



Thèse

2010

Public access

This version of the publication is provided by the author(s) and made available in accordance with the copyright holder(s).

---

Transfert de charges et d'énergie dans différents systèmes moléculaires excités comportant un métal de transition d6

---

Freys, Jonathan

**How to cite**

FREYS, Jonathan. Transfert de charges et d'énergie dans différents systèmes moléculaires excités comportant un métal de transition d6. Doctoral Thesis, 2010. doi: 10.13097/archive-ouverte/unige:13182

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:13182>

Publication DOI: [10.13097/archive-ouverte/unige:13182](https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:13182)

© This document is protected by copyright. Please refer to copyright holder(s) for terms of use.

Last deposit update in Archive ouverte UNIGE on 14.03.2023 17:11

UNIVERSITÉ DE GENÈVE

FACULTE DES SCIENCES

Section de chimie et biochimie  
Département de chimie minérale  
analytique et appliquée

Professeur Oliver Wenger

---

**Transfert de charges et d'énergie dans  
différents systèmes moléculaires excités  
comportant un métal de transition d<sup>6</sup>**

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève  
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences, mention chimie

par

Jonathan Charles FREYS

de

Marlenheim (France)

Thèse No. 4272

GENÈVE

Atelier de reproduction ReproMail

2010



## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à la fois dans le département de chimie minérale, analytique et inorganique de la Section de Chimie de l'université de Genève et à l'institut für Anorganische Chemie à Goettingen sous la direction du professeur Oliver Wenger.

J'adresse tout d'abord mes respectueux remerciements aux membres de mon jury de thèse qui sont les professeurs Alan Williams de l'université de Genève et Jean-paul Collin de l'université Louis Pasteur Strasbourg, pour m'avoir consacré un peu de leurs temps pour discuter et juger ce travail de thèse.

Je tiens à remercier très chaleureusement, en faisant vibrer le plus de molécules possibles, le Professeur O. Wenger, aka « oui, chef », de m'avoir accueilli et permis de préparer ma thèse dans son laboratoire. J'ai énormément appris en sa présence et je pense que je ne pourrais jamais le remercier assez, pour sa patience, sa "science" et sa pédagogie à mon égard. Je suis fier d'avoir été le premier doctorant à travailler pour lui et de l'avoir accompagné dans ses débuts de professeur.

Une grosse pensée aux membres actuels et passés du groupe Wenger, à commencer par ceux du groupe originel à Genève : Dada pour sa science de la chimie organique (Beurk !) et celle du vélo; Matmat qui a toujours été à l'écoute, malgré son goût prononcé pour la musique des années 80 (Indochine, c'est naze); Wiwi « le geek » et sté pour m'avoir hébergé de si nombreuses fois, lors de mes déplacements entre Genève et Göttingen; Jiji qui m'a subi lors de ma dernière année de thèse (note de l'auteur, j'ai aussi pas mal morflé); Sandra notre secrétaire adorée. Puis le groupe bis en Allemagne, avec bice qui fut un sacré camarade de jeux et les nombreux stagiaires Julia, Andréa, Jorina, Sven, etc.

Je souhaite remercier également les différents groupes de l'université de Genève. Plus particulièrement les « piguetistes » qui m'ont accueilli les bras ouverts, à coup de Lager Hell et autres breuvages interdit aux moins de dix-huit ans. Spéciale dédicace à aude et jef : Michael Jackson est mort !!!

Le p'tit québécois, ton accent est magnifique, je t'adore pour tout ce que tu es. Laure et radou (le plus beau couple de Genève) une petite pensé pour vous ainsi qu'à nathalia.

Je n'oublie pas la chimie physique dont les superbes filles du groupe Hauser: Tiphaine, Mia et Natnat (j'aurais dû changer de groupe moi). J'ai adoré faire des p'tites pauses en présence de telles naïades. Je remercie aussi le groupe Vauthey et notamment Jakob, un amour. Je tiens aussi à remercier le département de cristallographie et plus particulièrement M. Bernardinelli dit kiki. Puis faut bien remercier un peu la chimie organique, même si ça ne s'est pas toujours bien passé, alors j'en place une pour notre petit suisse, Dany, ce fut un énorme plaisir de t'avoir rencontré.

Je voudrais dire aussi quelques mots pour mes amis virtuels, un gros lol avec pleins de <3 pour Plat et sa Denise, Alpha, Papounet, Ange, Pan et la plus fantastique de tous Ceyyyyyyyyyyyyyyyyy à qui mon cœur est éternellement destiné.

Mes derniers remerciements vont enfin à ma famille qui m'a apporté beaucoup de soutiens et de réconforts durant "les périodes sombres" de ce travail de thèse et en particulier à ma grande sœur, caroline, pour son apport dans la correction de ce « maudit » manuscrit (dieu sait qu'elle a souffert ^^).

Merci, à vous tous. Vous m'avez fait grandir.

Les travaux présentés dans cette thèse sont rapportés dans les publications :

"Proton-coupled electron transfer from a luminescent excited state"

J. C. Freys, G. Bernardinelli, O. S. Wenger, *Chem Commun.*, **2008**, 36, 4267-4269.

"Chemistry with Photons, Protons and Electrons"

J. C. Freys, D. Hanss, M. E. Walther, O. S. Wenger, *Chimia*, 2009, 63, 49-53.

"Cyclometalated Iridium(III) Complexes as Photosensitizers for Long-Range Electron Transfer : Occurrence of a Coulomb Barrier."

D. Hanss, J. C. Freys, G. Bernardinelli, O. S. Wenger, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 32, 4850-4859.

"Supramolecular and intramolecular energy transfer with ruthenium-anthracene donor-acceptor couples : Salt bridge versus covalent bond."

J. C. Freys, O. S. Wenger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, doi: 10.1002/ejic.201000815.

## Résumé

Ces dernières années dans le domaine de la chimie, une des recherches les plus en vogue est le développement de systèmes moléculaires simples pouvant mimer les propriétés existant dans les systèmes naturels, comme par exemple les propriétés de transferts de charges du photosystème II, lors de la photosynthèse des plantes. Dans ce travail de thèse, il a été entrepris la synthèse et l'étude de nouveaux systèmes comportant un métal de transition  $d^6$  pouvant entraîner un transfert photo-induit de charges ou d'énergie à travers des liaisons covalentes ou non-covalentes. Ces modèles sont étudiés de manières photochimique et électrochimique pour permettre une meilleure compréhension du phénomène de transfert, des effets liés aux substituants présents dans ces systèmes et ainsi d'utiliser des outils simples de spectroscopie pour déterminer ces propriétés. Ce travail mélange synthèse organique/inorganique et étude du comportement des métaux de transition, lors du transfert de charges ou d'électron.

**Mots clés :** Etat excité - PCET - transfert d'électron - transfert d'énergie - iridium (III) - ruthénium (II) - pont salin - phénothiazine - rhénium (I)- spectroscopie laser - spectroscopie d'absorption optique.

# Table des matières

<b><u>Introduction générale</u></b>	<b>14</b>
<b>1. Rappel des principes de la photochimie</b>	<b>14</b>
1. 1. Généralité	14
1. 2. Les modes de désactivation de l'état excité	16
1. 2. A. Les transitions permises	16
1. 2. B. Les transitions interdites	16
1. 3. Quelques définitions	17
1. 3. A. La durée de vie : $\tau$	17
1. 3. B. Le rendement quantique : $\Phi$	18
<b>2. Les états excités des composés de coordination</b>	<b>18</b>
2. 1. Les mécanismes de transfert de l'état excité	18
2. 2. Les états excités centrés	20
2. 3. Les états excités de transfert de charge	22
2. 3. A. La charge est transférée entre le métal et le ligand	22
2. 3. B. La charge est transférée entre les ligands	23
<b>3. Des complexes métalliques <math>d^6</math> plein d'avenir</b>	<b>25</b>
3. 1. L'archétype le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	25
3. 2. Les complexes d'iridium <sup>III</sup> et de rhénium <sup>I</sup>	26
3. 2. A. L'iridium	26
3. 2. B. Le rhénium	28

<b><u>Chapitre 1</u></b>	<b>31</b>
<b>Le transfert couplé d'électron et de proton (PCET) dans des complexes excités de métaux de transition d6 à travers un pont salin.</b>	
<b>I. 1. Le transfert couplé d'électron et de proton (PCET)</b>	<b>31</b>
<b>I. 1. 1. Généralité sur le transfert couplé d'électron et de proton</b>	<b>31</b>
<b>I. 1. 1. A. Introduction et historique</b>	<b>31</b>
<b>I. 1. 1. B. Quelques définitions</b>	<b>32</b>
<b>I. 1. 1. C. Thermodynamique</b>	<b>34</b>
<b>I. 1. 1. D. Systèmes biologiques utilisant le PCET</b>	<b>37</b>
<b>I. 1. 2. Recherche d'un modèle artificiel simple</b>	<b>38</b>
<b>I. 1. 2. A. Recherche du groupe Mayer</b>	<b>38</b>
<b>I. 1. 2. B. Recherche du groupe Hammarström</b>	<b>42</b>
<b>I. 1. 2. C. Recherche du groupe Nocera</b>	<b>43</b>
<b>I. 1. 2. D. Notre recherche</b>	<b>44</b>
<b>I. 2. Résultats et discussions</b>	<b>48</b>
<b>I. 2. 1. Étude de l'adduit cation---anion</b>	<b>48</b>
<b>I. 2. 1. A. Par la résonance magnétique nucléaire</b>	<b>50</b>
<b>I. 2. 1. B. Spectroscopie optique et luminescence</b>	<b>55</b>
<b>I. 2. 1. C. Structure cristallographique</b>	<b>58</b>
<b>I. 2. 2. Transfert couplé du proton et de l'électron</b>	<b>62</b>
<b>I. 2. 2. A. Par l'absorption optique</b>	<b>62</b>
<b>I. 2. 2. B. Titrage de l'émission des complexes</b>	<b>63</b>
<b>I. 2. 2. C. Durée de vie d'émission</b>	<b>69</b>

<b>I. 2. 2. D. Thermochimie</b>	<b>71</b>
<b>I. 2. 3. Nouveau système PCET avec un complexe d'iridium</b>	<b>72</b>
<b>I. 3. Étude supplémentaire</b>	<b>74</b>
<b>I. 3.1. Système PCET avec un complexe de ruthénium</b>	<b>74</b>
<b>I. 3. 1. A. Synthèse de l'adduit</b>	<b>74</b>
<b>I. 3. 1. B. Détermination de l'adduit cation-anion</b>	<b>75</b>
<b>I. 3. 2. Conclusion et Perspectives</b>	<b>78</b>
<b><u>Chapitre 2:</u></b>	<b>81</b>
<b>Le transfert d'énergie dans des complexes excités de métaux de transition <math>d^6</math> à travers un pont salin.</b>	
<b>II. 1. Le transfert d'énergie à travers une liaison hydrogène</b>	<b>81</b>
<b>II. 1. 1. Introduction</b>	<b>81</b>
<b>II. 1. 1. A. Les mécanismes de transfert d'énergie</b>	<b>81</b>
<b>II. 1. 1. B. Composés liés par liaisons hydrogène</b>	<b>83</b>
<b>II. 1. 1. C. Système présent dans la nature</b>	<b>83</b>
<b>II. 1. 2. Le transfert d'énergie à travers la liaison hydrogène</b>	<b>85</b>
<b>II. 1. 2. A. Système du groupe Sessler</b>	<b>85</b>
<b>II. 1. 2. B. Système du groupe Otsuki</b>	<b>87</b>
<b>II. 1. 2. C. Système du groupe Barigelletti</b>	<b>90</b>
<b>II. 1. 2. D. Système du groupe Rau</b>	<b>91</b>
<b>II. 1. 2. E. Notre projet</b>	<b>92</b>

<b>II. 2. Résultats et discussion</b>	<b>94</b>
<b>II. 2. 1. Étude sur la formation de l'adduit cation---anion</b>	<b>94</b>
II. 2. 1. A. Par la résonance magnétique nucléaire	94
II. 2. 1. B. Par absorption optique	99
II. 2. 1. C. Par spectroscopie de luminescence	101
<b>II. 2. 2. Le transfert d'énergie photo-induit</b>	<b>106</b>
II. 2. 2. A. Le transfert d'énergie par liaison non-covalente	107
II. 2. 2. B. Liaison covalente, liaison non-covalente	108
<b><u>Chapitre 3:</u></b>	<b>113</b>
<b>Le transfert d'électron dans des complexes excités de métaux de transition <math>d^6</math> à travers une liaison covalente.</b>	
<b>III. 1. Le transfert d'électron à longue distance</b>	<b>113</b>
<b>III. 1. 1. Introduction</b>	<b>114</b>
III. 1. 1. A. Mécanisme de transfert d'électron à longue distance	114
III. 1. 1. B. Le transfert d'électron à longue distance	116
<b>III. 1. 2. Exemple de transfert d'électron</b>	<b>117</b>
III. 1. 2. A. Travaux du groupe McLendon	117
III. 1. 2. B. Travaux du groupe De Cola	118
III. 1. 2. C. Travaux du groupe Lambert	121
III. 1. 2. D. Notre projet	123

<b>III. 2. Résultats et discussion</b>	<b>125</b>
<b>III. 2. 1. Influence de la ligation</b>	<b>126</b>
<b>III. 2. 1. A. Propriétés d'absorption optique</b>	<b>128</b>
<b>III. 2. 1. B. Propriétés de luminescence</b>	<b>130</b>
<b>III. 2. 2. Transfert d'électron à longue distance</b>	<b>131</b>
<b>III. 2. 2. A. Le transfert d'énergie par liaison non-covalente</b>	<b>133</b>
<b>III. 3. Nouvelle perspective pour le transfert d'électron</b>	<b>136</b>
<b>III. 3.1. Les molécules étudiées</b>	<b>135</b>
<b>III. 3. 2. Les objectifs de cette étude</b>	<b>137</b>
<b>III. 3. 1. A. Le transfert de charge intramoléculaire</b>	<b>137</b>
<b>III. 3. 1. B. Le transfert de charges</b>	<b>140</b>
<b><u>Conclusion</u></b>	<b>142</b>
<b><u>Références</u></b>	<b>145</b>
<b><u>Experimental section</u></b>	<b>151</b>
<b><u>Structure détails</u></b>	<b>173</b>

# **Introduction générale**

La base de mon travail de thèse est la compréhension de mécanismes de transferts de charges et d'énergie photo-induits à travers des modèles simplifiés utilisant un métal de transition excité.

Ainsi, avant de discuter de mes travaux, je vais aborder dans cet introduction, les principes de la photochimie et les mécanismes présents dans des systèmes comportant des métaux de transition de type  $d^6$ .

## **1. Rappel des principes de la photochimie**

### **1.1. Généralité**

Depuis tout temps, l'homme a essayé de transformer la matière pour élaborer des matériaux conduisant à des applications pratiques. Ainsi, le fondement de la chimie est l'étude des transformations de la matière, par exemple initier un changement par la lumière et l'excitation de molécules : c'est la photochimie.

L'un des premiers principes de la photochimie, qui stipule que la lumière absorbée par la molécule provoque les changements de celle-ci, a été énoncé en 1817 par T.C. Von Grotthuss<sup>1</sup> et 1843 avec J.W. Draper.<sup>2</sup>

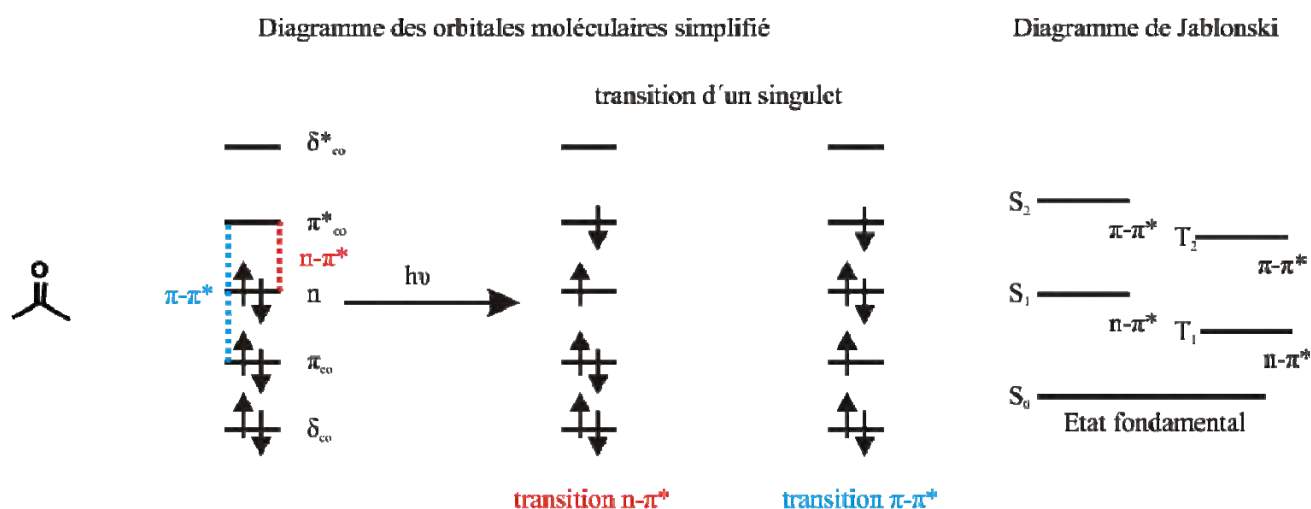
Ainsi, la photochimie correspond à l'étude de réaction chimique initiée par la lumière, c'est-à-dire l'absorption d'un photon (noté  $h\nu$ ) qui va permettre à la molécule de passer de l'état fondamental à un état excité, très réactif.

