total de  $11/2$ , une haute symétrie et donc une forte isotropie. Dans le cas du  $\text{GdCu}_3$ , le composé possède un spin total de  $10/2$ , mais une forte dissymétrie du fait de la nucléarité 1:3. Il devrait donc présenter une anisotropie plus élevée. En effet, l'EMC pour le  $\text{GdCu}_4$  est évalué à environ  $15 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  pour  $\Delta B$  de 0 - 5 T alors qu'il n'atteint que  $7 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  dans les mêmes conditions pour le  $\text{GdCu}_3$ .

L'effet du spin total de la molécule semble donc moins important dans le design de molécule à EMC élevé que l'anisotropie intrinsèque présentée par les porteurs de spin et celle structurale. Du fait des faibles couplages  $J_{\text{GdCu}}$  et  $J_{\text{CuCu}}$  observés, la dégénérescence élevée de l'état fondamental est un facteur positif dans la conception de système à haut EMC.

### 3.2 EMC des assemblages dendritiques

Afin d'évaluer dans quelle mesure l'augmentation du spin total peut influencer l'EMC, la brique de haute nucléarité «  $\text{Gd}_5\text{Cu}_{16}$  » a été comparée aux briques constituantes. Les mesures ont été effectuées pour des champs compris entre 0 et 7 T, à des températures variant entre 2 et 18 K. L'effet magnéto-calorique a été à nouveau évalué en terme de variation d'entropie magnétique  $-\Delta S(T, \Delta B)$  par l'usage de la loi de Maxwell. Les résultats obtenus sont présentés Figure 152.

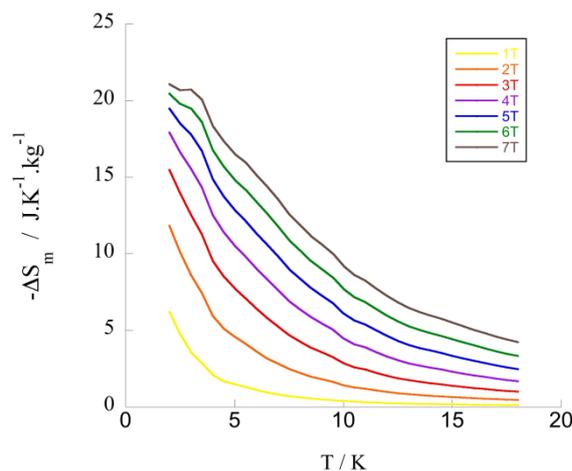


Figure 152 : Dépendance en température de la variation d'entropie magnétique pour des  $\Delta B$  appliqués de 0 à  $x$  T (où  $x = 1$  à 7) du supposé composé dendritique «  $Gd_5Cu_{16}$  ».

La valeur maximale de variation d'entropie magnétique est égale à  $21 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ , obtenue à 2K pour un  $\Delta B$  de 0 à 7 T. Cette valeur est, comme nous pouvons l'espérer, supérieure à celles des briques de départ, révélant alors la non additivité des effets des briques élémentaires.

Dans les mêmes conditions, l'effet de l'anisotropie intrinsèque apportée par le dysprosium dans le composé analogue supposé «  $Dy_5Cu_{16}$  » a été évalué sur l'EMC. Cet assemblage présente une variation d'entropie magnétique de  $12 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  (Figure 153), obtenue à 2K pour un  $\Delta B$  de 0 à 5 T. On remarque d'ores et déjà que la valeur est nettement inférieure à celle observée dans le cas du gadolinium isotrope. L'anisotropie du dysprosium est alors suffisante pour développer un caractère de molécule-aimant, mais est bel et bien néfaste pour le développement de molécule à EMC important.

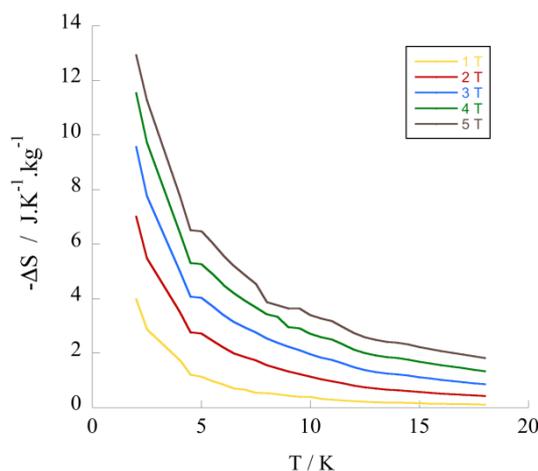


Figure 153 : Dépendance en température de la variation d'entropie magnétique pour des  $\Delta B$  appliqués de 0 à  $x$  T (où  $x = 1$  à 5) du supposé composé dendritique «  $Gd_5Cu_{16}$  ».

### **III. CONCLUSION**

Nous avons présenté dans ce chapitre une voie de synthèse efficace et raisonnée dans la construction d'architectures radiales hétéro-tri-métalliques. Les molécules obtenues se révèlent, de plus, fonctionnelles. En effet, possédant un spin élevé à l'état fondamental, celles dont l'anisotropie est importante, peuvent présenter des propriétés de molécules-aimants. Enfin, celles dont l'anisotropie est faible peuvent alors être valorisées par la mesure de leur effet magnéto-calorique.

L'approche par le couplage d'assemblages déjà isolés semble encourageante avec la mise en évidence d'une entité «  $Dy_2Cu_7$  » et la présence de propriétés magnétiques différentes de celles des briques élémentaires. Cependant, les branches, dont la formulation est trop similaire à celle du cœur de l'architecture, compliquent les caractérisations, mais le développement de briques avec des différences plus marquées permettrait de résoudre ce problème. Les briques possédant un faible couplage entre les centres métalliques, et de spin élevé, permettent à nos systèmes de rivaliser avec les clusters développés dans la littérature, en dépit d'un ratio orga/inorga moins favorable. De ce fait, l'approche dendritique, malgré un réel défi de synthèse et de caractérisation, apparaît prometteuse, notamment pour la conception de molécules à très haut spin et leurs propriétés en terme d'effet magnéto-calorique.



## CHAPITRE III :

# MOLECULES PHOTOCOMMUTABLES



# Chapitre III :

## Molécules photocommutables

Nous avons évoqué dans l'introduction de cette seconde partie, le développement de molécules dont les propriétés peuvent être influencées par un stimulus externe. Le chapitre précédent évoquait celles pour lesquelles l'application d'un champ magnétique externe peut faire varier la température, à travers l'effet magnéto-calorique. Cependant, la littérature regorge de systèmes magnétiques commutables sous divers stimuli tels que la pression, la température ou la lumière. Une revue regroupant des illustrations de ces systèmes, a été publiée par O. Sato en 2007 dans le journal *Angewandte Chemie Int. Ed.* (Figure 154).<sup>181</sup>

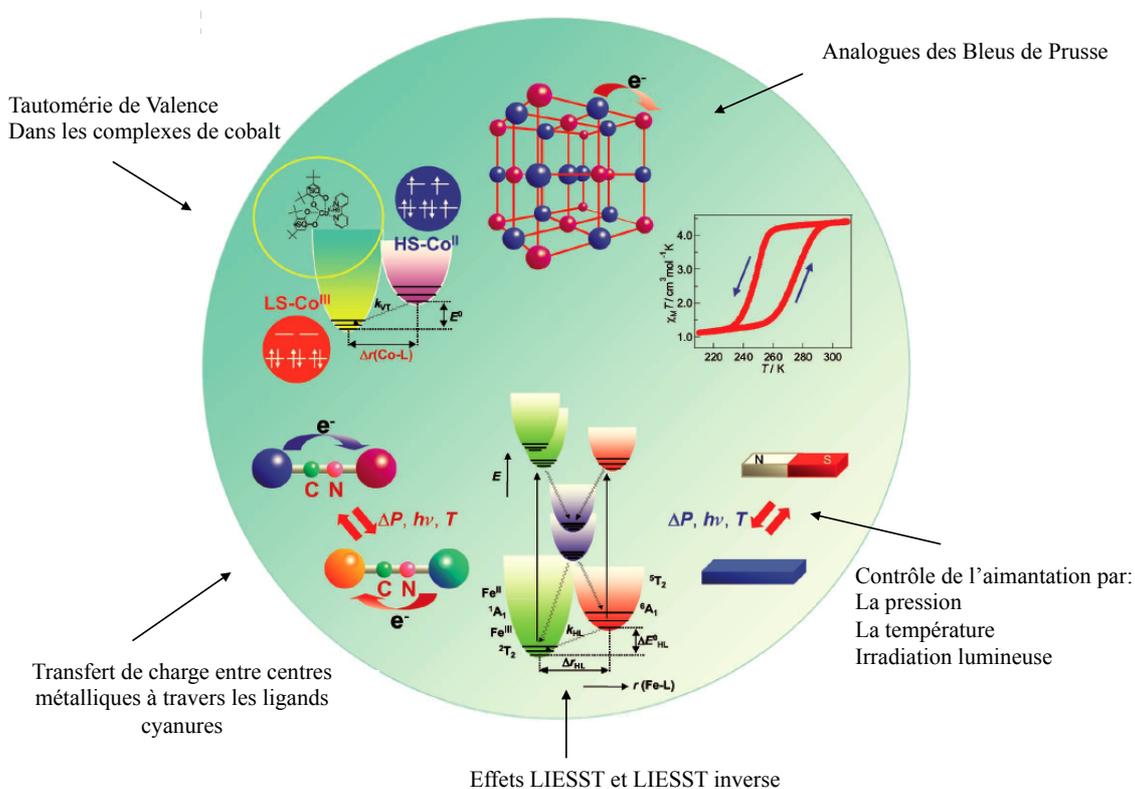


Figure 154 : Différents systèmes commutables en magnétisme<sup>181</sup>.

Après avoir rapidement présenté les différents systèmes commutables, nous nous focaliserons sur un type en particulier, la photocommutation. En effet, introduits dans une structure multifonctionnelle, ces systèmes peuvent agir comme « interrupteur » et contrôler l'apparition/disparition de la propriété connexe, sous irradiation lumineuse. Deux systèmes seront présentés ici, faisant appel aux couples RuCu et MoCu, dont l'approche synthétique se fait, à nouveau, par les briques polycyanométallates.

## I. LES DIFFERENTES COMMUTATIONS

La modulation des propriétés magnétiques d'une molécule peut être introduite par le design approprié des systèmes, permettant ainsi le contrôle sous stimulus. Une bistabilité est donc recherchée et, bien qu'il existe des cas entièrement organiques à travers les systèmes radicalaires,<sup>182</sup> nous ne nous attacherons ici qu'à des exemples jouant sur l'état de spin de centres métalliques.

### 1. LA TAUTOMERIE DE VALENCE

Le premier concept détaillé ici est celui de la tautomérie de valence. Elle consiste en une délocalisation d'un électron du centre métallique vers des ligands redox-actifs, souvent dérivés de semi-quinone et catécholates (Figure 155).<sup>183</sup>

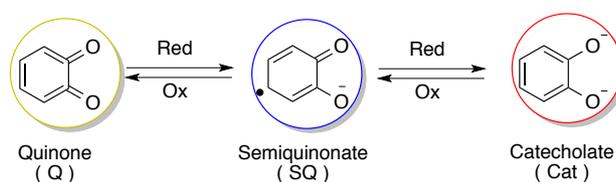


Figure 155 : Bistabilité redox des ligands des systèmes à tautomérie de valence.

Observé sur des complexes de cobalt (Figure 156), cet effet réversible est thermo-induit<sup>184</sup> ou photo-induit.<sup>185</sup> Les propriétés magnétiques sont donc influencées, de même que les propriétés optiques du composé, qui change de couleur.

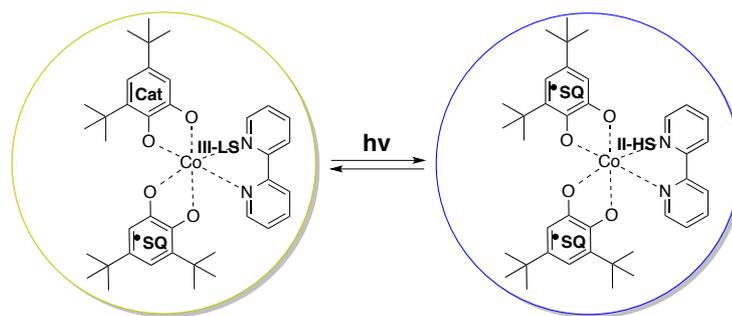


Figure 156 : Tautomérie de valence sur un complexe de cobalt.

### 2. TRANSITIONS INDUITES PAR LA PRESSION

Certains systèmes multidimensionnels peuvent présenter, par mise sous pression, un changement de comportement magnétique du fait du rapprochement de centres voisins comme, par exemple, dans le cas moléculaire du réseau  $\text{Mn}(\text{TCNE})[\text{C}_4(\text{CN})_8]_{1/2}$  (où TCNE = tétracyanoéthylène) présentant une ouverture d'un cycle d'hystérèse.<sup>186</sup> Mais l'état

de spin n'est pas forcément la seule propriété modulée, l'effet magnétocalorique peut aussi être ajusté, de manière réversible, par variation de pression comme dans cet exemple d'un alliage MnAs présenté (Figure 157).<sup>187</sup>

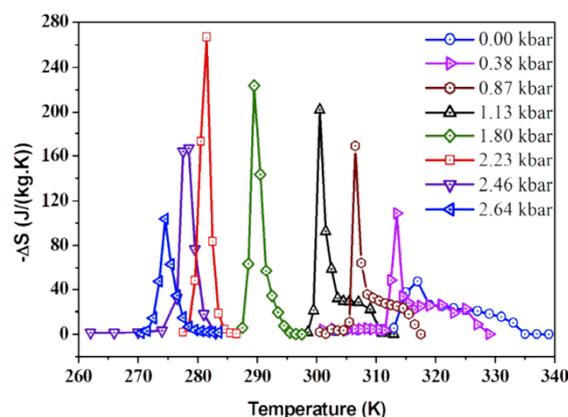


Figure 157 : Variation de l'effet magnétocalorique induite par application d'une pression.<sup>186</sup>

### 3. TRANSITIONS INDUITES PAR PHOTOCOMMUTATION DU LIGAND

L'état de spin d'un centre métallique est influencé dans certains cas par la géométrie et/ou le champ de ligand. L'exemple présenté Figure 158 porte sur une porphyrine de nickel, plan carré et donc de spin nul ( $S = 0$ ), associée à un ligand azopyridine.<sup>188</sup> L'irradiation (500 nm), de la double liaison N=N du bras du ligand, engendre une isomérisation cis/trans, permettant à la pyridine de se coordonner au centre métallique. Cette coordination induit un changement de spin du Nickel, alors égal à 1, et donc une transition diamagnétique / paramagnétique du système. La réversibilité s'effectue par irradiation à plus basse longueur d'onde (435 nm).

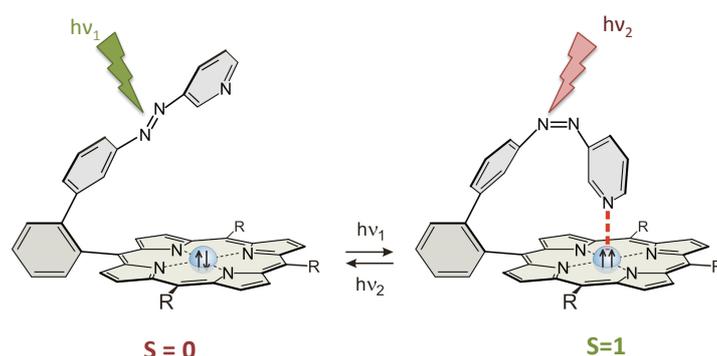


Figure 158 : Changement d'état de spin du cation métallique par photoisomérisation du ligand.<sup>188</sup>

### 4. EFFET LIESST ET LA TRANSITION DE SPIN

Parmi les commutations, la plus étudiée reste celle observée sur certains composés de la première série des métaux de transition de configuration  $d^4$  à  $d^7$ , dont le champ de ligand

intermédiaire permet l'accès aux états haut spin et bas spin. Le passage d'un état à l'autre peut être effectué sous l'action d'un stimulus, c'est la transition de spin. Son principe, dans le cas d'un phénomène thermo-induit, est illustré Figure 159a, et par l'exemple du complexe  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (Figure 159b).<sup>189</sup>

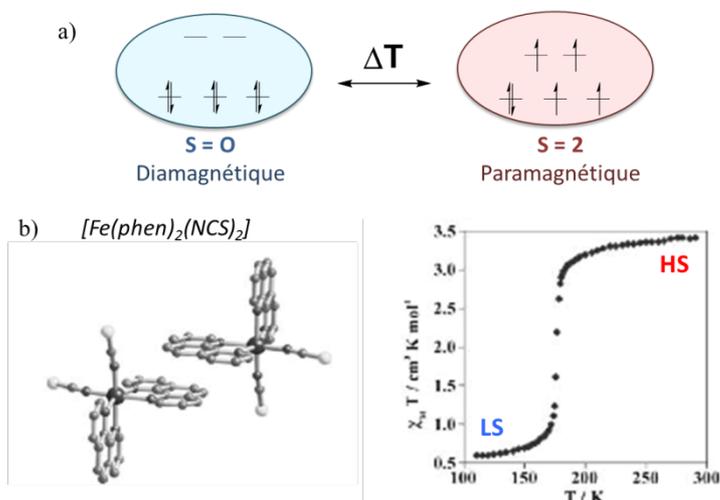


Figure 159 : Transition de spin photo-induite (a) principe, (b) exemple du complexe  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ .<sup>189</sup>

La transition de spin peut également être photo-induite. Elle est alors appelée effet LIESST (*Light Induced Excited Spin State Trapping*), et n'est rapportée que sur des complexes de fer comme par exemple, le  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]^{2+}$  illustré Figure 160,<sup>190</sup> et un unique complexe de molybdène.<sup>191</sup>

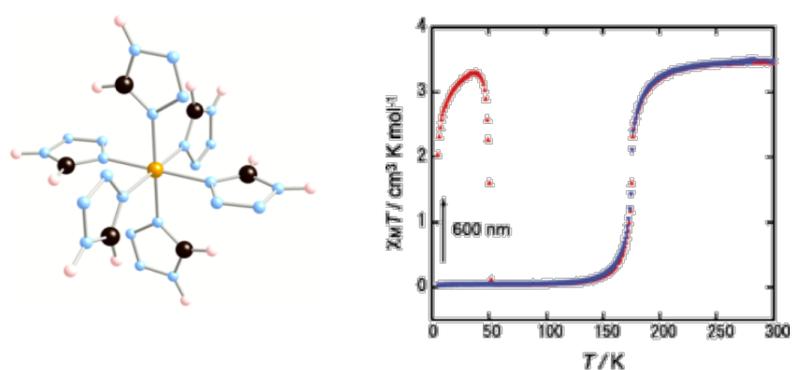


Figure 160 : Effet LIESST observé sous irradiation du complexe  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]^{2+}$ .<sup>190</sup>

Cet effet, mis en évidence en 1984 par S. Decurtins et A. Hauser,<sup>192</sup> consiste au passage photo-induit d'un état bas spin vers les états excités, dont la relaxation à basse température permet le peuplement d'un état haut spin métastable. Sous irradiation lumineuse, à une

longueur d'onde plus haute en énergie, le chemin inverse est accessible. Il est connu sous le nom de LIESST inverse et a été mis en évidence par A. Hauser en 1986 (Figure 161).<sup>193</sup>

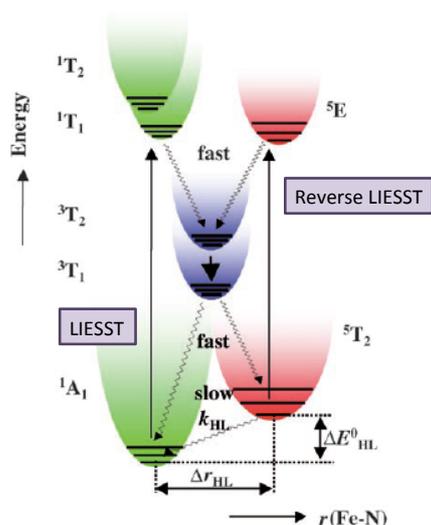


Figure 161 : Schématisation des effets LIESST et LIESST inverse pour un complexe de  $Fe^{II}$ .

## 5. COMMUTATION PAR TRANSFERT ELECTRONIQUE

Le dernier type de commutation décrit dans ce chapitre est lié au transfert d'électrons photo-induit au sein de structures dérivées du bleu de Prusse (Figure 162). Ce pigment bleu, considéré comme le premier composé de coordination<sup>194</sup> consiste en un réseau à valence mixte de  $Fe^{III}/Fe^{II}$ , pontés par des ligands cyanures, de formule brute  $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$ . Les propriétés magnétiques de ce composé ont été rapportées pour la première fois par A. Hoden,<sup>195</sup> mettant en évidence une température de Curie de 5.6 K.

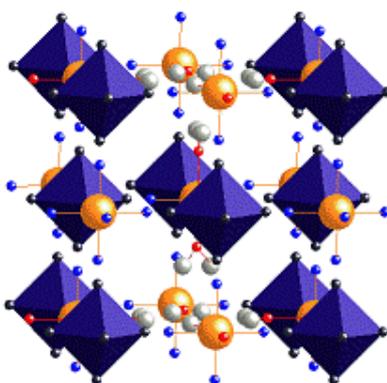


Figure 162 : Structure du bleu de prusse.<sup>194</sup>

De nombreux chercheurs se sont donc intéressés au développement de ce modèle par l'usage de différents cations métalliques. Une température de Curie à l'ambiante a même été obtenue pour un système  $V^{II}[Cr^{III}(CN)_6]_{0.86}$  par M. Verdaguer *et al.*<sup>196</sup>

Certains systèmes analogues présentent un double phénomène de transition de spin, couplée à un transfert électronique, comme c'est le cas pour les analogues FeCo (Figure 163).<sup>197</sup> Alors que le composé est diamagnétique sous la forme  $Fe^{II}-Co^{III-BS}$ , l'irradiation du composé permet le passage à un état  $Fe^{III}-Co^{II-HS}$ , paramagnétique. Cette transition est alors mise en évidence par un changement dans les mesures d'aimantation.

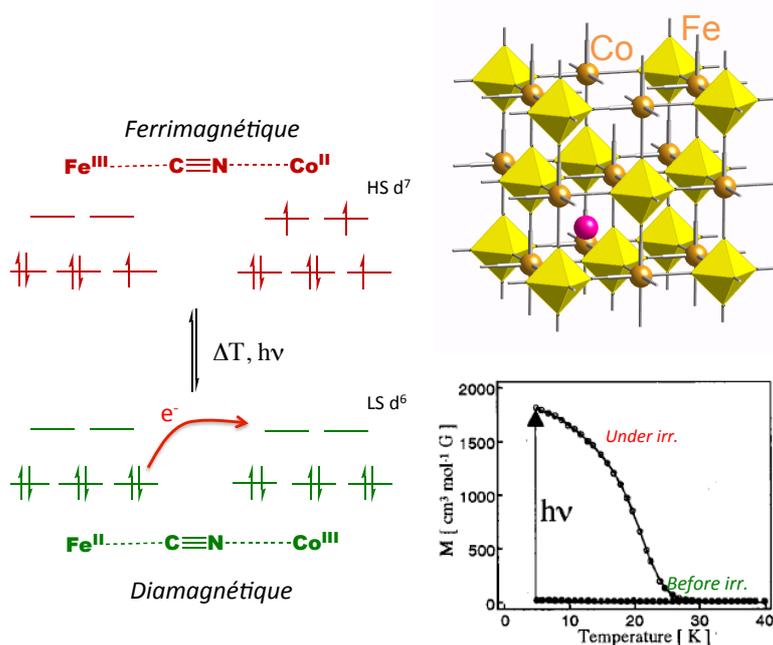


Figure 163 : Transition de spin couplée à un transfert électronique dans le cas des analogues du bleu de prusse.<sup>197a</sup>

Le principe a donc été transposé à des entités discrètes et la littérature compte aujourd'hui de nombreux composés photocommutables à base de FeCo, dont les carrés élaborés dans les groupes de S.M. Homes,<sup>198</sup> H. Oshio<sup>199</sup> ou R. Lescouezec<sup>200</sup> par exemple.

Il existe cependant quelques autres couples métalliques photocommutables dans la littérature, tels que les W/Co,<sup>201</sup> Nb/Fe,<sup>202</sup> WCu, ou encore, les MoCu développés dans le groupe français. C'est ce dernier couple que nous avons utilisé dans cette thèse en tant qu'« interrupteur » moléculaire, en complément de la recherche de nouvelles paires métalliques. Avant de détailler le travail réalisé sur un complexe MoCu, nous évoquerons la commutation possible pour le couple RuCu, qu'il nous a paru intéressant d'étudier dans le cadre de cette thèse.

## II. LA COMMUTATION DANS LE COUPLE Ru/Cu

Afin de développer d'autres couples de cations métalliques potentiellement intéressants pour leurs propriétés photomagnétiques, divers précurseurs polycyanométallates ont été testés, notamment le  $[\text{Ru}(\text{CN})_6]\text{K}_4$  couplé au cuivre. Nous avons démontré, dans la première partie de cette thèse, la possibilité d'opérer des transferts d'électrons d'un centre métallique ruthénium, entouré de ligands polypyridines, vers un cobalt. Ce transfert électronique était alors mis en évidence par la production de dihydrogène photocatalysée. Ces briques, en présence de ligand bidenté comme la 2,2'-bipyridine, présentent également des propriétés de luminescence. Afin de développer des systèmes bifonctionnels et d'étudier la synergie éventuelle des effets, des systèmes mixtes, tels que ceux présentés Figure 164a, peuvent être envisagés. La brique centrale est donc basée sur un cœur de ruthénium, portant à la fois des ligands pyridines et des ligands cyanures. Si le ligand polypyridine est porteur de groupements donneurs d'électrons, le système peut alors être engagé dans des transferts multi-électroniques en cascade permettant à la partie polycyanée de se comporter comme réservoir d'électrons (Figure 164b).

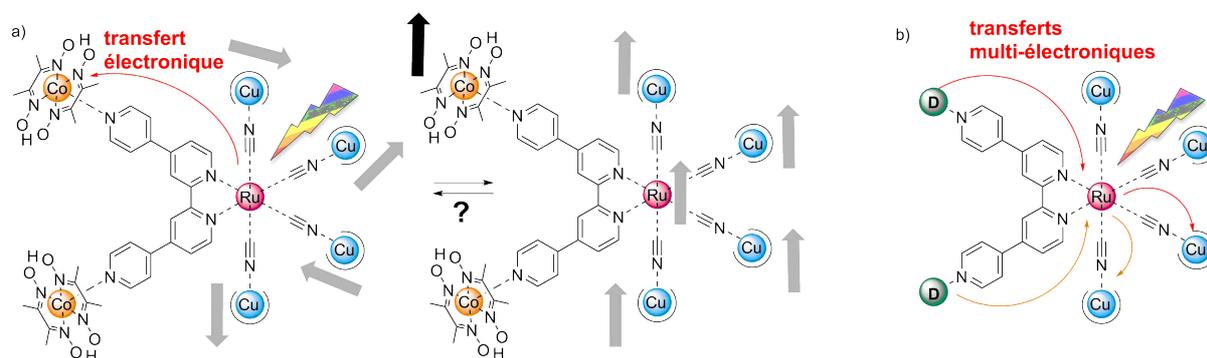


Figure 164 : Exemple de systèmes bifonctionnels où la brique centrale est un complexe à ligand mixte à base de ruthénium(II).

La partie gauche de cette entité a été étudiée précédemment à travers les systèmes  $\text{RuCo}_x$  par exemple. La commutabilité de la partie droite peut alors être étudiée à travers le complexe modèle de  $\text{RuCu}_6$ , et ses dérivés, ce qui fera l'objet de cette section. Enfin, la faisabilité de la synthèse de systèmes mixtes sera présentée sur un composé de fer, analogue au ruthénium.

### 1. STRATEGIE DE SYNTHÈSE

Les paires photocommutables évoquées précédemment sont toutes obtenues selon la même approche consistant en l'association de deux centres métalliques possédant deux degrés d'oxydation stables et accessibles, liés entre eux par des ponts cyanures. La brique

hexacyanometallate est synthétisée au préalable et le cation métallique externe, dont toutes les positions, sauf une, sont bloquées par un ligand, est obtenu *in situ*. On retrouve ici la stratégie adoptée au chapitre précédent pour le design d'architectures radiales présentant le caractère de molécule à haut spin ou molécule-aimant (Figure 165).

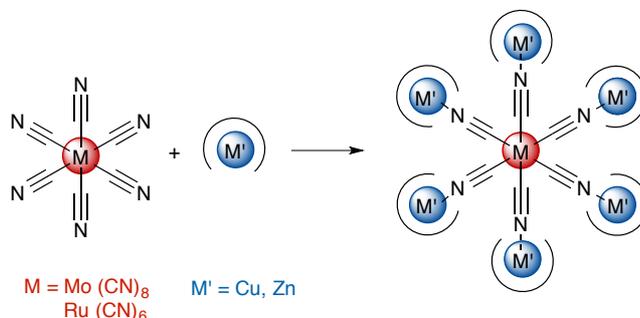


Figure 165 : Stratégie de synthèse d'espèces photocommutables à base de  $[\text{Ru}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ .

### 1.1 Le complexe heptanucléaire $\text{RuCu}_6$

En présence de Cu-tren, et dans un mélange eau / acétonitrile (2 :1), seule l'espèce  $\text{RuCu}_6$ -tren cristallise. La diminution du nombre d'équivalents mis en présence ne change pas l'espèce obtenue, mais uniquement le rendement de la cristallisation.

Le complexe cristallise dans un groupe d'espace monoclinique  $Pc$  dont les paramètres de maille sont détaillés Figure 166. L'unité asymétrique contient deux molécules entières, soit un motif  $(\text{RuCu}_6)_2$ , 16 contre-ions perchlorate garantissant la neutralité du système, ainsi qu'une quinzaine de molécules d'eau. Les cristaux présentent alors une coloration vert très foncé.

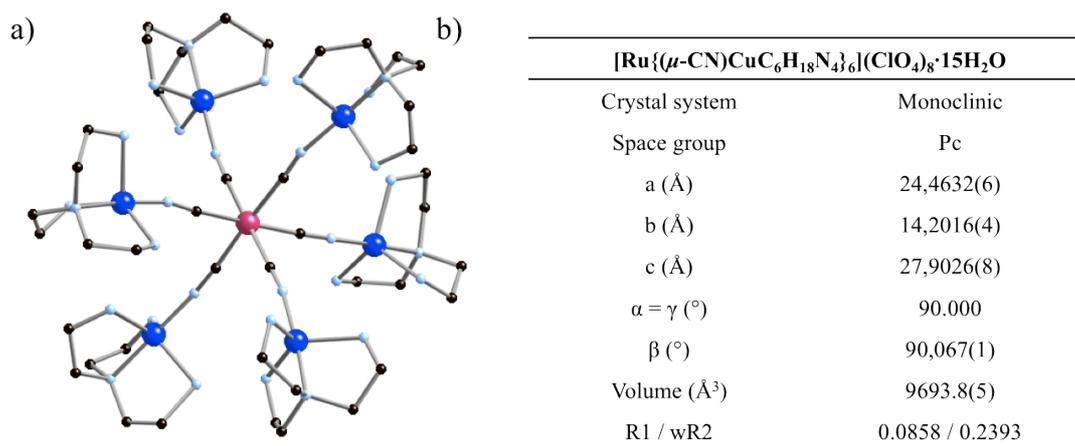


Figure 166 : (a) Structure cristallographique de l'assemblage  $\text{RuCu}_6$ -tren. (Ru en rouge, Cu en bleu roi, C en noir, N en bleu pâle). Les atomes d'hydrogène, contre-ions et solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté, b) Données cristallographiques du composé  $\text{RuCu}_6$ -tren.

Le complexe est ensuite caractérisé par infra-rouge où le signal caractéristique de la vibration des ponts cyanures est présent sous forme d'une bande unique à  $2111 \text{ cm}^{-1}$ .

1.2 Les complexes pentanucléaires  $\text{RuZn}_4$  et  $\text{Ru}(\text{Zn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2})_4$ 

Selon un protocole identique, la brique modèle  $\text{RuZn}_4$  a été synthétisée en présence de Zn-tren dans un mélange eau / acétonitrile (2 :1). L'ajout d'hexacyanoruthénate conduit à la formation exclusive de la nucléarité  $\text{RuZn}_4$ , quel que soit le nombre d'équivalents de Zn-tren ajoutés. Le complexe pentanucléaire cristallise un groupe d'espace monoclinique  $P 2_1/c$  dont les paramètres de maille sont détaillés Figure 167. L'unité asymétrique contient une molécule entière, soit un motif  $\text{RuZn}_4$ , quatre contre-ions perchlorate garantissant la neutralité du système, ainsi qu'une molécule d'eau. Les cristaux obtenus sont totalement incolores.

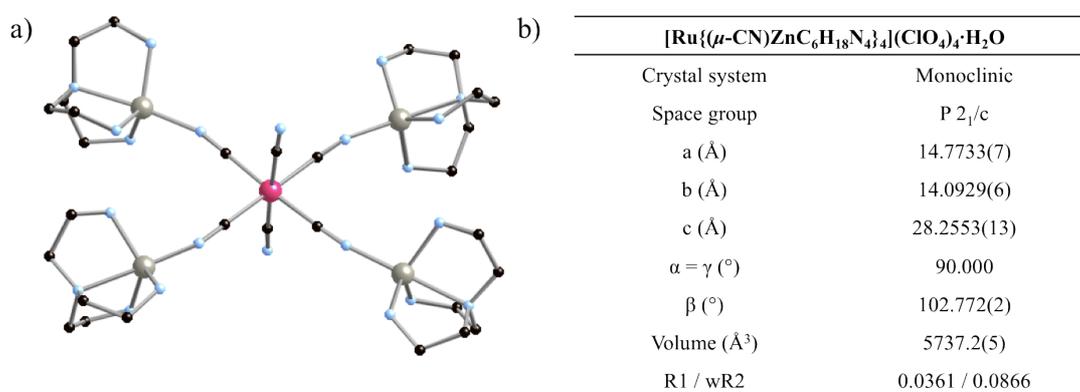


Figure 167 : (a) Structure cristallographique de l'assemblage  $\text{RuZn}_4$ -tren. (Ru en rouge, Zn en gris, C en noir, N en bleu pâle). Les atomes d'hydrogène, contre-ions et solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté, b) Données cristallographiques du composé  $\text{RuZn}_4$ -tren.

Par spectroscopie infra-rouge, les bandes associées à la vibration des ponts cyanures sont observées à 2074 et 2056  $\text{cm}^{-1}$ .

Ces complexes totalement diamagnétiques peuvent être dopés au cuivre afin d'étudier l'environnement du centre paramagnétique isolé dans une matrice diamagnétique. Dans ce but, le complexe  $\text{Ru}(\text{Zn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2})_4$ , de nucléarité 1:4, dopé à 20% au cuivre a été isolé. Le complexe pentanucléaire est isostructural. Il cristallise à nouveau dans un groupe d'espace monoclinique  $P 2_1/c$  dont les paramètres de maille sont détaillés Figure 168. L'unité asymétrique contient une molécule entière, soit un motif  $\text{Ru}(\text{Zn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2})_4$ , quatre contre-ions perchlorate garantissant la neutralité du système, ainsi que deux molécules d'eau. Les cristaux retrouvent une coloration vert clair, confirmant la présence de cuivre dans le système.

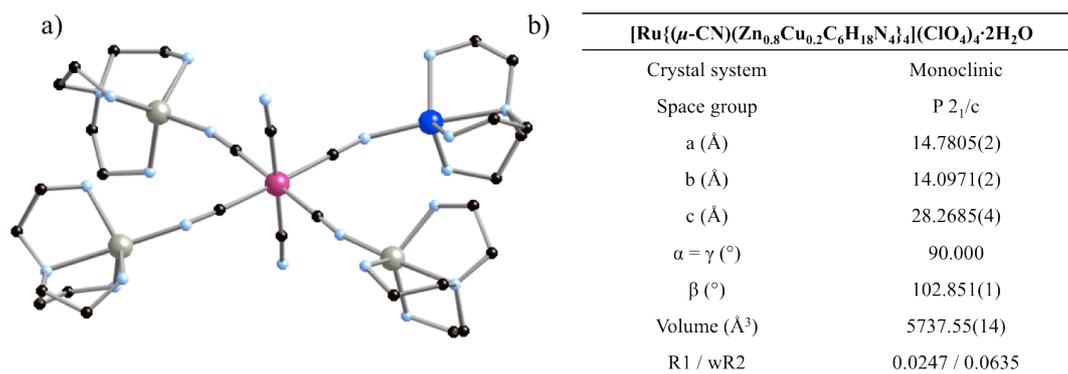


Figure 168 : (a) Structure cristallographique de l'assemblage  $\text{Ru}(\text{Zn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2})_4\text{-tren}$ . (Ru en rouge, Zn en gris, Cu en bleu roi, C en noir, N en bleu pâle). Les atomes d'hydrogène, contre-ions et solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté, b) Données cristallographiques du composé  $\text{Ru}(\text{Zn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2})_4\text{-tren}$ .

Le spectre infra-rouge de ce composé présente des bandes caractéristiques des vibrations des ligands cyanures situées à 2072 et 2056  $\text{cm}^{-1}$ , de manière analogue au composé  $\text{RuZn}_4$ .