L'énergie d'un photon correspond à :

$$E(\text{eV}) = hc/\lambda \approx 1240(\text{eV}\cdot\text{nm})/\lambda$$

$h$  correspond à la constante de Planck,  $h \approx 4.13 \cdot 10^{-15}$  eV·s,  $c$  représente la célérité de la lumière,  $c \approx 2.99 \cdot 10^{17}$  nm/s et  $\lambda$  correspond à la longueur d'onde du photon absorbé en nm. Par analogie, on sait qu'une liaison  $\pi_{C=C}$  correspond à une énergie de 160 kJ/mol, c'est-à-dire 2.7 eV. Pour atteindre ce niveau d'énergie, il faudrait un photon d'une longueur d'onde de 460 nm ( $E = 1240/\lambda = 2.7$ ;  $\lambda = 460$  nm).

L'absorption d'un photon par une molécule entraîne ainsi la promotion d'un électron vers un niveau plus énergétique, on représente cela par le biais de diagramme d'orbitale moléculaire et par le diagramme de Jablonski. Pour prendre un exemple simple, nous allons observer l'excitation d'une molécule d'acétone (**Figure 1**).



**Figure 1:** Représentation des diagrammes d'orbitale moléculaire et de Jablonski pour l'absorption d'un photon de la molécule d'acétone.

Nous avons simplifié les orbitales moléculaires de la molécule. Par le biais d'une excitation par un photon de la molécule d'acétone, deux transitions électroniques peuvent avoir lieu,  $n-\pi^*$  et  $\pi-\pi^*$ . Du point de vue énergétique, ces deux transitions électroniques possèdent à la fois un état triplet et un état singlet. Ces transitions sont régies par des règles de sélectivité permettant la transition. Ces règles sont :

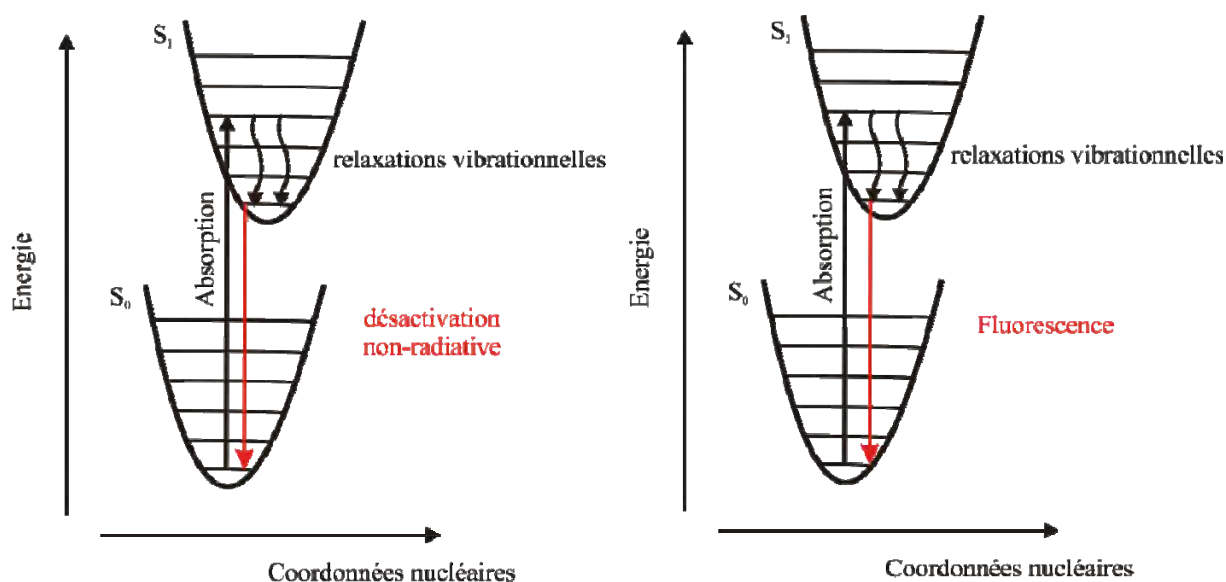
- La règle de spin. Les transitions sont permises entre les états de même spin (singulet vers singulet).
- La règle de symétrie de Laporte qui oblige à un changement de parité aux niveaux des orbitales moléculaires ( $\pi_u$  vers  $\pi_g^*$ ).
- La règle de non recouvrement ( $n$  vers  $\pi^*$  transition peu probable, car faible recouvrement des orbitales)

## 1. 2. Les modes de désactivation de l'état excité

### 1. 2. A. Les transitions permises

La formation d'un état excité correspond à la première étape d'une réaction photochimique. Lors de l'absorption d'un photon, l'état fondamental va subir une transition permise vers un état excité singulet. On représente cette absorption par le biais de puits de potentiel et le passage de l'état singulet fondamental à l'état excité singulet. Il s'en suit une relaxation vibrationnelle rapide ( $k_{\text{vib}} = 10^{11}-10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) de l'état excité vers l'état vibrationnel le plus bas. Puis, cet état excité singulet peut subir deux types de désactivation (**Figure 2**) :

- Une désactivation non radiative ( $k_{\text{nr}}$ ).
- Une désactivation radiative qui correspond à la fluorescence ( $k_{\text{F}} = 10^9 \text{ s}^{-1}$ )

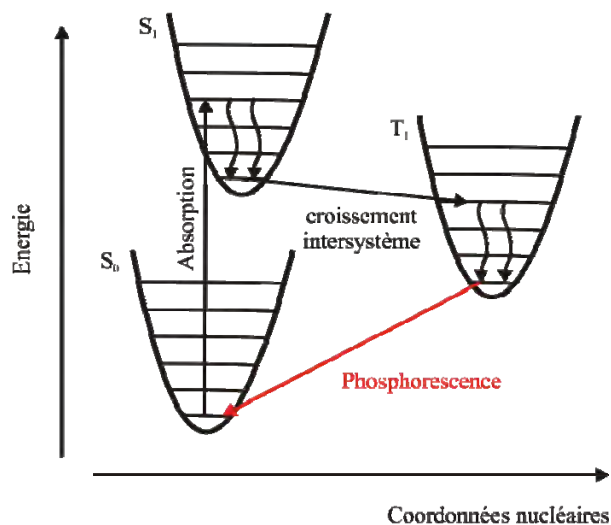


**Figure 2:** Les modes de désactivation de l'état excité singulet vers l'état fondamental.

### 1. 2. B. Les transitions interdites

L'état excité singulet peut aussi subir une transition vers un état excité triplet, cette transition est interdite selon la règle de spin. Elle est rendue possible par le couplage spin-orbite qui est favorisé par les atomes lourds. Il s'en suit donc un croisement intersystème entre un état excité singulet vers un état excité triplet.

Ensuite, cet état peut subir soit une désactivation non-radiative avec de nouveau un croisement intersystème ( $k_{cis}$ ) et une relaxation vibrationnelle ou une désactivation radiative, qui correspond à la phosphorescence ( $k_P = 10^3\text{-}10^6 \text{ s}^{-1}$ ) (**Figure 3**).

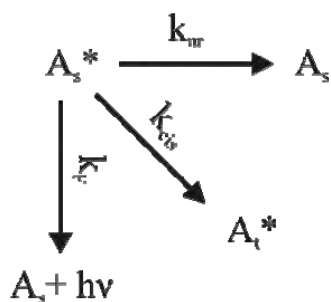


**Figure 3:** La désactivation radiative de l'état excité triplet vers l'état fondamental, la phosphorescence.

### 1. 3. Quelques définitions

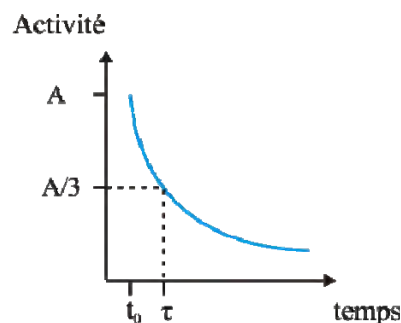
#### 1. 3. A. La durée de vie : $\tau$

Elle définit la durée de vie de l'état excité, elle correspond à :



**Figure 4a:** Les désactivations possibles de l'état excité.

$$\tau = 1/\Sigma k$$



**Figure 4b:** Signification physique de  $\tau$ .

$\Sigma k$  prend en compte la somme des constantes des voies de désactivation présentes. Si on prend par exemple, l'excitation d'une molécule  $A_s$  pour former l'état excité  $A_s^*$  (**Figure 4a**, ici  $\Sigma k = k_{nr} + k_{cis} + k_P$ ). Généralement, on définit  $\tau$  comme le temps à partir duquel, le tiers de la population de l'état excité est piégée (**Figure 4b**).

### 1. 3. B. Le rendement quantique : $\Phi$

Il représente l'efficacité d'un processus de désactivation, en supposant que toutes les molécules  $A_s$  vont être excitées pour donner  $A_s^*$ . Il correspond donc au nombre de photons émis divisé par le nombre de photons absorbés. On peut prendre comme exemple le rendement quantique de fluorescence qui est ainsi défini par :

$$\Phi_F = (\text{nombre de molécules ayant donné la fluorescence}) / (\text{nombre de molécules } A_s^* \text{ formés})$$

$$\Phi_F = k_F / (k_F + k_{cis} + k_{nr})$$

## 2. Les états excités des composés de coordination

Nous allons discuter plus particulièrement des complexes métalliques octaédriques. Leurs transitions électroniques responsables des bandes d'absorption sont localisées sur les orbitales moléculaires du métal ou du ligand. On représente généralement deux catégories d'état excité, l'état centré sur le ligand ou le métal et l'état de transition de charge.

### 2. 1. Les mécanismes de transfert de l'état excité

La base des composés actifs photochimiquement (chromophores) est qu'ils peuvent former électroniquement un état excité à longue durée de vie après l'absorption d'un photon. Tous les composés chimiques sont capables en principe d'observer une transition électronique dans laquelle l'électron est promu d'un état fondamental vers un état à plus haute énergie, habituellement une transition de la **HOMO** (la plus haute orbitale moléculaire occupée) vers la **LUMO** (la plus basse orbitale moléculaire inoccupée). Toutefois, dans la majorité des cas, cet état excité se désactive très rapidement vers l'état fondamental initial, avec une perte de chaleur en raison de la conversion de l'énergie électronique qui va entraîner un mouvement vibrationnel de la molécule (chaleur).

Si cet état électronique excité dure assez longtemps (de l'ordre de la nanoseconde), il y a une possibilité que cet état interagisse avec d'autres molécules avant sa désactivation, et les réactions obtenues sont totalement différentes de celles obtenues avec l'état fondamental de la molécule. Si aucune interaction n'est présente, la désactivation se fera donc par dégagement de chaleur ou par émission d'un photon, la luminescence.

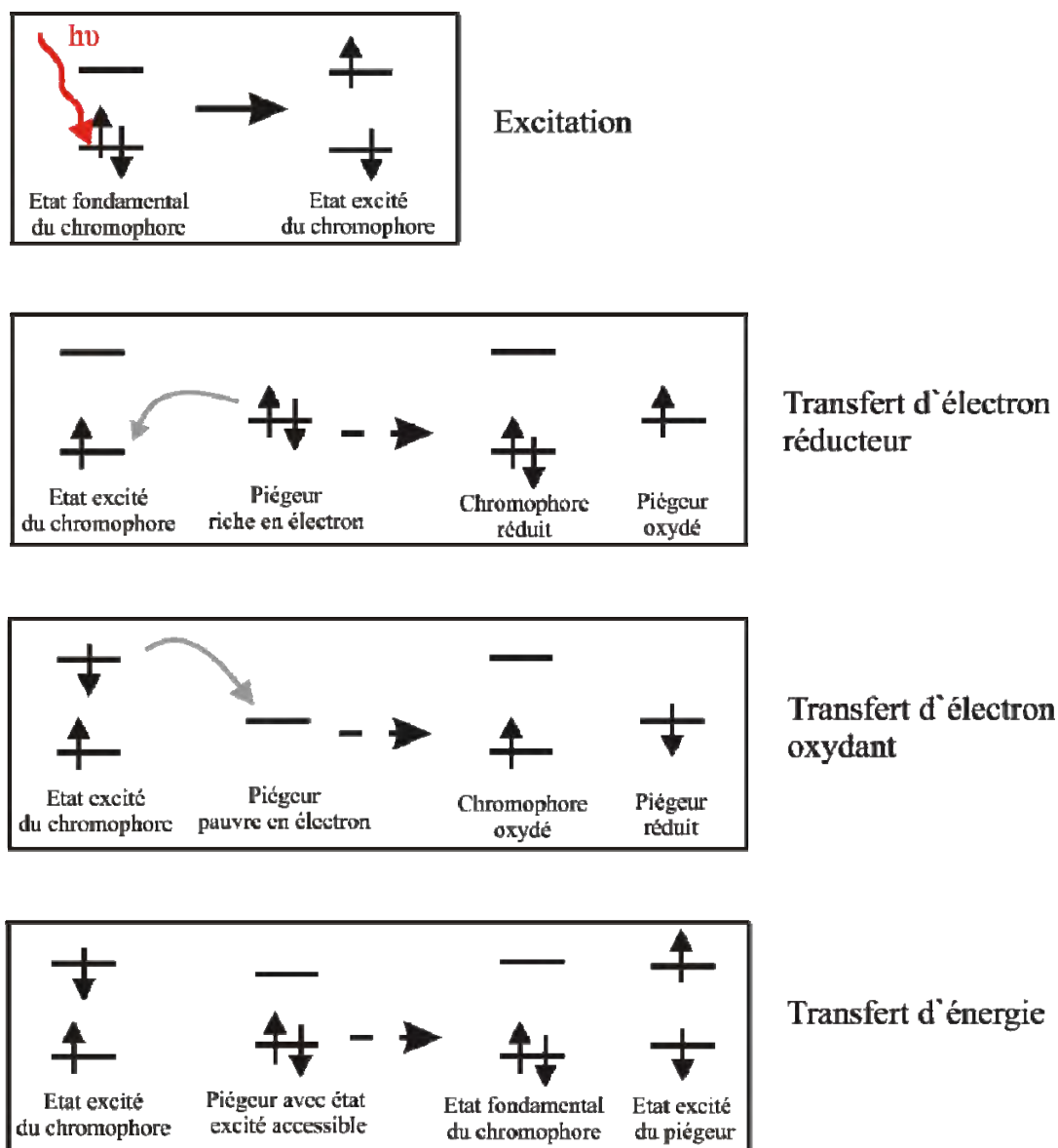
Deux mécanismes sont alors envisageables pour qu'une molécule électroniquement excitée puisse donner son énergie vers une autre molécule (un piègeur), sont envisageables : le transfert d'électron et le transfert d'énergie. Ces mécanismes sont illustrés dans le schéma de la **Figure 5**.<sup>3</sup>

Il apparaît que la promotion d'un électron d'une orbitale pleine vers une orbitale vide à plus haute énergie signifie que l'état excité de la molécule est simultanément un plus fort agent oxydant et réducteur que l'état fondamental.

Dans le cas du transfert d'électron, l'électron promu est dans une orbitale à haute énergie et peut transférer cette énergie vers un piègeur faible en électron, agissant comme un agent réducteur.

Alternativement, le trou formé à plus basse énergie par la promotion de l'électron va accepter l'électron du piègeur riche en densité électronique, l'état excité du chromophore agit comme un agent oxydant. Le type de transfert d'électron présent, dépend de la nature des espèces qui interagissent avec l'état excité du chromophore.

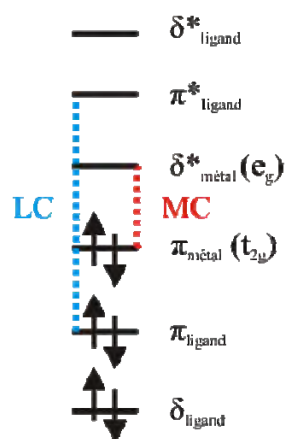
En contraste, le transfert d'énergie n'implique pas un transfert d'électron aussi net. A la place, l'énergie de l'état excité du chromophore est transférée vers le piègeur, qui lui-même entre électroniquement dans son état excité. Ceci prend généralement place si le piègeur a un état excité plus bas en énergie et qu'il ne peut effectuer d'oxydation ou de réduction.



**Figure 5:** Transfert d'électron et transfert d'énergie piégeant l'état excité du chromophore.

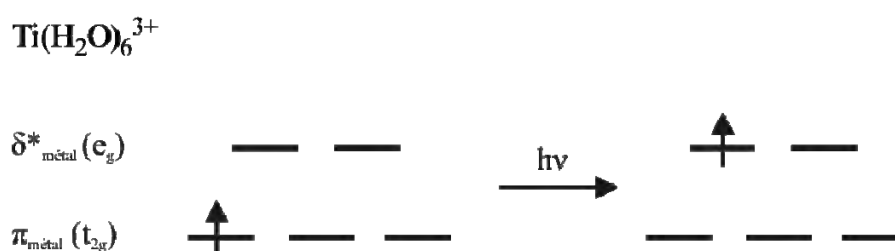
## 2. 2. Les états excités centrés

Ces états excités correspondent à des transitions de l'orbitale liante vers l'orbitale antiliante du même composé,  $\pi_{\text{ligand}}-\pi_{\text{ligand}}^*$  pour la transition centrée sur le ligand (**LC**) et  $\pi_{\text{métal}}-\delta_{\text{métal}}^*$  (ou transition d-d) pour la transition centrée sur le métal (**MC**) (**Figure 6**).



**Figure 6:** Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions centrées.

Ces transitions sont interdites par les règles de Laporte et possèdent donc un très faible coefficient d'extinction molaire, mais elles sont souvent permises. Un exemple de transition centrée sur le métal (**MC**) est la photoexcitation du complexe  $[\text{Ti}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . L'absorption de ce complexe comportant un seul électron dans sa couche d ( $d^1$ ), va entraîner la promotion de l'électron, de l'orbital  $t_{2g}$  vers l'orbital  $e_g$  (**Figure 7**).