Ce dernier complexe dopé a été également caractérisé par résonance paramagnétique électronique (RPE) avec J.L. Cantin et J. Von Bardeleben, de l'institut des NanoSciences de Paris. Le spectre présente un intense signal de cuivre. La multiplicité (quintuplet) n'est cependant pas celle attendue dans le cas d'un seul site de cuivre, de spin nucléaire 3/2, qui devrait présenter un quadruplet ( $2n_i+1$ , avec  $n_i = 3/2$  pour le cuivre). Les cinq bandes sont donc attribuées à la présence d'au moins deux sites différents (Figure 169a). Par variation angulaire, un premier signal, présentant la multiplicité attendue, est isolé, centré à 3098.7 G. Le facteur g correspondant est évalué à 2.1591 (Figure 169b).

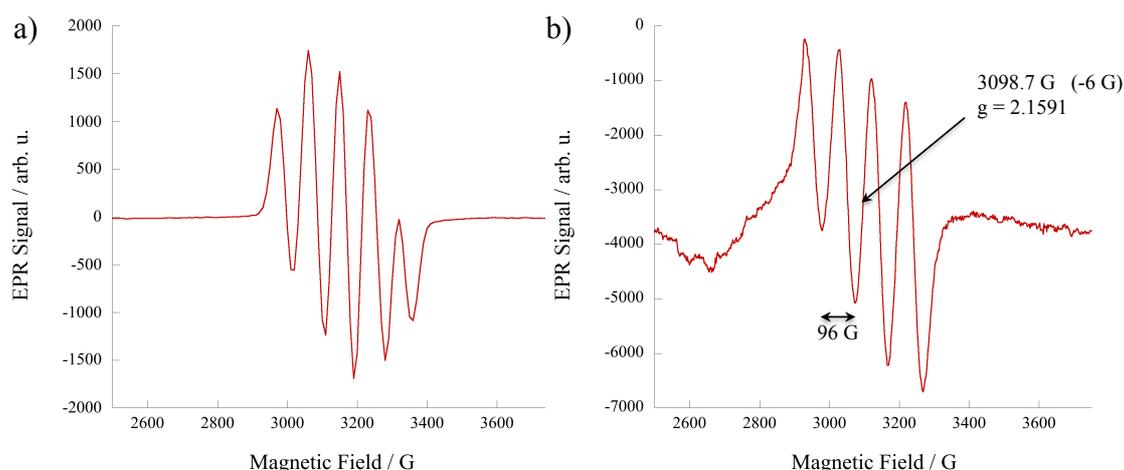


Figure 169 : (a) Spectre RPE de l'espèce  $\text{Ru}(\text{Zn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2})_4$ , (b) Spectre RPE du quintuplet isolé, centré à 3098.7 G avec  $g = 2.1591$ .

Ces mesures en variations angulaires permettent également de séparer les deux signaux en deux quadruplets. L'un, très bien résolu, permet d'extraire un  $g_{Cu1}$  variant de 2.15 à 2.20 selon l'orientation du champ. Le second, moins bien résolu du fait de la présence potentielle d'un autre signal parasite, présente un  $g_{Cu2}$  plus faible, variant de 2.04 à 2.10 selon l'orientation. Les deux signaux sont observés en opposition de phase (Figure 170).

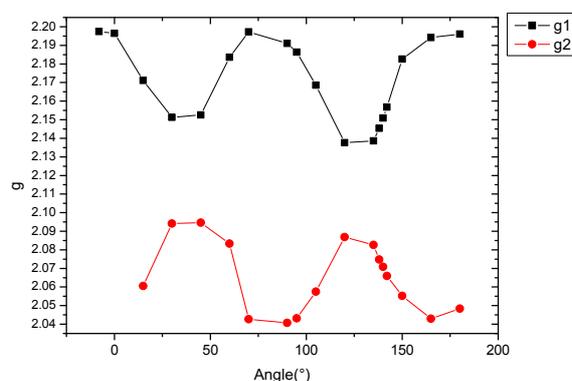


Figure 170 : Variations angulaires de la valeur de  $g$  des deux sites de cuivre dans le complexe  $Ru(Zn_{0.8}Cu_{0.2})_4$ .

Pour ces deux signaux majoritaires, il semble que le déphasage soit de  $90^\circ$ , ce qui pourrait être corrélé au  $g_{//}$  d'un site est mesuré en complément du  $g_{\perp}$  d'un autre. Après une variation angulaire de  $90^\circ$ , la mesure du  $g_{//}$  du second site, correspond à la détection du  $g_{\perp}$  du premier. Ce phénomène est attribué à l'orthogonalité des sites, compatible avec le fait que les ions cuivre se trouvent tous en position équatoriale du ruthénium, d'après la structure cristallographique. On notera tout de même que les valeurs extrêmes (2.04 et 2.20) ne sont pas atteintes par chacun des sites, probablement due à la présence d'un signal superposé. Ces résultats permettent cependant de mettre en évidence l'absence de site préférentiel concernant la position du cuivre dans le dopage.

### 1.3 Le complexe à ligand mixte $Fe(phen)Cu_4$

La faisabilité de l'approche des cœurs mixtes a été démontrée sur un équivalent fer dont la brique  $[Fe(phen)(CN)_4]K_2$  est plus facilement obtenue que l'équivalent ruthénium. En suivant la même approche, l'ajout de Cu-tren sur la brique centrale conduit à l'obtention d'un composé pentanucléaire  $FeCu_4$ . Le composé cristallise dans un groupe d'espace monoclinique  $P 2_1/c$  dont les paramètres de maille sont détaillés Figure 171. L'unité asymétrique contient une molécule entière, soit un motif  $FeCu_4$ , ainsi que six contre-ions perchlorate garantissant la neutralité du système.

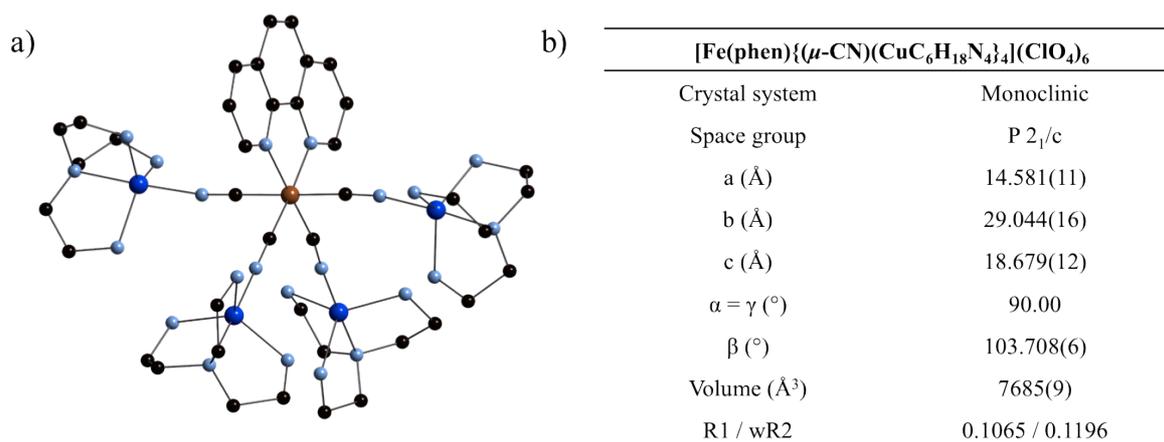


Figure 171 : (a) Structure cristallographique de l'assemblage  $Fe(phen)Cu_4-tren$ . (Fe en bronze, Cu en bleu roi, C en noir, N en bleu pâle). Les atomes d'hydrogène, contre-ions et solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté, (b) Données cristallographiques du composé  $Fe(phen)Cu_4-tren$ .<sup>203</sup>

Par spectroscopie infra-rouge, la bande caractéristique de vibration des ligands cyanures est observée à  $2106\text{ cm}^{-1}$ . Encouragé par ce résultat, la synthèse des briques de cœur à base de ruthénium est en cours de réalisation.

## 2. PROPRIETES PHOTOMAGNETIQUES

Dans un premier temps, le complexe  $RuCu_6-tren$  a été caractérisé par magnétométrie SQUID. Les résultats obtenus correspondent aux valeurs théoriques attendues pour six atomes de cuivre isolés de spin  $\frac{1}{2}$  (Figure 172). La valeur du  $\chi T$ , égale à  $2.59\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , est légèrement supérieure à la valeur théorique de 2.50 obtenue par la loi de Curie, donnée par l'équation (éq. 5, où  $g_{Cu} = 2.1$ ).

$$\text{(éq. 5)} \quad \chi_M = [ N_a g^2 \beta^2 S(S+1) ] / [ 3k_B T ]$$

La courbe de première aimantation, réalisée à 2 K, montre une saturation à  $6.35\ \mu_B$ , en accord avec la valeur théorique de  $6.30\ \mu_B$  obtenue par la loi de Brillouin.

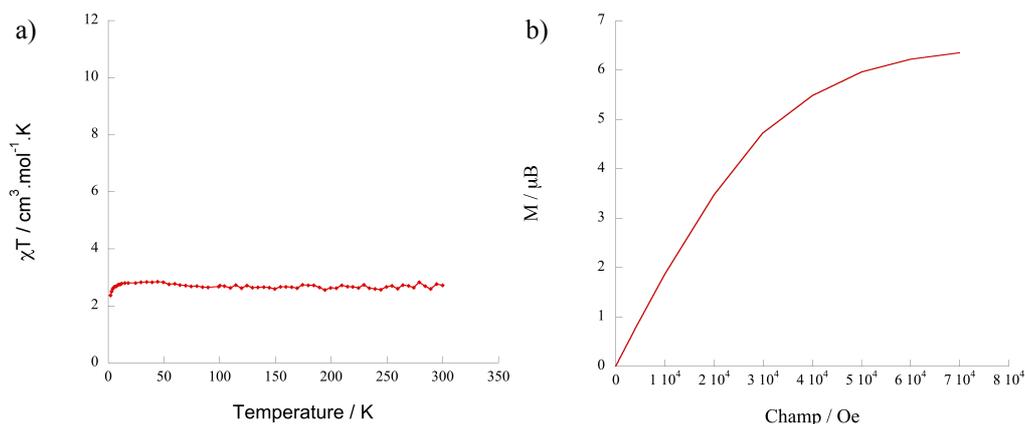


Figure 172 : (a) Courbe du produit  $\chi T$  en fonction de la température, (b) courbe de première aimantation du complexe  $\text{RuCu}_6\text{-tren}$ .

Afin de tester le caractère photomagnétique du composé, des mesures RPE ont été menées sur un monocristal du complexe  $\text{RuCu}_6\text{-tren}$ . Les résultats sont présentés Figure 173.

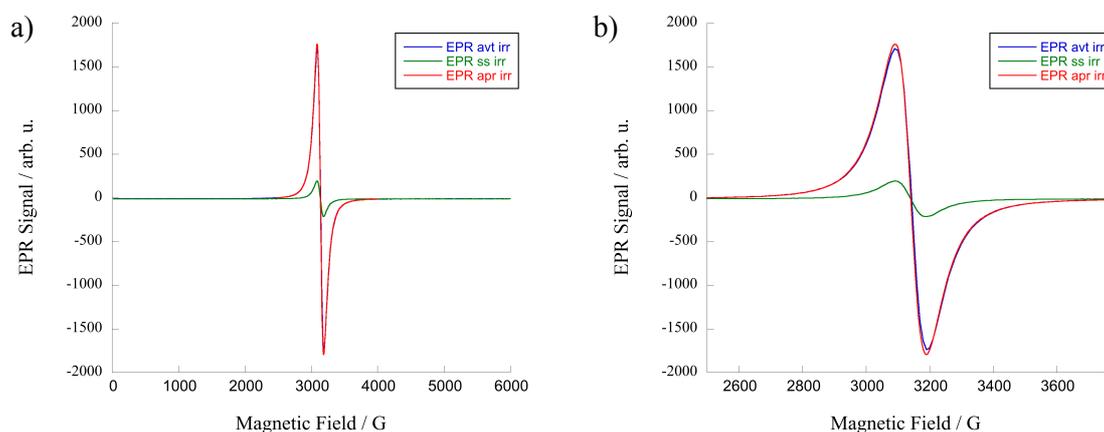


Figure 173 : Spectre RPE de l'assemblage  $\text{RuCu}_6\text{-tren}$  (a) spectre complet, (b) zoom sur le signal du cuivre.

A température ambiante, un signal du cuivre est déjà observé, plus résolu à 4 K et centré vers 3145 G (Figure 173, courbe bleue). Le cristal est ensuite irradié par laser bleu à une longueur d'onde de 477 nm et une puissance de 200 mW. Sous irradiation, le signal perd près de 90 % de son intensité, cette extinction indiquant clairement un comportement photomagnétique (Figure 173, courbe verte). Lorsque l'irradiation est coupée, le signal revient à son intensité originelle, indiquant que l'état photo-induit n'est pas métastable (Figure 173, courbe rouge). Ce comportement explique alors les mesures identiques, avant et après irradiation, obtenues par magnétométrie.

Plusieurs cycles d'irradiation on/off ont été effectués, ne démontrant aucune fatigue ni décomposition du complexe. Le complexe semble donc robuste à l'irradiation. Les mêmes expériences ont été réalisées sous irradiation verte à 514 nm pour une puissance de 300 mW,

ne présentant aucune différence de comportement. Il est important de souligner que l'effet semble inexistant sur la brique  $[\text{Ru}(\text{CN})_6]\text{K}_4$  ainsi que sur le composé modèle  $\text{RuZn}_4$ .

Bien que l'état photo-induit observé sous irradiation soit de courte durée de vie, l'extinction observée sur ce composé reste encourageante. La variation du ligand, des contre-ions ou du solvant de cristallisation pourrait permettre l'obtention de composés, de nucléarité plus variée, parmi lesquels certains pourraient présenter cette métastabilité, à l'image des composés de la famille MoCu.

### III. LA COMMUTATION DANS LE COUPLE MO/CU

Contrairement aux composés Ru/Cu développés précédemment, il existe dans la littérature des couples capables de conserver un état photo-induit métastable, après arrêt de l'irradiation. C'est le cas de certains composés de la famille des MoCu, développés au laboratoire, que nous présentons dans cette section.

#### 1. LES BRIQUES MoCu PHOTOCOMMUTABLES

Les briques MoCu peuvent être obtenues selon la stratégie de synthèse présentée à la section précédente. En variant les paramètres de solvant, ligand et/ou contre-ions, de nombreuses nucléarités radiales ont été obtenues au cours des thèses d'Anne Bachschmidt et de Jérôme Long (Figure 174), ainsi que des nucléarités plus élevées ( $\text{Mo}_3\text{Cu}_4$  et  $\text{Mo}_5\text{Cu}_{14}$ ) au cours de celle de Nathalie Bridonneau (Figure 175).

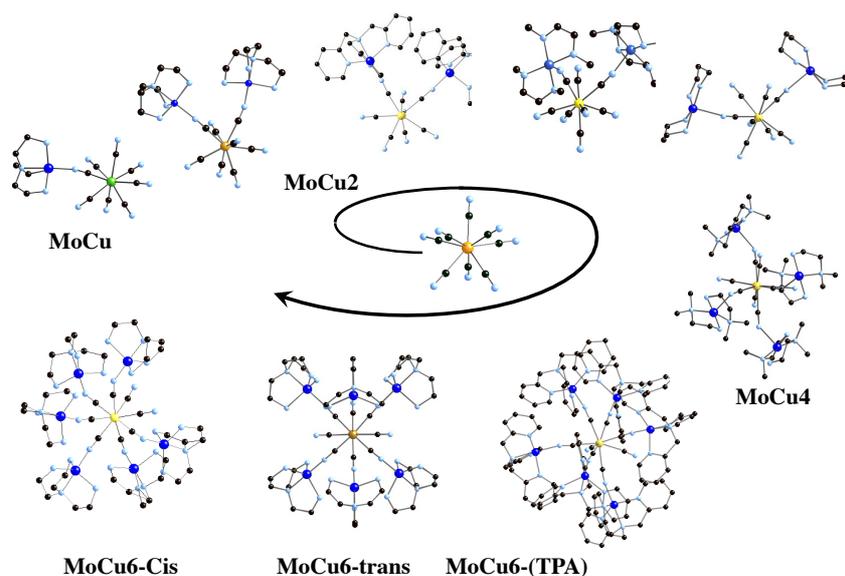


Figure 174 : Assemblages  $\text{MoCu}_x$  développés au laboratoire français.

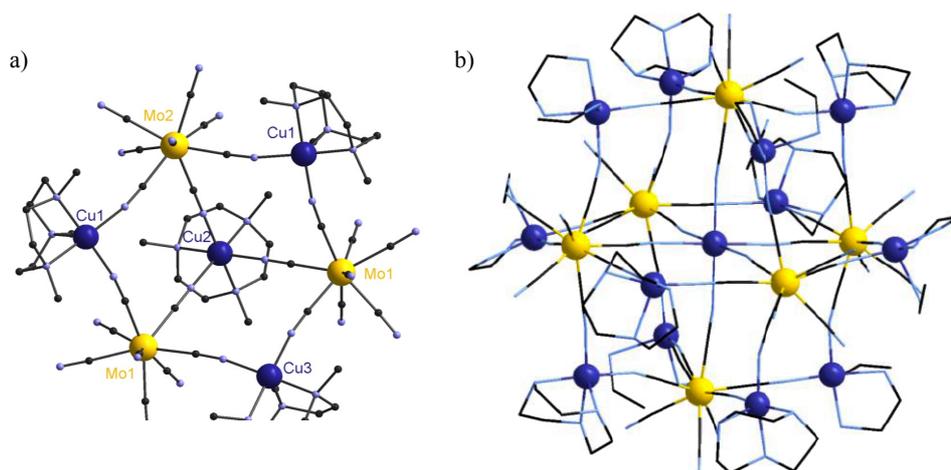


Figure 175 : Assemblages MoCu de haute nucléarité obtenus au cours de la thèse de N. Bridonneau.<sup>13</sup>

Le comportement le plus significatif est celui de l'espèce MoCu<sub>6</sub>-tren dont les propriétés ont été décrites en 2004.<sup>204</sup> À l'état fondamental, les ions cuivre (II), porteurs d'un spin 1/2, ne sont pas couplés. Le mécanisme postulé consiste en un transfert électronique photo-induit du molybdène (IV) vers un centre cuivre (II). On a donc, à l'état excité, un composé Mo<sup>V</sup>Cu<sup>I</sup>Cu<sup>II</sup><sub>5</sub> présentant alors un couplage ferromagnétique entre les cations métalliques et un spin total égal à trois (Figure 176).

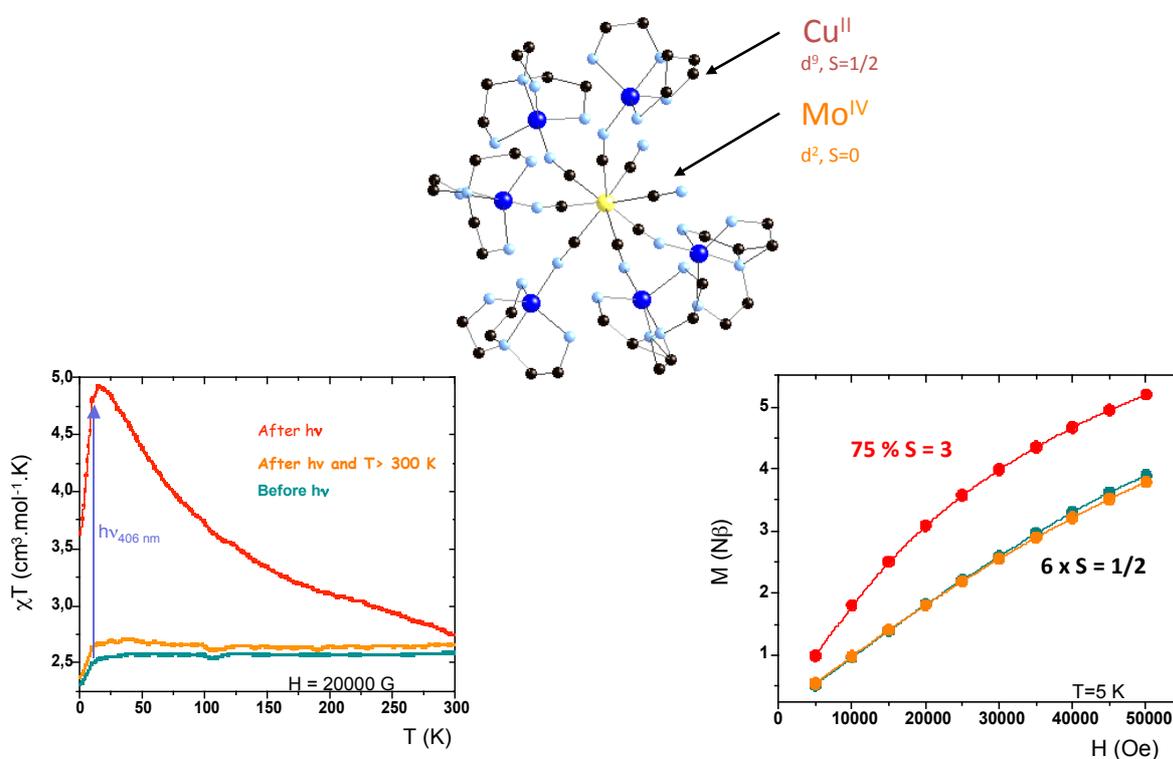


Figure 176 : Structure cristallographique et propriétés photomagnétiques du MoCu<sub>6</sub>-tren.<sup>204</sup>

Dans le cas du  $\text{MoCu}_6$ , l'état métastable possède une longue durée de vie dont la relaxation s'effectue à température ambiante. Mais, parmi les composés de  $\text{MoCu}_x$ , tous ne présentent pas cette propriété spécifique.<sup>205</sup> Les précédentes recherches ont en effet révélé que la géométrie autour du molybdène joue un rôle essentiel. Le molybdène, entouré de huit ligands cyanure, peut adopter différentes géométries, allant du dodécaèdre à l'antiprisme à base carrée, respectivement plus proches de  $D_{4d}$  et  $D_{2d}$ , faisant intervenir des orbitales moléculaires distinctes (Figure 177).

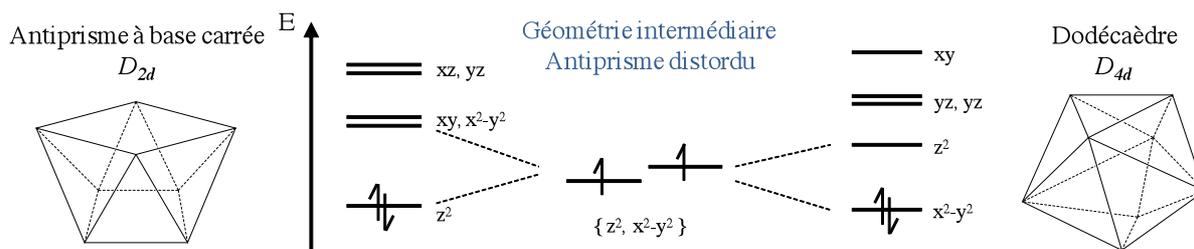


Figure 177 : Géométries préférentiellement adoptées par les briques octacyanées.

Les géométries favorables au photomagnétisme sont en réalité intermédiaires à ces deux états. Elles permettent en effet de stabiliser un état  $\text{Mo}^{\text{IV-HS}}$  qui peut induire un transfert d'électron vers le cuivre, si les recouvrements orbitaux sont favorables. La géométrie de chaque ion molybdène peut être déterminée à partir des structures cristallographiques, à l'aide du logiciel *SHAPE* mis au point par E. Ruiz et S. Alvarez.<sup>206</sup> Il permet d'obtenir une valeur numérique traduisant l'écart aux géométries parfaites, reportée ensuite sur un graphe présentant le chemin d'interconversion entre l'antiprisme et le dodécaèdre. Une corrélation est alors mise en évidence entre les propriétés photomagnétiques observées et la distorsion autour du cation molybdène (Figure 178). Ces calculs permettent donc de prédire à l'avance si un comportement photomagnétique est *a priori* favorable.



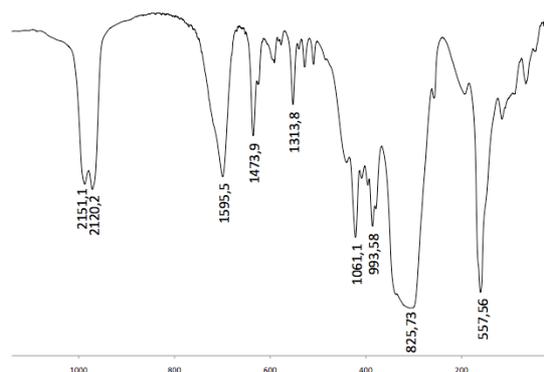


Figure 180 : Spectre infra-rouge du composé  $\text{MoCu}_4\text{-tren}$ .

Le composé, obtenu sous forme d'aiguille, cristallise dans un groupe d'espace quadratique  $I4mm$  dont les paramètres de maille sont détaillés en Figure 181. L'unité asymétrique contient un quart de la molécule, soit un motif  $\text{MoCu}$ , deux ligands cyanure, deux  $\text{PF}_6$ , un potassium, ainsi qu'une molécule d'eau. La maille contient donc, en plus de la molécule et des molécules d'eau, 4  $\text{PF}_6$ , neutralisant la charge, ainsi que 4  $\text{KPF}_6$  co-cristallisés.

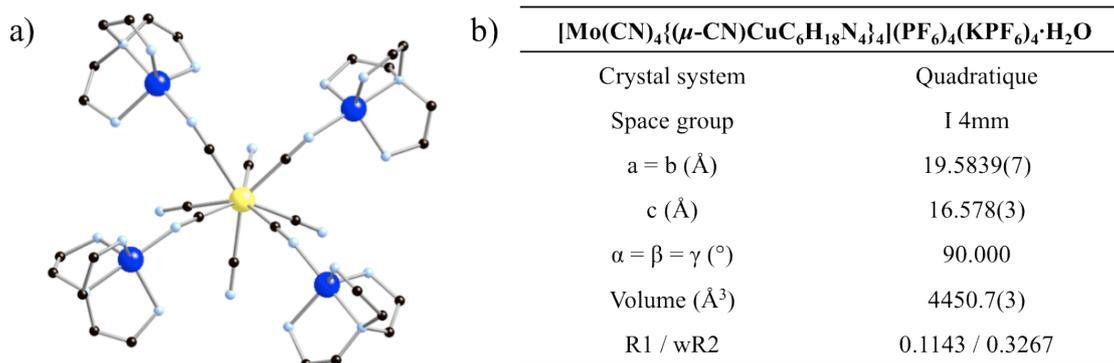


Figure 181 : (a) Structure cristallographique de l'assemblage  $\text{MoCu}_4\text{-tren}$ . (Mo en jaune, Cu en bleu roi, C en noir, N en bleu pâle). Les atomes d'hydrogène, contre-ions et solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté, b) Données cristallographiques du composé  $\text{MoCu}_4\text{-tren}$ .

Selon l'axe a (ou b), du fait de la symétrie, on observe tous les ions cuivre de la molécule du même côté ; l'ensemble des contre-ions forment une « couronne » vers laquelle pointent les cyanures libres (Figure 182a). La vue selon l'axe c (Figure 182b) met en évidence la présence d'un axe 4 centré sur le molybdène, imposant aux sites de cuivre d'être équivalents. Ce  $\text{MoCu}_4\text{-tren}$  serait alors un bon modèle pour l'étude des propriétés photomagnétiques.

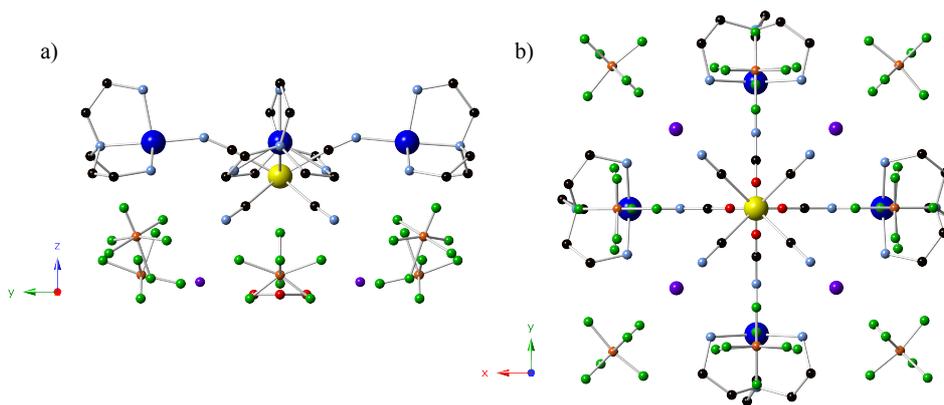


Figure 182 : Vue du complexe  $\text{MoCu}_4\text{-tren}$  et de la couronne de contre-ions selon (a) l'axe  $a$  de la maille, (b) l'axe  $c$  de la maille.

On suppose que les cristaux en forme de cubes sont de même nature, i.e.  $\text{MoCu}_4$ , mais de cristallinité différente. Cette hypothèse paraît crédible compte tenu du fait que le composé  $\text{MoCu}_2$  équivalent cristallise sous quatre phases cristallines différentes.

## 2.2 Propriétés magnétiques et photomagnétiques

Les propriétés magnétiques et photomagnétiques ont été mesurées par magnétométrie SQUID (Figure 183) sur les  $\text{MoCu}_4$  en aiguilles. Le produit de la susceptibilité magnétique par la température,  $\chi_m T$ , en fonction de la température  $T$ , est constant, traduisant un comportement paramagnétique attendu pour ce composé, où les atomes de cuivre, porteurs de spin, sont indépendants. Par ailleurs, l'aimantation en fonction du champ est proche de la saturation, à une valeur égale à  $3 \mu_B$ , coïncidant avec la valeur théorique calculée pour quatre spins  $\frac{1}{2}$  isolés ( $g = 2.1$ ).

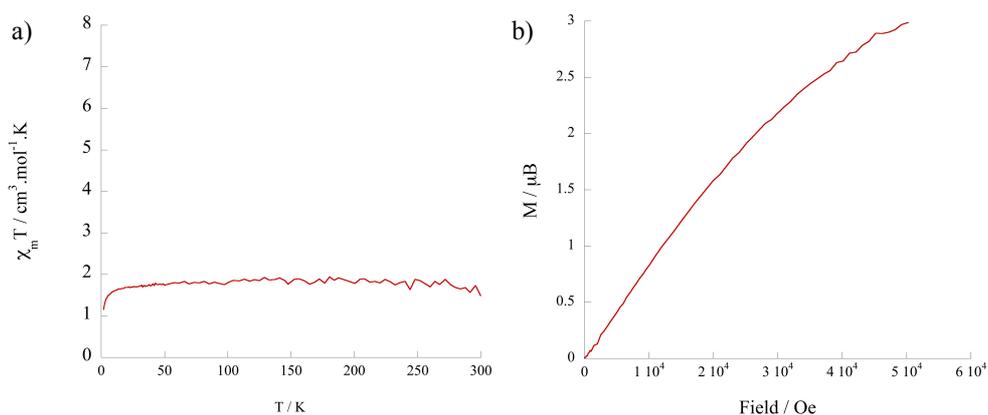


Figure 183 : (a) Variation du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température, (b) Courbe de première aimantation à 2 K du composé  $\text{MoCu}_4\text{-tren}$  (aiguilles).

Des études photomagnétiques ont été réalisées sur ce composé, par des mesures d'aimantation en fonction du temps sous irradiation. La courbe obtenue (Figure 184) présente

une augmentation régulière de l'aimantation, signe que le composé réagit à l'irradiation lumineuse. La présence des deux paliers à deux niveaux différents, avant et après irradiation, traduit la transformation d'une partie de l'échantillon. Les brusques sauts sont attribués à une variation de la température causée par l'irradiation.

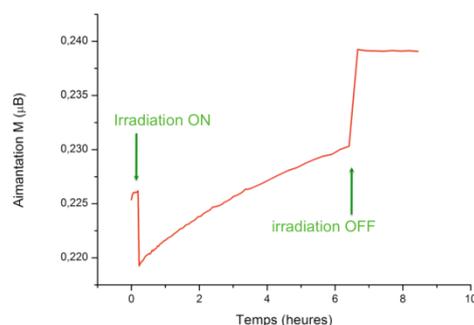


Figure 184 : Courbe d'aimantation en fonction du temps d'irradiation du composé  $MoCu_4$ -tren (aiguilles).

La confirmation de la photocommutabilité a été apportée par RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) à la fois sur les cubes et les aiguilles. A 300 K, puis à 4 K, avant irradiation, les deux composés présentent le signal des spins  $\frac{1}{2}$  des ions cuivre non couplés (courbes noires) (Figure 185). Lorsqu'ils sont irradiés, tous les deux présentent une extinction immédiate de ce signal. Les comportements diffèrent à la coupure du laser. Alors que les aiguilles retrouvent l'état fondamental de spins non couplés à 50 %, les cubes conservent la quasi-totalité de l'extinction,

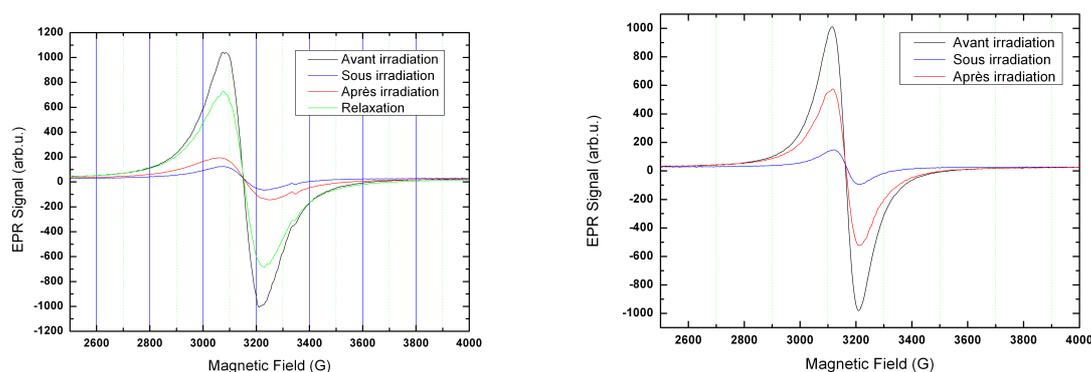


Figure 185 : Spectre RPE de photo-excitation à 405 nm de l'espèce  $MoCu_4$ -tren.

Ce phénomène, dans les aiguilles, est la signature de deux sites de cuivre non équivalents, relaxant de manières différentes : l'un est métastable, l'autre non. La résolution de la structure cristallographique à plus basse symétrie n'est cependant pas concluante. Il semblerait alors

que les deux sites soient de géométries très proches, moyennées à l'échelle du cristal et donc non observables par la méthode de diffraction des rayons X qui n'est pas une sonde locale. Le ligand tren, très symétrique, présente souvent deux positions des ponts carbonnés, et ne permet pas la différenciation des deux sites mis en évidence par RPE. Cependant, ces études montrent clairement que les complexes sont photomagnétiques, avec un composé présentant un état métastable de longue durée de vie dans le cas des cubes et des aiguilles.

Afin d'expliquer le comportement photomagnétique de ces composés, deux mécanismes sont envisagés :

- Le premier fait appel à une transition de spin, localisée sur le molybdène. Ce mécanisme a été récemment mis en évidence, dans le groupe français, sur le  $\text{Mo}^{\text{IV-BS}}\text{Zn}_2\text{-tren}$ , diamagnétique ( $S = 0$ ).<sup>191</sup> Sous irradiation, le composé, présente un signal paramagnétique, attribué au  $\text{Mo}^{\text{IV-HS}}\text{Zn}_2$  de spin  $S = 1$ . (Figure 186, gauche)
- Le second concerne un transfert électronique photo-induit : sous irradiation lumineuse l'espèce  $\text{Mo}^{\text{IV-BS}}$  (bas spin,  $S=0$ ) évolue en l'espèce  $\text{Mo}^{\text{IV-HS}}$  (haut spin,  $S=1$ ). En présence du cuivre, dont l'état d'oxydation  $\text{Cu}^{\text{I}}$  est stable et accessible, un transfert électronique du  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  vers un  $\text{Cu}^{\text{II}}$  permet l'obtention de l'espèce métastable  $\text{Mo}^{\text{V}}\text{Cu}^{\text{I}}$ . (Figure 186, droite)

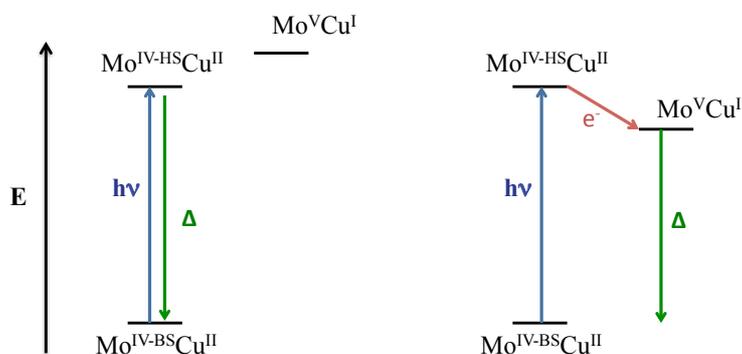


Figure 186 : Diagrammes énergétiques permettant d'illustrer les mécanismes envisagés sur les composés MoCu : transition de spin localisée sur le molybdène (à droite) et transfert électronique vers le cuivre (à gauche).