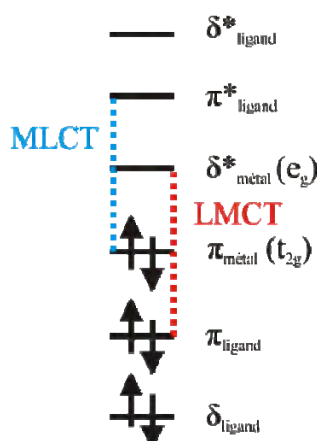
**Figure 7:** Exemple de transition centrée sur le métal avec le complexe  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Ces transitions centrées sur le métal (**MC**) sont utilisées, par exemple, pour des déclenchements de mouvements (machines moléculaires basées sur des rotaxanes).<sup>4</sup>

## 2. 3. Les états excités de transfert de charge

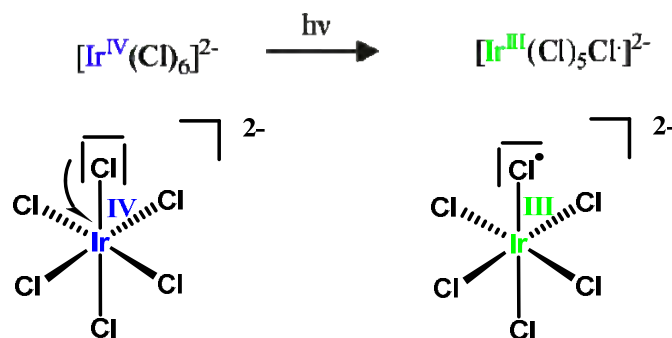
### 2. 3. A. La charge est transférée entre le métal et le ligand

Dans ce cas le transfert de charge peut avoir lieu du ligand vers le métal (LMCT) ou du métal vers le ligand (MLCT) (Figure 8).



**Figure 8:** Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge entre métal et ligand.

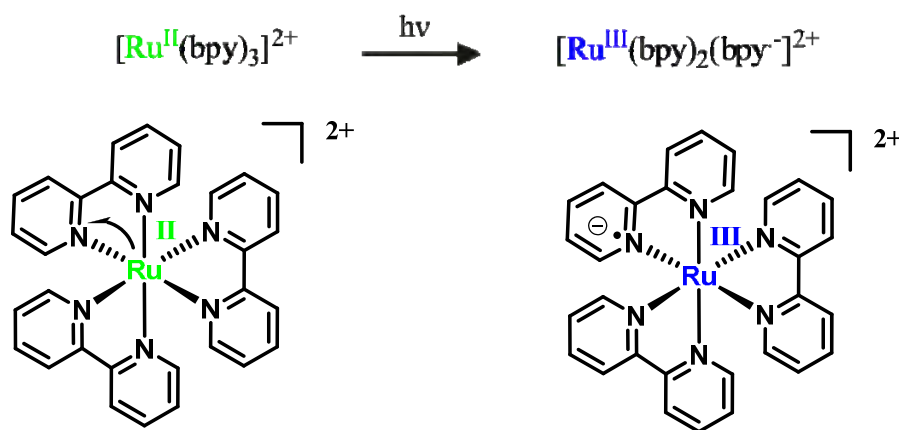
Dans le cas du transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT), le métal joue le rôle d'accepteur d'électrons et le ligand doit être plutôt réducteur en jouant le rôle de donneur d'électrons. On peut prendre comme exemple le complexe  $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ . En absorbant un photon, un des électrons d'un doublet libre du chlore va être transféré vers le centre métallique pour le réduire en  $\text{Ir}^{\text{III}}$  (Figure 9).<sup>5</sup>



**Figure 9:** Exemple de transfert de charge du ligand vers le métal avec le complexe  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ .

Pour le transfert de charge du métal vers le ligand (**MLCT**), cette fois c'est le métal qui est riche en électrons et le ligand va jouer le rôle d'accepteur d'électrons. L'orbitale la plus basse en énergie inoccupée (**LUMO**) du ligand, va être assez basse en énergie et proche de l'orbitale donneuse (**HOMO**) du métal pour que le transfert de charge ait lieu.

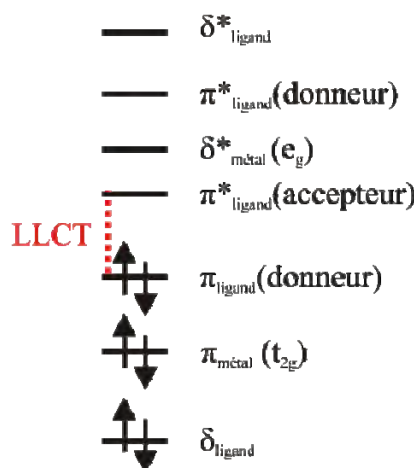
Prenons comme exemple le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . En excitant la molécule  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , on va obtenir un état  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^{\cdot-})]^{2+}$  (**Figure 10**).



**Figure 10:** Exemple de transfert de charge du métal vers le ligand avec le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .

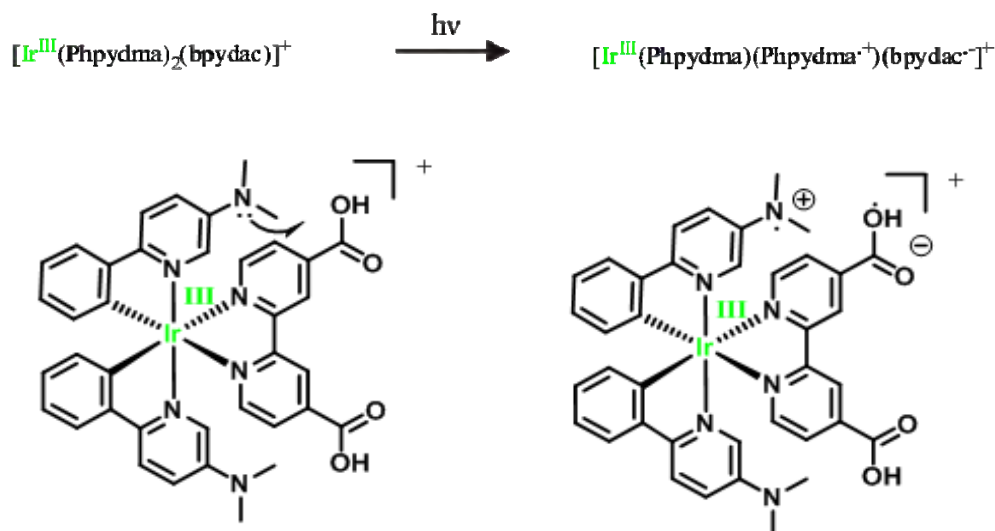
### 2. 3. B. La charge est transférée entre les ligands

Enfin dans les composés de coordination, il peut s'effectuer une transition entre les ligands de ce composé, une transition de transfert de charge ligand à ligand (**LLCT**). Pour cela, il faut utiliser deux différents ligands, l'un, riche en électrons, pouvant jouer le rôle de donneur d'électrons et l'autre ligand, pauvre en densité électronique, jouant le rôle d'accepteur. Le niveau d'énergie de l'orbitale la plus basse libre (**LUMO**) du ligand accepteur doit se situer près du niveau d'énergie la plus haute occupé (**HOMO**) du ligand donneur (**Figure 11**).



**Figure 11:** Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge de ligand à ligand.

Dans ce contexte, l'utilisation de complexes homoleptiques, comme le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , ne permet pas d'effectuer ce transfert de charge. Ce transfert implique l'utilisation de complexes hétéroleptiques comme le complexe  $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{Phpydma})_2(\text{bpydac})]^+$  (**Figure 12**).<sup>6</sup> Suite à l'excitation par un photon, le ligand Phpydma va atteindre son état excité  $\pi^*$  et transférer un électron vers la bpydac. Tout ceci, se déroule en une seule étape.



**Figure 12:** Exemple de transfert de charge de ligand à ligand avec le complexe  $[\text{Ir}(\text{Phpydma})_2(\text{bpydac})]^+$ . Phdma = 2-phénylpyridine-3-diméthylamine; bpydac = 2, 2'-bipyridine-4, 4'-dicarboxylique.<sup>6</sup>

### 3. Des complexes métalliques $d^6$ plein d'avenir

#### 3.1. L'archétype le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

Ce complexe représente la base d'une grande partie de la photochimie inorganique. Il a été pour la première fois utilisé dans un mécanisme de transfert d'électrons de l'état excité par Gaffney et Adamson en 1972 (Figure 13).<sup>7</sup>

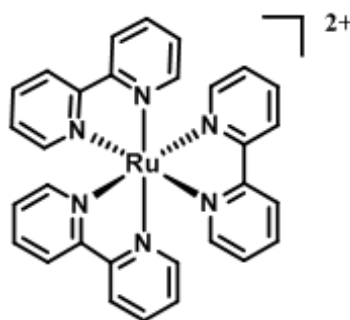
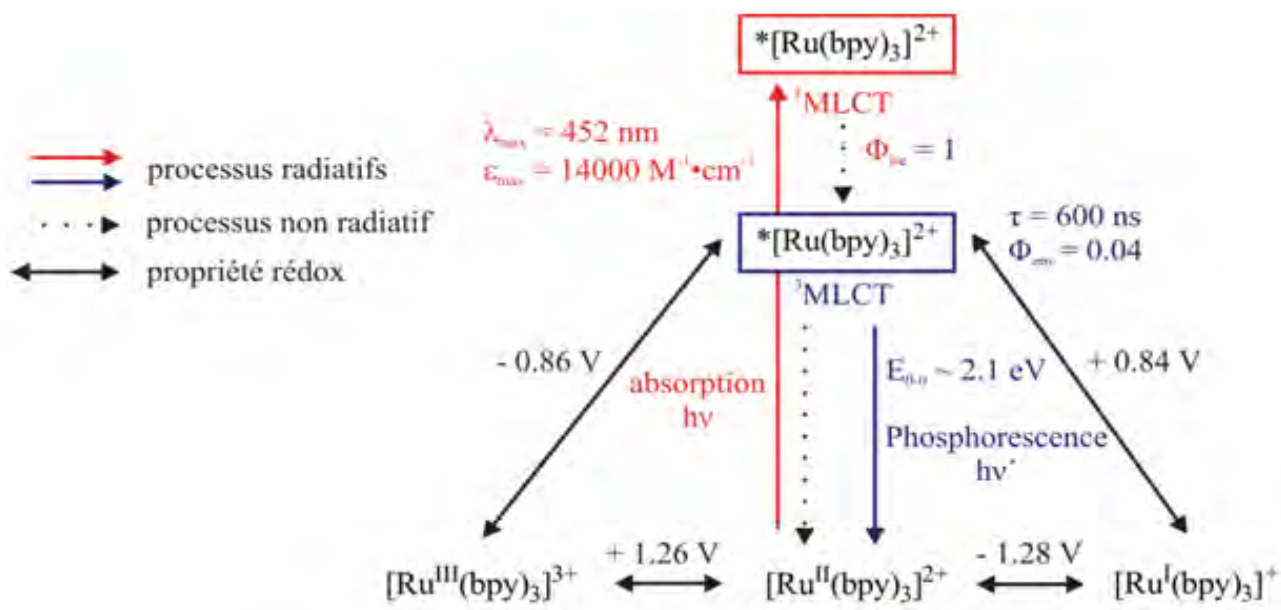


Figure 13: Le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

Les propriétés du complexe  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  sont nombreuses. A l'état fondamental le complexe est de couleur rouge-orange. Il possède une importante stabilité chimique et peut à la fois effectuer de manière réversible une oxydation ( $E_{\text{ox}} = + 1.26 \text{ V vs ESH}$  (électrode standard à hydrogène) dans l'eau) et une réduction ( $E_{\text{red}} = - 1.28 \text{ V vs ESH}$  dans l'eau).

Son état excité est facilement accessible et possède un caractère de type  $^3\text{MLCT}^*$  (avec un rendement de croisement intersystème de 100%, donc quand l'état fondamental absorbe un photon pour atteindre l'état excité  $^1\text{MLCT}^*$ , l'énergie de celui-ci est totalement transférée vers le niveau  $^3\text{MLCT}^*$ ). Le complexe ainsi formé, après absorption du photon, par la transition de transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT) est  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^{2+}$ . La durée de vie de cet état excité est très longue, de  $0.6 \mu\text{s}$  dans l'eau à  $1 \mu\text{s}$  dans des solvants organiques, avec un rendement d'émission de  $\Phi_{\text{em}} = 0.04$  dans l'eau à température ambiante (Figure 14).<sup>8</sup>



**Figure 14:** Diagramme représentant les caractéristiques électrochimiques et photophysiques du complexe  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

## 3. 2. Les complexes d'iridium<sup>III</sup> et de rhénium<sup>I</sup>

### 3. 2. A. L'iridium

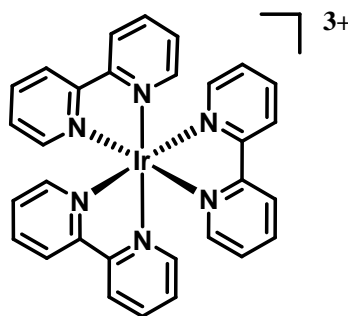
Les complexes de ruthénium (et donc plus particulièrement le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ) sont les précurseurs de l'avancée fantastique de la photochimie inorganique. Cependant, la suprématie du ruthénium est discutée par l'utilisation d'autres métaux de coordination, comme l'iridium, qui possède un comportement très intéressant pour la photochimie (un couplage spin-orbite plus important, la possibilité d'utiliser des ligands cyclométalants), utile pour des applications convertissant l'énergie lumineuse (les cellules solaires à colorant) mais aussi utilisant l'énergie électrochimique (les diodes organiques électroluminescentes).

L'iridium a été découvert par S. Tennant en 1803 et provient de météorite métallique, il n'est pas présent de manière naturelle sur Terre. L'étymologie du mot vient du latin « iris » signifiant « arc-en-ciel ».<sup>9</sup>

Ce métal de la 6<sup>ème</sup> période du tableau périodique possède un couplage spin-orbite très important en raison de l'effet d'atome lourd. Ainsi par le couplage de spin-orbite, ce métal combiné à des ligands cyclométalants permet d'augmenter la proportion du mélange des états excités singulet et triplet.<sup>10</sup>

Le résultat de ce mélange va diminuer le déplacement de Stokes entre les maxima de l'absorption et de l'émission du complexe. L'état excité le plus bas en énergie aura soit un caractère de transfert de charge du métal vers le ligand (**MLCT**) où de transfert de ligand à ligand (**LLCT**) et sera d'une plus haute énergie que leurs homologues ruthénés. De plus, à travers une variation de la nature du ligand, les complexes cyclométallants d'iridium<sup>III</sup> ainsi formés, permettent de recouvrir une vaste gamme du spectre du visible.

Comparons les complexes d'iridium avec les complexes de ruthénium. Précédemment, nous avons décrit les propriétés du complexe type en photochimie, le  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , décrivons maintenant son homologue pour les complexes d'iridium avec le composé  $[\text{Ir}(\text{bpy})_3]^{3+}$  (**Figure 15**).<sup>11</sup>

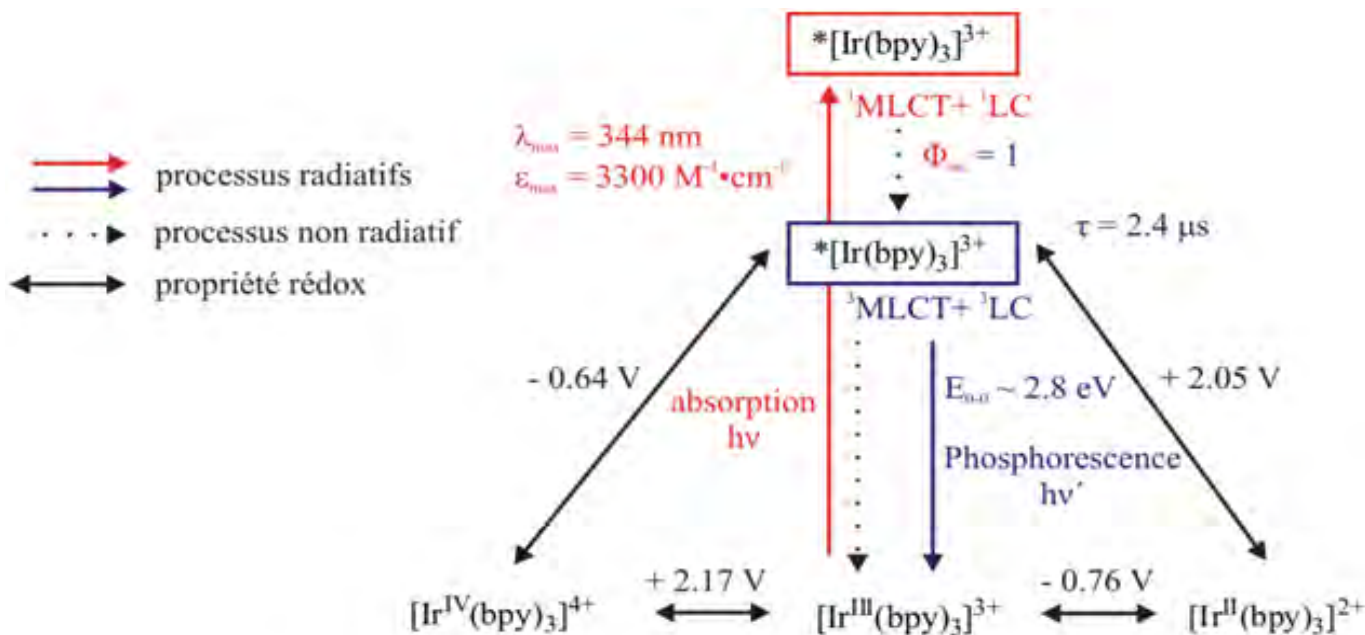


**Figure 15:** Analogue du complexe ruthéné de référence dans les études photochimiques, le complexe  $[\text{Ir}(\text{bpy})_3]^{3+}$ .<sup>11</sup>

Ce complexe fut pour la première fois décrit par Martin *et al*, en 1958, comme solide orange obtenu par fusion de  $\text{K}_3\text{IrCl}_6$  avec la 2,2'-bipyridine.<sup>12</sup>

L'oxydation centrée sur le métal du composé  $[\text{Ir}(\text{bpy})_3]^{3+}$  s'effectue à un haut potentiel, + 2.17 V, pendant que la réduction, centré sur le ligand, à lieu à -0.76 V (par rapport à ESH pour les deux potentiels). Par rapport au complexe de référence,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , le complexe d'iridium,  $[\text{Ir}(\text{bpy})_3]^{3+}$ , est plus difficilement oxydable et plus facilement réductible.