Dans le cas du  $\text{MoCu}_4$ , l'ensemble de l'étude montre un transfert d'électrons photo-induit particulièrement efficace, avec un état métastable de longue durée de vie.

La réversibilité du phénomène a cependant été testée sur les aiguilles (Figure 187). Les courbes montrent des signaux identiques lors de deux cycles successifs de photo-excitation. Les températures de relaxation ont été estimées à plus de 200 K.

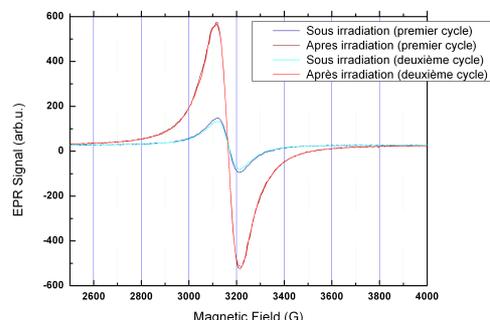


Figure 187 : Mise en évidence par RPE de la réversibilité de la commutation dans le composé  $\text{MoCu}_4\text{-tren}$ .

Le  $\text{MoCu}_4$  est donc un nouveau composé photomagnétique, où l'effet peut être conservé jusqu'à haute température (200 K) et présentant pour la première fois un transfert électronique photo-induit rapide. Il est important de noter que sa haute solubilité et la présence de quatre ligands cyanure libres non encombrés, en font une très bonne brique, potentiellement utilisable dans de futurs assemblages multifonctionnels.

#### IV. CONCLUSION

Les résultats exposés dans ce chapitre présentent de nouvelles briques photocommutables dont l'état photo-induit est métastable et relaxe à haute température dans le cas du  $\text{MoCu}_4$ . Nous avons aussi évoqué un nouveau couple photocommutable, au sein du composé  $\text{RuCu}_6$ . Bien que la commutation ne semble pas métastable dans cet exemple, couplé à un ligand polypyridine porteur de groupements donneurs d'électron, il permettrait la mise au point de triades dotées de plusieurs donneurs et accepteurs, par exemple pour des transferts multi-électroniques. Enfin, la présence du cation métallique de ruthénium, connu pour être luminescent lorsqu'il est couplé à un ligand polypyridine bidente, ouvre la voie des composés bifonctionnels à travers ces complexes à ligands mixtes. Un premier exemple a été présenté, par la synthèse du complexe pentanucléaire  $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{CN})_4(\text{Cu-tren})_4]$ .

Par la possibilité d'effectuer des transferts d'électrons photo-induits sur ces systèmes, le contrôle de propriétés des cations métalliques couplés à ces entités semble alors accessible à travers la construction d'assemblages plus complexes.





## CHAPITRE IV :

### VERS LES ASSEMBLAGES MULTIFONCTIONNELS



# Chapitre IV :

## Vers les assemblages multifonctionnels

Tout au long de cette thèse, nous avons évoqué de multiples systèmes, de nombreuses briques, possédant d'une part leurs propriétés intrinsèques, et d'autre part, une ou plusieurs positions réactives permettant, *a priori*, de les coupler entre elles. La série de complexes de ruthénium présentés en première partie est associée à d'intéressantes propriétés luminescentes. Nous avons montré la possibilité de greffer de nouveaux cations métalliques tels que le rhénium ou le cobalt sur leurs pyridines latérales, interagissant avec le cation central par des transferts d'énergie ou d'électrons. Ces mêmes transferts ont été retrouvés dans le chapitre précédent sur des couples à base de molybdène et de cuivre présentant des propriétés photomagnétiques innovantes. Ces composés peuvent alors jouer le rôle d'« interrupteur » moléculaire dans des systèmes plus complexes, construits par coordination d'un autre cation métallique, *via* les ligands cyanures libres. Cette approche a été développée pour la mise au point de molécules-aimants développées au chapitre 1 et 2 de cette seconde partie. Par ailleurs, une brique à base de cuivre et terbium, pour laquelle le comportement de molécule-aimant est connu, a été évoquée. Elle présente des positions réactives en position apicale du cuivre, ainsi que sur le lanthanide.

Dans ce quatrième et dernier chapitre, nous avons donc tenté de coupler ces systèmes au sein d'une même molécule. Nous cherchons à savoir si les propriétés des briques sont conservées dans les architectures obtenues et si la proximité spatiale favorise une possible synergie. Les briques évoquées dans ce dernier chapitre seront les complexes de ruthénium polypyridines, la brique CuTb et le couple MoCu présentés Figure 188.

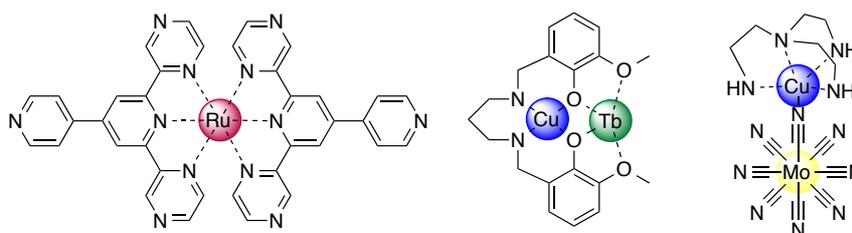


Figure 188 : Briques Ru-polypyridines, Cu-vp-Tb et MoCu-tren utilisées au cours de ce chapitre.

## I. COMPOSES HÉTÉRO-POLY-MÉTALLIQUES FONCTIONNELS

Il existe peu de structures hétéro-poly-métalliques dans la littérature, où le nombre de cations différents est supérieur à trois. Le maximum rapporté à ce jour reste un hétéro-hepta-métallique comportant des atomes de fer, ruthénium, rhénium, platine, osmium, cuivre et titane (Figure 189).<sup>207</sup> Cependant, malgré un travail synthétique remarquable, les propriétés des différents cations métalliques ne sont pas exploitées.

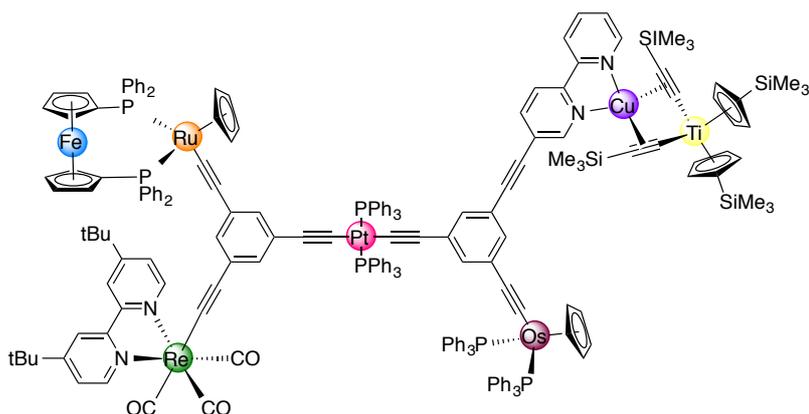


Figure 189 : Assemblage hétéro-hepta-métallique (Fe, Re, Ru, Pt, Os, Cu, Ti) développé dans le groupe de H. Lang.<sup>207</sup>

Combiner des centres métalliques, à la recherche de propriétés très spécifiques, reste donc un défi de synthèse et de caractérisation. Afin d'obtenir un composé multifonctionnel, deux approches sont envisageables. La première réside dans l'utilisation de cations métalliques présentant intrinsèquement plusieurs propriétés possibles. C'est le cas de certains lanthanides, par exemple, dont la dualité en magnétisme et luminescence en fait des systèmes très souvent étudiés. Par le design approprié des ligands, une propriété redox peut être rajoutée. Une telle entité est présentée Figure 190 et consiste en un dimère d'ytterbium, formé à partir de ligands dérivés de tétrathiavulvalène.<sup>208</sup> Le cation métallique permet l'apparition de propriétés magnétiques ; les ligands, en plus des propriétés redox, servent d'antennes pour la luminescence de l'ytterbium.

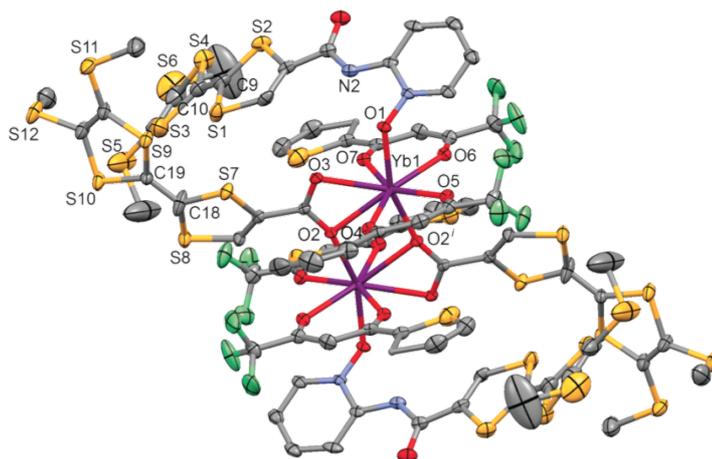


Figure 190 : Dimère d'ytterbium formés à partir de ligands dérivés du tetrathiafulvalène  $[Yb(tta)_2(L^1)(L^2)]_2 \cdot 1,4(CH_2Cl_2)$  où  $tta = 2$ -thenoyltrifluoroacetate,  $L^1 = 4,5$ -Bis(thiométhyl)-4'-carboxyictetrathiafulvalène et  $L^2 = 4,5$ -Bis(thiométhyl)-4'-ortho-pyridyl-N-oxide-carbamoytetrathiafulvalène.<sup>208</sup>

La seconde stratégie consiste à multiplier le nombre de cations métalliques, apportant chacun une propriété. Les structures que nous détaillerons ici ne résident pas dans le design d'un ligand possédant plusieurs sites de coordination identiques, (ce qui permet une répartition aléatoire de cations métalliques), mais dans une topologie plus contrôlée à l'aide de sites spécifiques. Certaines structures hétéro-trimétalliques sont rapportées dans la littérature, construites sur cette approche à partir des briques fonctionnelles déjà évoquées, comme par exemple celle développée dans le groupe M. Andruh<sup>209</sup> ou J.P. Costes<sup>210</sup> (Figure 191).

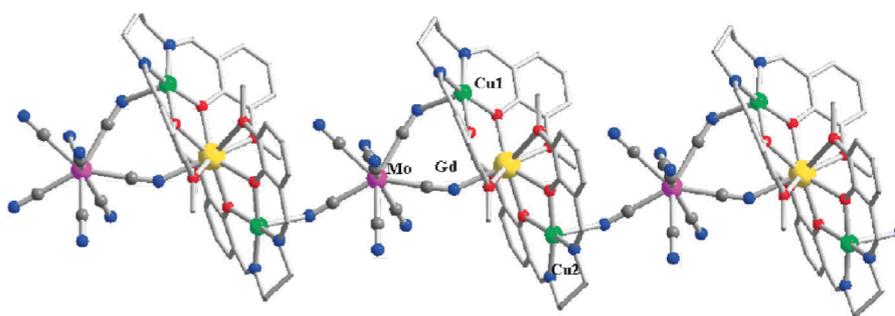


Figure 191 : Chaîne hétéro-tri-métallique formée à partir de briques bicompartimentées base de Schiff et d'octacyanomolybdate ( $Mo^V$ ).<sup>149a</sup>

Dans le groupe, des structures hétéro-tri-métalliques photocommutables ont déjà été rapportées, notamment dans une chaîne où deux entités  $[Mo(CN)_8(Cu-tren)_4](ClO_4)_4$  (noté  $MoCu_4$ ) sont pontées par un complexe de  $[Ni-cyclam]$  (Figure 192),<sup>211</sup> ainsi que des carrés

moléculaires à base d'octacyanomolybdate et de briques Cu-*vp*-Tb (avec *vp* correspondant au ligand valpn), où cette brique conserve son comportement de molécule-aimant (Figure 193).<sup>212</sup>

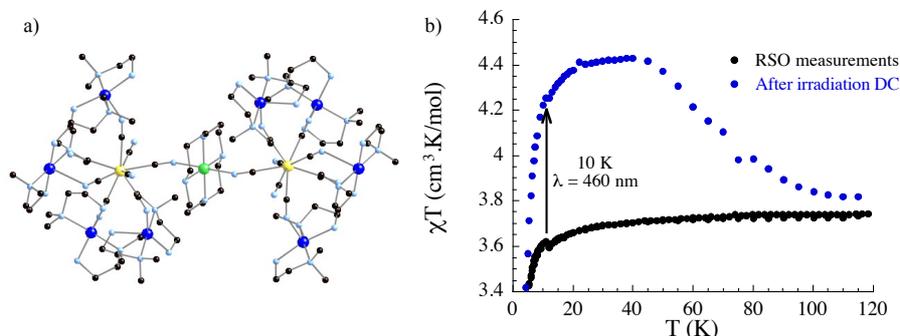


Figure 192 : Chaîne hétéro-tri-métallique  $MoCu_4-[Ni(cyclam)]$  photocommutable.<sup>211</sup>

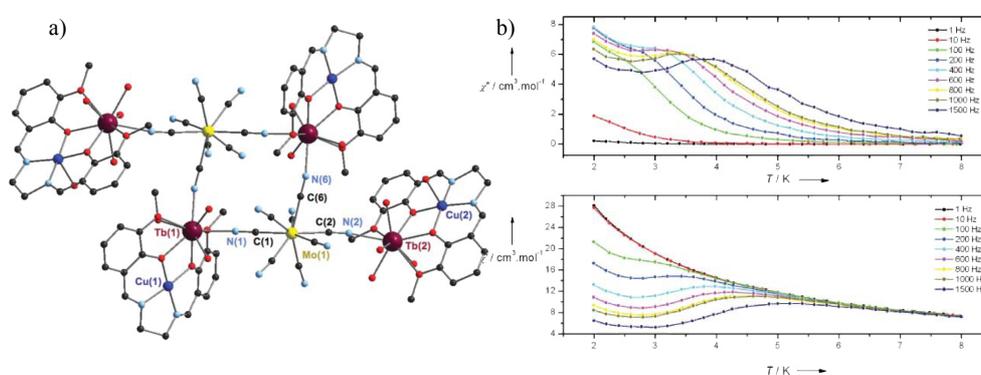


Figure 193 : Carré hétéro-tri-métallique  $Mo_2(CuTb)_4$  présentant un comportement de molécule-aimant.<sup>212</sup>

Récemment, le défi des architectures hétéro-tétra-métalliques fonctionnelles a été relevé par la synthèse d'un carré  $[Mo(CN)_8(Cu-*vp*-Tb)]_2^{4-}$  dont le contre-ion est remplacé par un centre métallique apportant une nouvelle propriété (Figure 194).<sup>213</sup> La grande versatilité de ce système permet non seulement de remplacer l'octacyanomolybdate par l'équivalent tungstate mais également la base de Schiff dans son ensemble (pont N-N, cation 3d et le lanthanide) ainsi que les complexes  $[Ru(tpy)_2]^{2+}$  par les équivalents osmium, nickel et cobalt. Cette architecture présente de nombreux sites réactifs à travers la présence de ligands cyanure libres, de molécules d'eau sur les lanthanides ou en position apicale du cuivre. Des essais, menés sur cette architecture, sont détaillés dans ce chapitre.

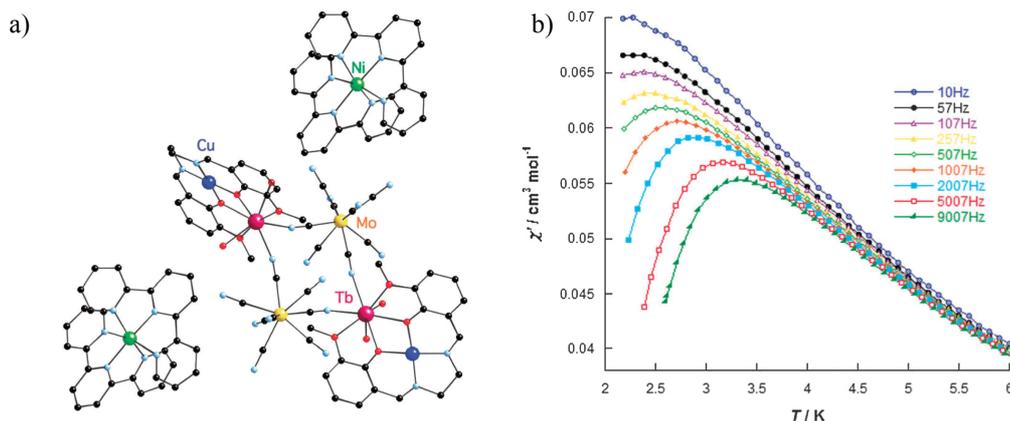


Figure 194 : Carré hétéro-tétra-métallique MoCuTb-[Ni(tpy)<sub>2</sub>] présentant un caractère de molécule-aimant.<sup>213</sup>

## II. MODULER LES PROPRIETES DES CARRES MoCuTb

### 1. COMMUTER LES PROPRIETES MAGNETIQUES

Le premier test a consisté à greffer un cuivre sur un des cyanures libres de l'architecture MoCuTb décrite précédemment (Figure 195). Cette approche aurait potentiellement permis un contrôle de l'interaction entre les molécules-aimants : en effet, dans le carré MoCuTb-Ni, chaque brique CuTb présente cette propriété ; mais, isolées par la brique  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ , diamagnétique, elles ne présentent pas d'interaction magnétique entre elles. La mise en place d'un commutateur MoCu sur un coin du carré pourrait permettre de changer les propriétés de l'architecture sous irradiation.

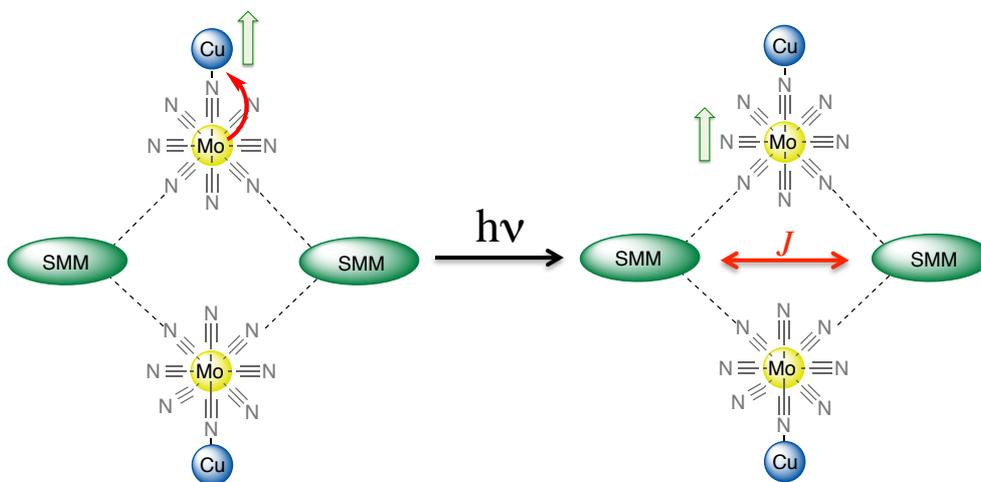


Figure 195 : Modulation photo-contrôlée des propriétés magnétiques du carré.

La synthèse a consisté à remettre en solution la brique MoCuTb-Ni déjà formée, suivi d'un ajout de  $[\text{Cu-tren}]^{2+}$ . Après plusieurs jours d'évaporation, de petits cristaux violet foncé et orange apparaissent. La qualité des cristaux violets n'a pas permis une analyse par diffraction des rayons X et les cristaux oranges se révèlent être du  $[\text{Ni(tpy)}_2]^{2+}$ . Aucun cristal de  $[\text{Cu-tren}]^{2+}$ , n'a été observé dans le mélange. Il semblerait donc que le contre-ion ait été échangé. Devant ces résultats encourageants, de nouvelles cristallisations sont en cours.

## 2. AJOUTER DES PROPRIETES LUMINESCENTES

Les seconds tests ont eu pour but d'améliorer les propriétés de luminescence de l'architecture. La brique MoCuTb possédant un contre-ion  $[\text{Ru(tpy)}_2]^{2+}$  non luminescent, nous avons dans un premier temps tenté la synthèse en présence de son homologue bipyridine. De même volume, même charge et même nature, il nous a paru un bon choix pour apporter les propriétés luminescentes à cette architecture molécule-aimant. Cependant, cette approche n'a pas abouti et la chiralité du complexe a alors été évoquée comme un problème potentiel.

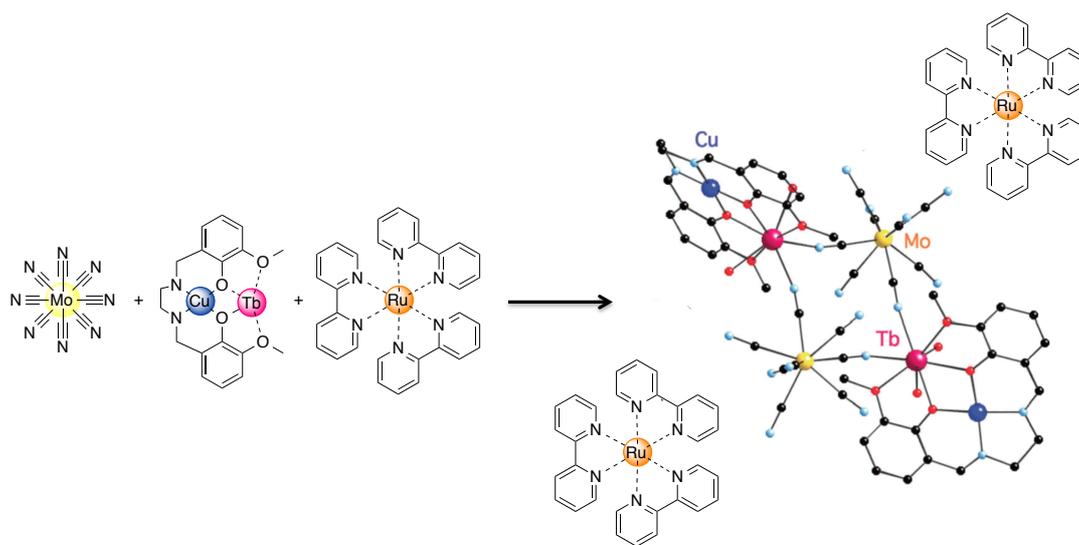


Figure 196 : Stratégie de synthèse de carrés molécules-aimants luminescents.

Le complexe de ruthénium a donc été dédoublé sous sa forme hexafluorophosphate *rac*- $[\text{Ru(bpy)}_3(\text{PF}_6)_2]$  dans l'acétonitrile, contrairement à la littérature où ce dédoublement est souvent effectué dans l'eau en présence des sels de chlore. Le composé est laissé à cristalliser par évaporation lente, dissout dans l'acétonitrile, en présence de D-dibenzoyl-tartrate, déprotonné à l'aide d'une solution de tétrabutylammium hydroxide 1M dans le méthanol. Des cristaux rouge-orangé en forme de baguettes sont obtenus après une nuit. Après avoir été

lavés à l'acétone puis séchés à l'éther pour éliminer toute trace de la solution racémique, l'excès énantiomérique (e.e.) a été évalué par dichroïsme circulaire dans l'eau par comparaison avec une référence dont l'excès énantiomérique (e.e.), de 100 %, a été mesuré, par polarimétrie. Par la suite, les cristaux dont l'e.e. est estimé supérieur à 95% sont retransformés en sel d'hexafluorophosphate par le principe de métathèse ionique, évoqué dans la première partie de cette thèse, à l'aide d'une solution saturée de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

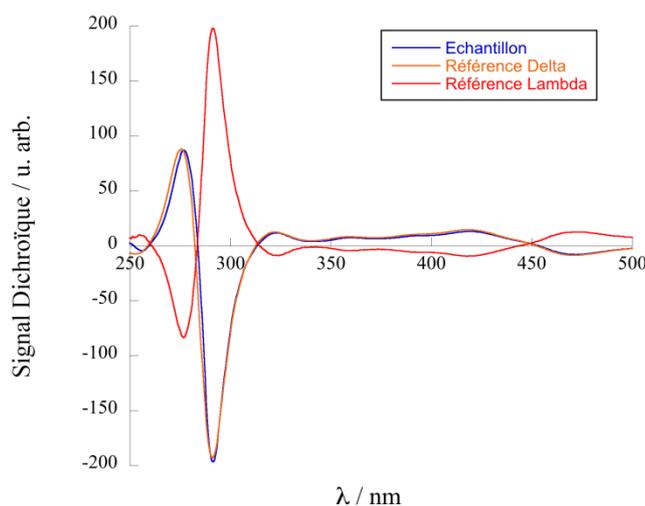


Figure 197 : Signal dichroïque, à concentration identique, des échantillons de  $\Delta\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  dédoublé (en bleu) comparé aux références  $\Delta\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (en orange) et  $\Lambda\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (en rouge) dont les e.e. sont de 100 %.

Le complexe de ruthénium ainsi dédoublé est engagé dans la synthèse des carrés. Après une semaine, de très fines aiguilles apparaissent, à nouveau trop petite pour permettre une analyse par diffraction des rayons X. Ces résultats mettent une fois de plus en lumière la difficulté résidant dans l'obtention de cristaux de qualité suffisante pour permettre de poursuivre les analyses sur ces systèmes complexes. D'autres tentatives sont en cours en changeant les conditions de cristallisation. Des tests sur l'échange du contre-ion du système MoCuTb-Ni pour former le MoCuTb-Ru se sont révélés extrêmement prometteurs dans le cas du ligand terpyridine. Ils doivent être reconduits en présence de  $[\text{Ru}(\text{bpy})]^{2+}$  dédoublé.

Enfin, une nouvelle approche est en cours de réalisation concernant l'utilisation des briques de rhénium développées dans la première partie, capable de recevoir un ligand cyanure du complexe de molybdène. Cette approche devrait permettre la formation d'architectures hétéro-tétra-métalliques bi-fonctionnelles, où tous les centres métalliques sont liés entre eux.

### III. UN NOUVEL HETERO-TETRA-METALLIQUE MoCuTbRu

#### 1. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Le dernier test a consisté en l'utilisation du carré MoCuTb comme précurseur avec pour objectif le greffage de complexes fonctionnels. Cette approche modulaire a été testée sur tous les complexes de ruthénium évoqués dans les chapitres 2 et 3 de la première partie. Comme décrit dans le premier chapitre de cette seconde partie, la grande majorité de ces essais ont conduit à des précipités ou à la recristallisation des briques de départ. Cependant, l'usage du complexe  $[\text{Ru}(\text{pz}_2\text{bpy})_2]^{2+}$  en présence des briques octacyanométallates et de l'entité  $[\text{Cu-vp-Tb}]$  (où vp est le ligand valpn) conduit à la formation d'une chaîne MoCuTb-Ru dans laquelle le complexe de ruthénium joue le rôle de contre-ion. Par évaporation lente des briques, en quantité stœchiométrique, dissoutes dans un mélange eau / acétonitrile (1:2), des baguettes rouges se forment après une semaine, de qualité suffisante pour être analysées par diffraction des rayons X. La structure obtenue est présentée Figure 198a.

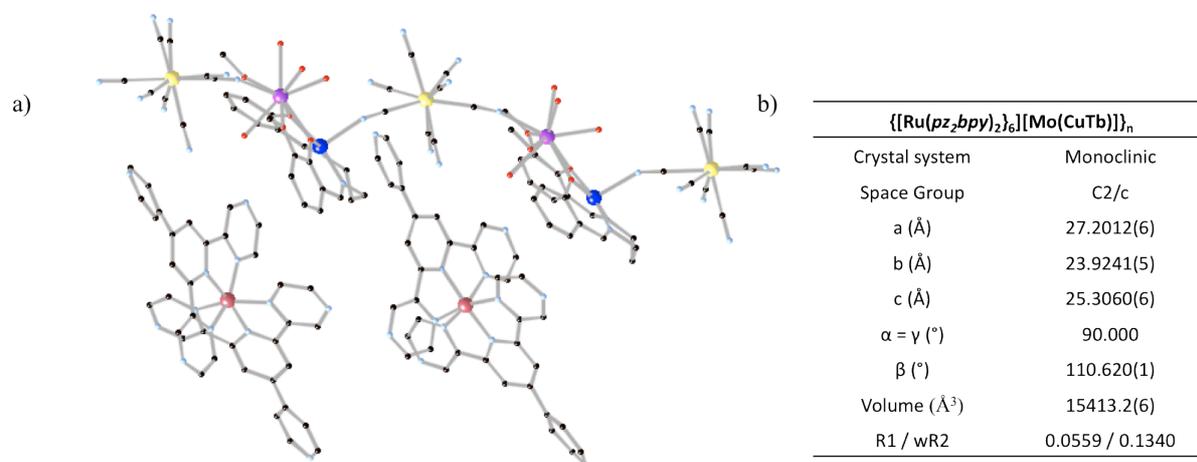


Figure 198 : (a) Structure cristallographique de la chaîne MoCuTb-Ru (Ru en rouge, Cu en bleu roi, Tb en violet, Mo en jaune, C en noir, N en bleu pâle, O en rouge). Les atomes d'hydrogène, contre-ions et solvants co-cristallisés sont omis pour des raisons de clarté, (b) Données cristallographiques de la chaîne MoCuTb-Ru.

La chaîne cristallise dans un groupe d'espace monoclinique C 2/c et les paramètres de maille sont détaillés en Figure 198b. L'unité asymétrique contient un motif de répétition de la chaîne MoCuTb, un complexe de Ru et un hexafluorophosphate, ainsi qu'un grand nombre de

molécules d'eau et d'acétonitrile au cœur des canaux formés selon l'axe c de la maille (Figure 199).

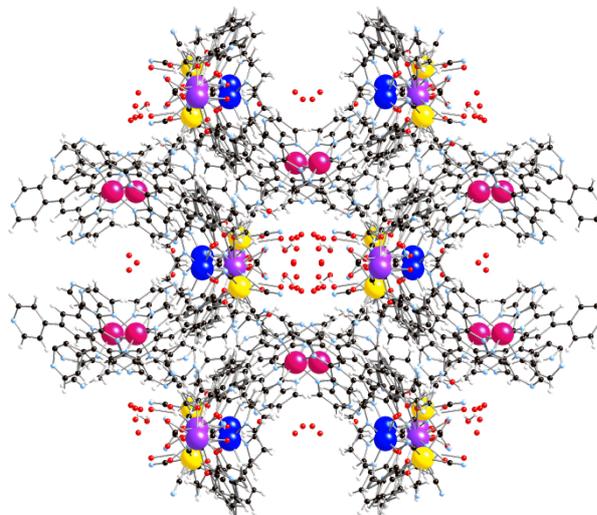


Figure 199 : Vue selon l'axe c de la maille de la chaîne MoCuTb-Ru.

Alors que le  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ , de forme globulaire, tend à favoriser la formation du carré, le complexe  $[\text{Ru}(\text{pz}_2\text{bpy})_2]^{2+}$ , plus oblong, semble privilégier la formation de la chaîne. Les interactions à courtes distances dans la structure cristallographique mettent en évidence la présence d'une quinzaine de liaisons hydrogène entre les atomes d'azote du complexe de ruthénium et les hydrogènes portés par la chaîne ainsi que 4 sites d'interactions  $\pi$  entre les pyrazines latérales du complexe et les cycles du ligand bicompartimenté de l'entité CuTb.

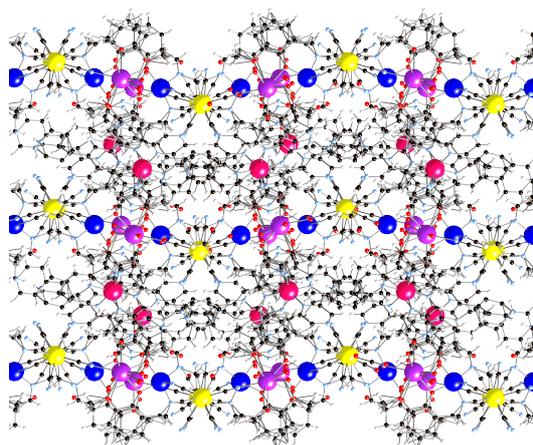


Figure 200 : Vue selon l'axe a de la maille de la chaîne MoCuTb-Ru mettant en évidence les interactions  $\pi$  entre les cycles des complexes de ruthénium et ceux de la brique CuTb.

Enfin, pour la première fois dans les structures mixtes obtenues au laboratoire, la brique de  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  ponté à la fois l'ion cuivre et le lanthanide. La chaîne présente donc un commutateur directement greffé sur l'entité molécule-aimant, ainsi qu'un complexe de ruthénium,

potentiellement luminescent, en contre-ion. Etant donné la versatilité observée sur les systèmes carrés, la présence d'un complexe analogue comme le  $[\text{Ru}(\text{pytpy})_2]^{2+}$  permet, *a priori*, l'obtention de composés hétéro-tétra-métalliques trifonctionnels. Ces assemblages possèderaient la caractéristique de molécule-aimant, modulable par commutation, en parallèle de la luminescence.

Pendant la rédaction de cette thèse, le ligand  $\text{pz}_2\text{bpy}$ , complexé au cobalt a été rapporté par le groupe de S. Brooker,<sup>114</sup> mettant en évidence des propriétés de transitions de spin. Structuralement analogue, il pourrait apporter une nouvelle caractéristique au système.

## 2. CARACTERISATION DES PROPRIETES MAGNETIQUES

### 2.1 Mesures DC

Les propriétés magnétiques de la chaîne  $\text{MoCuTb}$  ont été caractérisées par magnétométrie SQUID et sont présentées Figure 201.

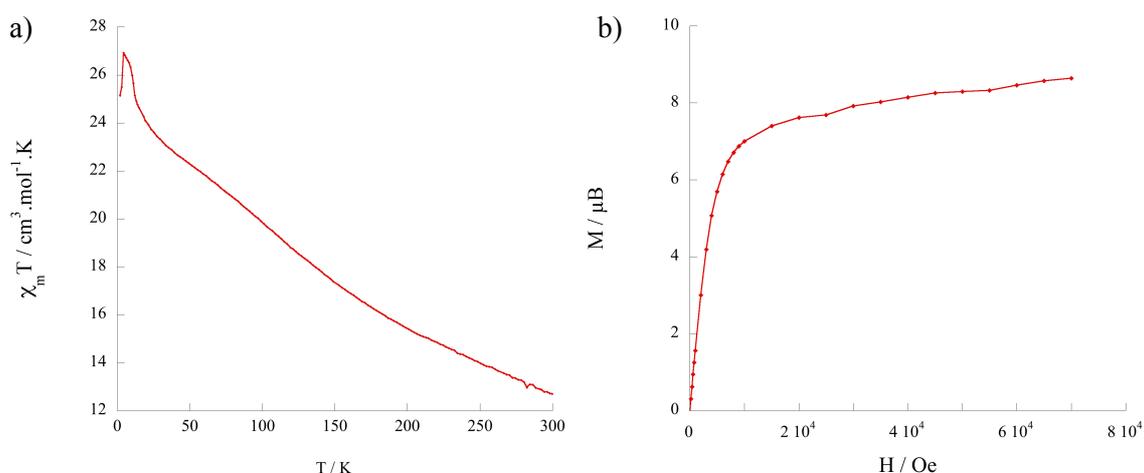


Figure 201 : (a) Variation du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température, (b) Courbe de première aimantation à 2 K de la chaîne  $\text{MoCuTb-Ru}$ .

Le produit de la susceptibilité magnétique par la température  $\chi_m T$  a été mesuré de 300 à 1.8 K sous un champ de 1000 Oe. La valeur à haute température est de  $12.70 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , en accord avec la valeur théorique obtenue pour un ion cuivre ( $S = 1/2$ ,  $g = 2$ ) et un ion terbium ( $J = 6$ ,  $g = 1.5$ ) sans interaction magnétique ; les contributions du molybdène (IV) et du ruthénium (II) étant nulles du fait de leur diamagnétisme.

$$\chi_m T = \frac{N\beta^2}{3k} [g_{\text{Cu}}^2 S_{\text{Cu}}(S_{\text{Cu}} + 1) + g_{\text{Tb}}^2 J_{\text{Tb}}(J_{\text{Tb}} + 1)]$$

Bien que le produit  $\chi_m T$  augmente lorsque la température décroît, la nature du couplage entre les ions cuivre et terbium reste difficile à déterminer en raison de la forte contribution du couplage spin-orbite du terbium dans la valeur du  $\chi_m T$ . La synthèse des composés isostructuraux, dans lesquels un nickel remplacerait un cuivre, permettrait d'estimer la contribution du couplage spin-orbite et de la soustraire afin de confirmer l'interaction des porteurs de spin. Cependant, un tel analogue n'ayant pas pu être cristallisé, nous considérons un couplage ferromagnétique entre ces centres métalliques, souvent rapporté dans la littérature, sur la brique CuTb et les architectures l'incluant.<sup>214</sup>

La courbe de première aimantation, présentée Figure 201b, montre une saturation à  $8.65 \mu_B$ , très légèrement supérieure à la valeur attendue ( $M_s = 8 \mu_B$ ).