Du point de vue de l'état excité, l'émission du composé  $[\text{Ir}(\text{bpy})_3]^{3+}$  s'effectue dans des hautes énergies, 344 nm pour l'iridium pour 452 nm avec le composé ruthéné, la durée de vie est quatre fois supérieure au composé de référence,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , qui possède une durée de vie de 600 ns pour 2,4  $\mu\text{s}$  (le composé  $[\text{Ir}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ). Cette différence s'explique par la nature de l'état émetteur du complexe  $[\text{Ir}(\text{bpy})_3]^{3+}$ , qui est un mélange de <sup>3</sup>MLCT et <sup>3</sup>LC (**Figure 16**).<sup>13</sup>

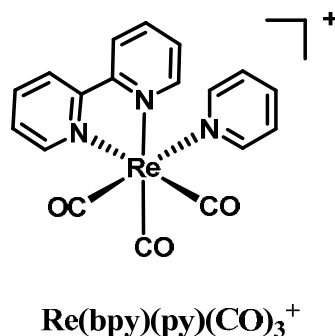


**Figure 16:** Diagramme représentant les caractéristiques électrochimiques et photophysiques du complexe  $\text{Ir}(\text{bpy})_3^{3+}$ .

### 3. 2. B. Le rhénium

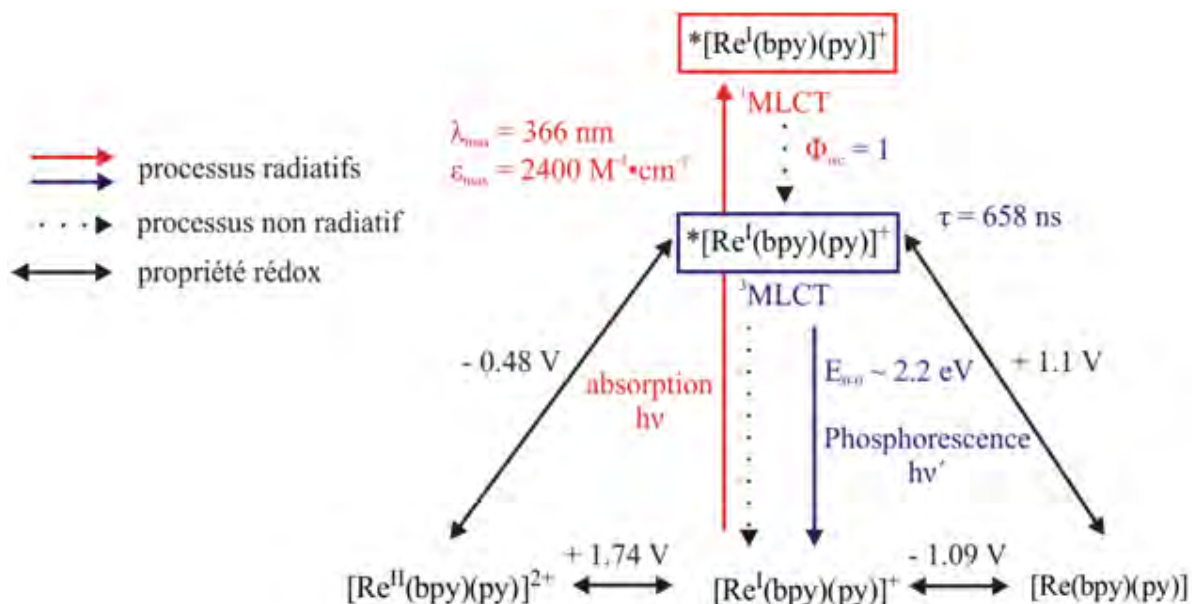
Le mot rhénium vient du latin *rhenus* qui veut dire le Rhin. Il s'agit d'un des derniers éléments naturels à avoir été découvert en 1925, en Allemagne par W. Noddack, I. Tacke et O. Berg dans le minerai de platine. Il est extrait généralement de la molybdénite.<sup>14</sup>

Dans les systèmes de transferts d'électrons photo-induits utilisant des complexes de rhénium, le complexe employé est un complexe de type tricarbonyl diimine de rhénium (**Figure 17**). Cette structure possède une forte bande d'absorption dans l'UV-visible, localisée dans le bleu. Cependant, ce complexe ne peut pas collecter une importante quantité de lumière comparé au  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , mais sa durée de vie d'excitation est très longue. Les carbonyles présents sur ce complexe permettent de stabiliser l'état oxydé +I de ce complexe, en raison des effets de rétro-donation  $\pi$ .



**Figure 17:** Complexe tricarbonyldiimine de rhénium. bpy = 2,2'-bipyridine, py = pyridine.

Du point de vue photochimie, ce complexe possède une émission à 558 nm avec une durée de vie conséquente par rapport au complexe de référence,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Les états oxydé et réduit sont accessibles électrochimiquement.



**Figure 18:** Diagramme représentant les caractéristiques électrochimiques et photophysiques du complexe  $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{py})]^+$ .<sup>15</sup>



## **Chapitre 1:**

# **Le transfert couplé d'électron et de proton (PCET) dans des complexes excités de métaux de transition d<sup>6</sup> à travers un pont salin.**

## **I. 1. Le transfert couplé d'électron et de proton (PCET)**

Dans cette première partie introductive sur le transfert d'électron couplé au proton, il s'agira de présenter un résumé sur ce processus, puis de discuter l'importance de celui-ci dans la recherche actuelle.

### **I. 1. 1. Généralité sur le transfert couplé d'électron et de proton**

#### **I. 1. 1. A. Introduction et historique**

Le transfert couplé d'électron et de proton (**PCET**) constitue la base de nombreux processus de conversion d'énergie dans les domaines de la chimie et de la biologie, par des réactions d'oxydation et de réduction où l'électron et le proton sont tous les deux transférés.

La compréhension détaillée de ce processus de transfert de charges est le coeur du succès, pour son adaptation dans divers systèmes artificiels. L'intérêt d'un tel système réside en deux points:

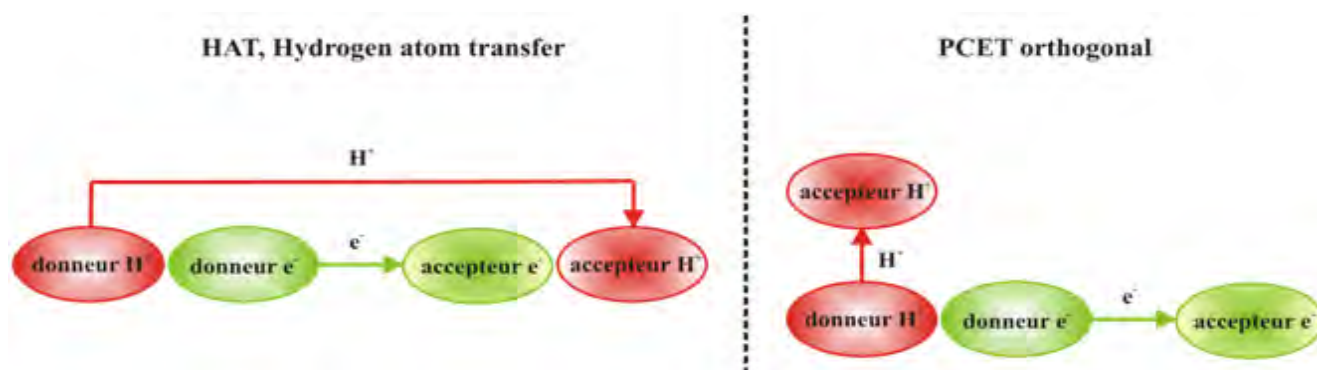
- La construction d'édifices permettant des réactions multiélectroniques
- Des voies réactionnelles où l'électron et le proton sont transférés simultanément, évitant des intermédiaires trop haut en énergie.

L'un des premiers documents suggérant le transfert couplé d'électron et de proton comme un mécanisme a été publié en 1956.<sup>16</sup> Ce transfert apparaît dans l'étude par marquage isotopique de la réaction d'autoéchange de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{3+/2+}$ . Il a été démontré que le taux de conversion de cette réaction augmentait avec le pH, ce qui fut attribué à une réaction faisant intervenir  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  et  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{3+}$ . Ces intermédiaires sont présents lorsque le rapport des constantes d'hydrolyse sont de:  $k(\text{H}_2\text{O})/k(\text{D}_2\text{O}) \sim 2$ . Dans les cas étudiés ce rapport se situe entre 1.4 et 2.6 à température ambiante, et correspond donc à un transfert d'atome d'hydrogène (**HAT**, décrit plus bas). Le maximum cinétique de cet effet isotopique de substitution de l'hydrogène par un deutérium se trouve à un rapport de 18 entre ces constantes et correspond au cas extrême où l'hydrogène n'est plus lié.<sup>16b</sup> Ce type de **PCET** sera reporté plus tard au début des années 1990 par les travaux du professeur Thorp<sup>17</sup> qui décrira ce transfert de proton couplé à l'électron sur des complexes métalliques en utilisant l'état excité du métal. Les récentes publications de cette dernière décennie sur le **PCET** ont été orientées vers la compréhension de l'aspect théorique et expérimental, via l'électrochimie, présent dans ces systèmes.<sup>18</sup>

### I. 1. 1. B. Quelques définitions

Le transfert couplé d'électron et de proton (**PCET**), est divisé en deux types de réactions (**Figure 17**):

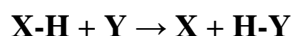
- Le **HAT** (Hydrogen Atom Transfer) où le proton et l'électron sont transférés d'un seul donneur vers un seul accepteur, il correspond formellement au transfert d'une entité neutre (**Figure 19** à gauche).
- Le **PCET** de type orthogonal correspond au transfert de l'électron et du proton s'effectuant vers deux différents accepteurs. Il amène une très importante redistribution des charges, car seul l'électron est transféré vers l'entité accepteuse d'électron, pas de transfert de proton vers celle-ci pour compenser l'arrivée de l'électron (**Figure 19** de droite).



**Figure 19:** Schéma des 2 types de transfert couplé d'électron et de proton.

### - Processus de HAT

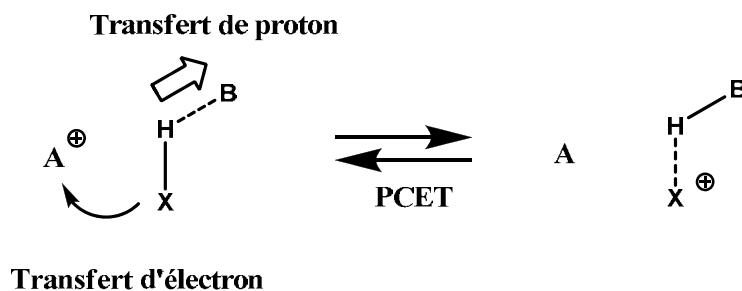
Les réactions de transfert d'atome d'hydrogène (**HAT**) mettent en jeu le transfert unidirectionnel d'un électron et d'un proton.



Cette réaction est très importante dans différents processus comme la combustion, l'halogénéation et d'autres réactions d'oxydation dans la synthèse chimique fine et joue un rôle prépondérant dans les systèmes biologiques comme les antioxydants (les vitamines C et E).<sup>19</sup> Par exemple dans l'industrie, ce processus de **HAT** est observé dans l'oxydation aérobie de la *p*-Xylène en phase liquide en acide téréphtalique en présence de manganèse, de catalyseurs à l'acétate de cobalt, de l'acide acétique comme solvant et d'oxygène pour l'oxydant, qui implique le **HAT** dans différentes étapes de cette fabrication.

### - Le PCET de type orthogonal

Cette catégorie de **PCET** implique un transfert d'un électron et d'un proton de manière concertée d'un composé ou d'un site actif vers deux différents réactifs séparés (**Figure 20**).



**Figure 20:** Schéma du **PCET** de type orthogonal.

Un exemple de ce processus est observé par Neta, Steenken et collaborateurs dans la réduction du radical peroxy qui est souvent concertée avec le transfert d'un proton par le solvant protique.<sup>20</sup>



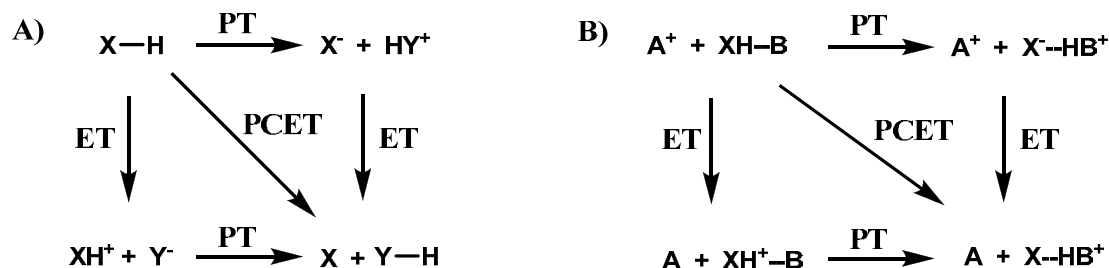
Une telle réaction ne peut pas être décrite selon le principe d'un **HAT**. Ainsi, ce transfert de **PCET** orthogonal est la pierre angulaire de nombreux systèmes biologiques comme la conversion de la tyrosine en radical tyrosyl dans le photosystème II (Cet exemple sera détaillé dans la partie **1. 1. D. Système biologique utilisant le PCET**).

### I. 1. 1. C. Thermodynamique

L'utilisation du **PCET** s'explique en grande partie par la diminution de la barrière d'activation par rapport à un transfert d'électron simple. Si le mécanisme de transfert de charges n'était pas concerté entre le proton et l'électron, ce processus de **PCET** serait trop coûteux en énergie d'activation, et ainsi ne serait pas présent de manière aussi significative dans les systèmes biologiques. De nombreuses conclusions concernant l'impact des effets du pH sur les potentiels rédox peuvent être données par le diagramme  $E_{1/2}$ -pH.<sup>18</sup>

Mais pour faciliter la description du **PCET**  $1e^-/1H^+$ , il faut montrer les possibilités qu'implique ce mécanisme par un schéma type en carré (**Figure 21**). Les lignes horizontales de ce schéma représentent les transferts de proton de la réaction (**PT**), les lignes verticales sont les transferts d'électron (**ET**) et les diagonales le **PCET**. La partie **A** est le schéma du **HAT** de **XH** avec **Y** (cf. **1. 1. A. Introduction HAT**), la partie **B** de ce schéma décrit la situation de **PCET**

orthogonal (cf. **1. 1. A. Introduction PCET de type orthogonal**). Dans chaque cas, il s'agit de deux mécanismes impliquant les coins de ce schéma avec un transfert **PT** puis **ET** ou **ET** puis **PT**.<sup>21</sup>



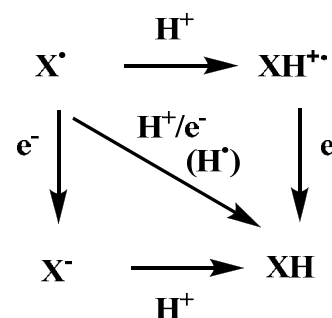
**Figure 21** : Schéma en carré des 2 types de transfert couplé d'électron et de proton.<sup>21</sup>

Pour comprendre le processus présent dans le **PCET** qui s'effectue de manière concertée ou par étape, il est important de définir la thermochimie de ces deux possibilités. La clé de la compréhension de la réaction de **PCET** se trouve dans l'étude thermodynamique et l'étude des barrières d'activation présentes dans le **PCET**. La relation entre ces données va permettre d'analyser les mécanismes présents, la préférence de la réaction entre un processus concerté de **PCET** ou un processus par étape **ET/PT**.

Par la même, il est nécessaire de décrire les différentes propriétés thermochimiques de ces intermédiaires, leurs potentiels redox ( $E$ ) ou leurs acidités ( $pK_a$ ). Dans ces systèmes de **PCET**, il faut donc déterminer si l'électron et le proton se déplacent en une seule étape ou s'il fait intervenir une séquence **PT**, puis **ET** ou **ET**, puis **PT**. Il est intuitif de penser que le mécanisme par étape **ET/PT** est plus favorable que le mécanisme concerté **PCET**. Ceci est faux dans nombreux cas. En effet, la force motrice ( $\Delta G$ ) pour un **PCET** est souvent plus basse que le  $\Delta G$  d'un **ET** ou d'un **PT**. Le processus à deux étapes (**Figure 22**) fait intervenir un intermédiaire de réaction où soit le proton soit l'électron est transféré. Cet état intermédiaire est en général plus haut en énergie que le produit final. Alors que le  $\Delta G$  d'un **PCET** est souvent plus négatif (plus favorable) que ceux d'un **PT** ou **ET**. Pour déterminer les énergies impliquées dans les deux mécanismes, on convertit les unités de  $pK_a$  et de Volts en  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 298 K selon l'équation suivante.

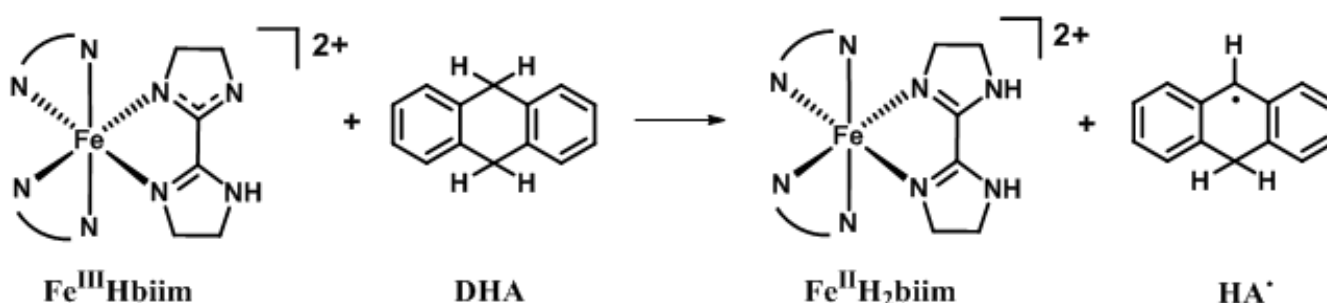
$$\begin{aligned}\Delta G(\text{H}^+/\text{e}^-) &= 2.3 \text{ RT p}K_a(\text{XH}) + F E(\text{X}/\text{X}^-) \\ &= F E(\text{HX}^+/\text{HX}) + 2.3 \text{ RT p}K_a(\text{XH}^+)\end{aligned}$$

$$\Delta G(\text{H}^+/\text{e}^-)[298 \text{ K}] = \{1.37 \text{ p}K_a + 23.1 (X^-/\text{X})\} \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$



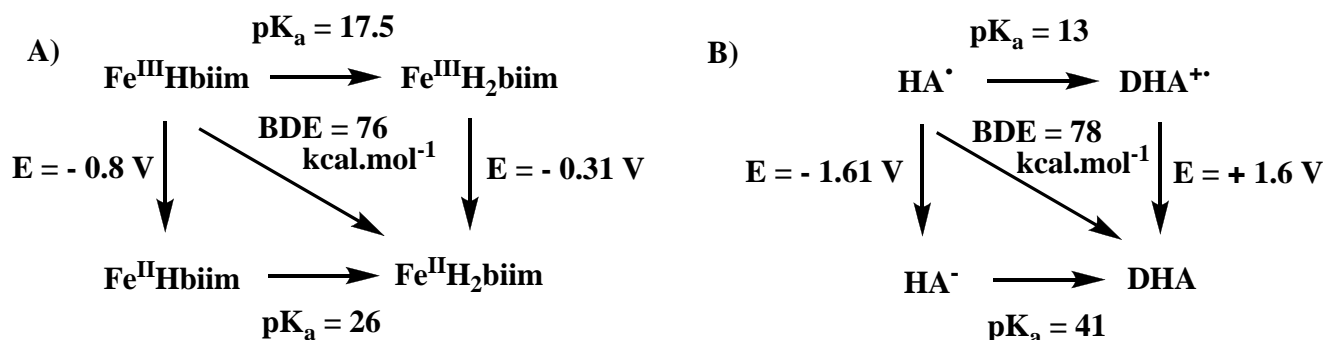
**Figure 22** : Schéma en carré pour un seul produit XH.

Cette propriété est décrite dans l'étude du professeur Mayer, sur l'oxydation de la dihydroanthracène (**DHA**) en anthracène par protonation et réduction d'un complexe de fer(III) biimidazole ( $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Hbiim}$ ) (**Figure 23**).<sup>21</sup>



**Figure 23**: Réaction d'oxydation étudiée par le group Mayer.<sup>21</sup>

Les potentiels thermodynamiques du **PCET**, **ET** et **PT** sont donnés par les propriétés individuelles de chaque réactif (cf. l'équation précédente avec **Figure 20**). Le transfert d'électron de la **DHA** vers le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Hbiim}$  est une montée d'environ 2.4 V (Dans l'exemple 1.6 V - (-0.8 V) = 2.4 V,  $\Delta G^\circ = 2.4 \cdot 23.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{V}^{-1} = 55 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), la réaction de transfert de proton qui s'en suit augmente l'énergie de 32  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\Delta\text{p}K_a = 24$ , dans l'acétonitrile,  $\Delta G^\circ = 24 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 1.37 = 32 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). La réaction concertée demande un apport d'énergie de seulement 2  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (la différence de force de liaison dans X-H, dans l'exemple  $78 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} - 76 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = 2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Ainsi, l'oxydation de DHA est thermodynamiquement favorable à un PCET en lieu et place du transfert d'électron initial et d'un PT par respectivement 53  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  et 30  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (**Figure 24**).

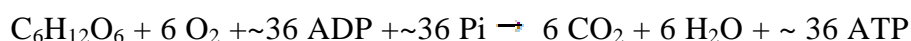


**Figure 24:** Schéma en carré de la thermochimie (A) des complexes de fer-biimidazoline et de la (B) dihydroanthracène dans l'acétonitrile, les potentiels sont calibrés par rapport au ferrocène.<sup>12</sup>

### I. 1. 1. D. Systèmes biologiques utilisant le PCET

Ainsi l'amélioration de nos connaissances dans ce processus de transfert couplé d'électron et de proton (**PCET**) est un point clé dans le développement de notre savoir sur les réactions biologiques comme la respiration, la fixation de l'azote et la photosynthèse aussi bien que la conversion d'énergie dans des photosystèmes artificielles.<sup>22-24</sup>

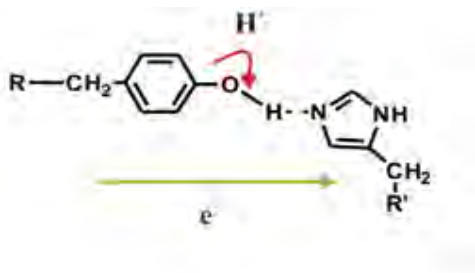
Prenons exemple de la respiration cellulaire. Celle-ci représente la réaction d'oxydoréduction du glucose et de l'oxygène pour former de l'eau et du dioxyde de carbone. L'équation bilan de ce processus est:



Cette équation globale est obtenue en plusieurs étapes réactionnelles et fait intervenir des réactions chimiques enzymatiques qui ont lieu dans le cytoplasme et dans les mitochondries. L'étape clé où le **PCET** joue un rôle prépondérant se situe dans le transport d'électrons. Le flux d'électrons à travers des complexes enzymatiques va permettre l'activation de pompe à proton à travers les membranes, produisant un gradient de protons. Les électrons sont transportés vers le dioxygène qui est ainsi réduit et en présence de protons va former de l'eau.<sup>25</sup>

En raison de la complexité des systèmes biologiques, l'intérêt de la recherche sur le **PCET** est de synthétiser un système simple pour comprendre ce mécanisme de transfert.

Le **PCET** tient donc une très grande place dans les systèmes biologiques. De nombreuses recherches se sont développées sur la réactivité du PCET de la fonction tyrosine (**Tyr<sub>z</sub>**) du photosystème II, il correspond à la conversion de la tyrosine en radical tyrosyl. L'oxydation de la **Tyr<sub>z</sub>** s'effectue par un transfert électronique à longue distance de la tyrosine vers le cofacteur P680<sup>+</sup> accompagné par un transfert de proton de la **Tyr<sub>z</sub>** vers une partie Histidine (**His**) via une liaison hydrogène. Sur la **Figure 25** ci-dessous sont représentées la **Tyr<sub>z</sub>** (à gauche) et la partie **His** (à droite) du photosystème II où le **PCET** est observé.



**Figure 25** : PCET dans un système biologique.

## I. 1. 2. Recherche d'un modèle artificiel simple

Le but de ces recherches dans le domaine du transfert de charges est d'obtenir un modèle simplifié et fonctionnel permettant de décrire la réactivité du **PCET**. Pour obtenir un tel système, plusieurs approches ont été envisagées pour définir ce processus. Nous nous sommes appuyés ici, sur les travaux des professeurs Mayer, Hammarström et Nocera sur des systèmes de **PCET** à l'état fondamental ou à l'état excité pour transporter les charges, qui ont permis une meilleure compréhension de ce processus.

### I. 1. 2. A. Recherche du groupe Mayer

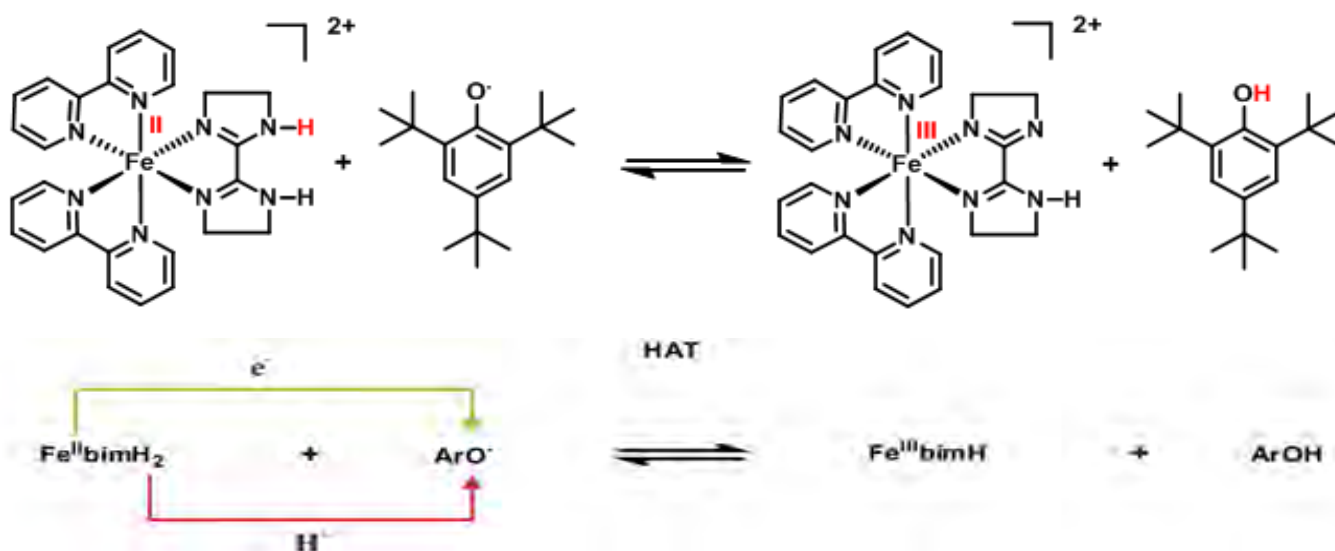
Tout d'abord le groupe du professeur Mayer, qui a développé des systèmes s'intéressant au deux possibilités de transfert d'électron couplé au proton, le **HAT** et le **PCET** orthogonal en utilisant l'état fondamental de molécules.

Dans un premier temps, nous allons décrire une étude sur le transfert unidirectionnel du proton et de l'électron (**HAT**). Cette classe de réaction fait partie par exemple, des éléments

clés du processus chimique de combustion et d'oxydations industrielles sélectives d'hydrocarbure dans les cycles catalytiques de nombreuses métalloenzymes.

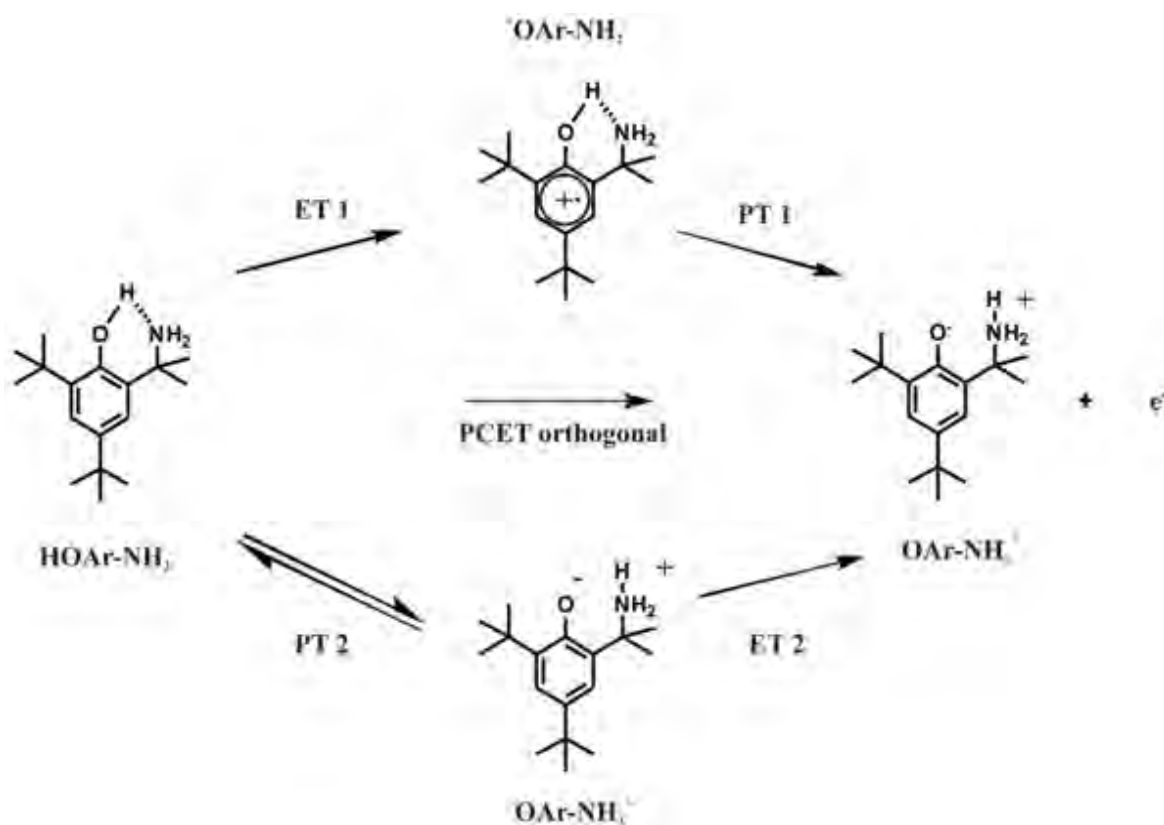
Cette réaction de **HAT** est effectuée par exemple, à l'aide d'un complexe de fer (donneur d'électron) comportant un ligand biimidazole comme donneur de proton (**FebimH<sub>2</sub>**) vers une molécule radicalaire pouvant accepter un électron et un proton, le radical 2,4,6-tri-tert-butylphénoxy (**ArO<sup>•</sup>**) (**Figure 26**).<sup>26</sup>

Il a été démontré, que la réaction de transfert d'atome hydrogène (**HAT**) suivait les lois provenant de la théorie de Marcus, initialement développée pour le transfert d'électron simple. L'équation de Marcus permet de décrire ce processus en terme de force motrice du transfert d'hydrogène et de calculer la barrière intrasèque due à ce transfert, à travers des schémas en carré (cf. 1. 1. C. Thermodynamique).



**Figure 26** : Schéma réactionnel du transfert **HAT** étudié par le groupe Mayer.<sup>27</sup>

Dans le deuxième système de transfert de charges, le transfert d'électron couplé au proton est de type orthogonal. Prenons le cas d'une molécule organique de type phénol-amine.<sup>27</sup> Il est observé une oxydation d'un électron d'un phénol lié par liaison hydrogène à une base, **HOAr-NH<sub>2</sub>**, dans ce cas particulier une amine, qui va générer un radical après transfert du proton vers la base, **•OAr-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>** (**Figure 27**). Ce système sert d'archétype pour cette classe de réaction de **PCET** orthogonal. Le potentiel redox de ce phénol est plus bas que celle d'un simple phénol, permettant de favoriser le transfert de proton à travers la liaison hydrogène.



**Figure 27** : Schéma réactionnel du transfert PCET orthogonal étudié par le groupe Mayer.<sup>27</sup>

La réaction de  $\text{HOAr-NH}_2$  avec  $[\text{NAr}_3]^+$  comme oxydant, dans l'acétonitrile suit une cinétique bimoléculaire, faisant intervenir un mécanisme concerté de transfert de proton et d'électron (**PCET orthogonal**). Trois arguments sont donnés pour expliquer ce mécanisme en lieu et place d'un mécanisme à plusieurs étapes.

- L'étude cinétique de l'effet isotopique montre un  $k(\text{H}_2\text{O})/k(\text{D}_2\text{O})$  de  $2.4 \pm 0.2$  avec cet oxydant, qui est trop important pour expliquer un mécanisme par étape, et suggère un mécanisme concerté.
- La constante de vitesse de réaction est trop rapide pour mettre en jeu des intermédiaires à haute énergie d'un mécanisme par étape. Il a été déterminé expérimentalement que l'énergie de la barrière d'activation pour le **PCET** est plus basse que l'énergie libre estimée pour la formation de  $\text{OAr-NH}_3^+$  après le transfert de proton, **PT 2**, ou de la formation de  $\text{OAr-NH}_2^+$  après le transfert d'électron, **ET 1**.

- La dépendance entre la vitesse de réaction et la force motrice de réaction, selon la théorie de

Marcus qui permet de prédire la barrière d'activation ( $\Delta G^\ddagger$ ) et les constantes de vitesse (k)

en utilisant deux paramètres :  $\lambda$ , le facteur de réorganisation et  $\Delta G^\circ$ , la force motrice de la réaction.<sup>28</sup>

$$\Delta G^\ddagger = (\lambda/4)(1 + ((\Delta G^\circ)/\lambda))^2$$

$$k = [10^{11} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}] e^{-(\lambda/4RT) [1 + (-FE_{\text{rxn}}/\lambda)]^2}$$

R est une constante égale à  $8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , T est la température en Kelvin, F est la constante de Faraday, égale à  $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $E_{\text{rxn}}$  correspond à la différence de demi-potentiel entre l'oxydant et le réductant, dans notre cas  $E_{1/2}([\text{NAr}_3]^+) - E_{1/2}(\text{phénol})$ .