## 2.2 Mesures AC

Afin de vérifier si la brique CuTb conserve ses propriétés de molécule-aimant, les mesures de susceptibilité alternative ont été effectuées sur un PPMS (Figure 202). Considérant la très faible quantité de produit, ces mesures restent des études préliminaires, nous permettant d'évaluer si la synthèse, et des recherches plus approfondies sur un système de cette complexité, méritent d'être poursuivies. Bien que nous n'extrairons pas de données caractéristiques, une dépendance des susceptibilités réelle  $\chi'$  et imaginaire  $\chi''$  en fonction de la fréquence, est mise en évidence, laissant supposer que la brique CuTb conserve ses propriétés de molécule-aimant au sein de la chaîne. De nouvelles mesures sur une quantité plus grande d'échantillon permettront une caractérisation plus précise de ce comportement.

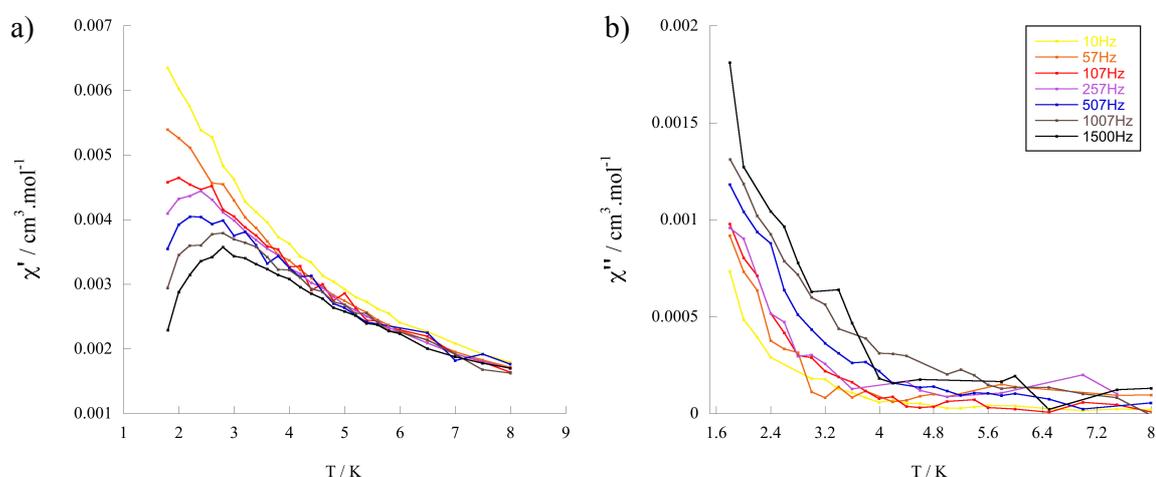
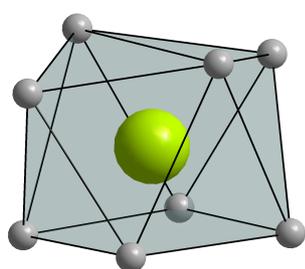


Figure 202 : (a) Susceptibilité alternative réelle  $\chi'$  en fonction de la température, (b) Susceptibilité alternative imaginaire  $\chi''$  en fonction de la température de la chaîne MoCuTb-Ru.

### 2.3 Mesures Photomagnétiques

Afin de caractériser les différentes propriétés offertes par le système, des mesures de photomagnétisme par magnétométrie SQUID ont été menées selon les conditions habituelles pour les complexes MoCu. Les premières mesures semblent indiquer une variation du comportement magnétique sous irradiation.

Nous avons vu au chapitre 3 que la commutabilité du couple MoCu semblait dépendre de la géométrie du centre molybdène. Grâce au logiciel SHAPE, celle du Mo<sup>IV</sup> dans la chaîne a été caractérisée par des paramètres de déviance aux géométries parfaites, proches de ceux du MoCu<sub>6</sub>, photomagnétique (Figure 203).



[ML8]	SAPR-8	DD-8
MoCu <sub>6</sub>	0.69108	1.89075
MoCuTb-Ru	0.76209	1.70618

Figure 203 : Paramètres de déviance aux géométries parfaites antiprisme base carrée (SAPR-8) et dodécaèdre (DD-8) des composés MoCu<sub>6</sub> et MoCuTb-Ru.

Ces résultats semblent donc encourageants. Cependant, l'origine de cette commutabilité peut être plus difficile à mettre en évidence par magnétométrie. En effet, dans les systèmes MoCu, la commutation permet de générer un spin au centre de l'architecture radiale, et donc un couplage des porteurs de spin périphériques. Cette valeur de spin, alors plus élevée que les spins  $S = \frac{1}{2}$  des cations métalliques de cuivre isolés, induit un changement important des propriétés magnétiques, mesurable par magnétométrie. Or, dans notre système, deux mécanismes sont possibles sous irradiation :

- le premier repose sur une transition de spin sur le molybdène. Le Mo<sup>IV-BS</sup>, diamagnétique, devient alors Mo<sup>IV-HS</sup>, paramagnétique, induisant un possible couplage des entités CuTb de la chaîne.
- Le second repose sur un transfert électronique du Mo<sup>IV</sup> vers le Cu<sup>II</sup> générant l'espèce Mo<sup>V</sup>Cu<sup>I</sup>. Le comportement de molécule-aimant n'est alors pas forcément garanti et le couplage entre le Tb<sup>III</sup> et le Mo<sup>V</sup> devient un nouveau phénomène à étudier.

Devant ces difficultés, le besoin de mesures du phénomène sous irradiation (notamment mesures AC afin de caractériser l'évolution du comportement de molécule-aimant) devient nécessaire. Or, pour des raisons de stabilisation de basses températures sous irradiation, et de thermalisation de l'échantillon à 2 K, ces mesures restent extrêmement difficiles et nécessitent un équipement approprié. A notre connaissance, seul un article dans la littérature, publié par C. Mathonière, rapporte de telles mesures sur un système de chaîne de molécules-aimants, connectées par un complexe à transition de spin.<sup>215</sup>

En dépit des incertitudes, les résultats semblent démontrer non seulement le comportement de molécule-aimant, mais également des propriétés photomagnétiques ; de plus, l'architecture les associant à de potentielles propriétés luminescentes, cette topologie est alors très prometteuse.

## IV. CONCLUSION

De nouveaux types d'architectures ont été présentés dans ce dernier chapitre, permettant le couplage de propriétés magnétiques et luminescentes. Il semble donc possible de pouvoir « coupler » les briques traditionnellement utilisées dans chacun des deux laboratoires au sein desquels cette thèse a été menée. L'introduction d'un commutateur photoactif permet, *a priori*, le contrôle d'au moins une de ces propriétés, dans le cas de la chaîne hétéro-tétra-métallique potentiellement tri-fonctionnelle MoCuTb-Ru (Figure 204), voire des deux dans les systèmes à ligands mixtes développés au chapitre précédent. Malgré les difficultés inhérentes à la complexité des systèmes, des architectures hétéro-poly-métalliques ont pu être obtenues, et les résultats préliminaires laissent entrevoir le fort potentiel de cette stratégie de synthèse.

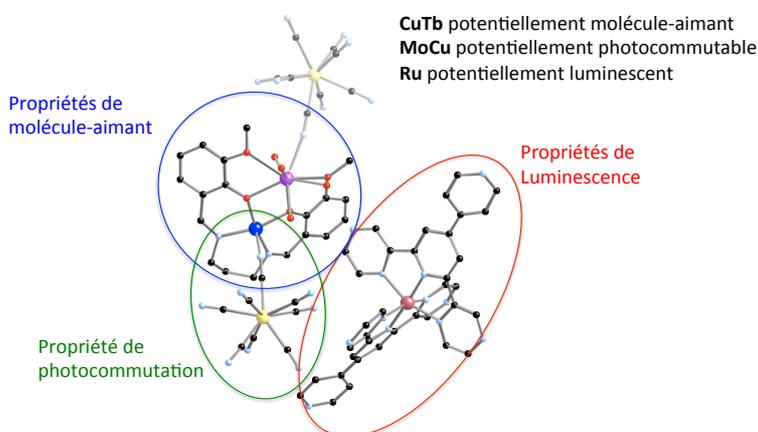


Figure 204 : Chaîne hétéro-tétra-métallique potentiellement tri-fonctionnelle MoCuTb-Ru.



# **CONCLUSION GÉNÉRALE**



## Conclusion Générale

Les travaux effectués au cours de cette thèse concernent la synthèse et la caractérisation d'architectures à topologie radiale, pour des applications en photosynthèse artificielle et magnétisme moléculaire.

Deux familles de photosensibilisateurs ont tout d'abord été présentées, qui serviront de cœurs aux édifices polymétalliques, conçus pour la photo-conversion de l'énergie solaire. La première série s'intéresse aux complexes  $[\text{Ru}(\text{bpy})_x(\text{qpy})_{3-x}]^{2+}$  où le cation métallique est associé à des ligands bidentes, dérivés de la 2,2'-bipyridine. La seconde est consacrée aux composés  $[\text{Ru}(\text{py}_3\text{tpy})_x\text{L}_{2-x}]^{2+}$  où les ligands tridentes sont dérivés de la 2,2';6',2''-terpyridine. La stratégie de synthèse, développée dans cette partie du manuscrit se base sur la présence de fonctions pyridine en périphérie, induisant ainsi de nombreux avantages. Cette approche permet d'une part la purification des complexes lors d'une synthèse « tout en un » de la série de composés, mais également un accès rapide à de nombreux complexes homoleptiques et surtout hétéroleptiques, souvent plus difficiles à obtenir. La présence des motifs pyridiniques favorise enfin la formation de complexes polymétalliques, en garantissant une bonne délocalisation électronique au sein de la structure.

Les composés de la première famille,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_x(\text{qpy})_{3-x}]^{2+}$ , démontrent en effet de très bonnes propriétés photophysiques, permettant leur intégration, en tant que photosensibilisateurs, dans un système global de photosynthèse artificielle. La méthode « tout en un » s'est également révélée efficace dans la synthèse de la seconde famille de composés.

La réactivité des pyridines externes des complexes de ruthénium, a été mise à profit dans la construction d'assemblages hétéro-bi-métalliques à base de rhénium et de cobalt. La possibilité de synthèse de composés à topologie radiale, de haute nucléarité, formés à partir des ligands polypyridines a ainsi été démontrée. Les nucléarités obtenues varient de 2 à 7 selon le cœur utilisé. Un transfert d'énergie du rhénium vers le ruthénium a été prouvé dans les complexes Ru/Re, alors que la production de dihydrogène photocatalysée semble révéler un transfert électronique efficace dans le cas des systèmes Ru/Co. Enfin, les tests en production de dihydrogène mettent en évidence des photosensibilisateurs plus efficaces que la référence dans le domaine, le  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , et notamment dans le rouge, où le complexe

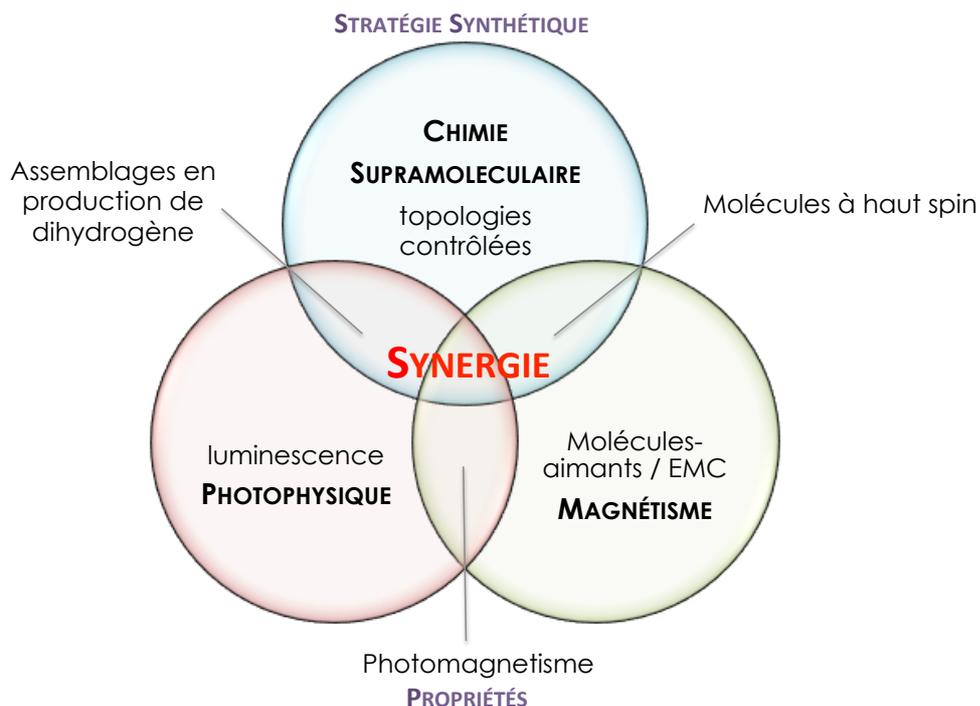
$[\text{Ru}(\text{ppy})_3]^{2+}$  se révèle être dix fois plus efficace. Les premiers tests sur les assemblages sont aussi encourageants puisqu'un comportement de protection du chromophore de rhénium semble s'opérer dans les assemblages  $\text{RuRe}_2$ .

Dans la seconde partie de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux complexes polycyanométallates, au sein desquels l'interaction d'échange associée au couplage magnétique entre les cations métalliques est plus forte que pour les ligands polypyridines. Comme précédemment, nous avons montré la faisabilité de former des architectures radiales, hétéro-bi ou hétéro-tri-métalliques de haute nucléarité dotées de propriétés magnétiques.

Nous avons analysé tout particulièrement l'importance du spin et de l'anisotropie sur les propriétés de molécule-aimant et les effets magnéto-caloriques des différents assemblages. Les composés étudiés étaient, d'une part, des complexes heptanucléaires  $\text{CrNi}_6$  et  $\text{CrNi}_2\text{Ni}_4$  pontés par des ligands cyanure, et d'autre part, des assemblages supramoléculaires de formule  $\text{Ln}_x\text{Cu}_y$  pontés par des ligands oxamide. La topologie spécifique des architectures dendritiques est souvent déconsidérée pour la réalisation de molécules-aimants, du fait du manque d'anisotropie qui ne suffit pas à compenser un spin généralement élevé. Au cours de ce travail, nous avons montré que cette isotropie structurale se révèle être une approche extrêmement prometteuse pour la conception de molécules avec un effet magnéto-calorique important, rivalisant avec certains clusters dont le ratio dia/para-magnétique est a priori plus favorable. Cette approche sera donc poursuivie au sein du laboratoire français avec une attention particulière pour le choix des éléments assembleurs.

Par ailleurs, la même stratégie de synthèse d'architectures radiales, permet de mettre au point des « interrupteurs » moléculaires à travers la photo-commutation de systèmes à base de molybdène et de cuivre, notamment un nouveau complexe  $\text{MoCu}_4\text{-tren}(\text{PF}_6)$ , en continuité des travaux déjà réalisés dans le groupe parisien. Ce travail a également prouvé l'efficacité d'un nouveau couple  $\text{RuCu}$ , qui pourrait permettre, couplé aux briques développées dans la première partie, le développement de systèmes favorisant les transferts multi-électroniques.

Enfin, couplant les briques  $\text{CuTb}$ , molécule-aimant,  $\text{MoCu}$ , commutateur, et  $\text{Ru}$ -polypyridines, luminescent, nous avons obtenu un nouveau système hétéro-tétra-métallique potentiellement tri-fonctionnel. Les propriétés des briques  $\text{CuTb}$  et  $\text{MoCu}$  semblent conservées dans l'architecture, et de fait, le contrôle des propriétés de molécule-aimant apparaît accessible par la commutation du couple  $\text{MoCu}$ . Ce système, certes extrêmement complexe à étudier, n'en reste pas moins très prometteur dans la conception d'objets multi-fonctionnels formés à l'aide des briques développées pendant cette thèse.



Ce travail pluridisciplinaire a donc été mené à la frontière entre les spécialités des deux laboratoires, mettant en évidence le haut potentiel des systèmes mixtes. La topologie radiale, couplée à la photophysique, conçoit le développement d'assemblages efficaces en photosynthèse artificielle. En magnétisme moléculaire, elle permet l'accès à des molécules à haut spin et donc aux propriétés et aux applications qui en résultent (molécule-aimant ou effet magnéto caloriques). Enfin, leur interface commune permet la conception de composés hétéro-poly-métalliques multi-fonctionnels dont les différentes propriétés, dans des systèmes bien choisis, peuvent présenter une synergie très prometteuse.



# **ANNEXES**



# PARTIE EXPÉRIMENTALE



# Informations Expérimentales Additionnelles:

## 1. SYNTHÈSE DE LA QUATERPYRIDINE, ADAPTATION DU MONTAGE

Différentes voies de synthèse du ligand quaterpyridine ont été présentées dans le Chapitre II de la première partie. L'une d'entre elle consiste à porter à reflux le mélange réactionnel avec ou sans solvant. En l'absence de solvant, la 4,4'-bipyridine sublime et recristallise dans le réfrigérant. De ce fait, le condenseur a été adapté en condamnant l'entrée basse du circuit d'eau avant d'être rempli d'huile. Un thermocouple a été inséré par le haut, afin de permettre un contrôle de la température à 127 °C, soit deux degrés au dessus de la température de fusion de la bipyridine. Le nouveau « réfrigérant » a été entouré d'un cordon électrique chauffant pour permettre à la bipyridine de rester à l'état liquide pendant toute la durée de réaction et assurer ainsi un réel reflux.

## 2. PURIFICATION SUR COLONNE SEPHADEX

Les assemblages à base de ruthénium, rhénium et cobalt ont été purifiés par exclusion stérique sur colonne de Séphadex LH-20. La Séphadex est laissée gonfler pendant 24 heures dans l'éluant souhaité avant d'être packée sous pression. Lors de cette opération le haut du volume déjà présent dans la colonne est agité, avant chaque nouvel ajout de matière, afin d'assurer une homogénéité du médium tout au long de la colonne. Afin de ne pas briser les chaînes la constituant, la Séphadex n'ai jamais agité à l'aide d'un agitateur magnétique.

Dans cette thèse, les éluants utilisés consistent en un mélange acétonitrile / méthanol / eau dans un ratio 45:45:10. Afin de limiter la décomposition des assemblages, l'acétonitrile peut être remplacé par l'acétone, conservant le même ratio.

Chaque échantillon placé sur la colonne est préalablement solubilisé dans l'éluant et filtré sur coton afin d'éviter la contamination de la Séphadex par des particules insolubles. L'élution s'effectue par gravité.

La colonne est ensuite lavée en milieu acide en remplaçant la proportion d'eau de l'éluant par une solution d'acide chlorhydrique HCl 0.1M, puis rééquilibrée avec l'éluant pour une prochaine utilisation.

# Experimental Part:

## 1. INSTRUMENTATION DETAILS

### *- Nuclear Magnetic Resonance*

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra were recorded in deuterated solvents at room temperature on a Bruker Avance III at 400 or 600 MHz for  $^1\text{H}$ -NMR (400 or 600 MHz) and  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 or 150 MHz). Chemical shifts are reported in parts per million (ppm) relative to residual protons and carbon resonances of the solvent. All coupling constants are given in Hertz (Hz).

### *- High Resolution Mass Spectrometry*

Electrospray ionisation mass spectrometry was performed on a Bruker Micro-TOF spectrometer.

### *- Photophysical measurements*

Absorption spectra were recorded using a Cary 500i UV-Vis-NIR spectrophotometer in spectroscopic grade solvent. Emission spectra were recorded using a Cary Eclipse 300 fluorimeter. The excitation wavelengths for the emission spectra were determined using the absorption maxima of the metal-ligand charge transfer transition band. Photophysical measurements were done in air-equilibrated and degassed spectroscopic grade solvent, using a quartz cell. The quantum yields of interest were calculated using the dilute method<sup>216</sup> using two different references:

- for complexes containing bidentate ligands, solutions of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2]$  degassed and aerated, considered according to the value described in literature at  $0.095 \pm 0.003$  et  $0.018 \pm 0.003$  respectively.<sup>65</sup>
- for complexes containing tridentate ligands, solutions of complexes noted FYQ202 and FYQ225 (Figure 205) degassed, considered according to the value described in the literature at  $4.4 \cdot 10^{-4}$  and  $4.4 \cdot 10^{-4}$  respectively.<sup>217</sup>

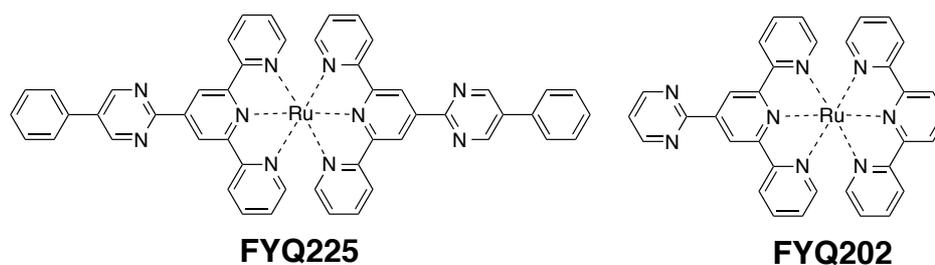


Figure 205 : Terpyridine-based references used for photophysical determination of quantum yields.

Excited state lifetimes were determined on an Edinburgh OB 900 single-photon-counting spectrometer, employing a Hamamatsu PLP2 laser diode as pulse (wavelength output, 408 nm; pulse width, 59 ps).

*- Electrochemical measurements*

Electrochemical measurements were carried out in argon-purged spectroscopic grade acetonitrile at room temperature with a BAS CV50W multipurpose potentiostat. The working electrode was a glassy carbon electrode (2 mm in diameter), the counter electrode was a Pt wire, and the pseudo-reference electrode was a silver wire. The reference was set using an internal 1.0 mM ferrocene/ferrocinium sample with its redox couple adjusted to 395 mV vs SCE in acetonitrile. The concentration of the compound was around  $10^{-3}$  M. Tetrabutylammonium hexafluorophosphate was used as supporting electrolyte, and its concentration was 0.10 M.

*- X-Ray Diffraction measurements*

X-ray crystallographic data were collected from single crystal samples, mounted on a loop fiber.

In University of Montréal, crystallographic data were collected at 100 K, using three different diffractometers: (i) a Bruker smart diffractometer equipped with an APEX II CCD Detector, a In-coatec IMuS source (using Cu/K $\alpha$  radiation,  $\alpha = 1.54178$  Å) and a Quazar MX mirror. The crystal-to-detector distance 5.0 cm, and the data collection was carried out in 512 x 512 pixel mode. The initial unit cell parameters were determined by a least-squares fit of the angular setting of strong reflections, collected by a 180.0 degree scan in 180 frames over three different parts of the reciprocal space; (ii) a Bruker Microstar diffractometer (using Cu/K $\alpha$  radiation,  $\alpha = 1.54178$  Å) equipped with a Platinum 135 CCD Detector, a Helios optics and a Kappa goniometer. The crystal-to-detector distance was 3.8 cm, and the data collection was carried out in 512 x 512 pixel mode. The initial unit cell parameters were determined by a least-squares fit of the angular setting of strong reflections, collected by a

110.0 degree scan in 110 frames over three different parts of the reciprocal space. (iii) a Bruker Venture diffractometer (Gallium Liquid Metal Jet Source (Ga/K $\alpha$  radiation,  $\alpha = 1.34139 \text{ \AA}$ )), equipped with a Photon 100 CMOS Detector, a Helios MX optics and a Kappa goniometer. The crystal-to-detector distance was 4.0 cm, and the data collection was carried out in 1024 x 1024 pixel mode.

In UPMC, intensity data were collected with a Bruker-Nonius Kappa-CCD with graphite-monochromated Mo-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Unit-cell parameters determination, data collection strategy and integration were carried out with the 2015 Nonius EVAL-14 suite of programs.

*- Hydrogen evolution measurements*

For hydrogen evolution measurements, gas chromatograms were recorded using a Perkin Elmer Clarus-480 gas chromatograph (GC) with a TCD detector, argon as the carrier gas, a 7' HayeSep N 60/80 pre-column, a 9' molecular sieve 13x45/60 column, and a 2 mL injection loop. The gas flow was set to  $31.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  when both columns are in-line. Samples solutions were prepared in standard 20 mL headspace vials and placed in a thermostatic bath set at  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . In a total volume of 10 mL the mixtures were studied in degassed DMF containing  $10^{-4} \text{ M}$  of photosensitizer,  $1.2\cdot 10^{-3} \text{ M}$  of catalyst (prepared in a glove box), 1 M of triethanolamine (TEOA) and 0.1 M of HBF $_4$  (48% in water). They were sealed with a rubber septum, pierced by two stainless steel tubes. The first tube carried a nitrogen flow pre-bubbled in spectrograde solvent and triethanolamine. The flow was set to 10.2(1) mL/min (adjusted with a manual flow controller (Porter, 1000) and referenced with a digital flowmeter (Perkin Elmer FlowMark). The second tube sent the flow to the GC sample loop and passed through a 2 mL overflow protection vial, then through a 3-way selection valve (Clippard) before being sent to the GC sample loop. A microprocessor (Arduino Uno) coupled with a custom PC interface allowed for timed injections of up to two channels. For calibration of H $_2$  production rate at a specific nitrogen flow, a syringe pump (New Era Pump) equipped with a gas-tight syringe (SGE) and a 26s gauge needle (Hamilton) was used to bubble different rates of pure hydrogen gas into the sample, to a minimum of  $0.5 \text{ }\mu\text{L}/\text{minute}$ . This gave a linear fit for peak area for H $_2$  *versus* the flow rates of H $_2$ . For calibration testing, stock cylinders of known concentration of H $_2$  in nitrogen replaced the nitrogen flow (inserted at the pre-bubbler, to keep the same vapor matrix). The measured results, independent of flow rate (under same pressure) can be easily converted into a rate of hydrogen following equation 1.

$$\text{(Eq. 1)} \quad \text{H}_2 \text{ rate } (\mu\text{L}/\text{min}) = [\text{H}_2 \text{ standard}] (\text{ppm}) \times \text{N}_2 \text{ flow rate } (\text{L}/\text{min})$$

## 2. COMPUTATIONAL STRATEGY

All calculations were performed using Gaussian 09.<sup>99</sup> The geometries of the compounds were optimised at the density functional theory (DFT) level with the hybrid PBE0 functional.<sup>67</sup> The chosen basis set was LanL2DZ<sup>S100</sup> and corresponding pseudopotential was used. Solvent (acetonitrile) was modelled by a conductor-like polarisable continuum model (cpcm).<sup>101</sup> No imaginary frequencies were observed for any optimised geometries.

## 3. EXPERIMENTAL DETAILS

Synthesis of the ligand quaterpyridine was adapted from the one reported in the literature.<sup>81</sup>  $\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2$ ,<sup>218</sup> *cis*- $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ ,<sup>97</sup> 4'-Bromophenyl-2,2':6,2''-terpyridine (BrPhtpy),<sup>219</sup> 4'-pyridil-2,2':6,2''-terpyridine (pytpty),<sup>219</sup>  $[\text{Ru}(\text{pytpty})_2](\text{PF}_6)_2$ ,<sup>116</sup> 4,4'-dicyano-2,2'-bipyridine (dcbpy),<sup>220</sup>  $[\text{Re}(\text{CO})_5]\text{Br}$ ,<sup>221</sup>  $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]\text{Br}$ ,<sup>222</sup>  $[\text{Re}(\text{dmbpy})(\text{CO})_3]\text{Br}$ ,<sup>223</sup>  $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]\text{Br}$ ,<sup>224</sup>  $[\text{Re}(\text{qpy})(\text{CO})_3]\text{Br}$ <sup>87a</sup> were synthesised as reported in the literature. All chemicals were purchased from commercial suppliers and used without further purification. The properties of the qpy ligand<sup>3</sup> and  $[\text{Ru}(\text{qpy})_3(\text{PF}_6)_2]$  complex<sup>93</sup> were consistent with previously reported data.

Compounds are described in order of appearance in the manuscript.

### - Part I - Chapter 2

**4,4':2',2'':4'',4'''-quaterpyridine:** 4,4'-bipyridine (10 g, 32 mmol) and palladium on charcoal (2 g, 10 %) were heated at 250°C for two days in a solvothermal Teflon bomb. The resulting solid was ground and extracted with a Soxhlet extractor using dichloromethane giving a first fraction. The palladium residue was then washed with hot DMF, the latter being removed under vacuum to give a second crop. The two fractions were reunited and purified by chromatography on silica gel using a gradient of DCM/MeOH (from 99:1 to 90:10) to afford an off-white powder (4.04 g, Y=41%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ = 8.90-8.83 (m, 4H), 8.83-8.76 (m, 4H), 7.78-7.71 (m, 4H), 7.68 (dd, *J* = 5, 2 Hz, 2H). IR (KBr pellets, cm<sup>-1</sup>): 1586, 1533, 1463, 1364, 807, 616, 508.

**$[\text{Ru}(\text{qpy})_3](\text{PF}_6)_2$ :**  $\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2$  (20 mg,  $4.12 \cdot 10^{-5}$  mol) and 4,4':2',2'':4'',4'''-quaterpyridine (38.4 mg,  $1.25 \cdot 10^{-4}$  mol) were dissolved in ethylene glycol (20 mL). The resulting suspension was heated at 240°C for 15 minutes using microwave irradiation ( $P_{\text{max}} = 400$  W). After cooling the mixture, water was added followed by a

saturated aqueous solution of potassium hexafluorophosphate yielding a red precipitate, which was filtered on celite and washed with water (2 x 10 mL) and diethylether (2 x 10 mL). The desired product was dissolved in acetonitrile, concentrated under vacuum and was precipitated with diethylether to afford a red powder (107 mg, Y=97%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  = 9.01 (dd,  $J$  = 2, 0.5 Hz, 2H), 8.86 - 8.79 (m, 4H), 7.99 (dd,  $J$  = 6, 0.5 Hz, 2H), 7.90 - 7.83 (m, 4H), 7.78 (dd,  $J$  = 6, 2 Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  = 158.6, 153.4, 151.7, 148.2, 144.3, 126.5, 123.7, 122.8. IR (KBr pellets,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1598, 1532, 1472, 1405, 841, 814, 628, 557.

**[Ru(bpy)<sub>2</sub>(qpy)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>:** Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mg,  $6 \cdot 10^{-5}$  mol) and 4,4':2',2'':4'',4'''-quaterpyridine (19.0 mg,  $6 \cdot 10^{-5}$  mol) were dissolved in ethylene glycol (7 mL). The resulting suspension was heated at 240°C two times six minutes using microwave irradiation ( $P_{\text{max}} = 400$  W). After cooling the mixture, water was added followed by an saturated aqueous solution of potassium hexafluorophosphate yielding a red precipitate, which was filtered on celite and washed with water (2 x 10 mL) and diethylether (2 x 10 mL). The residue dissolved in acetonitrile and concentrated under vacuum. Further purification was achieved by chromatography on silica gel using MeCN/H<sub>2</sub>O/KNO<sub>3</sub>(sat. sol.) (7:2:1) as the eluant. The fractions of the second band, containing the desired product, were reunited. After evaporation of the acetonitrile, water was added followed by an saturated aqueous solution of potassium hexafluorophosphate yielding a red precipitate, which was isolated by filtration on celite and was washed with water (2 x 10 mL) and diethylether (2 x 10 mL). The pure product was dissolved in acetonitrile, concentrated under vacuum and was precipitated with diethylether to give 45 mg of a red powder (Y = 75%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  = 8.96 (d,  $J$  = 2 Hz, 2H), 8.81 (d,  $J$  = 6 Hz, 4H), 8.53 (d,  $J$  = 8 Hz, 4H), 8.08 (tdd,  $J$  = 8, 4, 1.5 Hz, 4H), 7.84 (m, 8H), 7.76 (d,  $J$  = 6 Hz, 2H), 7.72 (dd,  $J$  = 6, 2 Hz, 2H), 7.43 (m, 4H). IR (KBr pellets,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1598, 1533, 1466, 1446, 1404, 1384, 839, 558.

**One pot synthesis of the complete series [Ru(qpy)<sub>x</sub>(bpy)<sub>3-x</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>: General procedure:** [Ru(dmsO)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, 2,2'-bipyridine and 4,4':2',2'':4'',4'''-quaterpyridine were dissolved in ethylene glycol ( $C_{[\text{Ru}]} \approx 6 \text{ mmol.L}^{-1}$ ). The resulting suspension was heated at 240°C for one hour using microwave irradiation ( $P_{\text{max}} = 400$  W). After cooling the mixture, water was added followed by an saturated aqueous solution of potassium

hexafluorophosphate yielding a precipitate, which was filtered on celite and washed with water (2 x 10 mL) and diethylether (2 x 10 mL). The residue was dissolved in acetonitrile and concentrated under vacuum. Separation of the four species was achieved by chromatography on silica gel using MeCN/H<sub>2</sub>O/KNO<sub>3</sub> (sat. sol.) (7:2:1 v/v) as eluent. The complexes were eluted in the following order: [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, [Ru(bpy)<sub>2</sub>(qpy)]<sup>2+</sup>, [Ru(bpy)(qpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, and finally [Ru(qpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. Each band was treated as follows: After evaporation of the acetonitrile, water was added followed by a saturated aqueous solution of potassium hexafluorophosphate yielding a precipitate, which was isolated by filtration on celite and was washed with water (2 x 10 mL) and diethylether (2 x 10 mL). The pure product was collected by dissolving in acetonitrile, concentrated under vacuum and was precipitated by addition of diethylether to give a red powder (orange for [Ru(bpy)<sub>3</sub>]).

**[Ru(bpy)(qpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ = 8.98 (s, 4H), 8.56 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 8.11 (td, *J* = 8, 1.5 Hz, 2H), 8.03 – 7.92 (m, 8H), 7.91 – 7.82 (m, 12H), 7.75 (td, *J* = 6, 2 Hz, 4H), 7.47 (t, *J* = 6 Hz, 4H), 7.18 – 7.14 (m, 2H). IR (KBr pellets, cm<sup>-1</sup>): 1595, 1533, 1471, 1404, 831, 555. HRMS (ESI-TOF) *m/z*: [M-2PF<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> Calcd for C<sub>50</sub>H<sub>36</sub>N<sub>10</sub>Ru 439.1085; Found 439.1092.

### - Part I - Chapter 3

**2-acetyl-4,4'-bipyridine (Ag catalysis):** 4,4'-bipyridine (250 mg, 1.6 mmol), pyruvic acid (0.33 mL, 4.8 mmol) and AgNO<sub>3</sub> (28 mg, 0.16 mmol) were dissolved in dichloromethane (4 mL). A solution of CF<sub>3</sub>COOH (1.6 mmol, 0.12 mL) and ammonium persulfate (3.2 mmol, 67 mg) in water (4 mL) is slowly added and the mixture was refluxed until the end of the gas evolution. The pH of the biphasic solution was raised to 12 using a 1M NaOH solution. The residue was taken up in a saturated sodium carbonate aqueous solution (5 mL). The aqueous phase was extracted with dichloromethane (3x10mL). The combined organic fractions were dried with MgSO<sub>4</sub>, filtered and solvent was removed under reduced pressure. The brown residue was then purified by chromatography on silica gel using ethyl acetate as an eluent, giving 80mg (25 %) of an off-white powder.

**2-acetyl-4,4'-bipyridine (Fe catalysis):** 4,4'-bipyridine (250 mg, 1.6 mmol), acetaldehyde (0.45 mL, 8.0 mmol) and FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (22 mg, 0.05 mmol) were dissolved in acetonitrile (4 mL). A solution of CF<sub>3</sub>COOH (8.0 mmol, 0.61 mL) and *t*-BuOOH (16 mmol, 2.6 mL) in acetonitrile (1 mL) is slowly added and the mixture was refluxed for 75 minutes.

Solvent was removed under reduced pressure and the residue was taken up in a saturated sodium carbonate aqueous solution (5 mL). Aqueous phase was extracted with toluene (3x10mL). The combined organic fractions were dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and solvent was removed under reduced pressure. The residue was then purified by chromatography on silica gel using ethyl acetate as an eluent, giving 108 mg (34 %) of an off-white powder.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 8.81 (dd, *J* = 5, 0.5 Hz, 1H), 8.77 (dd, *J* = 4.5, 1.5 Hz, 2H), 8.31 (dd, *J*<sub>1</sub> = 1.5, 0.5 Hz, 1H), 7.72 (dd, *J* = 5, 1.5 Hz, 1H), 7.59 (dd, *J*<sub>1</sub> = 4.5, 1.5 Hz, 2H), 2.79 (s, 3H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 26.0, 119.4, 121.5, 124.6, 144.9, 146.7, 150.1, 150.9, 154.5, 199.9. Elemental analysis calcd (%) for C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O: C 72.71, H 5.08, N 14.13; found: C 72.43, H 5.11, N 13.67. HRMS (ESI-TOF) *m/z*: [M+Na]<sup>+</sup> Calcd for C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>NaO 221.0685; Found 221.0685.

**4,4',4''-trispyridil-2,2':6,2''-terpyridine (py<sub>3</sub>tpy):** 2-acetyl-4-4'-bipyridine (250 mg, 1.26 mmol) was added into a solution of 4-pyridinecarboxaldehyde (67 mg, 0.63 mmol) in EtOH (10 mL). Potassium hydroxide pellets (170 mg) and aqueous ammonia (0.74 mL) were then added to the solution. After the first 20 minutes of reflux, another amount of aqueous ammonia was added (1.47 mL). The mixture was stirred at 80°C for 18h. The solid was collected by filtration and washed with ethanol (3x15 mL) and diethyl ether (2x15 mL). <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CF<sub>3</sub>COOD/D<sub>2</sub>O cap.) δ = 9.95 (d, *J* = 6 Hz, 2H), 9.83 (s, 2H), 9.63 (d, *J* = 5.5 Hz, 4H), 9.43 (s, 2H), 9.16 (d, *J* = 5.5 Hz, 4H), 9.10 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 8.26 (d, *J* = 7 Hz, 2H), 8.07 (m, *J* = 8 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CF<sub>3</sub>COOD/D<sub>2</sub>O cap.) δ = 156.8, 153.8, 153.2, 149.0, 147.0, 144.3, 143.1, 134.6, 132.0, 130.0, 127.0, 127.0, 125.1, 124.7, 124.2. IR (KBr pellets, cm<sup>-1</sup>): 1588, 1535, 1470, 1422, 1367, 813, 621. HRMS (ESI-TOF) *m/z*: [M+H]<sup>+</sup> Calcd for C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>N<sub>6</sub> 465.1822; Found 465.1831, [M+Na]<sup>+</sup> Calcd for C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>Na 487.1642; Found 487.1647.

**[Ru(py<sub>3</sub>tpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>:** [Ru(dmsO)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> (20 mg, 4.12·10<sup>-5</sup> mol) and 4,4',4''-trispyridil-2,2':6,2''-terpyridine (37.5 mg, 8.24·10<sup>-5</sup> mol) were added to 20 mL of ethylene glycol. The resulting yellow suspension was heated at 230°C for 2 hours using microwave irradiation. After cooling down, water was added followed by an aqueous saturated solution of potassium hexafluorophosphate and a red precipitate was obtained, filtered on Celite and washed with water (2x10 mL) and diethylether (2x10 mL). The residue

was collected by dissolution in acetonitrile yielding to a red filtrate concentrated under vacuum. The desired product was then precipitated with diethyl ether to give 41 mg of a red powder (Y = 77 %). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz):  $\delta$  = 9.34 (s, 4H), 9.04 (d,  $J$  = 2 Hz, 4H), 9.02 (dd,  $J$  = 4.5, 2 Hz, 4H), 8.76 (dd,  $J$  = 5, 2 Hz, 8H), 8.26 (dd,  $J_1$  = 4.5, 2 Hz, 4H), 7.75 (dd, 8H,  $J$  = 5, 2 Hz, 8H), 7.62 (d,  $J$  = 6 Hz, 4H), 7.55 (dd, 4H,  $J$  = 6, 2 Hz, 4H). Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{F}_{12}\text{N}_{12}\text{P}_2\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3$ : C 52.45, H 3.37, N 12.23; found: C 52.15, H 3.37, N 12.23. HRMS (ESI-TOF)  $m/z$ :  $[\text{M-PF}_6]^+$  Calcd for  $\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{F}_6\text{N}_{12}\text{PRu}$  1175.2194; Found 1175.2192.

**[Ru(py<sub>3</sub>tpy)(BrPhtpy)](PF<sub>6</sub>):** Following the general procedure of the one-pot synthesis described above, a black red powder was obtained in a 52 % yield. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz):  $\delta$  = 9.27 (s, 2H), 9.03 (s, 2H, ), 9.00 (2H, dd,  $J_1$  = 4.5 Hz,  $J_2$  = 2 Hz, ), 8.98 (d, 2H,  $J$  = 2 Hz, ), 8.77 (dd, 4H,  $J_1$  = 4.5,  $J_2$  = 2, ), 8.66 (dt, 2H,  $J_1$  = 8 Hz,  $J_2$  = 1 Hz, ), 8.22 (dd, 2H,  $J_1$  = 4.5 Hz,  $J_2$  = 2 Hz, ). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100 MHz):  $\delta$  = 122.5, 122.7, 122.9, 123.2, 123.5, 125.5, 125.6, 126.0, 128.5, 130.6, 133.7, 136.9, 139.3, 143.6, 145.0, 146.4, 148.2, 148.5, 151.7, 152.1, 153.6, 153.8, 156.3, 156.8, 159.0, 159.7. HRMS (ESI-TOF)  $m/z$ :  $[\text{M-2PF}_6]^{2+}$  Calcd for  $\text{C}_{51}\text{H}_{36}\text{BrF}_6\text{N}_9\text{Ru}$  477.5659; Found 477.5614.

**2,2'-(4-(4-bromophenyl)pyridine-2,6-diyl)dipyrazine (pz<sub>2</sub>BrPhpy):** 2-Acetylpyrazine (4.88 g, 4 mmol) and 4-bromobenzaldehyde (3.70 g, 20 mmol) were dissolved in EtOH (100 mL). KOH pellets (2.7 g, 85%, 40 mmol) and aqueous ammonia (50 mL) were then added to the solution, stirred at r.t. for 72 h. The off-white solid was collected by filtration and washed with EtOH (3x10 mL), ethyl acetate (3x10 mL), distilled water (3x10 mL) and diethyl ether (1x10 mL) to give, after drying under vacuum overnight, 5.6 g of a white powder (70%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CF}_3\text{COOD}/\text{D}_2\text{O}$  cap.):  $\delta$  = 10.55 (d,  $J$  = 1 Hz, 1H), 9.93 (dd,  $J$  = 3, 1 Hz, 1H), 9.67 (s, 1H), 9.57 (d,  $J$  = 3 Hz, 1H), 8.41-8.39 (m, 1H), 8.31-8.29 (m, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CF}_3\text{COOD}/\text{D}_2\text{O}$  cap.):  $\delta$  = 162.7, 151.1, 150.1, 149.2, 143.5, 140.0, 136.1, 135.1, 131.8, 131.6, 125.3. Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{BrN}_5(\text{CH}_3\text{OH})_{0.5}$ : C 57.65, H 3.47, N 17.24; found: C 58.08, H 3.46, N 16.78. HRMS (ESI-TOF)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  Calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{BrN}_5\text{Na}$  412.0168; Found 412.0178.

**2,6-dipyrazyl-4,4'-bipyridine (pz<sub>2</sub>bpy):** 2-Acetylpyrazine (4.88 g, 40 mmol) and 4-acetylpyridine (2.14 g, 20 mmol) were dissolved in EtOH (100 mL). KOH pellets (2.7 g, 85%, 40 mmol) and aqueous ammonia (50 mL) were then added to the solution, stirred at r.t. for 72 h. The off-white solid was collected by filtration and washed with EtOH (3x10 mL), ethyl acetate (3x10 mL), distilled water (3x10 mL) and diethyl ether (1x10 mL) to give, after drying under vacuum overnight, 3.6 g of a white powder (58%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CF<sub>3</sub>COOD/D<sub>2</sub>O cap.): δ = 10.58 (m, 1H), 10.02 (dd, *J* = 3, 1 Hz, 1H), 9.64 (s, 1H), 9.48-9.46 (m, 1H), 9.41 (d, *J* = 3 Hz, 1H), 9.04-9.02 (m, 1H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CF<sub>3</sub>COOD/D<sub>2</sub>O cap.): δ = 158.2, 158.1, 155.3, 152.6, 149.3, 145.0, 136.8, 135.7, 128.7, 125.8. Elemental analysis calcd (%) for C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub>: C 67.28, H 4.08, N 26.15; found: C 67.62, H 3.69, N 26.58. HRMS (ESI-TOF) *m/z*: [M+H]<sup>+</sup> Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>6</sub> 313.1196; Found 313.1188.

**[Ru(pz<sub>2</sub>BrPhpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>:** RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (10.0 mg, 0.44 mmol) and AgNO<sub>3</sub> (22.6 mg, 0.14 mmol) were dissolved in acetone (10 mL) in the dark. The solution was refluxed for three hours. The acetone was removed by vacuum and replaced by ethylene glycol (10 mL), followed by the addition of the ligand pz<sub>2</sub>BrPhpy (34.6 mg, 8.9·10<sup>-5</sup> mol). The mixture was heated for three hours at 200°C. After cooling down, water was added followed by an aqueous saturated solution of potassium hexafluorophosphate and a red precipitate was obtained, filtered on Celite and washed with water (2x10 mL) and diethylether (2x10 mL). The residue was collected by dissolution in acetonitrile yielding to a red filtrate concentrated under vacuum. The desired product was then precipitated with diethyl ether to give a red powder. Recrystallisation by slow diffusion of ether in acetonitrile gives 36 mg of red crystals (Y = 81 %). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 9.74 (d, *J* = 1 Hz, 1H), 9.15 (s, 1H), 8.38 (d, *J* = 3 Hz, 1H), 8.16-8.14 (m, 1H), 7.99-7.97 (m, 1H), 7.51 (dd, *J* = 3, 1 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 155.3, 154.2, 149.8, 149.4, 148.7, 146.1, 136.5, 134.0, 130.8, 126.1, 123.6. Elemental analysis calcd (%) for C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>12</sub>N<sub>10</sub>P<sub>2</sub>Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>1.5</sub>: C 38.08, H 2.27, N 11.69; found: C 38.46, H 2.59, N 11.23. HRMS (ESI-TOF) *m/z*: [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> Calcd for C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>10</sub>PRu 1024.9232; Found 1024.9235.

**[Ru(pz<sub>2</sub>bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>:** RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (10.0 mg, 0.44 mmol) and AgNO<sub>3</sub> (22.6 mg, 0.14 mmol) were dissolved in acetone (10 mL) in the dark. The solution was refluxed for three hours. The acetone was removed by vacuum and replaced by ethylene glycol (10 mL), followed by the addition of the ligand pz<sub>2</sub>bpy (27.7 mg, 8.9·10<sup>-5</sup> mol). The mixture was heated

for three hours at 200°C. After cooling down, water was added followed by an aqueous saturated solution of potassium hexafluorophosphate and a red precipitate was obtained, filtered on Celite and washed with water (2x10 mL) and diethylether (2x10 mL). The residue was collected by dissolution in acetonitrile yielding to a red filtrate concentrated under vacuum. The desired product was then precipitated with diethyl ether to give a red powder. Recrystallization by slow diffusion of ether in acetonitrile gives 32 mg of red crystals (Y = 83 %). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 9.77 (d, *J* = 1 Hz, 1H), 9.23 (s, 1H), 9.02-9.00 (m, 1H), 8.40 (d, *J* = 3, 1 Hz, 1H), 8.16-8.14 (m, 1H), 7.53 (dd, *J* = 3, 1 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 155.6, 154.0, 151.7, 149.6, 148.8, 148.0, 146.2, 145.3, 124.1, 123.3. Elemental analysis calcd (%) for C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>F<sub>12</sub>N<sub>12</sub>P<sub>2</sub>Ru(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>: C 35.05, H 2.54, N 13.26; found: C 34.65, H 2.36, N 12.77. HRMS (ESI-TOF) *m/z*: [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> Calcd for C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>F<sub>6</sub>N<sub>12</sub>PRu 871.0936; Found 871.0956.

- Part I - Chapter 4

**[Re(dcbpy)(CO)<sub>3</sub>]Br:** [Re(CO)<sub>5</sub>]Br (500 mg, 1 eq) was added to a solution a 4,4'-dicyano-2,2'-bipyridine (250.6 mg, 1 eq) in toluene. The resulting mixture was stirred at 111 °C for one hour. After ten minutes, a red precipitate of the desired product starts to form. The solid was collected by filtration and washed with diethyl ether (3x15 mL) to give 625 mg of a red powder (Y = 92%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.30 (d, *J* = 7 Hz, 2H), 8.48 (s, 2H), 7.82 (d, *J* = 7 Hz, 2H).

**General Procedure for the synthesis of hetero-bi-metallic RuRe<sub>x</sub> (x = 1, 2) assemblies:** [Re(L)(CO)<sub>3</sub>]Br and AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> were dissolved in degassed acetonitrile. The resulting yellow solution was heated in the dark at 80 °C for four hours. [Ru(pytpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> was added solid and the mixture was stirred at 80 °C overnight. After cooling down, the grey precipitate of AgBr was removed by filtration on celite and washed with acetone. The filtrates were combined and concentrated under vacuum. The mixture of compounds was purified by size exclusion chromatography on a Sephadex column (LH-20, Ø2cm, 160cm) using acetone/methanol/water (45:45:10) as eluent. The two first red bands were identified as the RuRe<sub>2</sub> species and the second as RuRe<sub>1</sub>; the third (red) and fourth (yellow) as unreacted starting materials. The assemblies bands were treated as follow: After evaporation of the acetone and methanol, a minimum of water was added followed by an aqueous saturated

solution of potassium hexafluorophosphate yielding to a red precipitate, filtered on celite and washed again with water (2x10 mL) and diethylether (2x10 mL). The pure product was then collected by dissolution in acetonitrile yielding to a filtrate concentrated under vacuum. It was finally precipitated by addition of diethylether to give the pure product.

**RuRe<sub>2</sub>-dmbpy:** Following the general procedure, [Re(dmbpy)(CO)<sub>3</sub>]Br (52.3 mg, 4 eq), AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (26.1 mg, 4.1 eq) and [Ru(pytpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (25 mg, 1 eq) are mixed to quantitatively obtain 54 mg of a red powder of the pure product. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 9.15 (d, *J* = 6 Hz, 1H), 8.89 (s, 1H), 8.57-8.51 (m, 2H), 8.31 (s, 1H), 8.03 (dd, *J* = 7, 2 Hz), 7.92 (td, *J* = 8, 1.5 Hz), 7.69 (dd, *J* = 5.5, 1 Hz, 1H), 7.31 (dd, *J* = 5.5, 1 Hz), 7.14 (ddd, *J* = 7, 6, 1 Hz, 1H), 2.60 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ = 196.73, 158.41, 156.61, 156.46, 155.23, 154.16, 153.94, 153.38, 148.27, 143.78, 139.22, 130.90, 130.32, 128.67, 126.28, 125.73, 125.65, 122.68, 118.26, 21.63. HRMS (ESI-TOF) *m/z*: [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> Calcd for C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>F<sub>6</sub>N<sub>8</sub>PRu 2065.1201; Found 2065.1403.

**RuRe<sub>1</sub>-dmbpy:** Following the general procedure, [Re(dmbpy)(CO)<sub>3</sub>]Br (13.2 mg, 1 eq), AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (7 mg, 1.1 eq) and [Ru(pytpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (25 mg, 1 eq) are mixed to obtain 32 mg of a red powder of the pure product (Y = 82 %). <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 9.15 (d, *J* = 6 Hz, 1H), 9.04 (s, 1H), 8.95 (dd, *J* = 5, 1 Hz, 1H), 8.89 (s, 1H), 8.65 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 8.57 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 8.32 (s, 1H), 8.13 (dd, *J* = 5, 2 Hz, 1H), 8.05 (dd, *J* = 5, 1 Hz, 1H), 7.97 – 7.90 (m, 2H), 7.69 (d, *J* = 6 Hz, 1H), 7.42 (d, *J* = 6 Hz 1H), 7.34 (d, *J* = 6 Hz 1H), 7.19 (ddd, *J* = 7, 6, 1 Hz, 1H), 7.15 (ddd, *J* = 7, 6, 1 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 196.82, 158.78, 158.61, 156.89, 156.54, 155.34, 154.24, 154.00, 153.51, 153.49, 152.05, 148.46, 146.76, 145.09, 143.63, 143.63, 139.28, 139.23, 130.43, 129.83, 128.98, 128.78, 128.76, 128.65, 128.65, 128.62, 126.38, 125.77, 125.75, 122.96, 122.87, 122.73, 122.72, 21.72. HRMS (ESI-TOF) *m/z*: [M]<sup>+</sup> Calcd for C<sub>55</sub>H<sub>40</sub>F<sub>12</sub>N<sub>10</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>ReRu 1467.1178; Found 1467.1157.

**RuRe<sub>2</sub>-phen:** Following the general procedure, [Re(phen)(CO)<sub>3</sub>]Br (20.9 mg, 4 eq), AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (10.5 mg, 4.1 eq) and [Ru(pytpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (10 mg, 1 eq) are mixed to quantitatively obtain 21.2 mg of a red powder of the pure product. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Acetone-d<sub>6</sub>): δ = 9.99 (d, *J* = 5 Hz, 1H), 9.24 (s, 1H), 9.14 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 8.88 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H), 8.81

(d,  $J = 8$  Hz, 1H), 8.42 – 8.39 (m, 2H), 8.19 (d,  $J = 7$  Hz, 1H), 7.98 (t,  $J = 8$  Hz, 1H), 7.57 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1H), 7.21 – 7.18 (m, 1H). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$ :  $[M]^+$  Calcd for  $C_{70}H_{44}F_{18}N_{12}O_6P_3Re_2Ru$  2059.0606; Found 2059.0633.

**RuRe<sub>1</sub>-phen**: Following the general procedure,  $[Re(phen)(CO)_3]Br$  (7.9 mg, 1 eq),  $AgCF_3SO_3$  (4.2 mg, 1.1 eq) and  $[Ru(pytpy)_2](PF_6)_2$  (15 mg, 1 eq) are mixed to obtain 17 mg of a red powder of the pure product ( $Y = 78\%$ ).  $^1H$  NMR (400 MHz, Acetone- $d_6$ )  $\delta = 10.00$  (dd,  $J = 5$ , 1 Hz, 1H), 9.49 (s, 1H), 9.27 (s, 1H), 9.15 (dd,  $J = 8$ , 1 Hz, 1H), 9.00 (d,  $J = 8$  Hz, 1H), 8.94 – 8.82 (m, 3H), 8.45 – 8.37 (m, 2H), 8.27 (dd,  $J = 4$ , 1 Hz, 1H), 8.22 (dd,  $J = 6$ , 2 Hz, 1H), 8.07 – 8.00 (m, 2H), 7.74 (d,  $J = 6$  Hz, 1H), 7.62 (d,  $J = 6$  Hz, 1H), 7.31 – 7.22 (m, 2H).  $^{13}C$  NMR (101 MHz, Acetone- $d_6$ )  $\delta$  158.09, 157.93, 156.08, 155.87, 155.06, 152.99, 152.58, 152.53, 150.94, 140.83, 138.45, 138.37, 131.47, 128.45, 128.00, 127.91, 127.69, 125.02, 124.99, 124.94, 121.88, 121.80, 121.78, 79.63. HRMS (ESI-TOF)  $m/z$ :  $[M]^+$  Calcd for  $C_{55}H_{36}F_{12}N_{10}O_3P_2ReRu$  1463.0860; Found 1463.0986.

**RuRe<sub>6</sub>-dmbpy**:  $[Re(dmbpy)(CO)_3]Br$  (16 mg,  $6.0 \cdot 10^{-5}$  mol) and  $AgCF_3SO_3$  (8 mg,  $6.2 \cdot 10^{-5}$  mol) were dissolved in degassed acetone (20 mL). The resulting yellow solution was heated in the dark at 80°C for 4 hours.  $[Ru(qpy)_3](PF_6)_2$  (10 mg,  $7.6 \cdot 10^{-6}$  mol) was added solid and the mixture was stirred at 80°C overnight. After cooling down, the grey precipitate of  $AgBr$  was removed by filtration on celite, washed with acetone. The filtrates were combined and concentrated under vacuum. The mixture of compounds was purified on a Sephadex column (Sephadex LH-20,  $\varnothing 2$ cm, 160cm) using acetone/methanol/water (45:45:10) as eluent. The first band was collected and the acetone and methanol were evaporated under vacuum. After evaporation of the acetone and methanol, a minimum of water was added followed by an aqueous saturated solution of potassium hexafluorophosphate yielding to a red precipitate, filtered on celite and washed again with water (2x10 mL) and diethylether (2x10 mL). The pure product was then collected by dissolution in acetonitrile yielding to a filtrate concentrated under vacuum. It was finally precipitated by addition of diethylether to give the pure product. Further purification was achieved supporting a concentrated solution of the mixture in acetone on a preparative TLC, then eluted with acetone, water and saturated solution of potassium nitrate (8:1:1). The first spot was identified as the  $RuRe_6$  species and the following spots as the incomplete species. Each fraction was collected by washing the

silica washed with elution mix of solvent and filtered out of the solution. Isolation of the product was achieved, following the same procedure to isolate the hexafluorophosphate salt. HRMS (ESI-TOF)  $m/z$ :  $[M-2PF_6]^{2+}$  Calcd for  $C_{150}H_{112}F_{36}N_{24}O_{18}P_6Re_6Ru$  2314.1472; Found 2314.1688.

**RuRe<sub>6</sub>-phen**: Following the previous procedure,  $[Re(phen)(CO)_3]Br$  (15.2 mg,  $6.0 \cdot 10^{-5}$  mol),  $AgCF_3SO_3$  (8 mg,  $6.2 \cdot 10^{-5}$  mol) and  $[Ru(qpy)_2](PF_6)_2$  (10 mg,  $7.6 \cdot 10^{-6}$  mol) are mixed to obtain after purification a red powder of the desired product.  $^1H$  NMR (400 MHz, Acetonitrile- $d_3$ ):  $\delta$  = 9.57 (dd,  $J$  = 4, 1 Hz, 2H), 8.79 (d,  $J$  = 9 Hz, 2H), 8.47 (s, 1H), 8.31 (d,  $J$  = 7 Hz, 2H), 8.11 (s, 2H), 8.09 – 8.04 (m, 3H), 7.45 (m, 2H), 7.22 (dd,  $J$  = 6, 2 Hz, 1H).

**RuCo<sub>2</sub>**:  $[CoCl_2] \cdot 6H_2O$  (9.4 mg,  $3.9 \cdot 10^{-5}$  mol) were dissolved in absolute ethanol (5 mL) and refluxed. At high temperature,  $[Ru(pytpy)_2](PF_6)_2$  (10 mg,  $9.9 \cdot 10^{-6}$  mol) and dimethylglyoxime (9.2 mg,  $7.91 \cdot 10^{-5}$  mol), dissolved in absolute ethanol (5 mL), were added. The resulting brown solution was heated at 80°C for 20 minutes. The solution was cooled down to r.t. and aerated to complete the oxidation of the cobalt centers by bubbling a gentle stream of air. After the addition of water (0.4 mL), the mixture was aerated for another two hours. The volume was reduced to ca. 5 mL and filtered. The resulting brown powder was dissolved in acetonitrile. The filtrate was concentrated under vacuum and the complex was precipitated with diethyl ether, giving 12.8 mg of a brown powder.  $^1H$  NMR (400 MHz, Acetonitrile- $d_3$ )  $\delta$  = 8.89 (s, 1H), 8.56 (d,  $J$  = 8 Hz, 1H), 8.47 (d,  $J$  = 5 Hz, 1H), 8.04 (d,  $J$  = 7 Hz, 1H), 7.93 (t,  $J$  = 7 Hz, 1H), 7.32 (d,  $J$  = 6 Hz, 1H), 7.16 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 1H), 2.41 (s, 6H). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$ :  $[M-2PF_6+2Cl]^{2+}$  Calcd for  $C_{59}H_{66}Cl_2Co_2N_{16}O_8Ru$  685.5771; Found 685.5951.

**RuCo<sub>6</sub>**:  $[CoCl_2] \cdot 6H_2O$  (21.6 mg,  $9.0 \cdot 10^{-5}$  mol) were dissolved in absolute ethanol (5 mL) and refluxed. At high temperature,  $[Ru(qpy)_3](PF_6)_2$  (10 mg,  $7.56 \cdot 10^{-6}$  mol) and dimethylglyoxime (21 mg,  $1.8 \cdot 10^{-4}$  mol), dissolved in absolute ethanol (5 mL), were added. The resulting brown solution was heated at 80°C for 20 minutes. The solution was cooled down to r.t. and aerated to complete the oxidation of the cobalt centers by bubbling a gentle stream of air. After the addition of water (0.4 mL), the mixture was aerated for another two hours. The volume was reduced to ca. 5 mL and filtered. The resulting brown powder was

dissolved in acetonitrile. The filtrate was concentrated under vacuum and the complex was precipitated with diethyl ether giving few milligrams of a brown powder, the product being mostly water soluble.

- Part II - Chapter 2

**CrNi<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub>:** Trenen·5HCl (185 mg, 0.5 mmol) was dissolved in water (2 mL). Solid NaOH (100 mg, 2.5 mmol) was added and the resulting mixture was stirred for 15 min. [Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·6H<sub>2</sub>O (183 g, 0.5 mmol) dissolved in water (2 mL) was added dropwise. Solid [Ag(ClO<sub>4</sub>)] (562 mg, 2.5 mmol) was added and the resulting precipitate filtered to remove the chloride anions. {CrNi<sub>2</sub>(tren)} (75 mg, 0.09 mmol) was added to the solution. Acetonitrile (0.5 mL) was added and the solution sonicated to help the dissolution of CrNi<sub>2</sub>. The non-dissolved excess was removed by filtration and the filtrate was left to evaporate. After two hours, small red crystals were formed (Y = 27 %). IR (KBr pellets, cm<sup>-1</sup>): 2149, 2024, 1594, 1457, 1341, 1138, 1112, 1090, 959, 627, 472.

**General Procedure for the synthesis of LnCu<sub>x</sub> building blocks:** The Copper building block (x equivalents with x = 3 or 4 according to the desired stoichiometry) was dissolved in water. The lanthanide was added as its nitrate salt (1 equivalent) and the mixture was stirred for 45 min. A saturated solution of salt (KPF<sub>6</sub> or NaClO<sub>4</sub>) (6 equivalents) was added and the mixture left for slow evaporation of the solvent. After one week a first crop of purple needles were formed and filtered. The filtrate was left to evaporate until no further crystals were deposited. (Y ~ 40 %).

**GdCu<sub>4</sub>-apox:** Following the general procedure, {Cu-apox} (1.02 g, 3.8 mmol) and [Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·6H<sub>2</sub>O (1.0 mmol, 0.45 g) were mixed in 50 mL of water to give purple needles in a 45 % yield. IR (KBr pellets, cm<sup>-1</sup>): 1606, 1448, 1352, 843, 560, 410.

**HoCu<sub>4</sub>-apox:** Following the general procedure, {Cu-apox} (1.02 g, 3.8 mmol) and [Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·5H<sub>2</sub>O (1.0 mmol, 0.44 g) were mixed in 50 mL of water to give purple needles in a 35 % yield. IR (KBr pellets, cm<sup>-1</sup>): 1608, 1450, 1353, 838, 560, 412.

**TbCu<sub>4</sub>-apox**: Following the general procedure, Cu-apox (1.02 g, 3.8 mmol) and [Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O (1.0 mmol, 0.44 g) were mixed in 50 mL of water to give purple needles in a 38 % yield. IR (KBr pellets, cm<sup>-1</sup>): 1606, 1450, 1352, 839, 560, 411.

**DyCu<sub>4</sub>-apox**: Following the general procedure, {Cu-apox} (1.02 g, 3.8 mmol) and [Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] $\cdot$ xH<sub>2</sub>O (1.0 mmol, 0.45 g) were mixed in 50 mL of water to give purple needles in a 43 % yield. IR (KBr pellets, cm<sup>-1</sup>): 1607, 1452, 1350, 842, 561, 410.

**GdCu<sub>3</sub>-Me<sub>4</sub>apox**: Following the general procedure, {Cu-Me<sub>4</sub>apox} (149.6 mg, 0.44 mmol) and [Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O (100 mg, 0.22 mmol) were mixed in 10 mL of water to give purple needles in a 42 % yield. IR (KBr pellets, cm<sup>-1</sup>): 1602, 1447, 1385, 1094, 628, 566.

**DyCu<sub>3</sub>-Me<sub>4</sub>apox**: Following the general procedure, {Cu-Me<sub>4</sub>apox} (149.7 mg, 0.44 mmol) and [Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] $\cdot$ xH<sub>2</sub>O (101 mg, 0.22 mmol) were mixed in 50 mL of water to give purple needles in a 38 % yield. IR (KBr pellets, cm<sup>-1</sup>): 1601, 1447, 1386, 1097, 626, 562.

**“Gd<sub>5</sub>Cu<sub>16</sub>”**: {Cu-apbox} (50.1 mg, 0.16 mmol) and NaOH (13 mg, 0.32 mmol) were dissolved in water/acetonitrile (1:1) (3 mL). The [Gd(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O (50% w/w aq. soln.) (3.9 $\cdot$ 10<sup>-2</sup> mmol) was dissolved in 10 mL of the same solvent and was added dropwise, followed by the addition of {GdCu<sub>3</sub>-Me<sub>4</sub>apox} (200 mg, 0.16 mmol). The mixture was left for slow evaporation of the solvent. After few hours tiny purple needles were formed and filtered. IR (KBr pellets, cm<sup>-1</sup>): 1612, 1449, 1405, 1356, 1334, 1299, 1202, 992, 906, 833, 755, 624, 480.

**“Dy<sub>5</sub>Cu<sub>16</sub>”**: {Cu-apbox} (50.1 mg, 0.16 mmol) and NaOH (13 mg, 0.32 mmol) were dissolved in water/acetonitrile (1:1) (3 mL). The [Dy(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O (50% w/w aq. soln.) (3.9 $\cdot$ 10<sup>-2</sup> mmol) was dissolved in 10 mL of the same solvent and was added dropwise, followed by the addition of {DyCu<sub>3</sub>-Me<sub>4</sub>apox}. The mixture was left for slow evaporation of the solvent. After few hours tiny purple needles were formed and filtered. IR (KBr pellets, cm<sup>-1</sup>): 1606, 1447, 1404, 1383, 1355, 1333, 1144, 1120, 1090

*- Part II - Chapter 3*

**RuCu<sub>6</sub>-tren:** Copper perchlorate (267 mg, 0.72 mmol), dissolved in water/acetonitrile (1:1) (6 mL), was added to a solution of tren (103 mg, 0.72 mmol) dissolved in the same solvent (6 mL) under stirring. Hexacyanoruthenate, potassium salt (25 mg, 0.06 mmol) in water/acetonitrile (1:1) (1 mL), was added dropwise and the solution left standing for a few days in the dark. After a week green blocks were formed and filtered. (Y = 53 %). IR (KBr pellets, cm<sup>-1</sup>): 2111, 1600, 1472, 1313, 1144, 115, 1090, 992, 636, 550.

**RuZn<sub>4</sub>-tren:** Zinc perchlorate (192 mg, 0.72 mmol), dissolved in water/acetonitrile (1:1) (6 mL), was added to a solution of tren (102.5 mg, 0.72 mmol) dissolved in the same solvent (6 mL) under stirring. Hexacyanoruthenate, potassium salt (50 mg, 0.12 mmol) in water/acetonitrile (1:1) (2 mL), was added dropwise and the solution left standing for a few days protected from light. After two weeks colorless crystals were formed and filtered. (Y = 45%). IR (KBr pellets, cm<sup>-1</sup>): 2074, 2056, 1602, 1473, 1455, 1396, 1366, 1322, 1275, 1245, 1143, 1121, 1108, 1088, 1008, 993, 883, 627, 547.

**Ru(Zn<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.8</sub>)<sub>4</sub>-tren:** Zinc perchlorate (110 mg, 0.41 mmol) and copper perchlorate (8 mg, 0.02 mmol) dissolved in a mixture of water/acetonitrile (1:1) (5 mL) were added to a solution of tren (61.5 mg, 0.43 mmol). Hexacyanoruthenate, potassium salt (30 mg, 0.07 mmol) dissolved in a minimum of water was added and the Zn/Cu mixture and left standing in the dark. After a month pale green crystals were formed and filtered. (Y = 20 %). IR (KBr pellets, cm<sup>-1</sup>): 2072, 2056, 1652, 1601, 1559, 1473, 1456, 1393, 1365, 1322, 1290, 1275, 1140, 1120, 1089, 1007, 990, 626, 548.

**MoCu<sub>4</sub>-tren:** Copper chloride (880 mg, 6.5 mmol) dissolved in water/acetonitrile (1:4) (25 mL) were added dropwise to a solution of tren (1.02 g, 7.0 mmol) dissolved in the same solvent (25 mL) under stirring. Octacyanomolybdate, potassium salt (500 mg, 1.0 mmol) dissolved in water (25 mL) was added slowly under gentle stirring. The solution was left standing for a few days in the presence of a large excess of sodium hexafluorophosphate salt. The green cubic crystals are formed after few days, collected and the filtrate is let for slow evaporation protected from light. After another few days, green needles crystals were formed

and collected, washed with water. (Y = 15%) IR (KBr pellets,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2154, 2123, 1598, 1474, 1314, 842, 558.

*- Part II - Chapter 4*

**MoCuTb-Ru chain** :  $[\text{Cu-vp-Tb}](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$  (24.4 mg,  $3.02 \cdot 10^{-5}$  mol) was dissolved in water/acetonitrile (1:2) (10 mL). Octacyanomolybdate, potassium salt (15 mg,  $3.02 \cdot 10^{-5}$  mol) dissolved in water (3 mL) was added slowly under gentle stirring.  $[\text{Ru}(\text{pz}_2\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  (26.2 mg,  $2.60 \cdot 10^{-5}$  mol) dissolved in the same solvent (5 mL) was added dropwise without stirring. An eventual precipitate was filtered off and the red solution left for standing in the dark. After two days, dark-red needles crystals were formed and collected by filtration. (Y = 40 %) IR (KBr pellets,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2105, 1648, 1639, 1631, 1602, 1479, 1410, 1292, 1232, 1193, 1068, 852, 742.