Pour cette réaction d'oxydation, trois hypothèses peuvent être énoncées en se basant sur la force motrice de réaction.

- 1) Si la réaction s'effectue par étape avec comme facteur limitant la réaction **ET 1**, il faudrait que  $\Delta G^\ddagger_{\text{ET 1}} = \Delta G^\circ_{\text{ET 1}}$  et donc que le rapport entre la différence de barrière d'activation par rapport à la différence de force motrice soit égale à 1,  $\Delta\Delta G^\ddagger / \Delta\Delta G^\circ \approx 1$  (d'après l'équation de Marcus,  $\Delta G^\circ \approx \lambda$ ).
- 2) Si la réaction s'effectue par étape avec tout d'abord à un **PT 2**,  $\Delta G^\circ_{\text{ET 2}} \approx 0$ , ainsi le rapport entre la  $\Delta\Delta G^\ddagger / \Delta\Delta G^\circ \approx 0$  ( $-\Delta G^\circ \approx \lambda$ ).
- 3) Si la réaction est concertée  $\Delta\Delta G^\ddagger / \Delta\Delta G^\circ \approx 1/2$  ( $|\Delta G^\circ| \ll 2\lambda$ )

Les mesures lors de cette réaction d'oxydation entre **HOAr-NH<sub>2</sub>** par **[NAr<sub>3</sub>]<sup>+</sup>** montrent un rapport entre la différence de barrière d'activation et la différence de force motrice proche de 0.5,  $\Delta\Delta G^\ddagger / \Delta\Delta G^\circ = 0.53$ , ce qui valide la troisième hypothèse décrivant cette réaction comme une réaction concertée de **PCET**.

Les travaux du groupe Mayer ont contribué grandement à la compréhension du processus de transfert de proton couplé à l'électron par l'étude du pH et de l'électrochimie des composés présents dans le système étudié. Ces travaux ont énoncé les bases afin de déterminer si le mécanisme d'un transfert de **PCET** était concerté ou par étape.

Cependant les systèmes étudiés mettent en œuvre l'état fondamental des molécules présentes. Or, notre intérêt se porte sur l'utilisation d'un état photo-excité permettant le **PCET** après désactivation de cet état.

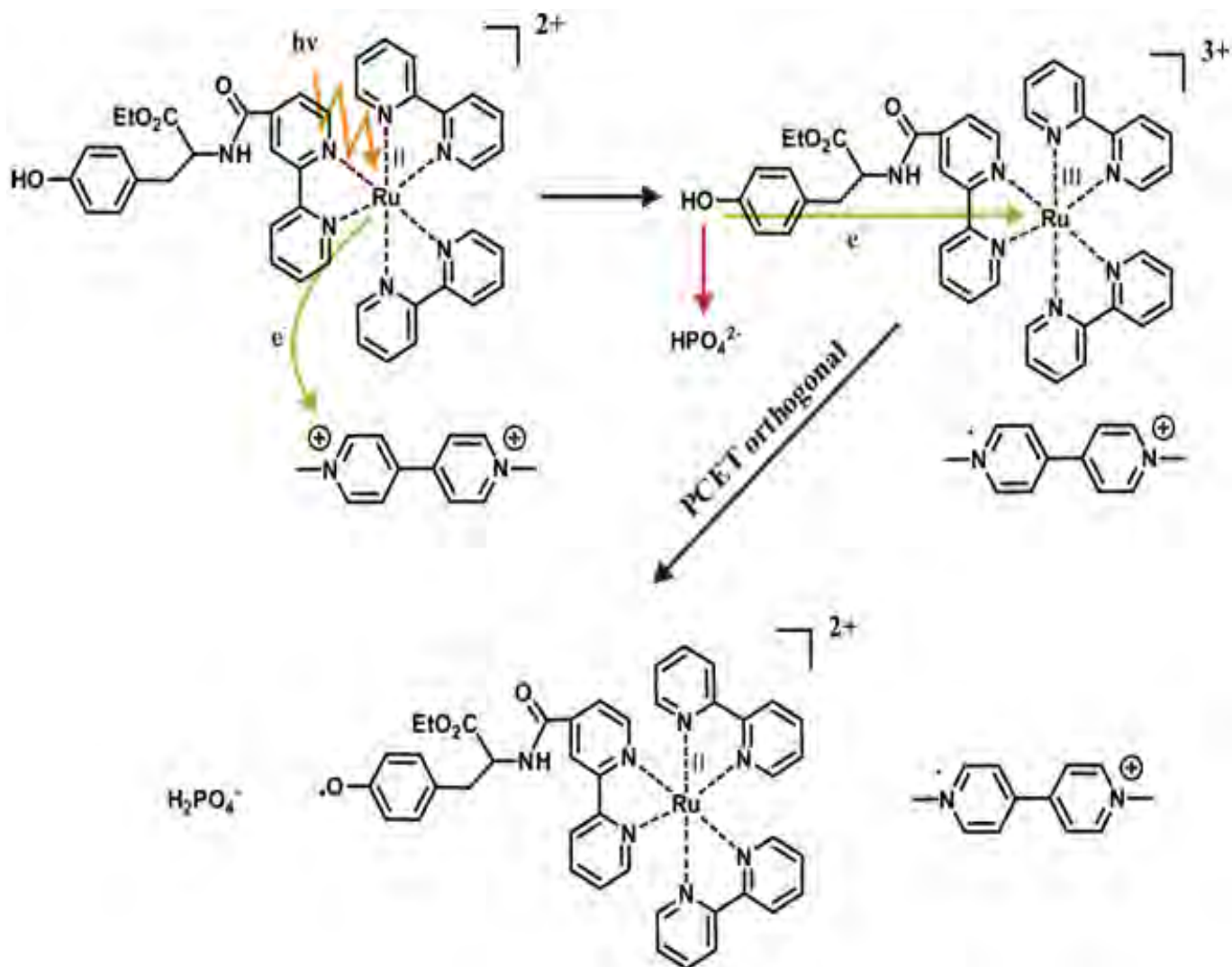
### I. 1. 2. B. Recherche du groupe Hammarström

La problématique est ainsi de mimer les systèmes biologiques existant qui utilisent la lumière pour initier le **PCET**.

Le groupe Hammarström répond partiellement à cette problématique, en utilisant l'état excité d'un métal de transition, le ruthénium, pour effectuer le transfert de charges d'une tyrosine vers un complexe métallique.<sup>29</sup> Ainsi, après excitation du complexe de ruthénium, un électron du métal est transféré vers l'accepteur, le méthylviologène, pour initier la réaction de **PCET** orthogonal. Ce **Ru<sup>III</sup>** formé est un très bon oxydant et va accepter l'électron provenant de la partie tyrosine. Celle-ci va à la fois donner son électron au métal et lâcher un proton vers une solution tampon de phosphate disodique aqueuse (**Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>**) qui va jouer le rôle d'accepteur de proton (**Figure 28**). Dans ce cas aussi, le transfert de charges s'effectue dans l'état fondamental, mais ceci ressemble fortement à ce qui s'effectue dans le photosystème II.

La réaction est initiée après excitation du centre métallique, mais il ne fait pas intervenir directement l'état excité du métal pour le **PCET**. Ainsi, la problématique du **PCET** à partir d'un état excité n'est pas décrite, dans les études du groupe Mayer et Hammarström, c'est l'état

fondamental du métal qui intervient dans le processus de transfert de charges concerté et non l'état excité.



**Figure 28** : Schéma réactionnel du transfert PCET orthogonal étudié par le groupe Hammarström.<sup>29</sup>

### I. 1. 2. C. Recherche du groupe Nocera

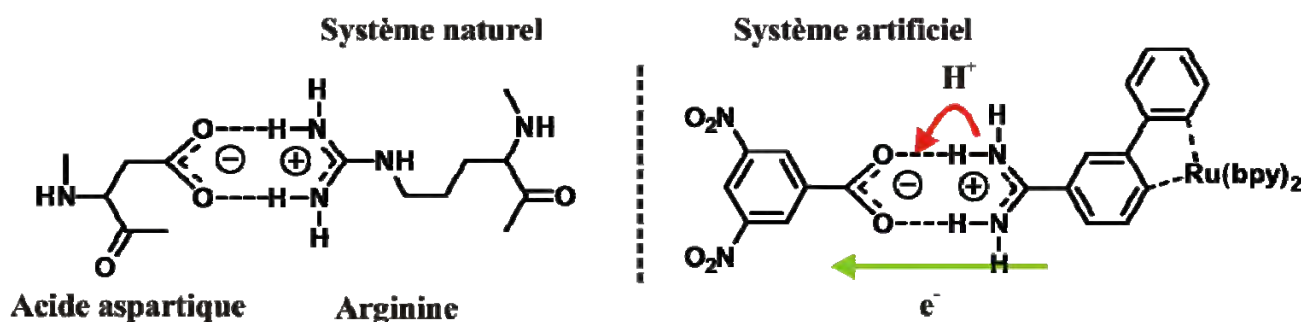
Dans le projet de recherche du groupe Nocera, le but principal est de mimer les systèmes biologiques existant avec un complexe de ruthénium, mais la différence par rapport aux travaux décrits précédemment, se situe en deux points :

- Dans le lien entre le donneur et l'accepteur, avec l'utilisation d'un pont salin entre la partie donneuse d'électron et de proton et la partie accepteuse de ce transfert. Les deux charges

sont ainsi transférées unilatéralement, à la manière d'un transfert d'atome d'hydrogène (**HAT**).

- L'utilisation de l'état excité du ruthénium pour transférer l'électron et non de l'état fondamental.

Le modèle étudié mime l'interaction présente dans les protéines, via un pont salin entre l'acide aspartique et l'arginine (système naturel, à gauche **Figure 29**), en utilisant un pont salin de type carboxylate-amidinium (Système artificiel, à droite **Figure 29**).<sup>30</sup>

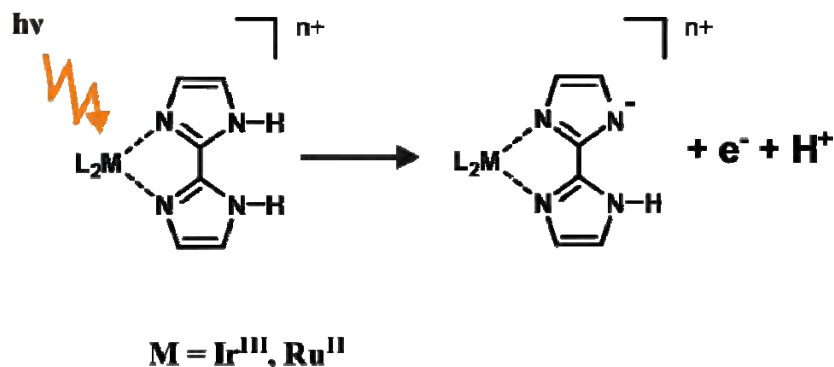


**Figure 29** : Schéma réactionnel du processus **HAT** étudié par le groupe Nocera.<sup>30</sup>

Ce modèle a permis de déterminer la vitesse de transfert intramoléculaire de l'électron et l'influence du pont entre le donneur et l'accepteur sur la cinétique de la réaction. Toutefois, la caractérisation complète par spectroscopie laser, du transfert de charges n'a pu être entreprise, car le transfert de proton n'a pu être déterminé de manière précise par spectroscopie optique. La partie donneuse de proton étant trop éloignée du centre métallique excité, celui-ci ne subit que peu d'effet lors du transfert de proton.

### I. 1. 2. D. Notre recherche

En prenant exemple sur les différents systèmes décrits ci-dessus, le projet de notre groupe se dirige vers l'observation, via des outils de spectroscopies optiques et de thermochimie, du transfert couplé du proton et de l'électron à travers un pont salin après excitation d'un complexe métallique. Un complexe constitué d'un ligand auxiliaire 2,2'-biimidazole, donneur de protons et d'un métal de transition, donneur d'électrons, comme le ruthénium ou l'iridium (**Figure 30**).



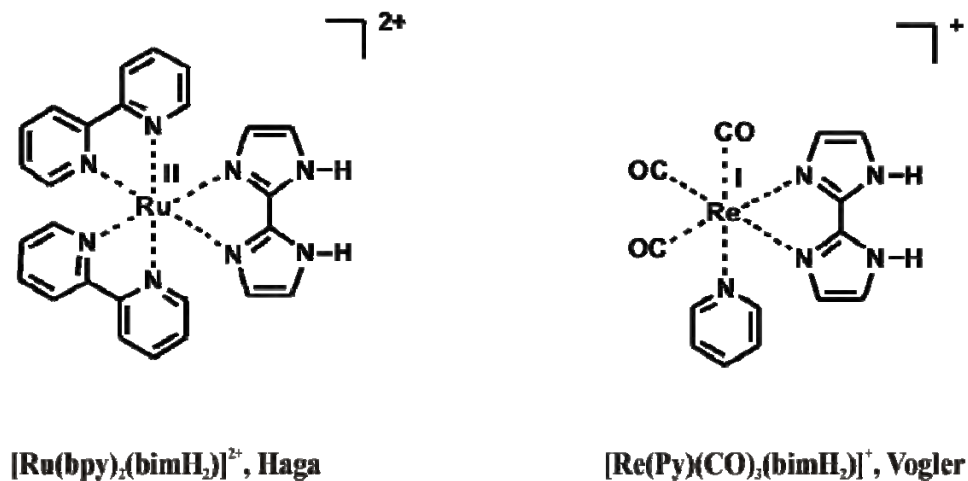
**Figure 30** : Schéma réactionnel général du PCET étudié dans ce manuscrit.

La base de cette étude est la détermination de la photo-éjection d'un proton et d'un électron à travers un système de type **PCET**.

Ce travail sur le **PCET** est proche des systèmes étudiés par le groupe Mayer, la différence clé se situe dans l'utilisation d'un système donneur d'électron et de proton provenant d'un état excité, alors que dans les systèmes du groupe Mayer, le transfert a lieu à l'état fondamental. Nos systèmes se rapprochent donc, des processus biologiques existant, avec l'utilisation de l'état excité d'un métal de transition permettant de suivre les transferts respectifs du proton et de l'électron par la spectroscopie laser résolu dans le temps. Par la même, ce travail sur le **PCET** rejoint les travaux du groupe Nocera utilisant des ponts salins.

La différence par rapport aux travaux de Nocera, se situe dans la proximité du centre métallique et du donneur de proton. En utilisant la 2,2'-biimidazole, nous espérons que les caractéristiques du complexe métallique formé soient perturbées par un effet provenant du transfert du proton. Comme un changement de l'absorption dans l'UV-Visible provenant de la déprotonation du proton acide de la 2,2'-biimidazole proche du centre métallique qui entrainerait un changement de couleur en solution, ce qui n'est pas observé dans les complexes de Nocera.

Des exemples de complexes de type métal de transition-biimidazole ont été décrits précédemment (**Figure 31**):<sup>31,32</sup>



**Figure 31** : Complexes caractérisés utilisant une 2,2'-biimidazole et un métal de transition.<sup>31,32</sup>

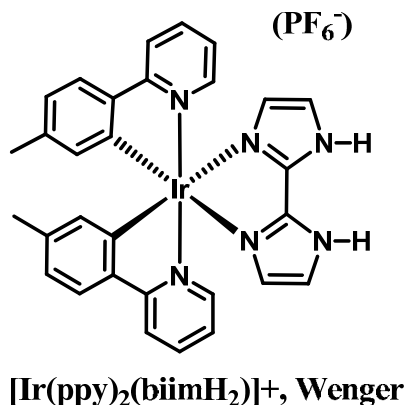
Mais dans le cas de ces complexes, aucune étude n'a été entreprise pour utiliser ce motif de complexes pour le transfert de proton couplé au proton. Il s'agit ici, d'études physico-chimiques sur les propriétés de tels complexes. Cependant, il a été déterminé que ces complexes subissaient l'effet de la déprotonation de la 2,2'-biimidazole entraînant un changement de couleur, ce qui est encourageant pour notre étude sur de tels complexes pour le **PCET**.

Notre intérêt se porte alors sur les complexes ayant comme donneur d'électrons, un métal de transition, l'iridium<sup>III</sup> (**Figure 32**), voir le ruthénium<sup>II</sup> (cf. **3.1. Etudes supplémentaires**).

Les complexes d'iridium cyclométalés apparaissent comme une des voies les plus attractives pour étudier le transfert couplé du proton et de l'électron. Les raisons de son utilisation sont:

- Ces complexes possèdent un rendement quantique de luminescence élevé (de l'ordre de 0.5, alors que par exemple le rendement du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  est typiquement de 0.05).
- Ces complexes possèdent une très longue durée de vie de l'état excité (de l'ordre de la ms au lieu de ~100 ns).
- Les recherches spectroscopiques sur ces complexes sont récentes (l'un des premiers systèmes étudiés comportant un complexe d'iridium cyclométalé date de 1999, alors que les complexes de ruthénium diimine sont étudiés depuis les années 1970).

- Ces complexes possèdent un grand panel de couleur d'émission du bleu au rouge.



**Figure 32** : Complexe cyclométalé donneur type qui sera discuté dans notre étude.<sup>33</sup>

Le but principal de nos travaux dans ce premier chapitre est l'étude physico-chimique d'un **HAT** à travers un pont salin entre un complexe métallique excité comportant une biimidazole et un accepteur à la fois de proton et d'électron.

Pour cela, nous allons :

- Déterminer la formation d'un pont salin avec des carboxylates par titrage RMN, spectroscopie optique, spectroscopie de masse, analyse élémentaire, et diffraction aux rayons X.
- Déterminer la présence d'un transfert de proton et d'électron, après excitation du métal à travers le pont salin par spectroscopie laser et électrochimie.