## 4. CRYSTALLOGRAPHIC DETAILS

Tableau 23 : Crystallographic information for complex  $[Ru(qpy)_3]Cl_2$ 

Compound	$[Ru(qpy)_3Cl_2]$
CCDC Number	1046675
Formula	$(C_{60}H_{42}N_{12}Ru_1) 2(Cl) 5(H_2O)$
$M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> ) : $d_{calcd}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	1192.89 : 0.835
$T$ (K)	100(2)
F(000)	2416
Crystal System	Cubic
Space Group	$P4_132$
Unit Cell	
$a$ (Å)	21.1118(3)
$b$ (Å)	21.1118(3)
$c$ (Å)	21.1118(3)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	90.00
$\gamma$ (°)	90.00
$V$ (Å <sup>3</sup> ) : $Z$	9409.7(2) : 4
$\theta_{range}$ (°) : completeness	2.96-53 : 99.7%
$R_{int}$ :collec./indep. : $R_{int}$	94438/3021: 9.78%
$m$ (mm <sup>-1</sup> )	2.168
$R1^a$ : $wR2^b$ : GoF <sup>c</sup>	0.0669 : 0.2055 : 1.172
max/min residual electron density (e.Å <sup>-3</sup> )	0.515 / -0.728
Flack parameter	0.029(8)

<sup>a</sup>  $R1$  defined as  $\Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$     <sup>b</sup>  $wR2$  defined as  $\{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$     <sup>c</sup>  $R1$  based on observed reflections with  $[I > 2s(I)]$ ;  $wR2$  and GoF based on all data

Tableau 24 : Crystallographic information for complex  $[Ru(qpy)_3](PF_6)_2$

Compound	$[Ru(qpy)_3](PF_6)_2$
CCDC Number	1046674
Formula	$(C_{60}H_{42}N_{12}Ru_1) 2(PF_6) 2(CH_3CN) (C_4H_9O)$
$M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> ) : $d_{calcd}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	1 476.84 : 1.231
$T$ (K)	100(2)
F(000)	4517
Crystal System	Trigonal
Space Group	R-3
Unit Cell	
$a$ (Å)	17.6408(12)
$b$ (Å)	17.6408(12)
$c$ (Å)	44.355(3)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	90.00
$\gamma$ (°)	120.00
$V$ (Å <sup>3</sup> ) : $Z$	11954.0(19) : 6
$\theta_{range}$ (°) : completeness	2.600-53.594 : 99.8%
$R_{file:collec./indep.}$ : $R_{int}$	99995/4875: 7.74%
$m$ (mm <sup>-1</sup> )	1.721
$R1^a$ : $wR2^b$ : $GoF^c$	0.0885 : 0.2708 : 1.113
max/min residual electron density (e.Å <sup>-3</sup> )	2.035 / -1.120
Flack parameter	n/a

<sup>a</sup> R1 defined as  $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$  <sup>b</sup> wR2 defined as  $\{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$  <sup>c</sup> R1 based on observed reflections with  $[I > 2s(I)]$ ; wR2 and GoF based on all data

Tableau 25 : Crystallographic information for complex  $[Ru(qpy)_2(bpy)](PF_6)_2$

Empirical formula	C <sub>50</sub> H <sub>36</sub> F <sub>12</sub> N <sub>10</sub> P <sub>2</sub> Ru	
Formula weight	1243.90	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 12.7396(9) Å	α = 75.918(3)°.
	b = 13.6820(9) Å	β = 87.442(3)°.
	c = 18.9110(13) Å	γ = 76.275(3)°.
Volume	8105.6(4) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.330 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.391 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1248	
Crystal size	0.35 x 0.21 x 0.13 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.110 to 25.713°.	
Reflections collected	164591	
Independent reflections	11686 [R(int) = 0.0437]	
Completeness	99.2 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	11684 / 0 / 828	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.106	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0496, wR2 = 0.1311	
R indices (all data)	R1 = 0.0502, wR2 = 0.1307	
Largest diff. peak and hole	1.415 and -0.888 e.Å <sup>-3</sup>	

Tableau 26 : Crystallographic information for complex  $[Ru(py_3tpy)_2](PF_6)_2$

Empirical formula	C67 H60 F12 N12 O3 P2 Ru
Formula weight	1472.28
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 15.5210(7) Å $\alpha = 90^\circ$ . b = 23.4518(10) Å $\beta = 91.000(3)^\circ$ . c = 20.2925(9) Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	7385.3(6) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.324 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.337 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3008
Crystal size	0.27 x 0.18 x 0.15 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.879 to 23.367°.
Index ranges	-17<=h<=17, -26<=k<=26, -20<=l<=22
Reflections collected	72246
Independent reflections	10659 [R(int) = 0.0402]
Completeness to theta = 25.242°	79.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.862 and 0.785
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10659 / 22 / 848
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.104
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0815, wR2 = 0.2248
R indices (all data)	R1 = 0.1184, wR2 = 0.2680
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.272 and -0.654 e.Å <sup>-3</sup>

Tableau 27: Crystallographic information for complex  $[Ru(pz_2BrPhpy)_2](PF_6)_2$

Empirical formula	C42 H30 Br2 F12 N12 P2 Ru
Formula weight	1253.61
Temperature	100(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 9.1842(2) Å $\alpha = 90^\circ$ . b = 25.0241(5) Å $\beta = 97.9754(8)^\circ$ . c = 19.5785(4) Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	4456.13 Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.869 Mg/m <sup>3</sup>
F(000)	2472
Crystal size	0.10 x 0.06 x 0.04 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.532 to 71.898°.
Reflections collected	118150
Independent reflections	4358 [R(int) = 0.0400]
Completeness	99 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7536 and 0.6382
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4358 / 0 / 327
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.049
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0465, wR2 = 0.1401
R indices (all data)	R1 = 0.0506, wR2 = 0.1452
Largest diff. peak and hole	2.082 and -1.308 e.Å <sup>-3</sup>

Tableau 28 : Crystallographic information for assembly RuRe<sub>2</sub>-phen

Empirical formula	C70 H44 F24 N12 O6 P4 Re2 Ru
Formula weight	2202.55
Temperature	100(2) K
Wavelength	1.34139 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 22.4133(13) Å      α = 90°. b = 28.8909(13) Å      β = 104.39°. c = 25.5822(13) Å      γ = 90°.
Volume	16565.5(15) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.708 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	5.808 mm <sup>-1</sup>
F(000)	8252
Crystal size	0.35 x 0.16 x 0.15 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.170 to 60.733°.
Reflections collected	56991
Independent reflections	11341 [R(int) = 0.0337]
Completeness	59 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7519 and 0.4913
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	11341 / 0 / 1042
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.089
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0480, wR2 = 0.1441
R indices (all data)	R1 = 0.0518, wR2 = 0.1481
Largest diff. peak and hole	1.343 and -1.137 e.Å <sup>-3</sup>

Tableau 29 : Crystallographic information for complex  $GdCu_4$ -apox

Empirical formula	C32 H76 Cu4 F18 Gd N16 O14 P3	
Formula weight	1755.43	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 21.9937(4) Å	a = 90°
	b = 16.8985(3) Å	b = 97.5920(10)°
	c = 16.4208(3) Å	g = 90°
Volume	6049.46(19) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.925 g.cm <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	2.669 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3508	
Crystal size	0.4 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
q range for data collection	1.87° to 32.58°	
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 33, -25 ≤ k ≤ 25, -24 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	48177	
Independent reflections	11010 [R(int) = 0.0209]	
Completeness to q = 32.58°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7994	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	11010 / 0 / 438	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.021	
Final R indices [I > 2s(I)]	R1 = 0.0246, wR2 = 0.0599	
R indices (all data)	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0638	
Largest difference peak and hole	0.942 and -0.707 e.Å <sup>-3</sup>	

Tableau 30 : : Crystallographic information for complex  $TbCu_4$ -apox

Empirical formula	C32 H84 Cu4 F18 N16 O18 P3 Tb	
Formula weight	1829.14	
Temperature	200(1) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 14.1388(9) Å	a = 91.406(3)°.
	b = 14.4396(9) Å	b = 110.907(3)°.
	c = 18.2190(12) Å	g = 106.921(3)°.
Volume	3289.8(4) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.847 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.529 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1840	
Crystal size	0.6 x 0.4 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.21 to 30.58°.	
Index ranges	-20<=h<=20, -20<=k<=20, -26<=l<=25	
Reflections collected	102754	
Independent reflections	20010 [R(int) = 0.0259]	
Completeness to theta = 30.58°	98.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.4479	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	20010 / 0 / 910	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.134	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0436, wR2 = 0.1112	
R indices (all data)	R1 = 0.0559, wR2 = 0.1285	
Largest diff. peak and hole	1.756 and -1.492 e.Å <sup>-3</sup>	

Tableau 31 : Crystallographic information for complex RuCu<sub>6</sub>-tren

Empirical formula	C42 H55 Cl8 Cu6 N30 O32 Ru
Formula weight	2258.07
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P c
Unit cell dimensions	a = 24.4632(6) Å      a = 90° b = 14.2016(4) Å      b = 90.0670(10)° c = 27.9026(8) Å      g = 90°
Volume	9693.8(5) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.547 g.cm <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	1.745 mm <sup>-1</sup>
F(000)	4508
Crystal size	0.1 x 0.1 x 0.05 mm <sup>3</sup>
q range for data collection	1.434° to 30.134°
Index ranges	-34<=h<=33, -20<=k<=20, -39<=l<=39
Reflections collected	161530
Independent reflections	56472 [R(int) = 0.0395]
Completeness to q = 25.242°	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	56472 / 2 / 2084
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.055
Final R indices [I > 2s(I)]	R1 = 0.0858, wR2 = 0.2393
R indices (all data)	R1 = 0.1113, wR2 = 0.2576
Absolute structure parameter	0.081(4)
Extinction coefficient	n/a
Largest difference peak and hole	1.814 and -1.055 e.Å <sup>-3</sup>

Tableau 32: Crystallographic information for complex RuZn<sub>4</sub>-tren

Empirical formula	C30 H52 Cl4 N22 O18 Ru1 Zn4
Formula weight	1513.28
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 14.7733(7) Å      α = 90°. b = 14.0929(6) Å      β = 102.772(2)°. c = 28.2553(13) Å     γ = 90°.
Volume	5737.2(5) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.752 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.174 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3048
Theta range for data collection	1.478 to 30.059°.
Reflections collected	84728
Independent reflections	16785
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	16785 / 0 / 713
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.999
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0866
R indices (all data)	R1 = 0.0433 wR2 = 0.0909
Largest diff. peak and hole	1.47 and -1.42 e.Å <sup>-3</sup>

Tableau 33 : Crystallographic information for complex RuZnCu<sub>6</sub>-tren

Empirical formula	C30 H76 Cl4 Cu0.2 N22 O18 Ru Zn0.8
Formula weight	1536.10
Temperature	200(1) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	a = 14.7805(2) Å      a = 90° b = 14.0971(2) Å      b = 102.8510(10)° c = 28.2685(4) Å      g = 90°
Volume	5742.55(14) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.777 g.cm <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	2.138 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3141
Crystal size	0.6 x 0.5 x 0.2 mm <sup>3</sup>
q range for data collection	1.413° to 30.519°
Index ranges	-21<=h<=20, -20<=k<=20, -37<=l<=40
Reflections collected	103787
Independent reflections	17449 [R(int) = 0.0197]
Completeness to q = 25.242°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.751 and 0.442
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	17449 / 0 / 712
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.089
Final R indices [I > 2s(I)]	R1 = 0.0247, wR2 = 0.0635
R indices (all data)	R1 = 0.0294, wR2 = 0.0687
Largest difference peak and hole	1.335 and -1.324 e.Å <sup>-3</sup>

Tableau 34 : Crystallographic information for complex (phen)FeCu<sub>4</sub>-tren

Empirical formula	C40 H82 Cu4 Cl6 Fe N2 O25
Formula weight	1539.79
Temperature	295
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 14.581(11) Å      a = 90° b = 29.044(16) Å      b = 130.71(6)° c = 18.679(12) Å      g = 90°
Volume	7685(9) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.33 g.cm <sup>-3</sup>
Reflections collected	14320
Independent reflections	13407 [R(int) = 0.06]
Completeness to $\theta = 30.41^\circ$	99.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3650 / 1 / 190
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.053
Final R indices [I > 2s(I)]	R1 = 0.1065, wR2 = 0.1196

Tableau 35 : Crystallographic information for complex  $\text{MoCu}_4\text{-tren}$ 

Empirical formula	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Cu <sub>0.50</sub> F <sub>6</sub> K <sub>0.50</sub> Mo <sub>0.13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>0.50</sub> P	
Formula weight	312.40	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	I 4 m m	
Unit cell dimensions	a = 19.5839(7) Å	a = 90°
	b = 19.5839(7) Å	b = 90°
	c = 11.6046(5) Å	g = 90°
Volume	4450.7(3) Å <sup>3</sup>	
Z	16	
Density (calculated)	1.865 g.cm <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	1.558 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2452	
Crystal size	0.3 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
q range for data collection	2.04° to 30.41°	
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 21, -25 ≤ k ≤ 27, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	14215	
Independent reflections	3650 [R(int) = 0.0276]	
Completeness to q = 30.41°	99.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3650 / 1 / 190	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.561	
Final R indices [I > 2s(I)]	R <sub>1</sub> = 0.1143, wR <sub>2</sub> = 0.3267	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1245, wR <sub>2</sub> = 0.3451	
Absolute structure parameter	0.06(4)	
Largest difference peak and hole	2.591 and -1.566 e.Å <sup>-3</sup>	

Tableau 36 : Crystallographic information for the MoCuTb-Ru chain.

Empirical formula	C252 H168 Cu4 F24 Mo4 N88 O68 P4 Ru4 Tb4	
Formula weight	7774.49	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 27.2012(6) Å	a = 90°.
	b = 23.9241(5) Å	b = 110.6200(10)°.
	c = 25.3060(6) Å	g = 90°.
Volume	15413.2(6) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.675 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.644 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	7672	
Crystal size	? x ? x ? mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.892 to 30.096°.	
Index ranges	-38<=h<=19, -33<=k<=26, -35<=l<=35	
Reflections collected	83609	
Independent reflections	22487 [R(int) = 0.0258]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	22487 / 15 / 1184	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.207	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0559, wR2 = 0.1340	
R indices (all data)	R1 = 0.0702, wR2 = 0.1397	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.559 and -1.602 e.Å <sup>-3</sup>	

## 5. COMPUTATIONAL RESULTS

Tableau 37 : Atoms coordinates of  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  (PEB1PBE/LANL2DZ)

Label	Atom	X	Y	Z					
					47	H	1.4083940	1.3295530	2.4435990
1	C	-1.7522690	2.2805850	-0.5797130	48	H	-1.8396160	0.5570880	2.4514720
2	C	-1.1078020	-2.6557050	-0.5766900	49	N	-1.4557980	1.0273190	-1.0499630
3	C	2.8302920	-0.5319560	0.5783760	50	N	-0.1631810	-1.7794210	-1.0454810
4	C	-0.9570940	2.7124700	0.5785730	51	N	1.5785620	-0.8397170	1.0458560
5	C	-1.8774170	-2.1784650	0.5809670	52	N	-0.0615730	1.7845880	1.0443060
6	C	2.8556060	0.3755760	-0.5774560	53	N	-1.5126140	-0.9423680	1.0484530
7	C	-1.2956980	-3.9056470	-1.1811930	54	N	1.6228160	0.7488140	-1.0472090
8	C	-2.9115340	-2.9033000	1.1878740	55	Ru	0.0021760	-0.0004750	-0.0007520
9	C	3.9772490	-1.0636030	1.1825880	56	H	4.8468590	2.0755320	-2.7543230
10	C	4.0300910	0.8450090	-1.1803180	57	H	-4.2135320	3.1544230	-2.7641310
11	C	-2.7445610	3.0627880	-1.1854220	58	H	4.7251110	-2.3380170	2.7557790
12	C	-1.0762810	3.9691670	1.1866770	59	H	-0.6453180	-5.2304610	-2.7561980
13	C	-3.4433990	2.5592130	-2.2869130	60	H	-4.3833870	-2.9108860	2.7665360
14	C	-0.5095640	-4.2661040	-2.2800400	61	H	-0.3531340	5.2522430	2.7645180
15	C	3.9454420	1.7059020	-2.2789730					
16	C	3.8452620	-1.9207880	2.2794020					
17	C	-3.5817510	-2.3597840	2.2882110					
18	C	-0.2703540	4.2834020	2.2853170					
19	C	-3.1316580	1.2773170	-2.7616990					
20	C	0.4528530	-3.3626710	-2.7529840					
21	C	2.6802630	2.0808370	-2.7528850					
22	C	2.5611810	-2.2296980	2.7501170					
23	C	0.6428090	3.3282680	2.7539280					
24	C	-3.2003540	-1.0956660	2.7600190					
25	C	-2.1353820	0.5422120	-2.1181590					
26	C	0.5976890	-2.1323250	-2.1106370					
27	C	1.4543220	-1.6725880	2.1084700					
28	C	0.7196040	2.0933730	2.1086260					
29	C	-2.1649270	-0.4180330	2.1151130					
30	C	1.5445000	1.5844500	-2.1119790					
31	H	-2.0419860	-4.5928650	-0.8032900					
32	H	-3.1949190	-3.8777470	0.8108250					
33	H	4.9619470	-0.8171860	0.8061120					
34	H	4.9997300	0.5476320	-0.8016410					
35	H	-2.9739020	4.0505090	-0.8061740					
36	H	-1.7847650	4.6968220	0.8116080					
37	H	-3.6467180	0.8491980	-3.6132140					
38	H	1.0824860	-3.6003860	-3.6019150					
39	H	2.5683450	2.7443590	-3.6019200					
40	H	2.4129440	-2.8884110	3.5973430					
41	H	1.2860300	3.5296490	3.6020840					
42	H	-3.6914390	-0.6377130	3.6101610					
43	H	-1.8646720	-0.4486020	-2.4573710					
44	H	1.3260290	-1.4070990	-2.4480330					
45	H	0.5514010	1.8472930	-2.4504770					
46	H	0.4481920	-1.8839390	2.4448150					

Tableau 38 : Atoms coordinates of  $[Ru(bpy)_2(qpy)]^{2+}$  (PEB1PBE/LANL2DZ)

Label	Atom	X	Y	Z					
					52	H	5.0643410	3.0682570	2.0194980
1	C	-1.4647860	0.7303940	0.0874820	53	H	0.1848680	0.0259680	5.0667960
2	C	3.1918900	1.9878770	-1.1691830	54	H	5.0644330	-3.0689040	-2.0181440
3	C	3.1907640	-1.9883620	1.1697690	55	H	-1.1026060	-4.5279150	-0.5528750
4	C	-1.4647940	-0.7301610	-0.0879140	56	H	0.1865520	-0.0253620	-5.0671940
5	C	2.4064770	1.4917750	-2.3082910	57	H	0.8704640	3.0524960	0.4122520
6	C	2.4050390	-1.4920830	2.3085920	58	H	3.2452500	1.3693550	2.0865940
7	C	4.2055760	2.9491250	-1.2755710	59	H	0.0096900	0.7658400	2.6964040
8	C	2.5554110	1.9525090	-3.6229600	60	H	3.2461170	-1.3691850	-2.0858510
9	C	4.2039640	-2.9500880	1.2764910	61	H	0.8704070	-3.0522850	-0.4129140
10	C	2.5532310	-1.9530190	3.6232740	62	H	0.0101220	-0.7649660	-2.6967990
11	C	-2.6227410	1.5090880	0.1658500	63	H	-6.9639910	3.9885650	-0.6946190
12	C	-2.6227590	-1.5088380	-0.1662800	64	H	-6.9639600	-3.9883790	0.6943550
13	C	-2.5352650	2.9000950	0.3428400	65	H	-4.9724140	2.5311900	-0.9127080
14	C	4.8959810	3.3535820	-0.1287710	66	H	-4.9723870	-2.5309830	0.9123550
15	C	1.7559720	-1.4135070	4.6376130	67	H	-2.9122170	5.2189840	1.7934940
16	C	4.8947860	-3.3546170	0.1299690	68	H	-2.9123310	-5.2186780	-1.7940550
17	C	1.7582740	1.4133000	-4.6375530	69	H	-4.9836310	6.5780390	1.8699820
18	C	-2.5353040	-2.8998400	-0.3433340	70	H	-4.9837320	-6.5777530	-1.8704500
19	C	-1.2466010	3.4605750	0.4357310	71	N	-0.2199440	1.2973740	0.1783600
20	C	4.5555150	2.7841350	1.1062870	72	N	2.8656870	1.4369890	0.0431330
21	C	0.8223240	-0.4194500	4.3126240	73	N	2.8654310	-1.4371030	-0.0426060
22	C	4.5552430	-2.7847470	-1.1051470	74	N	-0.2199580	-1.2971520	-0.1788220
23	C	-1.2466510	-3.4603200	-0.4363240	75	N	1.4895700	0.5200520	-2.0005730
24	C	0.8239740	0.4197680	-4.3128220	76	N	1.4887020	-0.5199130	2.0006070
25	C	-0.1266340	2.6389460	0.3477710	77	N	-6.0762430	5.3537880	0.5956040
26	C	3.5384560	1.8297020	1.1526540	78	N	-6.0762770	-5.3535540	-0.5959630
27	C	3.5386290	-1.8298570	-1.1518540	79	Ru	1.3760140	0.0000900	-0.0000180
28	C	-0.1266730	-2.6387050	-0.3483500					
29	C	0.7171830	0.0008030	-2.9859970					
30	C	0.7162360	-0.0003310	2.9857890					
31	C	-6.0512630	4.2294520	-0.1591200					
32	C	-6.0512630	-4.2292390	0.1587900					
33	C	-4.9264460	3.4036900	-0.2700790					
34	C	-4.9264490	-3.4034650	0.2697000					
35	H	5.6824010	4.0964720	-0.1983730					
36	H	1.8613580	-1.7619820	5.6586970					
37	H	5.6808230	-4.0978890	0.1998260					
38	C	-3.7507960	3.7408330	0.4286250					
39	H	1.8642320	1.7616130	-5.6586330					
40	C	-3.7508390	-3.7405770	-0.4290850					
41	C	-3.7743300	4.9110180	1.2120400					
42	C	-3.7744100	-4.9107380	-1.2125350					
43	C	-4.9449090	5.6768240	1.2665280					
44	C	-4.9449830	-5.6765550	-1.2669720					
45	H	4.4585850	3.3780800	-2.2368230					
46	H	3.2798190	2.7220060	-3.8575350					
47	H	4.4562810	-3.3793600	2.2377820					
48	H	3.2771600	-2.7229000	3.8580680					
49	H	-3.5943270	1.0343760	0.1114340					
50	H	-3.5943390	-1.0341180	-0.1118100					
51	H	-1.1025500	4.5281790	0.5521970					

Tableau 39 : Atoms coordinates of  $[Ru(bpy)(qpy)_2]^{2+}$  (PEB1PBE/LANL2DZ)

Label	Atom	X	Y	Z					
					49	C	-2.7130980	-4.7447100	-5.6460710
1	C	2.7494110	0.1067890	0.0400880	50	C	-7.9625380	0.6971190	3.1928230
2	C	-0.3088840	3.9763780	-0.6668130	51	C	7.9625370	0.6971210	-3.1928240
3	C	-2.7494120	0.1067890	-0.0400880	52	C	2.7130960	-4.7447100	5.6460710
4	C	2.0462080	-0.6825070	1.0626160	53	H	-0.4725530	6.1150100	-0.9413160
5	C	0.3088920	3.9763760	0.6668150	54	H	0.4725710	6.1150080	0.9413180
6	C	-2.0462090	-0.6825060	-1.0626170	55	H	-4.6953370	-0.7859240	-0.2510000
7	C	-0.6537860	5.1376980	-1.3702030	56	H	-3.6926540	-1.9259280	-1.6732470
8	C	0.6537990	5.1376950	1.3702060	57	H	4.6953350	-0.7859260	0.2509990
9	C	-4.1046200	-0.0413990	0.2672820	58	H	3.6926530	-1.9259270	1.6732470
10	C	-2.6449470	-1.6944100	-1.8178000	59	H	4.2744090	2.3441390	-2.6869950
11	C	4.1046180	-0.0414000	-0.2672820	60	H	-1.9188710	3.6253210	-4.1490630
12	C	2.6449460	-1.6944110	1.8178000	61	H	0.0847010	-2.5480970	-3.6605520
13	C	4.7000650	0.7510450	-1.2630360	62	H	-4.2744100	2.3441380	2.6869970
14	C	-1.2391910	5.0298070	-2.6355890	63	H	-0.0847030	-2.5481010	3.6605480
15	C	-1.9034550	-2.3964990	-2.7828490	64	H	1.9188700	3.6253120	4.1490680
16	C	-4.7000660	0.7510460	1.2630360	65	H	1.8901850	2.5065890	-2.0703320
17	C	1.2392010	5.0298010	2.6355930	66	H	-1.2620300	1.6332850	-2.8084200
18	C	1.9034540	-2.3965010	2.7828480	67	H	1.0314930	-0.7358610	-2.2778450
19	C	3.8786590	1.6849360	-1.9237290	68	H	-1.8901860	2.5065880	2.0703320
20	C	-1.4682370	3.7551750	-3.1725600	69	H	-1.0314960	-0.7358650	2.2778420
21	C	-0.5522130	-2.0362780	-2.9489120	70	H	1.2620230	1.6332790	2.8084240
22	C	-3.8786600	1.6849360	1.9237290	71	H	-4.8848630	-5.9303140	-3.4897680
23	C	0.5522110	-2.0362820	2.9489090	72	H	-9.1744110	-0.1885440	0.2740000
24	C	1.4682390	3.7551680	3.1725640	73	H	9.1744090	-0.1885580	-0.2740050
25	C	2.5351440	1.7924970	-1.5767880	74	H	4.8848670	-5.9303110	3.4897700
26	C	-1.1054900	2.6329770	-2.4264480	75	H	-3.8999700	-4.1668970	-2.0540330
27	C	-2.5351440	1.7924970	1.5767880	76	H	-6.8011130	0.0468350	-0.3950790
28	C	0.0053670	-1.0227820	2.1672290	77	H	6.8011120	0.0468230	0.3950760
29	C	1.1054890	2.6329720	2.4264520	78	H	3.8999730	-4.1668960	2.0540340
30	C	-0.0053700	-1.0227790	-2.1672320	79	H	5.9218000	1.1250730	-3.7112570
31	C	-4.0984580	-5.2895440	-3.8754710	80	H	-1.3321060	-3.1182350	-5.3853600
32	C	-8.4278970	0.0998530	1.0070290	81	H	-5.9218000	1.1250650	3.7112580
33	C	8.4278950	0.0998440	-1.0070330	82	H	1.3321020	-3.1182380	5.3853580
34	C	4.0984600	-5.2895420	3.8754720	83	H	-2.4085260	-4.9462300	-6.6680570
35	C	-3.5460370	-4.2847930	-3.0724320	84	H	-8.3384510	0.8721300	4.1957900
36	C	-7.0835540	0.2241480	0.6370160	85	H	8.3384500	0.8721370	-4.1957900
37	C	7.0835530	0.2241400	-0.6370190	86	H	2.4085230	-4.9462310	6.6680560
38	C	3.5460390	-4.2847920	3.0724320	87	N	1.9686260	1.0225960	-0.6161180
39	H	-1.5103300	5.9211960	-3.1896930	88	N	-0.5358700	2.7343120	-1.2005960
40	C	-2.5206140	-3.4712500	-3.5926920	89	N	-1.9686270	1.0225950	0.6161180
41	C	-6.1336740	0.6068290	1.6041570	90	N	0.7282150	-0.3500650	1.2389760
42	C	6.1336720	0.6068280	-1.6041580	91	N	0.5358720	2.7343090	1.2005980
43	H	1.5103440	5.9211890	3.1896970	92	N	-0.7282170	-0.3500630	-1.2389780
44	C	2.5206130	-3.4712510	3.5926910	93	N	-3.6990520	-5.5279430	-5.1474530
45	C	-2.1018300	-3.7197280	-4.9142530	94	N	-8.8769530	0.3286690	2.2641710
46	C	-6.5996120	0.8480570	2.9113010	95	N	8.8769520	0.3286650	-2.2641740
47	C	6.5996110	0.8480610	-2.9113010	96	N	3.6990520	-5.5279420	5.1474540
48	C	2.1018280	-3.7197300	4.9142510	97	Ru	-0.0000010	1.1339620	0.0000000

Tableau 40 : Atoms coordinates of  $[Ru(qpy)_3]^{2+}$  in PEBIPBE/LANL2DZ

Label	Atom	X	Y	Z	50	C	-5.8160340	-0.3459810	4.3490380
1	C	0.4439260	2.8725770	0.5794830	51	C	-3.1640590	-4.9119710	-4.3345540
2	C	2.2627620	-1.8123270	0.5826480	52	C	2.6410330	5.2090590	4.3284330
3	C	-2.2525090	-1.8406740	-0.5815060	53	C	5.8007090	-0.3157990	-4.3680690
4	C	-0.4670130	2.8711090	-0.5842270	54	C	-2.6823030	5.1979350	-4.3303880
5	C	2.7094030	-1.0311100	-0.5898520	55	C	3.9975040	-5.8445780	4.9509940
6	C	-2.7092030	-1.0565400	0.5850080	56	C	-7.0839390	-0.5060650	4.9326780
7	C	3.0338420	-2.8101630	1.1974430	57	C	-3.9247470	-5.9434740	-4.9099660
8	C	3.9618980	-1.1870050	-1.2028810	58	C	3.1463540	6.3868870	4.9036300
9	C	-3.0081310	-2.8569350	-1.1855110	59	C	7.0680020	-0.4718410	-4.9540110
10	C	-3.9627320	-1.2171030	1.1942120	60	C	-3.1936670	6.3735860	-4.9049340
11	C	0.9395660	4.0375110	1.1844340	61	H	4.0246960	-3.0287470	0.8201890
12	C	-0.9655120	4.0345500	-1.1896270	62	H	4.6550800	-1.9272710	-0.8239040
13	C	1.8032900	3.9583950	2.2967340	63	H	-3.9933000	-3.0910440	-0.8026660
14	C	2.5410090	-3.5124310	2.3172830	64	H	-4.6498330	-1.9639170	0.8170640
15	C	-4.3268760	-0.4319620	2.3080710	65	H	0.6405160	5.0065420	0.8056130
16	C	-2.5069180	-3.5586220	-2.3019950	66	H	-0.6705490	5.0047150	-0.8102820
17	C	4.3162760	-0.4060130	-2.3229770	67	H	2.8077700	2.5257370	3.6047570
18	C	-1.8296900	3.9528830	-2.3015510	68	H	0.7979700	-3.6734150	3.6245850
19	C	2.1352350	2.6666770	2.7665990	69	H	-3.5956080	1.1609220	3.6117350
20	C	1.2522340	-3.1632460	2.7830620	70	H	-0.7676910	-3.6956370	-3.6169340
21	C	-3.3791370	0.5083680	2.7738140	71	H	-2.8318920	2.5181090	-3.6084980
22	C	-1.2268580	-3.1891130	-2.7759470	72	H	3.5682880	1.1740140	-3.6330950
23	C	-2.1588900	2.6604020	-2.7709430	73	H	1.8635270	0.5443890	2.4724890
24	C	3.3601330	0.5249610	-2.7904050	74	H	-0.4615080	-1.8856710	2.4785890
25	C	1.6153970	1.5389880	2.1274530	75	H	-1.4126730	1.3482660	2.4714740
26	C	0.5263430	-2.1614580	2.1353410	76	H	0.4661680	-1.8804740	-2.4869080
27	C	-0.5153980	-2.1710050	-2.1374960	77	H	-1.8801410	0.5392930	-2.4794370
28	C	-1.6352150	1.5340740	-2.1324070	78	H	1.3873600	1.3489340	-2.4898850
29	C	2.1276120	0.6405170	-2.1439860	79	H	5.7072120	-6.9790740	2.3761640
30	C	-2.1460710	0.6305130	2.1295320	80	H	-8.9187240	-1.4129730	2.3537140
31	C	5.0005890	-6.3587310	2.9197340	81	H	-5.6080300	-7.0835080	-2.3201380
32	C	-8.0280350	-1.1157400	2.8995570	82	H	3.2742300	8.4167400	2.3145400
33	C	-4.9149750	-6.4548950	-2.8716470	83	H	8.9110320	-1.3694210	-2.3774760
34	C	3.0844660	7.5002910	2.8656470	84	H	-3.3112660	8.4078620	-2.3186630
35	C	8.0180090	-1.0770320	-2.9221350	85	H	4.3957000	-5.2427460	1.1816630
36	C	-3.1211600	7.4913650	-2.8696110	86	H	-6.7538030	-1.1625370	1.1658640
37	C	4.2631590	-5.3670600	2.2515230	87	H	-4.3283100	-5.3089220	-1.1466180
38	C	-6.7974040	-0.9823960	2.2350880	88	H	2.3921610	6.4155120	1.1404170
39	C	-4.1957690	-5.4420330	-2.2154030	89	H	6.7474150	-1.1231930	-1.1855010
40	C	2.5754550	6.3673430	2.2089890	90	H	-2.4175110	6.4102400	-1.1466190
41	C	6.7883160	-0.9465190	-2.2553840	91	H	2.4665560	4.3450310	4.9612100
42	C	-2.6048660	6.3609870	-2.2143100	92	H	2.5492040	-4.2524120	4.9890350
43	C	3.3443690	-4.5750740	2.9788750	93	H	-4.9779070	-0.0613730	4.9766200
44	C	-5.6520350	-0.5879900	2.9653300	94	H	-2.5064940	-4.3248490	-4.9671890
45	C	-3.2929260	-4.6409230	-2.9524760	95	H	4.9605340	-0.0338880	-4.9941820
46	C	2.3418830	5.1831260	2.9463330	96	H	-2.5120560	4.3322750	-4.9619320
47	C	5.6401760	-0.5576670	-2.9838600	97	H	3.9185300	-6.0524970	6.0141000
48	C	-2.3723840	5.1761120	-2.9506840	98	H	-7.2269650	-0.3301840	5.9948750
49	C	3.2183470	-4.8339590	4.3635320	99	H	-3.8426260	-6.1617290	-5.9707650

100	H	3.3755530	6.4266930	5.9645550	108	N	-1.8039870	-0.1308480	1.0550910
101	H	7.2082560	-0.2969690	-6.0167530	109	N	4.8815470	-6.6058340	4.2518510
102	H	-3.4305690	6.4105800	-5.9642640	110	N	-8.1854750	-0.8850310	4.2306210
103	N	0.7854550	1.6251470	1.0529570	111	N	-4.7927540	-6.7142400	-4.2011500
104	N	1.0104870	-1.4890050	1.0560790	112	N	3.3704410	7.5260070	4.1950420
105	N	-1.0057440	-1.5015000	-1.0592730	113	N	8.1718770	-0.8474050	-4.2537960
106	N	-0.8041180	1.6224320	-1.0582550	114	N	-3.4157720	7.5136250	-4.1972090
107	N	1.7945320	-0.1168920	-1.0637830	115	Ru	-0.0046080	0.0016980	-0.0033030

Figure 206 : Representation of the molecular orbitals concerned by transitions in the absorption spectra of  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  drawn with an ISO value of 0.02.

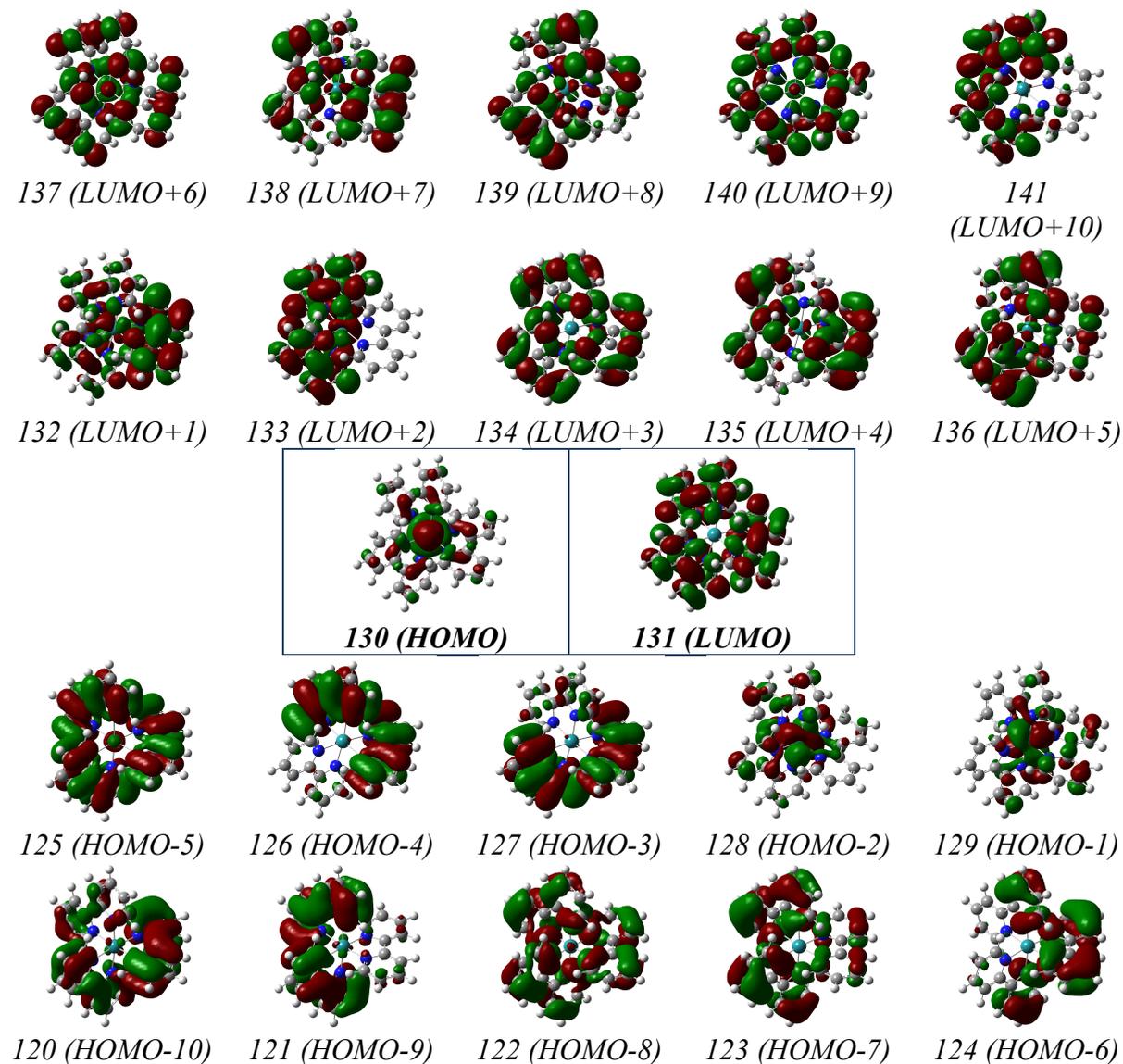


Figure 207. Representation of the molecular orbitals concerned by transitions in the absorption spectra of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qpy})]^{2+}$  drawn with an ISO value of 0.02.

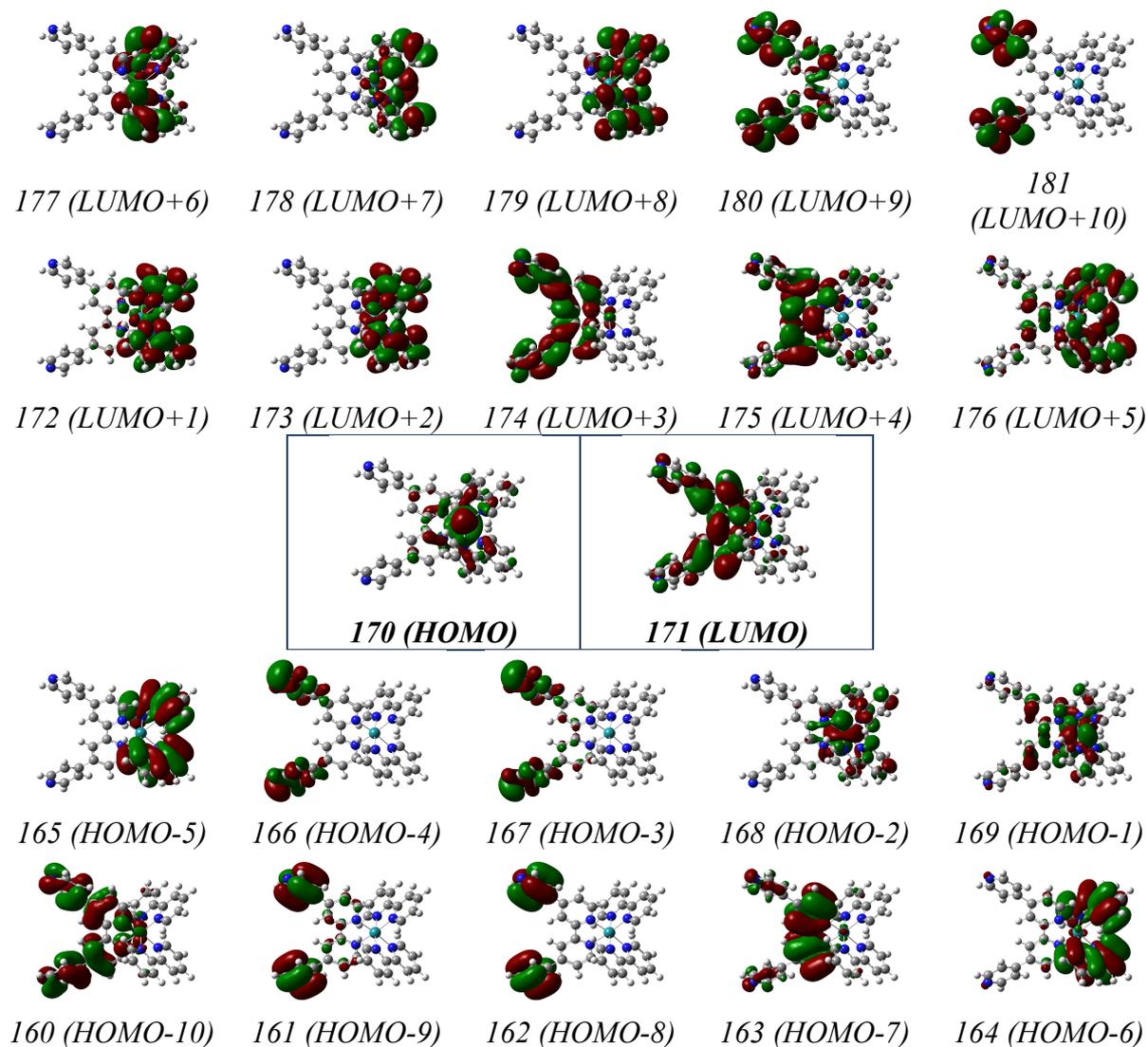


Figure 208. Representation of the molecular orbitals concerned by transitions in the absorption spectra of  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$  drawn with an ISO value of 0.02.