## I. 2. Résultats et discussions

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la formation du pont salin et aux différents moyens de caractériser cette interaction. Puis, il sera décrit le transfert effectué par le proton et l'électron à travers ce pont salin par l'étude de titrages par résonance magnétique et par luminescence.

Nous allons décrire, quatre différents ponts salins avec le benzoate simple, la 3,5-dinitrobenzoate, la 4-diméthylaminobenzoate et le naphthalène carboxylate et une référence avec un complexe d'iridium cyclométalé avec une 2,2'-biimidazole méthylée. Les différents spectres  $^1\text{H}$ -RMN, la spectroscopie de masse, l'analyse élémentaire, la spectroscopie UV-Visible et de luminescence de ces adduits cation-anion sont caractérisés dans la partie expérimentale.

La voie de synthèse générale de ces adduits comportant un pont salin se divise en trois étapes, nous nous référons à la synthèse de l'adduit entre le complexe d'iridium 2-(*p*-tolyl)pyridine 2,2'-biimidazole, **Composé 2** et le benzoate simple, **Composé 5** (Figure 33):

- 1) La formation du dimère d'iridium cyclométalé, **Composé 1** dans un mélange 2-éthoxyéthanol:eau (2:1) à reflux, selon la méthode de Nonoyama.<sup>34</sup>
- 2) La synthèse du complexe cyclométalé d'iridium  $^{\text{III}}$  2,2'-biimidazole, **Composé 2**, dans l'éthylène glycol à reflux.<sup>33</sup>
- 3) La formation d'un adduit, **Composé 5**, entre la 2,2'-biimidazole du complexe d'iridium, **Composé 2**, et le benzoate simple dans le dichlorométhane à température ambiante.<sup>33</sup>

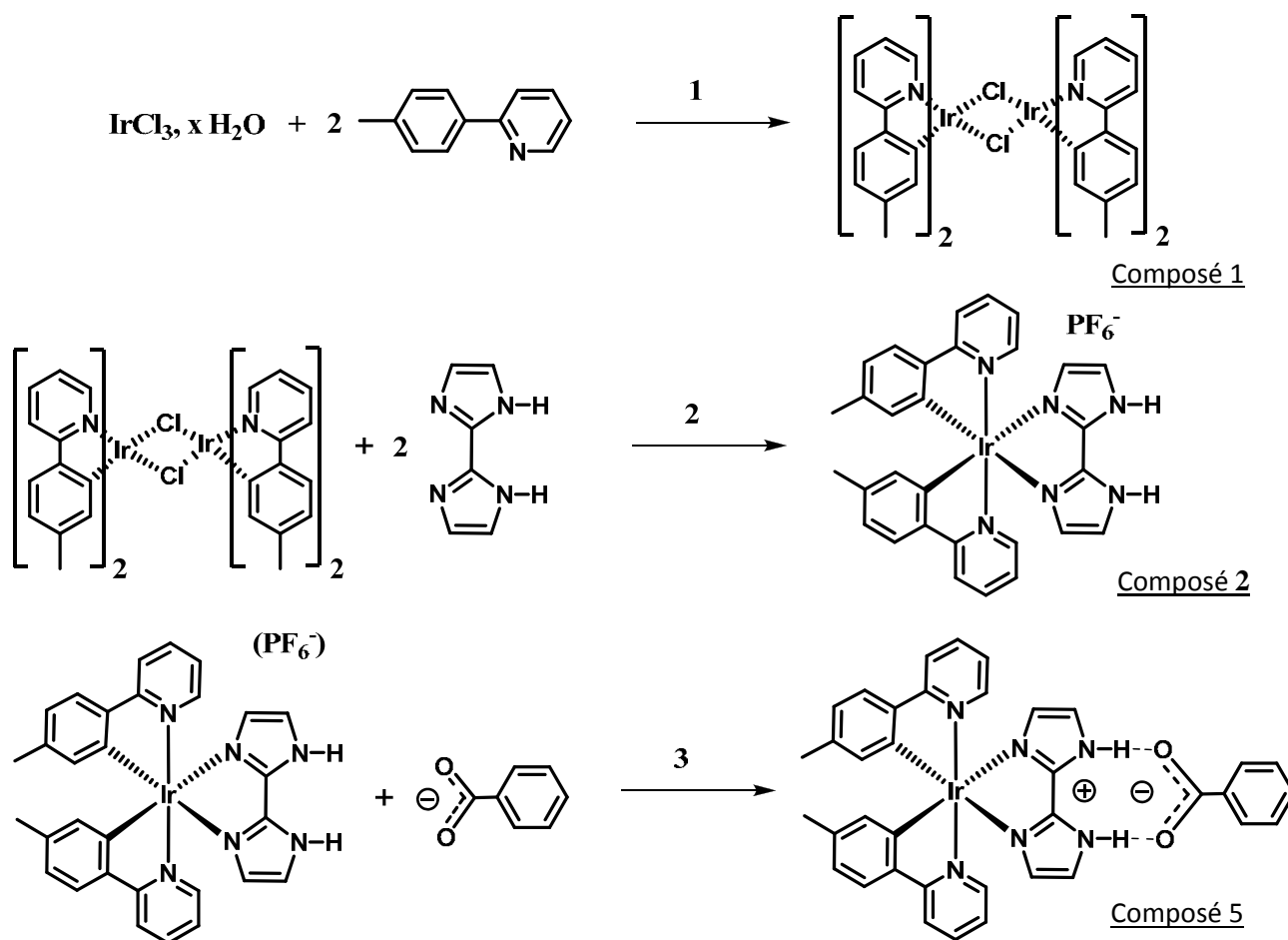


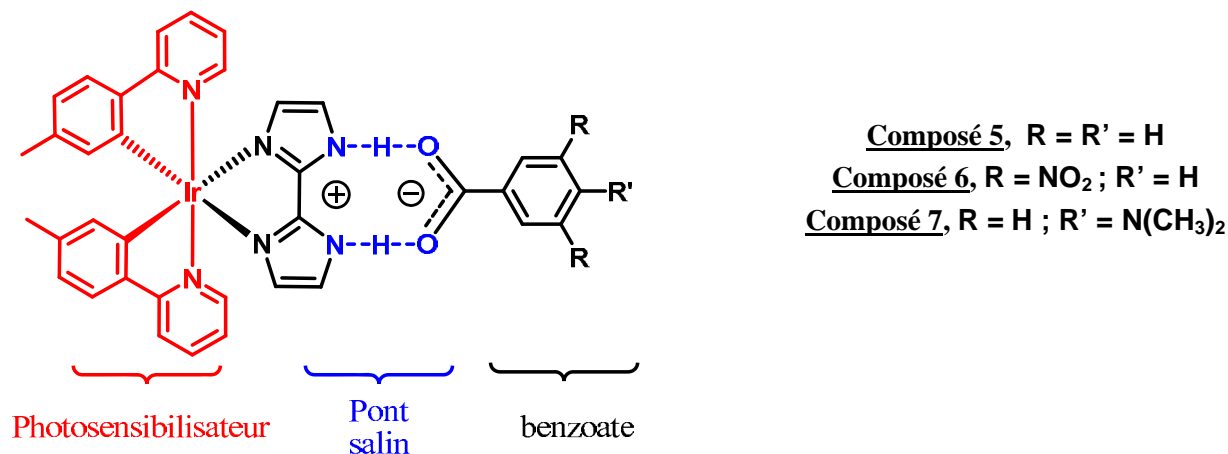
Figure 33 : Voie générale de synthèse du pont salin, exemple de  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{biimH}_2$  avec le benzoate simple.

### I. 2. 1. Étude de l'adduit cation---anion

Notre travail se porte tout d'abord sur l'étude du pont salin entre le **Composé 2**,  $\text{Ir}(p\text{-tolylpy})_2(\text{biimH}_2)$  et le benzoate substituée ou non . La molécule étudiée comporte trois entités qui sont (**Figure 34**) :

- Un photosensibilisateur qui correspond au complexe cyclométalé d'iridium. Il va jouer le rôle de donneur d'électrons.
- Un pont salin qui correspond à une interaction hydrogène entre les groupements N-H de la 2,2'-biimidazole du complexe cyclométalé d'iridium et le groupement carboxylate  $\text{COO}^-$  du benzoate substitué ou non.

- Une partie benzoate qui selon la substitution effectuée sur cette molécule pourra servir de référence, de donneur ou d'accepteur d'électrons voir d'accepteur d'énergie.



**Figure 34** : Les adduits étudiés.

Il a été décrit dans la littérature, l'existence de différents types de pont salin mettant en jeu une liaison hydrogène entre une diamine et un carboxylate.<sup>30</sup> La caractérisation de cette liaison s'effectue principalement par l'étude par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton, qui permet d'observer l'effet du pont salin, selon le déplacement chimique des protons proches de ce pont et d'obtenir la constante d'association  $K_a$  selon l'expression de Macomber (cf. **2. 1. A. Par la résonance magnétique nucléaire**).<sup>35</sup>

Mais aussi par l'étude aux rayons X de la structure du complexe obtenue à l'état solide.

Pour cette partie caractérisation du pont salin, nous allons étudier le sel d'iridium cyclométalé 2,2'-biimidazole---3,5-dinitrobenzoate, **Composé 6**.

### I. 2. 1. A. Par la résonance magnétique nucléaire

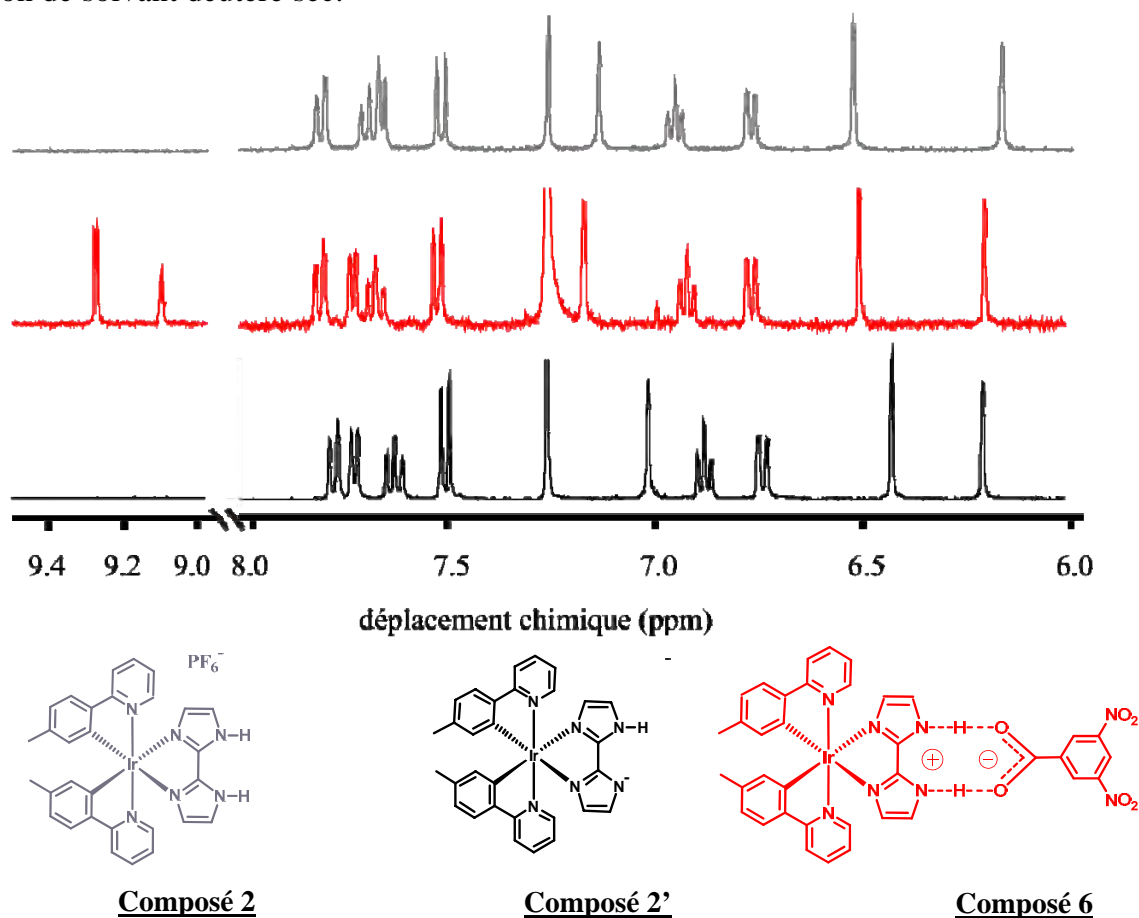
Dans un premier temps, nous allons comparer le spectre RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>, de l'adduit complexe d'iridium cyclométalé 2,2'-biimidazole et la 3,5-dinitrobenzoate, **Composé 6**, avec les complexes cyclométalé d'iridium 2,2'-biimidazole, **Composé 2**, de départ est déprotoné, **Composé 2'** (Figure 35).

En prenant appui sur les signaux du complexe cyclométalé d'iridium, il est observé que le complexe comportant le pont salin possède des déplacements chimiques, pour les protons

proches de la fonction amine de la 2,2'-biimidazole, que se situe à peu près entre le complexe d'iridium protoné et le complexe déprotoné.

Cela se voit particulièrement sur un des signaux singulets de la 2,2'-biimidazole et celui du proton H<sup>3'</sup> de la partie *p*-tolyl du ligand cyclométallant, respectivement à 6.4 ppm et 6.2 ppm.

En revanche, le second signal singulet de la 2,2'-biimidazole à 7.2 ppm, ne subit pas le même effet de déplacement chimique, mais se déplacement chimique varie tout de même. Toutefois, entre 7.8 ppm et 7.5 ppm, nous observons le déplacement des signaux de forme doublet et triplet des protons H<sup>5</sup> et H<sup>6</sup> de la partie pyridine du ligand cyclométallant, qui serait en accord avec notre première observation. Malgré le déplacement aléatoire d'un des protons sur un carbone de la 2,2'-biimidazole, nous pouvons postuler que le complexe portant le pont salin, spectre en rouge, possède des déplacements chimiques qui se situent entre le **Composé 2** et le **Composé 2'**. Cela infirme la présence d'un pont salin que se situerait entre une espèce où la 2,2'-biimidazole est protonée et une espèce où celle-ci est déprotonée. Toutefois, cette observation ne peut être totalement confirmée par le spectre <sup>1</sup>H-RMN et les déplacements chimiques des protons acides N-H, car ceux-ci ne sont pas visibles sur le spectre, malgré l'utilisation de solvant deutéré sec.



**Figure 35 :** Comparaison des spectres <sup>1</sup>H-RMN dans CDCl<sub>3</sub> des complexes [(2-(*p*-tolyl)pyridine)(2,2'-biimidazole)Ir]<sup>+</sup> (**Composé 2**), [(2-(*p*-tolyl)pyridine)(2,2'-biimidazole<sup>-</sup>)Ir] (**Composé 2'**) et [(2-(*p*-tolyl)pyridine) (2,2'-biimidazole) Ir]<sup>+</sup> ---3,5-dinitrobenzoate (**Composé 6**).

Pour quantifier la stabilité de ce pont entre le photosensibilisateur et la benzoate, il est effectué un titrage RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  du complexe  $[(2-(p\text{-tolyl})\text{pyridine})(2,2'\text{-biimidazole})\text{Ir}]^+$ , **Composé 2**, par l'ajout de la 3,5-dinitrobenzoate pour observer la formation de l'adduit entre  $[(2-(p\text{-tolyl})\text{pyridine})(2,2'\text{-biimidazole})\text{Ir}]^+$  (**Composé 2**) et la 3,5-dinitrobenzoate, **Composé 6**.

Avec le titrage par la 3,5-dinitrobenzoate du  $[(2-(p\text{-tolyl})\text{pyridine})(2,2'\text{-biimidazole})\text{Ir}]^+$ , le spectre RMN  $^1\text{H}$  obtenu peut être séparé en trois parties (**Figure 36 A**):

- Les signaux entre 9,5 ppm et 9 ppm correspondent aux protons présents sur la 3,5-dinitrobenzoate.
- Les signaux entre 8 ppm et 7,5 ppm, entre 7 et 6,8 ppm et à 6,2 ppm correspondent aux protons aromatiques de la 2-(*p*-tolyl)pyridine présent sur le complexe d'iridium cyclométalé.
- Les signaux à 7,3 ppm et 6,6 ppm correspondent aux signaux présents sur la 2,2'-biimidazole.

Tout d'abord, la partie représentant les protons aromatiques du benzoate substitué ne subit aucun déplacement de ses signaux, contrairement aux signaux des protons du complexe métallique.

Le décalage de déplacement chimique le plus important après l'ajout de la 3,5-dinitrobenzoate est effectué par les signaux de la 2,2'-biimidazole. Ce décalage est respectivement de 0.07 ppm et de 0.15 ppm, selon le proton de la 2,2'-biimidazole. Ce déplacement des deux signaux des protons de la 2,2'-biimidazole est ainsi très important entre 0 et 1 équivalent de 3,5-dinitrobenzoate ajoutée, puis devient nul après l'ajout de plus d'un équivalent de 3,5-dinitrobenzoate.

Pour la partie correspondant aux protons de la 2-(*p*-tolyl)pyridine, deux comportements sont à signaler. Seulement une partie des signaux des protons du ligand cyclométallant subit un déplacement. Il s'agit des signaux se trouvant à proximité de la 2,2'-biimidazole, ils se situent sur le spectre  $^1\text{H}$  à 7.8 ppm, 7.7 ppm et 6.2 ppm, avec des décalages respectifs de 0.06 ppm, 0.04 ppm et 0.03 ppm. Ils observent aussi un décalage de déplacement chimique comme pour les protons de la 2,2'-biimidazole entre l'ajout de 0 à 1 équivalent de 3,5-dinitrobenzoate.