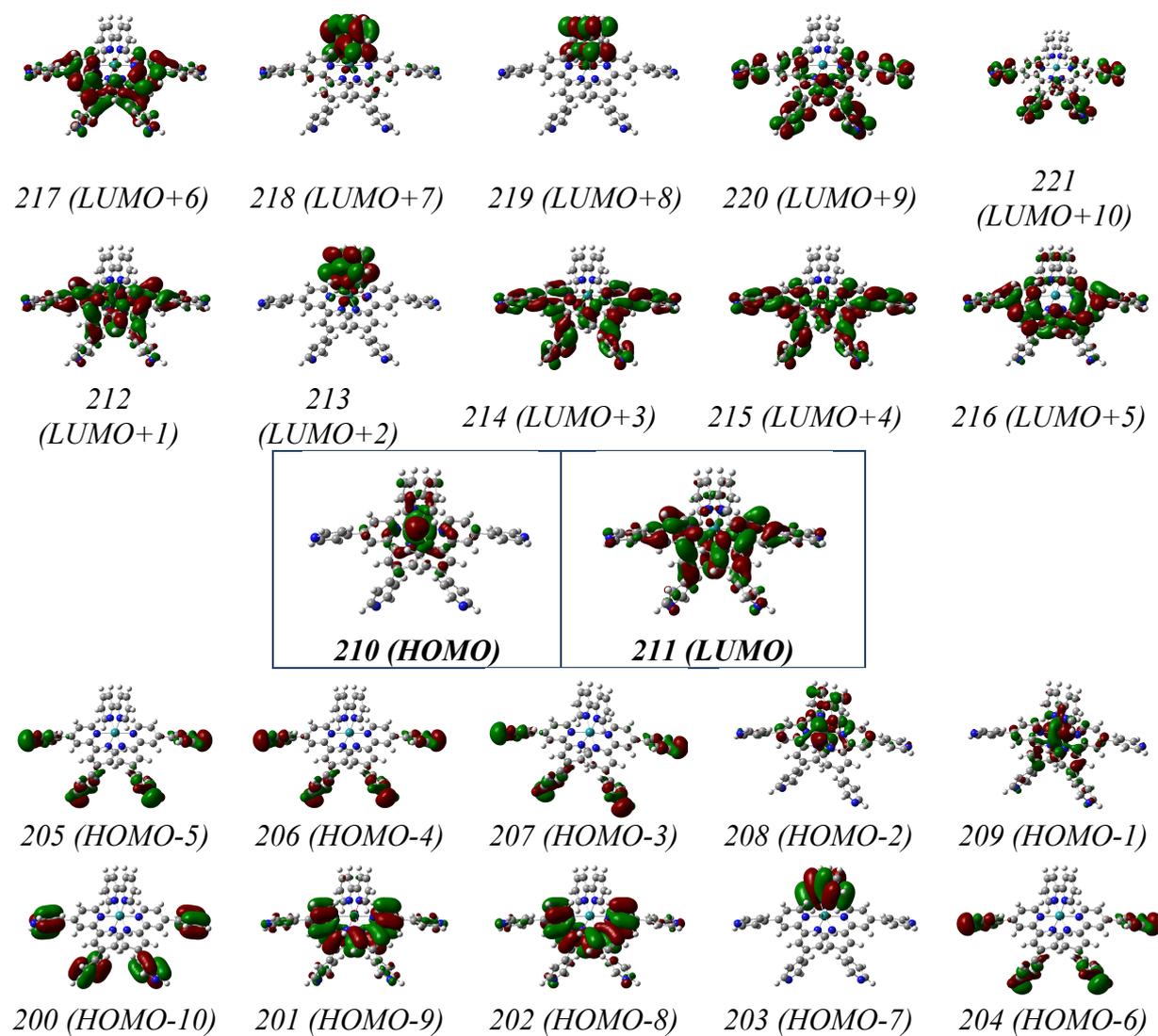


Figure 209 : Representation of the molecular orbitals concerned by transitions in the absorption spectra of  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{qpy})_2]^{2+}$  drawn with an ISO value of 0.02.

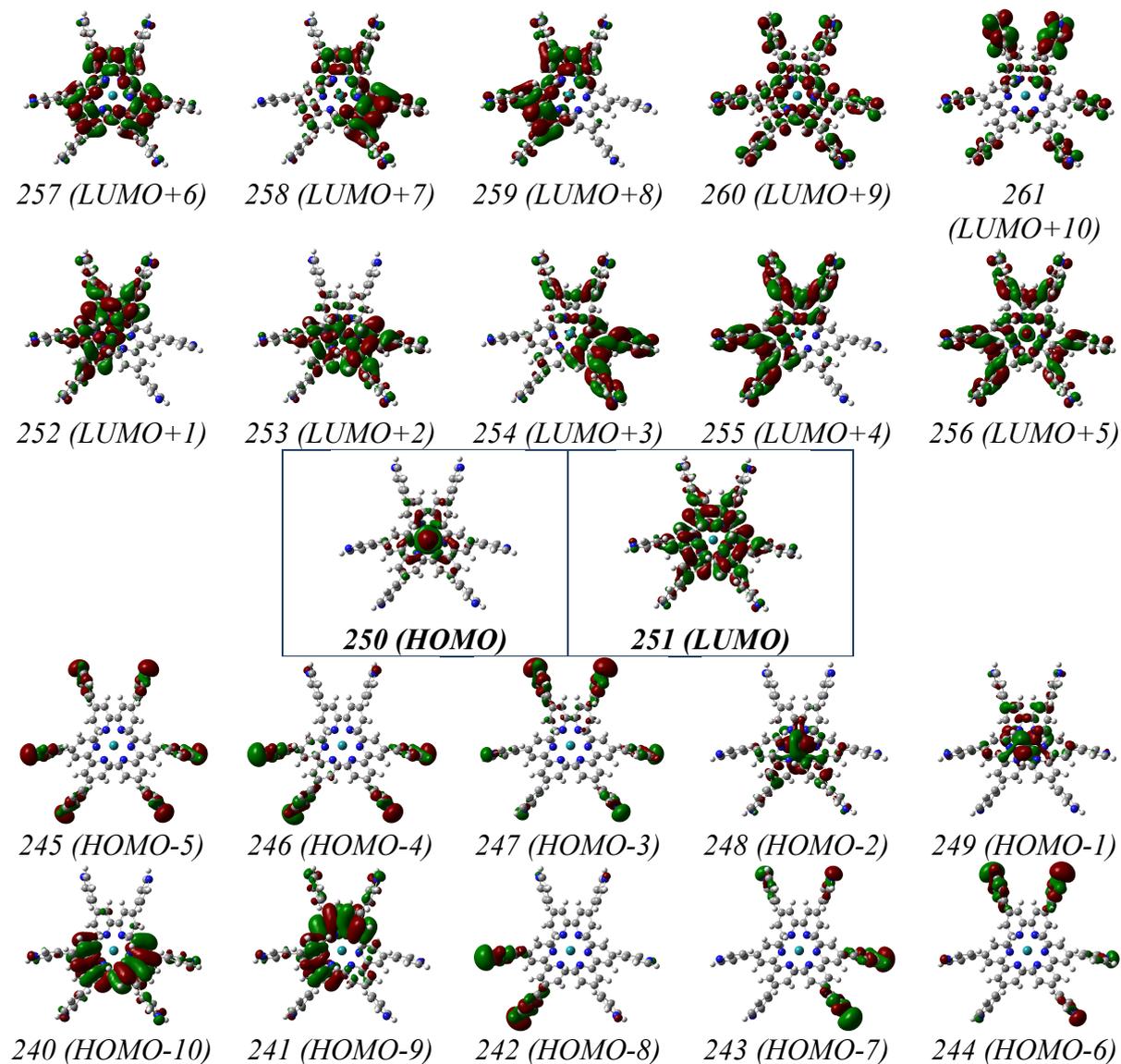


Tableau 41 : Calculated Excited States of  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  (**E**: energy.  **$\lambda$** : wave length. **O.S.**: Oscillator Strength)

No.	E (cm-1)	$\lambda$ (nm)	O.S.	27	33637	297.3	0.0007	54	44529	224.6	0.0281
1	21363	468.1	0.0001	28	33638	297.3	0.0008	55	44633	224.1	0.0175
2	21377	467.8	0.0001	29	34236	292.1	0.0023	56	44649	224.0	0.0172
3	21489	465.4	0.0024	30	36252	275.8	0.1184	57	45006	222.2	0
4	22922	436.3	0.0002	31	36255	275.8	0.1139	58	45142	221.5	0.0004
5	23297	429.2	0.0178	32	36319	275.3	0.0004	59	45145	221.5	0.0004
6	23322	428.8	0.0189	33	36794	271.8	0.0769	60	45213	221.2	0
7	24235	412.6	0.1558	34	37024	270.1	0.2059	61	45254	221.0	0.0028
8	24249	412.4	0.158	35	37027	270.1	0.1871	62	45262	220.9	0.0097
9	26379	379.1	0	36	37109	269.5	0.002	63	45272	220.9	0.0268
10	28703	348.4	0.0148	37	37414	267.3	0.0547	64	45639	219.1	0.0001
11	30374	329.2	0.0104	38	37423	267.2	0.0585	65	45705	218.8	0.0604
12	30385	329.1	0.0104	39	37457	267.0	1.1154	66	45717	218.7	0.0604
13	31145	321.1	0.0056	40	38266	261.3	0.0004	67	46176	216.6	0.0063
14	31151	321.0	0.0056	41	38274	261.3	0.0005	68	46321	215.9	0.0001
15	31818	314.3	0.0002	42	39484	253.3	0	69	46325	215.9	0
16	32003	312.5	0.0258	43	41993	238.1	0.0336	70	46484	215.1	0.0004
17	32008	312.4	0.0267	44	41997	238.1	0.0338	71	46555	214.8	0.0133
18	32580	306.9	0.0737	45	42399	235.9	0.0818	72	46562	214.8	0.0136
19	32587	306.9	0.075	46	42548	235.0	0	73	47031	212.6	0.0542
20	32671	306.1	0.0009	47	42815	233.6	0.0003	74	47035	212.6	0.0572
21	32678	306.0	0.0019	48	42818	233.5	0.0003	75	47126	212.2	0.0266
22	32737	305.5	0.0063	49	43498	229.9	0	76	47392	211.0	0.0311
23	33069	302.4	0	50	43763	228.5	0.0013	77	47402	211.0	0.0358
24	33238	300.9	0.0344	51	43774	228.4	0.0013	78	47811	209.2	0.0015
25	33241	300.8	0.0337	52	44183	226.3	0.0337	79	47822	209.1	0.0011
26	33563	297.9	0.0034	53	44185	226.3	0.0342	80	47839	209.0	0.0001

Tableau 42 : Orbital's major contributions of significant transitions for  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  (oscillator strength superior to 0,05).

No.	$\lambda$ (nm)	O.S.	Major contributions
7	412,6	0.1558	H-2->LUMO (18%), H-2->L+1 (36%), H-1->L+2 (37%)
8	412,4	0.158	H-2->L+2 (36%), H-1->LUMO (17%), H-1->L+1 (37%)
18	306,9	0.0737	H-2->L+6 (52%), HOMO->L+7 (12%)
19	306,9	0.075	H-1->L+6 (58%), HOMO->L+8 (12%)
30	275,8	0.1184	H-4->LUMO (19%), H-3->LUMO (71%)
31	275,8	0.1139	H-4->LUMO (71%), H-3->LUMO (19%)
33	271,8	0.0769	H-5->LUMO (81%)
34	270,1	0.2059	H-4->L+1 (31%), H-4->L+2 (14%), H-3->L+1 (14%), H-3->L+2 (30%)
35	270,1	0.1871	H-4->L+1 (18%), H-4->L+2 (25%), H-3->L+1 (36%), H-3->L+2 (11%)
37	267,3	0.0547	H-5->L+1 (90%)
38	267,2	0.0585	H-5->L+2 (89%)
39	267,0	1.1154	H-5->LUMO (10%), H-4->L+1 (18%), H-4->L+2 (17%), H-3->L+1 (16%), H-3->L+2 (19%)
45	235,9	0.0818	H-5->L+3 (74%)
65	218,8	0.0604	H-11->L+1 (25%), H-8->L+1 (30%)
66	218,7	0.0604	H-11->L+2 (25%), H-8->L+2 (30%)
73	212,6	0.0542	H-7->LUMO (38%), H-5->L+7 (21%)
74	212,6	0.0572	H-6->LUMO (40%), H-5->L+8 (21%)

Tableau 43 : Calculated Excited States of  $[Ru(bpy)_2(qpy)]^{2+}$  (**E**: energy. **λ**: wave length. **O.S.**: Oscillator Strength)

No.	E (cm-1)	λ (nm)	O.S.	41	37226	268.6	0.7051	82	42406	235.8	0.0115
1	19912	502.2	0.008	42	37376	267.6	0.165	83	42718	234.1	0.0159
2	21652	461.8	0.0005	43	37405	267.3	0.0016	84	42733	234.0	0.0153
3	21677	461.3	0.0027	44	37657	265.6	0.0204	85	42916	233.0	0.0007
4	21770	459.4	0.0011	45	37978	263.3	0.0008	86	43071	232.2	0.0103
5	22834	437.9	0.2331	46	38187	261.9	0.0094	87	43111	232.0	0.0013
6	23360	428.1	0.0027	47	38187	261.9	0.0039	88	43149	231.8	0.0019
7	23798	420.2	0.0355	48	38277	261.3	0.0058	89	43286	231.0	0.034
8	24437	409.2	0.1676	49	38356	260.7	0.0202	90	43488	229.9	0.1072
9	25927	385.7	0.0536	50	38449	260.1	0.0116	91	43527	229.7	0.039
10	27863	358.9	0.0173	51	38607	259.0	0.0005	92	43561	229.6	0.2229
11	28058	356.4	0.0328	52	38710	258.3	0.0637	93	43912	227.7	0.0116
12	28724	348.1	0.1296	53	38955	256.7	0.0001	94	43984	227.4	0.0157
13	29097	343.7	0.1094	54	39145	255.5	0	95	44044	227.0	0.0037
14	29360	340.6	0.065	55	39459	253.4	0.0028	96	44277	225.9	0.0143
15	29556	338.3	0.0026	56	40146	249.1	0.1245	97	44488	224.8	0.0041
16	30470	328.2	0.0008	57	40193	248.8	0.0521	98	44710	223.7	0.0081
17	31567	316.8	0.0011	58	40518	246.8	0.1571	99	44746	223.5	0.0135
18	31951	313.0	0.0254	59	40596	246.3	0.0121	100	44765	223.4	0.01
19	32170	310.9	0.0011	60	40732	245.5	0.0001	101	44908	222.7	0.0334
20	32216	310.4	0.0601	61	40735	245.5	0.0068	102	44955	222.4	0.0025
21	32441	308.2	0.0018	62	40810	245.0	0.02	103	45082	221.8	0.0322
22	32684	306.0	0.0343	63	40913	244.4	0.0012	104	45158	221.4	0
23	32736	305.5	0.0002	64	41041	243.7	0	105	45331	220.6	0
24	32754	305.3	0.0211	65	41071	243.5	0.0511	106	45481	219.9	0.0065
25	32949	303.5	0.0085	66	41106	243.3	0.0324	107	45501	219.8	0.0157
26	33106	302.1	0.0006	67	41135	243.1	0.0152	108	45715	218.7	0.0071
27	33150	301.7	0.0446	68	41247	242.4	0.0067	109	45722	218.7	0.026
28	33540	298.2	0.0039	69	41306	242.1	0.0288	110	45897	217.9	0.0118
29	33628	297.4	0.0001	70	41451	241.3	0.0992	111	45973	217.5	0.0091
30	33695	296.8	0.0109	71	41585	240.5	0.0008	112	45985	217.5	0.0039
31	34291	291.6	0.0062	72	41585	240.5	0.0006	113	46095	216.9	0.0447
32	34695	288.2	0.0005	73	41627	240.2	0.0019	114	46268	216.1	0.0003
33	34741	287.8	0.3788	74	41669	240.0	0.0082	115	46302	216.0	0.0085
34	35094	284.9	0.1711	75	41684	239.9	0.015	116	46497	215.1	0.0328
35	35779	279.5	0.0072	76	41803	239.2	0.2331	117	46910	213.2	0
36	36607	273.2	0.2202	77	42111	237.5	0.0032	118	47027	212.6	0.0012
37	36707	272.4	0.0113	78	42126	237.4	0.014	119	47060	212.5	0.0004
38	36730	272.3	0.0193	79	42139	237.3	0.0487	120	47102	212.3	0.0014
39	36897	271.0	0.0607	80	42325	236.3	0				
40	37170	269.0	0.1714	81	42337	236.2	0.0087				

Tableau 44 : Orbital's major contributions of significant transitions for  $[Ru(bpy)_2(qpy)]^{2+}$  (oscillator strength superior to 0,05).

No.	$\lambda$ (nm)	O.S.	Major contributions
5	437.9	0.2331	H-1->LUMO (87%)
8	409.2	0.1676	H-2->L+1 (60%). H-1->L+2 (36%)
9	385.7	0.0536	H-2->L+2 (49%). H-1->L+1 (17%). HOMO->L+3 (24%)
12	348.1	0.1296	H-1->L+3 (96%)
13	343.7	0.1094	H-2->L+3 (74%). HOMO->L+3 (12%)
14	340.6	0.065	H-1->L+4 (92%)
20	310.4	0.0601	H-2->L+5 (22%). HOMO->L+8 (64%)
33	287.8	0.3788	H-7->LUMO (44%). H-6->LUMO (34%)
34	284.9	0.1711	H-7->LUMO (30%). H-6->LUMO (61%)
36	273.2	0.2202	H-5->L+1 (87%)
39	271.0	0.0607	H-6->L+1 (66%). H-5->L+2 (27%)
40	269.0	0.1714	H-6->L+2 (86%)
41	268.6	0.7051	H-6->L+1 (11%). H-5->L+2 (58%)
42	267.6	0.165	H-7->L+1 (13%). H-4->L+3 (23%). H-3->LUMO (19%). H-3->L+1 (15%)
52	258.3	0.0637	H-11->LUMO (27%). HOMO->L+9 (37%). HOMO->L+11 (30%)
56	249.1	0.1245	H-11->LUMO (12%). H-7->L+3 (21%). H-2->L+9 (24%). H-2->L+11 (19%)
57	248.8	0.0521	H-1->L+9 (55%). H-1->L+11 (23%)
58	246.8	0.1571	H-7->L+3 (12%). H-6->L+3 (17%). H-2->L+9 (28%). H-2->L+11 (19%)
65	243.5	0.0511	H-9->L+1 (32%). H-3->L+4 (17%)
70	241.3	0.0992	H-10->L+1 (12%). H-6->L+4 (47%)
76	239.2	0.2331	H-7->L+4 (42%). H-6->L+4 (18%)
90	229.9	0.1072	H-11->L+3 (11%). H-10->L+4 (12%). H-7->L+4 (12%). H-6->L+5 (25%)
92	229.6	0.2229	H-10->L+3 (76%)

Tableau 45 : Calculated Excited States of  $[Ru(bpy)(qpy)_2]^{2+}$  (**E**: energy. **λ**: wave length. **O.S.**: Oscillator Strength)

No.	E (cm <sup>-1</sup> )	λ (nm)	O.S.	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167																																																																																																																																																																																																																																
1	20178	495.6	0.00	37843	264.2	0.01	38106	262.4	0.00	38133	262.2	0.01	38212	261.7	0.01	38229	261.6	0.01	38258	261.4	0.14	38479	259.9	0.00	38515	259.6	0.00	38524	259.6	0.02	38833	257.5	0.00	38876	257.2	0.00	38904	257.0	0.00	38906	257.0	0.00	39196	255.1	0.00	39204	255.1	0.00	39312	254.4	0.08	39358	254.1	0.00	39574	252.7	0.02	39826	251.1	0.01	39972	250.2	0.03	40064	249.6	0.08	40140	249.1	0.02	40209	248.7	0.04	40418	247.4	0.30	40655	246.0	0.10	40710	245.6	0.11	40722	245.6	0.04	40733	245.5	0.01	40772	245.3	0.05	40850	244.8	0.00	40851	244.8	0.02	40855	244.8	0.03	40901	244.5	0.00	40957	244.2	0.02	41016	243.8	0.00	41022	243.8	0.00	41045	243.6	0.00	41110	243.2	0.01	41125	243.2	0.03	41170	242.9	0.00	41177	242.9	0.03	41207	242.7	0.02	41231	242.5	0.02	41331	242.0	0.00	41345	241.9	0.02	41383	241.6	0.00	41401	241.5	0.00	41460	241.2	0.08	41471	241.1	0.02	41609	240.3	0.01	41703	239.8	0.22	41743	239.6	0.00	41752	239.5	0.13	41887	238.7	0.00	41898	238.7	0.01	41952	238.4	0.01	41970	238.3	0.00	42032	237.9	0.00	42034	237.9	0.07	42055	237.8	0.01	42060	237.8	0.01	42244	236.7	0.00	42272	236.6	0.06	42294	236.4	0.01	42546	235.0	0.01	42673	234.3	0.00	42704	234.2	0.07	42731	234.0	0.00	42762	233.9	0.11	42954	232.8	0.00	42967	232.7	0.02	42974	232.7	0.01	43057	232.2	0.01	43136	231.8	0.02	43157	231.7	0.05	43164	231.7	0.03	43232	231.3	0.08	43324	230.8	0.04	43364	230.6	0.00	43389	230.5	0.01	43407	230.4	0.00	43409	230.4	0.24	43428	230.3	0.01	43448	230.2	0.01	43457	230.1	0.03	43543	229.7	0.04	43706	228.8	0.01	43707	228.8	0.01	43721	228.7	0.02	43730	228.7	0.05	43736	228.6	0.00	43985	227.4	0.01	44014	227.2	0.01	44236	226.1	0.00	44245	226.0	0.00	44260	225.9	0.00	44424	225.1	0.03	44522	224.6	0.01	44644	224.0	0.00	44656	223.9	0.00	44677	223.8	0.00	44864	222.9	0.00	44908	222.7	0.00	45235	221.1	0.01	45392	220.3	0.03	45423	220.2	0.01	45425	220.1	0.02	45470	219.9	0.01	45567	219.5	0.00	45738	218.6	0.00	45791	218.4	0.00	45791	218.4	0.00

<b>168</b>	46013	217.3	0.04
<b>169</b>	46021	217.3	0.00
<b>170</b>	46087	217.0	0.00
<b>171</b>	46175	216.6	0.00
<b>172</b>	46176	216.6	0.00
<b>173</b>	46184	216.5	0.00
<b>174</b>	46207	216.4	0.00
<b>175</b>	46217	216.4	0.00
<b>176</b>	46393	215.5	0.04
<b>177</b>	46438	215.3	0.00
<b>178</b>	46564	214.8	0.02
<b>179</b>	46609	214.5	0.00
<b>180</b>	46628	214.5	0.01
<b>181</b>	46754	213.9	0.00
<b>182</b>	46850	213.4	0.00
<b>183</b>	46947	213.0	0.01
<b>184</b>	46999	212.8	0.00
<b>185</b>	47063	212.5	0.01
<b>186</b>	47106	212.3	0.00
<b>187</b>	47224	211.8	0.00
<b>188</b>	47345	211.2	0.00
<b>189</b>	47423	210.9	0.00
<b>190</b>	47427	210.8	0.00
<b>191</b>	47533	210.4	0.00
<b>192</b>	47556	210.3	0.00
<b>193</b>	47597	210.1	0.00
<b>194</b>	47657	209.8	0.00
<b>195</b>	47708	209.6	0.00
<b>196</b>	47744	209.5	0.01
<b>197</b>	47843	209.0	0.00
<b>198</b>	47864	208.9	0.00
<b>199</b>	47977	208.4	0.00
<b>200</b>	47996	208.4	0.00



Tableau 46 : Orbital's major contributions of significant transitions for  $[Ru(bpy)(qpy)_2]^{2+}$  (oscillator strength superior to 0,05).

No.	$\lambda$ (nm)	O.S.	Major contributions
6	441.5	0.33	H-2->L+1 (39%). H-1->LUMO (55%)
7	421.0	0.18	H-2->LUMO (12%). H-2->L+2 (24%). H-1->L+1 (57%)
9	389.5	0.05	H-2->L+2 (60%). H-1->L+1 (10%). HOMO->L+4 (23%)
10	362.3	0.07	HOMO->L+3 (47%). HOMO->L+5 (50%)
11	360.2	0.12	HOMO->L+3 (49%). HOMO->L+5 (47%)
13	346.0	0.08	H-2->L+3 (22%). H-1->L+4 (63%)
14	345.9	0.15	H-2->L+4 (54%). H-1->L+3 (20%). H-1->L+5 (21%)
15	344.8	0.14	H-2->L+4 (39%). H-1->L+3 (40%). H-1->L+5 (16%)
19	334.5	0.06	H-2->L+3 (29%). H-1->L+6 (10%). HOMO->L+4 (14%). HOMO->L+6 (19%)
21	319.7	0.10	H-1->L+6 (75%)
34	289.9	0.05	H-7->LUMO (84%)
35	289.4	0.21	H-9->L+1 (12%). H-8->LUMO (57%)
36	286.4	0.67	H-9->LUMO (51%). H-8->L+1 (16%)
37	286.0	0.12	H-7->L+1 (17%). H-2->L+7 (32%). H-1->L+8 (17%). HOMO->L+8 (10%)
46	273.3	0.07	H-13->LUMO (37%). H-12->L+1 (23%). H-9->LUMO (12%)
49	270.1	0.69	H-7->L+2 (74%). H-2->L+8 (11%)
61	261.4	0.14	H-16->L+1 (19%). H-15->LUMO (18%). H-14->L+1 (17%)
71	254.4	0.08	HOMO->L+10 (30%). HOMO->L+15 (29%)
76	249.6	0.08	H-2->L+9 (48%). H-2->L+13 (19%)
79	247.4	0.30	H-16->L+1 (10%). H-8->L+4 (15%). H-7->L+3 (10%). H-2->L+9 (16%)
80	246.0	0.10	H-7->L+5 (36%). H-1->L+10 (11%)
81	245.6	0.11	H-17->L+1 (15%). H-7->L+4 (30%). H-3->L+5 (11%)
84	245.3	0.05	H-7->L+4 (15%). H-2->L+10 (10%)
103	241.2	0.08	H-8->L+5 (31%). HOMO->L+16 (15%)
106	239.8	0.22	H-9->L+5 (28%). H-5->L+4 (14%)
108	239.5	0.13	H-9->L+5 (13%). H-6->L+3 (26%). H-5->L+4 (26%)
114	237.9	0.07	H-4->L+12 (11%). H-3->L+11 (10%)
118	236.6	0.06	H-9->L+3 (31%). H-8->L+4 (23%). H-3->L+4 (11%)
122	234.2	0.07	H-7->L+6 (50%). H-4->L+6 (17%)
124	233.9	0.11	H-9->L+5 (12%). H-8->L+6 (15%). H-3->L+6 (36%)
130	231.7	0.05	H-14->L+3 (15%). H-14->L+5 (12%). H-6->L+6 (18%)
132	231.3	0.08	H-5->L+6 (39%)
137	230.4	0.24	H-15->L+3 (14%). H-14->L+4 (48%)
145	228.7	0.05	H-13->L+5 (15%). H-7->L+7 (45%)

Tableau 47: Calculated Excited States of Ru(qpy)<sub>3</sub> (E: energy, λ: wave length, O.S.: Oscillator Strength)

No.	E (cm-1)	λ (nm)	O.S.	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173																																																																																																																																																																																																																																								
1	20352	491.4	0.0014	36237	276.0	0.0033	36246	275.9	0.0033	36486	274.1	0.0001	36497	274.0	0.0001	36501	274.0	0.0001	36674	272.7	0	36701	272.5	0.0003	36705	272.4	0.0002	37028	270.1	0.0457	37032	270.0	0.0474	37140	269.2	0	37262	268.4	0.0013	37268	268.3	0.0015	37321	267.9	0.0001	37393	267.4	0	37428	267.2	0.0084	37434	267.1	0.0085	37557	266.3	0.0002	37711	265.2	0.1229	37715	265.1	0.1195	37749	264.9	0.0045	38191	261.8	0	38268	261.3	0.0001	38270	261.3	0.0001	38296	261.1	0.0003	38300	261.1	0.0007	38301	261.1	0.0051	38327	260.9	0.0041	38722	258.3	0.002	38735	258.2	0.0015	38812	257.6	0	38913	257.0	0.002	38917	257.0	0.0001	38920	256.9	0	38931	256.9	0.0003	38943	256.8	0	38952	256.7	0	38958	256.7	0	39229	254.9	0.231	39233	254.9	0.2291	39309	254.4	0.0057	39316	254.4	0.0067	39574	252.7	0.0006	39575	252.7	0.0004	39718	251.8	0	39749	251.6	0	39758	251.5	0.0001	40062	249.6	0.2341	40068	249.6	0.2294	40241	248.5	0.0002	40376	247.7	0.1659	40376	247.7	0.1673	40402	247.5	0.227	40512	246.8	0.0344	40514	246.8	0.0241	40519	246.8	0.0098	40533	246.7	0	40535	246.7	0.0004	40601	246.3	0.0064	40611	246.2	0.0136	40612	246.2	0.0126	40657	246.0	0.0538	40860	244.7	0.0036	40868	244.7	0.029	40874	244.7	0.0242	40878	244.6	0.0037	40889	244.6	0.0018	40938	244.3	0.047	40979	244.0	0.0134	40986	244.0	0.0008	40989	244.0	0.0737	40992	244.0	0.0686	41032	243.7	0.0102	41035	243.7	0.0106	41073	243.5	0.0113	41094	243.3	0.0001	41099	243.3	0.0002	41107	243.3	0.0002	41398	241.6	0.2086	41400	241.5	0.0092	41407	241.5	0.0072	41437	241.3	0.0171	41445	241.3	0.0144	41456	241.2	0.152	41477	241.1	0.0005	41489	241.0	0.0007	41491	241.0	0.0004	41813	239.2	0.0089	41817	239.1	0.0117	41834	239.0	0.0224	41854	238.9	0.003	41855	238.9	0.001	41859	238.9	0.0009	41868	238.8	0.0172	41872	238.8	0.0083	41882	238.8	0.1069	41946	238.4	0.0001	41986	238.2	0.0011	41997	238.1	0.0009	42056	237.8	0.053	42080	237.6	0.0001	42094	237.6	0.0044	42096	237.6	0.0041	42158	237.2	0.0179	42159	237.2	0.0173	42184	237.1	0.0008	42186	237.0	0.0013	42286	236.5	0.193	42303	236.4	0.1299	42308	236.4	0.1273	42504	235.3	0.0559	42509	235.2	0.0562	42573	234.9	0.0108	42732	234.0	0.0001	42746	233.9	0.0229	42748	233.9	0.0229

174	42831	233.5	0.0902	217	43980	227.4	0.0122	260	46297	216.0	0.0009
175	42834	233.5	0.0743	218	44107	226.7	0	261	46329	215.8	0.0001
176	42837	233.4	0.0704	219	44124	226.6	0.0001	262	46424	215.4	0.0258
177	42857	233.3	0.0013	220	44133	226.6	0.0001	263	46428	215.4	0.0261
178	42887	233.2	0.09	221	44135	226.6	0	264	46729	214.0	0
179	42888	233.2	0.0891	222	44143	226.5	0.0001	265	46854	213.4	0.0054
180	43011	232.5	0.0004	223	44145	226.5	0.0001	266	46878	213.3	0.0043
181	43013	232.5	0.0009	224	44147	226.5	0	267	47038	212.6	0.0008
182	43014	232.5	0.0014	225	44174	226.4	0.0002	268	47079	212.4	0
183	43039	232.3	0.0011	226	44180	226.3	0.0003	269	47187	211.9	0.0115
184	43040	232.3	0.0012	227	44252	226.0	0.0004	270	47190	211.9	0.0116
185	43115	231.9	0.1029	228	44259	225.9	0.0004	271	47291	211.5	0.0005
186	43174	231.6	0.0002	229	44441	225.0	0.0009	272	47303	211.4	0.0056
187	43199	231.5	0.0028	230	44445	225.0	0.0008	273	47310	211.4	0.0057
188	43203	231.5	0.0017	231	44508	224.7	0.0064	274	47375	211.1	0.0003
189	43204	231.5	0.0094	232	44810	223.2	0	275	47377	211.1	0.0003
190	43211	231.4	0.0104	233	45087	221.8	0.0154	276	47404	211.0	0.0002
191	43223	231.4	0.0149	234	45095	221.8	0.015	277	47446	210.8	0.0078
192	43230	231.3	0.0032	235	45106	221.7	0.0011	278	47451	210.7	0.0013
193	43282	231.0	0.0001	236	45231	221.1	0.0001	279	47452	210.7	0.0089
194	43288	231.0	0.0004	237	45237	221.1	0.0001	280	47496	210.5	0.0005
195	43296	231.0	0.0008	238	45246	221.0	0.0001	281	47508	210.5	0.0008
196	43303	230.9	0.0007	239	45268	220.9	0.0022	282	47570	210.2	0
197	43304	230.9	0.0008	240	45272	220.9	0.0031	283	47754	209.4	0.0002
198	43353	230.7	0.0005	241	45278	220.9	0.0039	284	47934	208.6	0.0173
199	43353	230.7	0.0005	242	45310	220.7	0.0116	285	47939	208.6	0.0183
200	43366	230.6	0	243	45322	220.6	0.0112	286	47960	208.5	0.0019
201	43370	230.6	0.0002	244	45374	220.4	0.0001	287	47963	208.5	0.0031
202	43465	230.1	0.0001	245	45377	220.4	0	288	48065	208.1	0.0001
203	43512	229.8	0.008	246	45405	220.2	0.0008	289	48074	208.0	0.0001
204	43516	229.8	0.008	247	45751	218.6	0.004	290	48134	207.8	0.0268
205	43599	229.4	0.0004	248	45871	218.0	0	291	48331	206.9	0.0003
206	43605	229.3	0.0008	249	45880	218.0	0	292	48375	206.7	0
207	43731	228.7	0.0001	250	45997	217.4	0.03	293	48382	206.7	0
208	43736	228.6	0	251	46001	217.4	0.0293	294	48566	205.9	0
209	43737	228.6	0.0001	252	46013	217.3	0.0008	295	49214	203.2	0.0004
210	43745	228.6	0.0001	253	46109	216.9	0.0089	296	49232	203.1	0.0004
211	43749	228.6	0	254	46117	216.8	0.0083	297	49479	202.1	0
212	43751	228.6	0.0001	255	46256	216.2	0.0006	298	49624	201.5	0.009
213	43762	228.5	0	256	46260	216.2	0.0006	299	49628	201.5	0.013
214	43814	228.2	0.0011	257	46265	216.1	0.0001	300	49632	201.5	0.0159
215	43824	228.2	0.0001	258	46293	216.0	0.0002				
216	43827	228.2	0.0001	259	46296	216.0	0.0009				

Tableau 48 : Orbitals major contributions of significant transitions for Ru(qpy)3 (oscillator strength superior to 0,05)

No.	$\lambda$ (nm)	Major contributions
7	439.84	H-2->L+1 (18%), H-2->L+2 (24%), H-1->L+1 (25%), H-1->L+2 (18%)
8	439.59	H-2->L+1 (24%), H-2->L+2 (18%), H-1->L+1 (18%), H-1->L+2 (25%)
11	359.79	HOMO->L+3 (92%)
12	359.66	HOMO->L+4 (92%)
14	348.59	H-2->L+5 (12%), H-1->L+5 (80%)
15	348.58	H-2->L+5 (80%), H-1->L+5 (11%)
18	344.68	H-2->L+3 (36%), H-1->L+3 (40%), H-1->L+4 (15%)
37	293.04	H-10->LUMO (45%), H-9->LUMO (12%)
38	292.96	H-10->LUMO (12%), H-9->LUMO (44%)
39	289.73	H-11->LUMO (50%), H-10->L+2 (10%), H-9->L+1 (10%)
40	285.01	H-10->L+1 (11%), H-9->LUMO (10%), H-9->L+2 (10%), H-3->LUMO (14%)
41	284.84	H-11->L+2 (10%), H-10->LUMO (10%), H-9->L+1 (13%), H-4->LUMO (13%)
42	283.90	H-11->LUMO (11%), H-10->L+2 (19%), H-9->L+1 (11%), H-5->LUMO (27%), H-4->L+2 (11%)
57	276.88	H-17->LUMO (46%), H-16->L+1 (11%), H-15->L+1 (12%)
76	265.18	H-20->L+1 (23%), H-19->L+1 (11%), H-18->L+2 (10%)
77	265.15	H-20->L+2 (22%), H-18->L+1 (16%)
96	254.91	HOMO->L+10 (16%)
97	254.88	H-23->LUMO (10%), HOMO->L+11 (16%)
105	249.61	H-9->L+5 (11%), HOMO->L+10 (25%)
106	249.57	H-10->L+5 (11%), HOMO->L+11 (25%)
108	247.67	H-10->L+6 (21%)
109	247.67	H-9->L+6 (21%)
110	247.51	H-14->L+3 (11%), H-13->L+4 (11%), H-12->L+5 (13%)
119	245.96	H-23->L+1 (19%), H-22->L+2 (20%), H-5->L+6 (24%)
128	243.97	H-16->L+6 (3%), H-14->L+5 (2%), H-10->L+6 (8%), H-9->L+6 (4%), H-4->L+4 (2%), H-4->L+6 (3%), H-3->L+6 (7%), H-2->L+10 (5%), H-2->L+11 (4%), H-2->L+18 (4%), H-2->L+19 (2%), H-1->L+10 (6%), H-1->L+11 (5%), H-1->L+17 (4%), H-1->L+19 (2%), H-1->L+20 (3%)
129	243.95	H-15->L+6 (3%), H-13->L+5 (2%), H-12->L+4 (2%), H-10->L+6 (3%), H-9->L+6 (7%), H-8->L+4 (2%), H-4->L+6 (6%), H-3->L+6 (3%), H-2->L+10 (7%), H-2->L+11 (5%), H-2->L+17 (5%), H-2->L+19 (2%), H-2->L+20 (4%), H-1->L+10 (5%), H-1->L+11 (4%), H-1->L+18 (3%), H-1->L+19 (2%)
136	241.56	H-11->L+6 (24%), H-6->L+5 (15%)
141	241.22	H-11->L+6 (11%), H-6->L+4 (10%), H-6->L+5 (29%)
153	238.76	H-10->L+4 (19%), H-9->L+3 (11%)
157	237.78	HOMO->L+14 (75%), HOMO->L+16 (11%)
165	236.48	H-11->L+6 (23%), H-9->L+8 (10%)
166	236.39	H-18->L+6 (11%), H-9->L+6 (13%)
167	236.36	H-19->L+6 (11%), H-10->L+6 (13%)
168	235.27	H-2->L+13 (12%), H-1->L+12 (12%)
169	235.24	H-2->L+12 (11%), H-1->L+13 (13%), H-1->L+17 (10%)
174	233.48	H-18->L+5 (11%), H-6->L+7 (10%)
175	233.46	H-18->L+5 (13%), H-8->L+8 (10%)
176	233.44	H-19->L+5 (12%)
178	233.17	H-18->L+5 (10%), H-6->L+7 (14%), H-6->L+8 (14%)
179	233.17	H-8->L+8 (13%), H-7->L+7 (22%)
185	231.94	H-2->L+11 (14%), H-2->L+18 (14%), H-1->L+10 (14%), H-1->L+17 (13%)

# REFERENCES

1. J. W. Steed and J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, Wiley, 2000.
2. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1987/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1987/), *Nobel Prize organization*, Accessed 12th April, 2015.
3. (a) V. Balzani, *Pure Appl. Chem.*, 1990, **62**, 1099; (b) V. Balzani, *Supramolecular Photochemistry*, D. Reidel, Dordrecht, Netherlands, 1987.
4. M. Fujita, J. Yazaki and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 5645-5647.
5. D. A. Tomalia and J. M. J. Fréchet, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002, **40**, 2719-2728.
6. J.-P. Majoral and A.-M. Caminade, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 845-880.
7. D. Astruc, E. Boisselier and C. Ornelas, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 1857-1959.
8. D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder and P. Smith, *Polym J*, 1985, **17**, 117-132.
9. L. Balogh and D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 7355-7356.
10. C. B. Gorman, B. L. Parkhurst, W. Y. Su and K.-Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 1141-1142.
11. V. Marvaud and D. Astruc, *Chem. Commun.*, 1997, 773-774.
12. (a) V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni and M. Venturi, *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31**, 26-34; (b) V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, F. Puntoriero and S. Serroni, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **219-221**, 545-572.
13. N. Bridonneau, Ph.D., Université Pierre et Marie Curie, 2013.
14. M. Marcaccio, F. Paolucci, C. Paradisi, S. Roffia, C. Fontanesi, L. J. Yellowlees, S. Serroni, S. Campagna, G. Denti and V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 10081-10091.
15. G. F. S. Whitehead, F. Moro, G. A. Timco, W. Wernsdorfer, S. J. Teat and R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 9932-9935.
16. M.-A. Mélières, *Engagements Internationaux, Européens et Nationaux*, <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosclim1/sysfacte/effetserre/engagements.htm>, Accessed 17th April, 2015.
17. S. Anderson and R. Newell, *Annual Review of Environment and Resources*, 2004, **29**, 109-142.
18. *WBGU's Factsheets (The German Advisory Council on Global Change)*, 2003.
19. V. Quashing, *Renewable Energy World*, 2003, **6**, 90-93.
20. M. D. Thomas and G. R. Hill, *Plant Physiol.*, 1937, **12**, 285-307.
21. L. Benda, *Un immense Merci à Lorien Benda pour le temps passé sur ChemDraw à refaire ce schéma !*
22. A. Adronov and J. M. J. Frechet, *Chem. Commun.*, 2000, 1701-1710.
23. K. Sauer, *Acc. Chem. Res.*, 1980, **13**, 249-256.
24. Y. Tachibana, L. Vayssieres and J. R. Durrant, *Nat. Photon.*, 2012, **6**, 511-518.
25. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37-38.
26. (a) *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**; (b) *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2012, **109**, 15560-15564; (c) *Chem. Rev.*, 2010, **110**; (d) *Catal. Sci. Technol.*, 2013, **3**; (e) *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**; (f) *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**.
27. (a) A. E. Becquerel, *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences*, 1839, **9**; (b) A. E. Becquerel, *Annalen der Physick und Chemie*, 1841, **54**.
28. A. Einstein, *Ann. Phys.*, 1905, **322**, 132-148.
29. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1921/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1921/), *Nobel Prize organization*, Accessed 17th April, 2015.
30. D. Lincot, *l'Actualité Chimique*, 2012, **360-361**, 127.

31. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2014, **22**, 701-710.
32. M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol., C*, 2003, **4**, 145-153.
33. B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, 1991, **353**, 737-740.
34. P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 1613-1624.
35. M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff and M. Grätzel, *Solar Energy*, 2011, **85**, 1172-1178.
36. G. Li, R. Zhu and Y. Yang, *Nat. Photon.*, 2012, **6**, 153-161.
37. M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, *Prog. Polym. Sci.*, 2013, **38**, 1929-1940.
38. S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz and J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**, 841-843.
39. R. F. Service, *Science*, 2011, **332**, 293.
40. M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda and S. Kobatake, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 12174-12277.
41. J. A. Turner, *Science*, 2004, **305**, 972-974.
42. V. Artero and M. Fontecave, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 1518-1535.
43. J. P. Collin, A. Jouaiti and J. P. Sauvage, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 1986-1990.
44. M. Razavet, V. Artero and M. Fontecave, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 4786-4795.
45. U. Kölle and M. Grützel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1987, **26**, 567-570.
46. S. J. Borg, T. Behrsing, S. P. Best, M. Razavet, X. Liu and C. J. Pickett, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 16988-16999.
47. F. Puntoriero, A. Sartorel, M. Orlandi, G. La Ganga, S. Serroni, M. Bonchio, F. Scandola and S. Campagna, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 2594-2601.
48. H. Yamazaki, A. Shouji, M. Kajita and M. Yagi, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 2483-2491.
49. Y. V. Geletii, Z. Huang, Y. Hou, D. G. Musaev, T. Lian and C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 7522-7523.
50. R. Brimblecombe, G. F. Swiegers, G. C. Dismukes and L. Spiccia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 7335-7338.
51. G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus and M. V. Buchanan, *Phys. Today*, 2004, **57**, 39-44.
52. P. V. Kamat and J. Bisquert, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 14873-14875.
53. (a) H. Ozawa, M.-a. Haga and K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4926-4927; (b) H. Ozawa, Y. Yokoyama, M.-a. Haga and K. Sakai, *Dalton Trans.*, 2007, 1197-1206; (c) H. Ozawa and K. Sakai, *Chem. Lett.*, 2007, **36**, 920-921; (d) K. Sakai and H. Ozawa, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 2753-2766; (e) M. Hirahara, S. Masaoka and K. Sakai, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 3967-3978; (f) G. Ajayakumar, M. Kobayashi, S. Masaoka and K. Sakai, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 3955-3966; (g) H. Ozawa and K. Sakai, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 2227-2242.
54. V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou and M. Fontecave, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 7238-7266.
55. A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser and A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **84**, 85-277.
56. (a) B. Schlicke, P. Belser, L. De Cola, E. Sabbioni and V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 4207-4214; (b) C. Joachim, J. K. Gimzewski and A. Aviram, *Nature*, 2000, **408**, 541-548; (c) R. L. Carroll and C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 4378-4400.
57. (a) K. Kalyanasundaram, M. Grätzel and E. Pelizzetti, *Coord. Chem. Rev.*, 1986, **69**, 57-125; (b) K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, *Photosensitization and photocatalysis using inorganic and organometallic compounds*, Springer Science & Business Media, 1993.
58. (a) A. M. Pyle, J. P. Rehmman, R. Meshoyrer, C. V. Kumar, N. J. Turro and J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 3051-3058; (b) J. K. Barton, A. Danishefsky and J. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 2172-2176.
59. M. R. Gill and J. A. Thomas, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 3179-3192.
60. (a) A. Bergamo and G. Sava, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 7817-7823; (b) T. Joshi, V. Pierroz, C. Mari, L. Gemperle, S. Ferrari and G. Gasser, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 2960-2963;

- (c) S. J. Lucas, R. M. Lord, R. L. Wilson, R. M. Phillips, V. Sridharan and P. C. McGowan, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 13800-13802.
61. (a) B. Probst, C. Kolano, P. Hamm and R. Alberto, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 1836-1843; (b) B. Probst, A. Rodenberg, M. Guttentag, P. Hamm and R. Alberto, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 6453-6460; (c) B. Probst, M. Guttentag, A. Rodenberg, P. Hamm and R. Alberto, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 3404-3412; (d) M. Guttentag, A. Rodenberg, R. Kopelent, B. Probst, C. Buchwalder, M. Brandstätter, P. Hamm and R. Alberto, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 59-64.
  62. (a) J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson and S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 7502-7510; (b) M. S. Lowry, J. I. Goldsmith, J. D. Slinker, R. Rohl, R. A. Pascal, G. G. Malliaras and S. Bernhard, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 5712-5719; (c) A. Fihri, V. Artero, A. Pereira and M. Fontecave, *Dalton Trans.*, 2008, 5567-5569; (d) L. L. Tinker and S. Bernhard, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 10507-10511; (e) S. Metz and S. Bernhard, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 7551-7553; (f) P. Zhang, P.-A. Jacques, M. Chavarot-Kerlidou, M. Wang, L. Sun, M. Fontecave and V. Artero, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 2115-2120; (g) D. R. Whang, K. Sakai and S. Y. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 11612-11615; (h) S. Hansen, M.-M. Pohl, M. Klahn, A. Spannenberg and T. Beweries, *ChemSusChem*, 2013, **6**, 92-101; (i) K. Mori, J. Aoyama, M. Kawashima and H. Yamashita, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 10541-10547.
  63. (a) S. Bernhard, X. Gao, G. G. Malliaras and H. D. Abruña, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 433-436; (b) Y. Tamaki, K. Koike, T. Morimoto, Y. Yamazaki and O. Ishitani, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 11902-11909.
  64. (a) C. Creutz, H. A. Schwarz and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 3036-3037; (b) C. V. Krishnan, B. S. Brunschwig, C. Creutz and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 2005-2015; (c) H. A. Schwarz, C. Creutz and N. Sutin, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 433-439.
  65. K. Suzuki, A. Kobayashi, S. Kaneko, K. Takehira, T. Yoshihara, H. Ishida, Y. Shiina, S. Oishi and S. Tobita, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 9850-9860.
  66. (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648-5652; (b) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 11623-11627; (c) C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785-789.
  67. C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158-6170.
  68. E. A. Medlycott and G. S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 133-142.
  69. J. R. Winkler, T. L. Netzel, C. Creutz and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 2381-2392.
  70. A. C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman and R. Ziessel, *Dalton Trans.*, 2004, 1227-1232.
  71. A. K. Pal and G. S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6184-6197.
  72. S. Ranjan, S.-Y. Lin, K.-C. Hwang, Y. Chi, W.-L. Ching, C.-S. Liu, Y.-T. Tao, C.-H. Chien, S.-M. Peng and G.-H. Lee, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 1248-1255.
  73. (a) M. Wrighton and D. L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 998-1003; (b) J. C. Luong, L. Nadjio and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 5790-5795; (c) D. L. Morse and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 3931-3934; (d) L. W. Houk and G. R. Dobson, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 2119-2123.
  74. A. Klein, C. Vogler and W. Kaim, *Organometallics*, 1996, **15**, 236-244.
  75. B. D. Rossenaar, D. J. Stufkens and A. Vlček, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 2902-2909.
  76. (a) A. Vlček Jr and S. Zálíš, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 258-287; (b) A. Vlček and S. Zálíš, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 2991-2992.
  77. L. Yang, A.-M. Ren, J.-K. Feng, X.-J. Liu, Y.-G. Ma, M. Zhang, X.-D. Liu, J.-C. Shen and H.-X. Zhang, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 6797-6808.
  78. F. H. Burstall, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1938, 1662.
  79. T. Kauffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1979, **18**, 1-19.
  80. M. A. Hayes, C. Meckel, E. Schatz and M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 703.
  81. A. Shi, M. R. Pokhrel and S. H. Bossmann, *Synthesis*, 2007, 505-514.
  82. D. B. Moran, G. O. Morton and J. D. Albright, *J. Heterocycl. Chem.*, 1986, **23**, 1071-1077.
  83. R. J. Morgan and A. D. Baker, *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 1986-1993.
  84. R. J. Forster and T. E. Keyes, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 10004-10012.

85. B. J. Coe, J. A. Harris, L. A. Jones, B. S. Brunshwig, K. Song, K. Clays, J. Garín, J. Orduna, S. J. Coles and M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4845-4859.
86. B. J. Coe, E. C. Harper, M. Helliwell and Y. T. Ta, *Polyhedron*, 2011, **30**, 1830-1841.
87. (a) P. de Wolf, S. L. Heath and J. A. Thomas, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **355**, 280-285; (b) S. Nishida, K. Kariyazono, A. Yamanaka, K. Fukui, K. Sato, T. Takui, K. Nakasuji and Y. Morita, *Chem Asian J*, 2011, **6**, 1188-1196.
88. K. Bierig, R. J. Morgan, S. Tysoe, H. D. Gafney, T. C. Streckas and A. D. Baker, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 4898-4903.
89. R. J. Forster, T. E. Keyes and M. Majda, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 4425-4432.
90. B. F. DiSalle and S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11819-11821.
91. (a) A. M. W. Cargill Thompson, M. C. C. Smailes, J. C. Jeffery and M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 737-744; (b) P. de Wolf, P. Waywell, M. Hanson, S. L. Heath, A. J. H. M. Meijer, S. J. Teat and J. A. Thomas, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 2188-2195.
92. P. de Wolf, S. L. Heath and J. A. Thomas, *Chem. Commun.*, 2002, 2540-2541.
93. K. Chichak and N. R. Branda, *Chem. Commun.*, 2000, 1211-1212.
94. (a) B. J. Coe, J. A. Harris, B. S. Brunshwig, I. Asselberghs, K. Clays, J. Garin and J. Orduna, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 13399-13410; (b) J. A. Harris, B. J. Coe, L. A. Jones, B. S. Brunshwig, I. Asselberghs, K. J. Clays and A. P. Persoons, SPIE Linear and Nonlinear Optics of Organic Materials III, 2003; (c) B. J. Coe, M. Samoc, A. Samoc, L. Zhu, Y. Yi and Z. Shuai, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 472-478.
95. K. Chichak, U. Jacquemard and Neil R. Branda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, **2**, 357-368.
96. F. Fabrizi de Biani, E. Grigiotti, F. Laschi, P. Zanella, A. Juris, L. Prodi, K. S. Chichak and N. R. Branda, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 5425-5440.
97. B. P. Sullivan, D. J. Salmon and T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 3334-3341.
98. C. Hansch, A. Leo and R. W. Taft, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 165-195.
99. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2009.
100. (a) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 270-283; (b) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 299-310; (c) W. R. Wadt and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 284-298; (d) T. H. Dunning Jr and P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, III edn., Plenum, New York, 1977.
101. M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani and V. Barone, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 669-681.
102. J. P. Merrick, D. Moran and L. Radom, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 11683-11700.
103. E. A. Medlycott and G. S. Hanan, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 1763-1782.
104. F. Kröhnke, *Synthesis*, 1976, **1976**, 1-24.
105. A. E. Tschitschibabin, *J. Prakt. Chem.*, 1924, **107**, 122-128.
106. A. Citterio, A. Arnoldi and C. Macri, *Chim. Ind. (Milan)*, 1978, **60**, 14-15.
107. T. Caronna, G. Fronza, F. Minisci and O. Porta, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1972, 2035-2038.
108. T. Caronna, G. P. Gardini and F. Minisci, *Chem. Commun.*, 1969, 201.
109. F. Fontana, F. Minisci, M. C. Nogueira Barbosa and E. Vismara, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 2866-2869.
110. F. Minisci, E. Vismara and F. Fontana, *Heterocycles*, 1989, **28**, 489.
111. J. M. Anderson and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1651-1659.

112. J. Dehaut, J. Husson and L. Guyard, *Green Chemistry*, 2011, **13**, 3337-3340.
113. X. Feng, D. Taton, E. Ibarboure, E. L. Chaikof and Y. Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 11662-11676.
114. R. G. Miller and S. Brooker, *Inorg. Chem.*, 2015, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1025b00428.
115. M. P. Santoni, Joint Doctoral thesis, Université Pierre et Marie Curie / Université de Montréal, 2010.
116. E. C. Constable and A. M. W. C. Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 1409-1418.
117. A. Kumar, S.-S. Sun and A. J. Lees, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 922-939.
118. M. Furue, M. Naiki, Y. Kanematsu, T. Kushida and M. Kamachi, *Coord. Chem. Rev.*, 1991, **111**, 221-226.
119. F. Barigelletti and L. Flamigni, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, **29**, 1-12.
120. A. Coleman, C. Brennan, J. G. Vos and M. T. Pryce, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 2585-2595.
121. (a) D. A. Bardwell, F. Barigelletti, R. L. Cleary, L. Flamigni, M. Guardigli, J. C. Jeffery and M. D. Ward, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2438-2446; (b) T. Lazarides, A. Barbieri, C. Sabatini, F. Barigelletti, H. Adams and M. D. Ward, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 814-824.
122. (a) S. Sato, K. Koike, H. Inoue and O. Ishitani, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2007, **6**, 454-461; (b) B. Gholamkhash, H. Mametsuka, K. Koike, T. Tanabe, M. Furue and O. Ishitani, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 2326-2336.
123. S. Encinas, A. M. Barthram, M. D. Ward, F. Barigelletti and S. Campagna, *Chem. Commun.*, 2001, 277-278.
124. S. Van Wallendael and D. P. Rillema, *Chem. Commun.*, 1990, 1081-1082.
125. (a) A. Vogler and J. Kisslinger, *Inorg. Chim. Acta*, 1986, **115**, 193-196; (b) W. Matheis and W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta*, 1991, **181**, 15-21.
126. K. Kalyanasundaram and M. K. Nazeeruddin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 1657-1662.
127. R. Sahai, D. P. Rillema, R. Shaver, S. Van Wallendael, D. C. Jackman and M. Boldaji, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 1022-1028.
128. C. Li, M. Wang, J. Pan, P. Zhang, R. Zhang and L. Sun, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 2814-2819.
129. A. Fihri, V. Artero, M. Razavet, C. Baffert, W. Leibl and M. Fontecave, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 564-567.
130. K. L. Mulfort and D. M. Tiede, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 14572-14581.
131. Z. Ji, M. He, Z. Huang, U. Ozkan and Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 11696-11699.
132. (a) N. H. Martin, N. W. Allen Iii, K. D. Moore and L. Vo, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1998, **454**, 161-166; (b) N. H. Martin, N. W. Allen Iii, J. D. Brown, D. M. Kmiec Jr and L. Vo, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2003, **22**, 127-131; (c) N. H. Martin, J. D. Brown, K. H. Nance, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, Z.-X. Wang and H. L. Woodcock, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 3823-3826.
133. N. H. Martin, N. W. Allen Iii and J. C. Moore, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2000, **18**, 242-246.
134. M. V. Werrett, D. Chartrand, J. D. Gale, G. S. Hanan, J. G. MacLellan, M. Massi, S. Muzzioli, P. Raiteri, B. W. Skelton, M. Silberstein and S. Stagni, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 1229-1241.
135. A. Kilic, M. Ulusoy, M. Durgun and E. Aydar, *Inorg. Chim. Acta*, 2014, **411**, 17-25.
136. J. Hawecker, J. M. Lehn and R. Ziessel, *New J. Chem.*, 1983, **7**, 271-277.
137. (a) K. O. Johansson, J. A. Lotoski, C. C. Tong and G. S. Hanan, *Chem. Commun.*, 2000, 819-820; (b) Matthew I. J. Polson, John A. Lotoski, K. O. Johansson, Nicholas J. Taylor, Garry S. Hanan, B. Hasenknopf, R. Thouvenot, F. Loiseau, R. Passalacqua and S. Campagna, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, **2002**, 2549-2552; (c) A. K. Pal, S. Nag, J. G. Ferreira, V. Brochery, G. La Ganga, A. Santoro, S. Serroni, S. Campagna and G. S. Hanan, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 1679-1689; (d) A. K. Pal, P. D. Ducharme and G. S. Hanan, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 3303-3305; (e) A. K. Pal, N. Zaccheroni, S. Campagna and G. S. Hanan, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 6846-6849; (f) A. K. Pal and G. S. Hanan, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 6567-6577; (g) A. K.

- Pal, S. Serroni, N. Zaccheroni, S. Campagna and G. S. Hanan, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 4800-4811.
138. B. F. DiSalle and S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11819-11821.
139. T. Lis, *Acta Crystallographica Section B*, 1980, **36**, 2042-2046.
140. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Novak, *Nature*, 1993, **365**, 141-143.
141. J. Villain, F. Hartman-Boutron, R. Sessoli and A. Rettori, *EPL (Europhysics Letters)*, 1994, **27**, 159.
142. D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 268-297.
143. N. E. Chakov, S.-C. Lee, A. G. Harter, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, S. O. Hill, N. S. Dalal, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud and G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 6975-6989.
144. (a) N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara and Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8694-8695; (b) N. Ishikawa, M. Sugita, T. Okubo, N. Tanaka, T. Iino and Y. Kaizu, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 2440-2446; (c) N. Ishikawa, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 5831-5835; (d) N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara and Y. Kaizu, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 11265-11271.
145. (a) W. H. Harman, T. D. Harris, D. E. Freedman, H. Fong, A. Chang, J. D. Rinehart, A. Ozarowski, M. T. Sougrati, F. Grandjean, G. J. Long, J. R. Long and C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 18115-18126; (b) J. M. Zadrozny, M. Atanasov, A. M. Bryan, C.-Y. Lin, B. D. Reinken, P. P. Power, F. Neese and J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 125-138; (c) D. E. Freedman, W. H. Harman, T. D. Harris, G. J. Long, C. J. Chang and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1224-1225.
146. R. A. Layfield, *Organometallics*, 2014, **33**, 1084-1099.
147. A. M. Mowson, T. N. Nguyen, K. A. Abboud and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 12320-12322.
148. K. S. Pedersen, J. Bendix and R. Clerac, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 4396-4415.
149. (a) M. Andruh, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 3025-3042; (b) A. M. Madalan, N. Avarvari, M. Fourmigué, R. Clérac, L. F. Chibotaru, S. Clima and M. Andruh, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 940-950.
150. N. Bridonneau, G. Gontard and V. Marvaud, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 5170-5178.
151. K.-Q. Hu, X. Jiang, S.-Q. Wu, C.-M. Liu, A.-L. Cui and H.-Z. Kou, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 1206-1208.
152. (a) M. Shatruk, C. Avendano and K. R. Dunbar, in *Prog. Inorg. Chem.*, John Wiley & Sons, Inc., 2009, pp. 155-334; (b) C. P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, J. R. Galán-Mascarós, H.-U. Güdel, C. Achim and K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 6222-6223; (c) C. P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, H.-U. Güdel, C. Achim and K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 6766-6779; (d) M. Shatruk, A. Dragulescu-Andrasi, K. E. Chambers, S. A. Stoian, E. L. Bominaar, C. Achim and K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 6104-6116.
153. P. J. Hay, J. C. Thibeault and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4884-4899.
154. (a) J. J. Girerd, Y. Journaux and O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **82**, 534-538; (b) O. Kahn, *Molecular magnetism*.
155. F. Tuyèras, A. Sculler, C. Duhayon, M. Hernandez-Molina, F. F. de Biani, M. Verdaguer, T. Mallah, W. Wernsdorfer and V. Marvaud, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, **361**, 3505-3518.
156. W. F. Giaque and D. P. MacDougall, *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 768-768.
157. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1949/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1949/), *Nobel Prize organization*, Accessed 14th may, 2015.
158. M. Evangelisti, *Molecular Magnets. Physics and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2014.
159. J.-L. Liu, Y.-C. Chen, F.-S. Guo and M.-L. Tong, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **281**, 26-49.
160. J. W. Sharples, D. Collison, E. J. L. McInnes, J. Schnack, E. Palacios and M. Evangelisti, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 5321.
161. M. Evangelisti and E. K. Brechin, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 4672-4676.
162. M. Evangelisti, A. Candini, A. Ghirri, M. Affronte, E. K. Brechin and E. J. L. McInnes, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 072504.

163. R. Shaw, R. H. Laye, L. F. Jones, D. M. Low, C. Talbot-Eeckelaers, Q. Wei, C. J. Milios, S. Teat, M. Helliwell, J. Raftery, M. Evangelisti, M. Affronte, D. Collison, E. K. Brechin and E. J. L. McInnes, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 4968-4978.
164. M. Manoli, R. D. L. Johnstone, S. Parsons, M. Murrie, M. Affronte, M. Evangelisti and E. K. Brechin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 4456-4460.
165. A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson and A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 4926-4929.
166. S. Nayak, M. Evangelisti, A. K. Powell and J. Reedijk, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 12865-12872.
167. M. Evangelisti, A. Candini, M. Affronte, E. Pasca, L. J. de Jongh, R. T. W. Scott and E. K. Brechin, *Phys. Rev. B*, 2009, **79**, 104414.
168. J. W. Sharples and D. Collison, *Polyhedron*, 2013, **54**, 91-103.
169. (a) Y.-Z. Zheng, M. Evangelisti and R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 3692-3695; (b) E. M. Pineda, F. Tuna, Y.-Z. Zheng, R. E. P. Winpenny and E. J. L. McInnes, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 13702-13707; (c) P. Wang, S. Shannigrahi, N. L. Yakovlev and T. S. A. Hor, *Chem. Asian J.*, 2013, **8**, 2943-2946; (d) Z.-Y. Li, J. Zhu, X.-Q. Wang, J. Ni, J.-J. Zhang, S.-Q. Liu and C.-Y. Duan, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 5711-5717; (e) J.-B. Peng, Q.-C. Zhang, X.-J. Kong, Y.-P. Ren, L.-S. Long, R.-B. Huang, L.-S. Zheng and Z. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 10649-10652.
170. (a) P. Wang, S. Shannigrahi, N. L. Yakovlev and T. S. A. Hor, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 12059-12061; (b) Y.-Z. Zheng, M. Evangelisti, F. Tuna and R. E. P. Winpenny, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 1057-1065; (c) E. Moreno Pineda, F. Tuna, R. G. Pritchard, A. C. Regan, R. E. P. Winpenny and E. J. L. McInnes, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 3522-3524.
171. (a) C. A. Thuesen, K. S. Pedersen, M. Schau-Magnussen, M. Evangelisti, J. Vibenholt, S. Piligkos, H. Weihe and J. Bendix, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 11284-11292; (b) T. Birk, K. S. Pedersen, C. A. Thuesen, T. Weyhermüller, M. Schau-Magnussen, S. Piligkos, H. Weihe, S. Mossin, M. Evangelisti and J. Bendix, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 5435-5443.
172. (a) Y.-Z. Zheng, E. M. Pineda, M. Helliwell and R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 4161-4165; (b) J.-L. Liu, W.-Q. Lin, Y.-C. Chen, J.-D. Leng, F.-S. Guo and M.-L. Tong, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 457-463.
173. (a) A. S. Dinca, A. Ghirri, A. M. Madalan, M. Affronte and M. Andruh, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 3935-3937; (b) T. N. Hooper, J. Schnack, S. Piligkos, M. Evangelisti and E. K. Brechin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 4633-4636; (c) H. Zhang, G.-L. Zhuang, X.-J. Kong, Y.-P. Ren, L.-S. Long, R.-B. Huang and L.-S. Zheng, *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 2493-2498; (d) D. Dermizaki, G. Lorusso, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Escuer, M. Evangelisti, S. P. Perlepes and T. C. Stamatatos, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 10235-10237; (e) Z.-Y. Li, Y.-X. Wang, J. Zhu, S.-Q. Liu, G. Xin, J.-J. Zhang, H.-Q. Huang and C.-Y. Duan, *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 3429-3437; (f) J.-L. Liu, W.-Q. Lin, Y.-C. Chen, S. Gómez-Coca, D. Aravena, E. Ruiz, J.-D. Leng and M.-L. Tong, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 17567-17577.
174. S. K. Langley, N. F. Chilton, B. Moubaraki, T. Hooper, E. K. Brechin, M. Evangelisti and K. S. Murray, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 1166-1169.
175. (a) S. Derossi and M. D. Ward, *Inorg. Chem. Commun.*, 2010, **13**, 741-744; (b) H. Adams, W. Z. Alsindi, G. M. Davies, M. B. Duriska, T. L. Easun, H. E. Fenton, J.-M. Herrera, M. W. George, K. L. Ronayne, X.-Z. Sun, M. Towrie and M. D. Ward, *Dalton Trans.*, 2006, 39-50.
176. V. Marvaud, C. Decroix, A. Sculler, F. Tuyères, C. Guyard-Duhayon, J. Vaissermann, J. Marrot, F. Gonnet and M. Verdaguer, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 1692-1705.
177. L. Bouilly, M. Darabantu, A. Turck and N. Ple, *J. Heterocycl. Chem.*, 2005, **42**, 1423-1428.
178. J. L. Sanz, R. Ruiz, A. Gleizes, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, J. J. Borrás-Almenar and Y. Journaux, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 7384-7393.
179. F. Tuyères, Ph.D., Université Pierre et Marie Curie, 2004.
180. S. Chandra and L. K. Gupta, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2005, **61**, 2139-2144.
181. O. Sato, J. Tao and Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 2152-2187.
182. M. E. Itkis, X. Chi, A. W. Cordes and R. C. Haddon, *Science*, 2002, **296**, 1443-1445.
183. O. Sato, A. Cui, R. Matsuda, J. Tao and S. Hayami, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 361-369.
184. R. M. Buchanan and C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 4951-4957.

185. (a) D. M. Adams, B. Li, J. D. Simon and D. N. Hendrickson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, **34**, 1481-1483; (b) J. Tao, H. Maruyama and O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1790-1791.
186. A. C. McConnell, J. D. Bell and J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 9978-9982.
187. S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. M. G. Carvalho, F. C. G. Gandra, P. J. von Ranke and N. A. de Oliveira, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 237202.
188. S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek and R. Herges, *Science*, 2011, **331**, 445-448.
189. J. A. Real, A. B. Gaspar and M. C. Munoz, *Dalton Trans.*, 2005, 2062-2079.
190. (a) P. Gütllich, A. Hauser and H. Spiering, *Angew. Chem.*, 1994, **106**, 2109-2141; (b) P. Gütllich, A. Hauser and H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994, **33**, 2024-2054.
191. N. Bridonneau, J. Long, J. L. Cantin, J. von Bardeleben, S. Pillet, E. E. Bendeif, D. Aravena, E. Ruiz and V. Marvaud, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 8229-8232.
192. (a) S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering and A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **105**, 1-4; (b) P. Gütllich and A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, **97**, 1-22.
193. A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **124**, 543-548.
194. J. S. Miller and M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials*, VCH, New-York, 2001-2005.
195. A. N. Holden, B. T. Matthias, P. W. Anderson and H. W. Lewis, *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1463-1463.
196. S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet and M. Verdaguer, *Nature*, 1995, **378**, 701-703.
197. (a) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto, *Science*, 1996, **272**, 704-705; (b) O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima and K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4405-4412.
198. (a) Y.-Z. Zhang, P. Ferko, D. Siretanu, R. Ababei, N. P. Rath, M. J. Shaw, R. Clérac, C. Mathonière and S. M. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 16854-16864; (b) D. Li, R. Clérac, O. Roubeau, E. Harté, C. Mathonière, R. Le Bris and S. M. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 252-258.
199. (a) G. N. Newton, M. Nihei and H. Oshio, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, **2011**, 3031-3042; (b) M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami and H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 3592-3600.
200. (a) J. Mercuro, Y. Li, E. Pardo, O. Risset, M. Seuleiman, H. Rousseliere, R. Lescouezec and M. Julve, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 8995-8997; (b) E. Pardo, M. Verdaguer, P. Herson, H. Rousselière, J. Cano, M. Julve, F. Lloret and R. Lescouezec, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 6250-6262.
201. (a) Y. Arimoto, S.-i. Ohkoshi, Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe and K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 9240-9241; (b) S.-i. Ohkoshi, S. Ikeda, T. Hozumi, T. Kashiwagi and K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 5320-5321.
202. S.-i. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano and H. Tokoro, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 564-569.
203. R. Garde.
204. J. M. Herrera, V. Marvaud, M. Verdaguer, J. Marrot, M. Kalisz and C. Mathonière, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 5468-5471.
205. M.-A. Arrio, J. Long, C. Cartier dit Moulin, A. Bachschmidt, V. Marvaud, A. Rogalev, C. Mathonière, F. Wilhelm and P. Sainctavit, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 593-600.
206. (a) S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell and D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 1693-1708; (b) D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, P. Alemany, D. Avnir and S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1755-1763; (c) J. Cirera, E. Ruiz and S. Alvarez, *Organometallics*, 2005, **24**, 1556-1562.
207. R. Packheiser, P. Ecorchard, T. Ruffer and H. Lang, *Organometallics*, 2008, **27**, 3534-3546.
208. F. Pointillart, B. L. Guennic, S. Golhen, O. Cador, O. Maury and L. Ouahab, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 615-617.
209. D. Visinescu, A. M. Madalan, M. Andruh, C. Duhayon, J.-P. Sutter, L. Ungur, W. Van den Heuvel and L. F. Chibotaru, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 11808-11814.
210. G. Novitchi, J.-P. Costes and B. Donnadieu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, **2004**, 1808-1812.
211. J. Long, L.-M. Chamoreau, C. Mathonière and V. Marvaud, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 22-24.
212. J. Long, L.-M. Chamoreau and V. Marvaud, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 2188-2190.

213. N. Bridonneau, L.-M. Chamoreau, P. P. Laine, W. Wernsdorfer and V. Marvaud, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 9476-9478.
214. J.-P. Costes, F. Dahan and W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 5-7.
215. R. Ababei, C. Pichon, O. Roubeau, Y.-G. Li, N. Bréfuel, L. Buisson, P. Guionneau, C. Mathonière and R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 14840-14853.
216. G. A. Crosby and J. N. Demas, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 991-1024.
217. Y.-Q. Fang, N. J. Taylor, F. Laverdière, G. S. Hanan, F. Loiseau, F. Nastasi, S. Campagna, H. Nierengarten, E. Leize-Wagner and A. Van Dorsselaer, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 2854-2863.
218. E. Dulière, M. Devillers and J. Marchand-Brynaert, *Organometallics*, 2003, **22**, 804-811.
219. J. Wang and G. S. Hanan, *Synlett*, 2005, **2005**, 1251-1254.
220. S. Losse, H. Görls, R. Groarke, J. G. Vos and S. Rau, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, **2008**, 4448-4452.
221. C. Kütal, M. A. Weber, G. Ferraudi and D. Geiger, *Organometallics*, 1985, **4**, 2161-2166.
222. E. W. Abel and G. Wilkinson, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1959, 1501-1505.
223. C. Bruckmeier, M. W. Lehenmeier, R. Reithmeier, B. Rieger, J. Herranz and C. Kavakli, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 5026-5037.
224. A. J. Amoroso, M. P. Coogan, J. E. Dunne, V. Fernandez-Moreira, J. B. Hess, A. J. Hayes, D. Lloyd, C. Millet, S. J. A. Pope and C. Williams, *Chem. Commun.*, 2007, 3066-3068.