Ces déplacements confortent l'idée d'un pont salin entre le complexe d'iridium et le benzoate substitué. Pour obtenir la force de la liaison hydrogène présente dans ce système, il est calculé la constante d'association par la méthode de Macomber.<sup>35</sup>

Pour cela, il est étudié le déplacement des protons à 6.6 ppm et 6.2 ppm représentant respectivement les signaux d'un des deux protons de la 2,2-biimidazole et du proton en position H<sup>3'</sup> de la partie *p*-tolyl de la 2-(*p*-tolyl)pyridine (**Figure 36 B**).

Ainsi nous obtenons les relations suivantes :

$$K_a = n_B / n_A$$

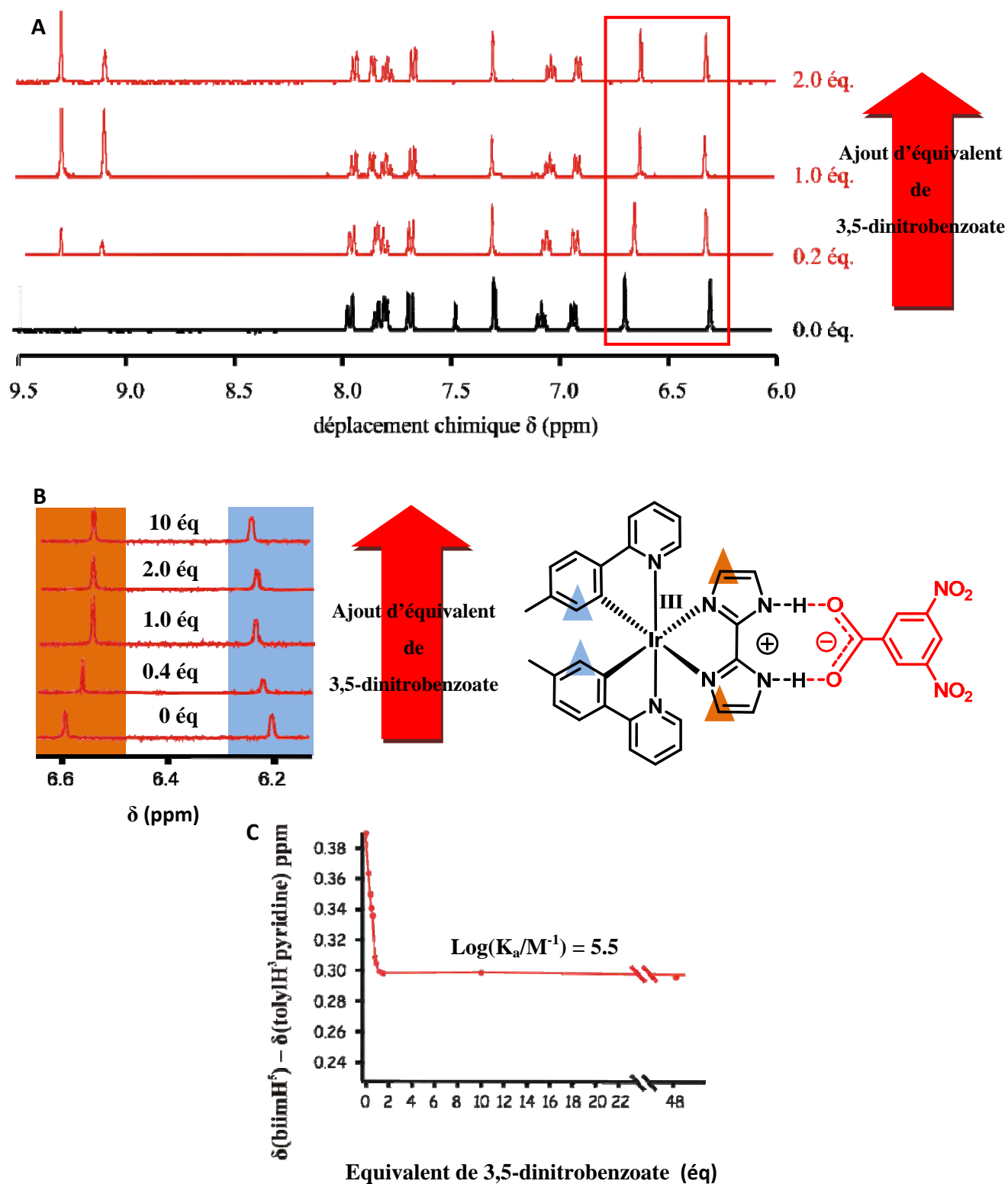
$$n_A = (\delta_A - \delta) / (\delta_A - \delta_B)$$

$$\Delta\delta = \delta_A - \delta_B$$

$$\delta = n_A \cdot \delta_A + n_B \cdot \delta_B$$

$$K_a = (\delta_A - \delta) / (\delta - \delta_B)$$

$n_A$  et  $n_B$  étant les fractions molaires du **Composé 2** (sel PF<sub>6</sub>) et **Composé 6** (sel 3,5-dinitrobenzoate),  $\delta_A$  et  $\delta_B$  le déplacement chimique observé par les deux protons sondés lors de la complexation. Deux inconnues sont alors posées dans cette équation,  $K_a$  la constante d'association et  $\delta$  la valeur du déplacement chimique permettant d'ajuster la courbe non-linéaire obtenue lors du titrage (**Figure 36 C**).



**Figure 36 :** Analyse de la titration du complexe  $[(2-(p\text{-tolyl})\text{pyridine})(2,2'\text{-biimidazole})\text{Ir}]^+$  par la 3,5-dinitrobenzoate.

- Spectres  $^1\text{H}$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  du complexe  $[(2-(p\text{-tolyl})\text{pyridine})(2,2'\text{-biimidazole})\text{Ir}]^+$  à  $c = 1,5 \cdot 10^{-3}$  Mol/L avec ajout de 3,5-dinitrobenzoate.
- Zoom du spectre  $^1\text{H}$  sur les protons présent en position biimH<sup>5</sup> et H<sup>3'</sup> sur la tolyl pyridine.
- Diagramme représentant la différence de déplacement chimique entre les protons biimH<sup>5</sup> et H<sup>3'</sup> en fonction du nombre d'équivalent de 3,5-dinitrobenzoate.

Il en résulte le graphique présenté sur la **Figure 36 C**, où l'on constate qu'avant l'ajout d'un équivalent de 3,5-dinitrobenzoate, la différence de déplacement chimique entre les deux protons diminue. Puis, après l'ajout d'un équivalent, la différence de déplacement reste constante à 0.3 ppm.

Nous obtenons alors la constante d'association calculée grâce au programme Igor (**Figure 37**)<sup>35</sup>, qui permet de déterminer la valeur de  $\delta$  dans ce titrage. La valeur obtenue de  $\log(K_a)$  est 5.5 dans  $CD_2Cl_2$ . Cette valeur est cohérente avec celles que nous pouvons trouver dans la littérature, comme la liaison amidinium---benzoate<sup>36</sup> avec une constante de 5.7 et le système  $Ru(bpy)_2 2,2'$ -biimidazole---carboxylate<sup>37</sup> présentant une constante d'association de 6.0 étudié par le groupe du professeur Rau dans le même solvant que notre expérience.

5	DIM H(100), G(100), DO(100), D(100)	150	NEXT
10	INPUT "ENTER VALUES FOR DH, K, AND N"; DH, K, N	155	TT = TS
15	TT = 0 : TS = 0 : CN = 1	160	IF SE 0 GOTO 170
20	FOR I = 1 TO N	165	TS = +1 : GOTO 175
30	PRINT "FOR I = ";	170	TS = -1
40	INPUT "ENTER H(I), G(I) AND DO(I) "; H(I), G(I), DO(I)	175	IF TS*TT 0 THEN CN = CN+1
50	NEXT	180	K = K*(1+TS*.5-CN)
60	SE = 0 : BC(N) = H(N) + G(N) + 1/ (K)	185	IF CN = 8 THEN 200
70	TC(N) = BC(N)-SQR(BC(N)^2-4*H(N) *G(N) )	195	GOTO 60
80	DC = 2*H(N) * (DO(N)-DH) /TC(N) + DH	200	INPUT "DO YOU WANT TO BEGIN AGAIN";ANS
90	PRINT : PRINT : PRINT "CURRENT VALUES OF K AND DC ARE "; K, DC	205	IF AN\$ = "Y" THEN 10
100	FOR I = 1 TO N	210	STOP
110	B(I) = H(I) + G(I) + 1/ (K)		Sample prompted input:
115	IF (B(I)^2-4*H(I) *G(I) ) 0 GOTO 145		0.0,100,5
120	T(I) = B(I)-SQR(B(I)^2-4*H(I) *G(I) )		0.10,0.05,0.44
130	D(I) = DH + (1/ (2*H(I) ) ) *T(I) * (DC-DH)		0.10,0.10,0.84
140	PRINT H(I), G(I), DO(I), D(I)		0.10,0.15,1.21
145	SE = SE + DO(I)-D(I)		0.10,0.20,1.56
			0.10,0.30,2.18

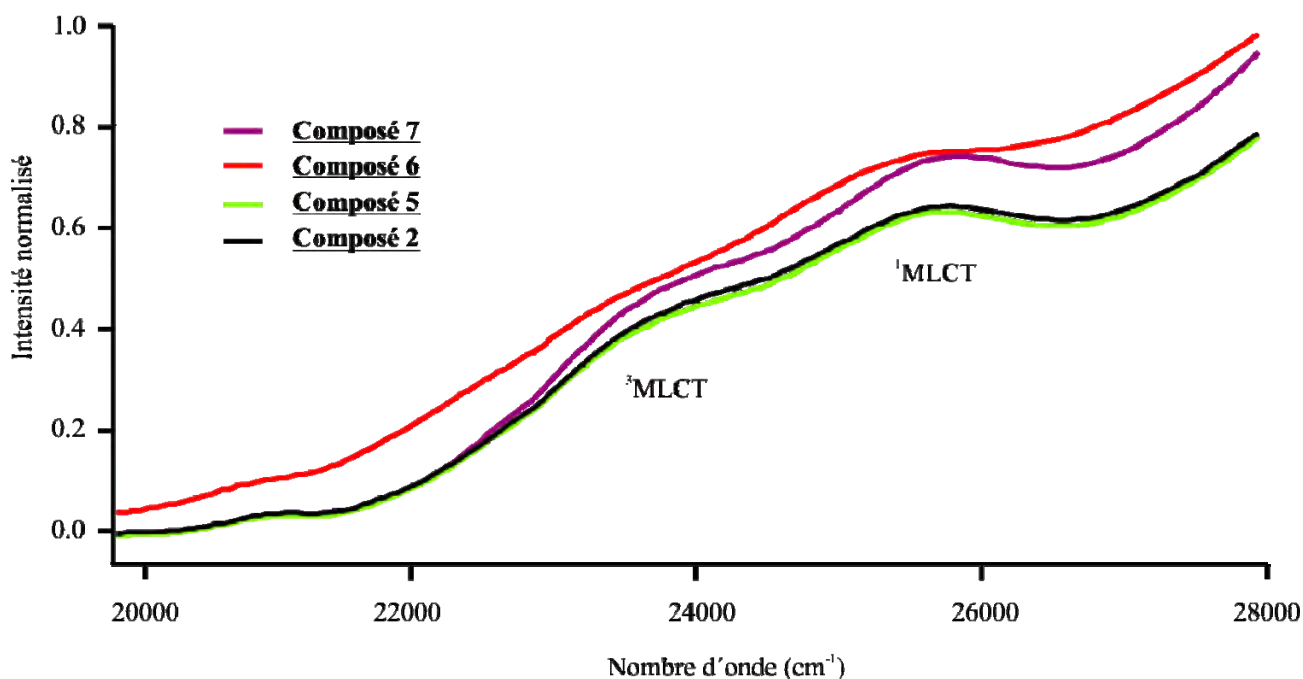
**Figure 37** : Programme permettant d'ajuster la courbe non linéaire obtenue après titrage RMN  $^1H$  provenant de la publication : Macomber, R. S.; *J. Chem. Edu.* **1992**, 69, 375.<sup>35</sup>

## I. 2. 1. B. Spectroscopie optique et luminescence

Pour finir cette caractérisation du pont salin en solution, nous avons étudié l'absorption dans l'UV-visible et l'émission des ponts formés avec les différents benzoates : [(2-(*p*-tolyl)pyridine)(2,2'-biimidazole)  $Ir^+$ ---benzoate (**Composé 5**), [(2-(*p*-tolyl)pyridine)(2,2'-biimidazole)  $Ir^+$ ---3,5-dinitrobenzoate (**Composé 6**), [(2-(*p*-tolyl)pyridine)(2,2'-biimidazole)  $Ir^+$ ---4-diméthylaminobenzoate (**Composé 7**).

Du point de vue de l'absorption optique nous avons voulu observer, si le **Composé 2** subissait une déprotonation d'un des protons de la 2,2'-biimidazole ou s'il partageait ceux-ci avec le benzoate utilisé, lors de la formation de l'adduit 1:1 complexe d'iridium : benzoate. Si la déprotonation a lieu,

la bande d'absorption du complexe subit un déplacement de longueur d'onde vers les basses énergies.<sup>22</sup> Or, dans nos différents ponts salins, ce décalage de bande d'absorption dans l'UV-Visible n'est pas détecté et les différents spectres obtenus sont plus ou moins identiques pour les bandes de transfert du métal vers le ligand (MLCT) qui se trouvent entre  $23150\text{ cm}^{-1}$  et  $26750\text{ cm}^{-1}$  (**Figure 38**). De plus, ce non décalage s'observe à l'œil nu, en effet lors de la formation du pont, nous ne voyons pas de changement de couleur. Ceci est un point positif dans l'optique de l'étude du PCET à travers ce pont. Le proton n'est pas transféré lors de la formation du sel et peut donc être observé lors du PCET si celui-ci a lieu.

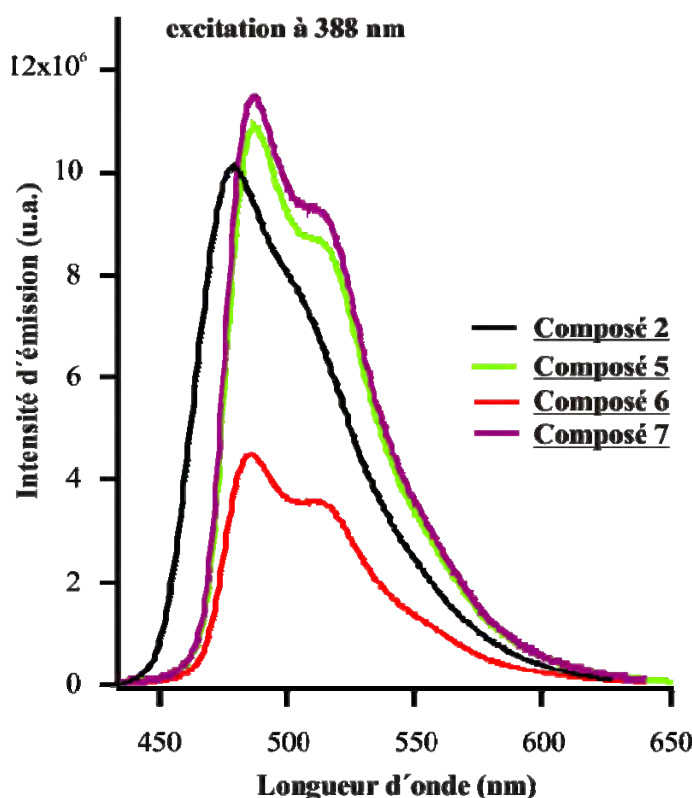


**Figure 38** : Spectres d'absorption optique dans le dichlorométhane de différents adduits synthétisés dans cette étude.  $[(2-(p\text{-tolyl})\text{pyridine})(2,2'\text{-biimidazole})\text{Ir}]^+$  (**Composé 2**),  $[(2-(p\text{-tolyl})\text{pyridine})(2,2'\text{-biimidazole})\text{Ir}]^+\text{---benzoate}$  (**Composé 5**),  $[(2-(p\text{-tolyl})\text{pyridine})(2,2'\text{-biimidazole})\text{Ir}]^+\text{---3,5-dinitrobenzoate}$  (**Composé 6**),  $[(2-(p\text{-tolyl})\text{pyridine})(2,2'\text{-biimidazole})\text{Ir}]^+\text{---4-diméthylamino benzoate}$  (**Composé 5**).

Pour la luminescence de ces sels, nous excitions les différents composés à une longueur d'onde de 388 nm, qui correspond approximativement à la bande d'absorption  $^3\text{MLCT}$ . L'intensité des bandes d'émission est corrigée selon la valeur de l'absorbance des solutions individuelles à la longueur d'onde d'excitation (**Figure 39**).

Pour tous les spectres de luminescence, nous obtenons une bande d'émission comportant deux structures vibroniques fines, une très intense vers 485 nm et une moins importante vers 516 nm. Les spectres d'émission des sels étudiés présentent presque toutes les mêmes bandes d'émission, ils subissent toutefois un léger déplacement de quelques nm par rapport au **Composé 2** de référence et leurs intensités sont différentes selon la nature du benzoate. Nous remarquons que si le sel porte un benzoate de type accepteur d'électron, l'intensité d'émission diminue, comme le **Composé 6**.

Dans les autres cas, **Composé 5** et **Composé 7**, l'intensité est plus ou moins supérieure à l'intensité de référence du **Composé 2**. Le point important dans ces mesures est la présence d'une bande d'émission, ce qui est fondamental pour notre étude sur le PCET.



**Figure 39** : Spectres d'émission des différents sels dans le dichlorométhane avec une excitation à 388 nm.

### I. 2. 1. C. Structure cristallographique

Une structure par diffraction des rayons X, a pu être obtenu du **Composé 2** après cristallisation par diffusion solvant à solvant dans un mélange dichlorométhane/diéthyle éther avec présence d'éthylène glycol, solvant utilisé lors de la synthèse du **Composé 2** (pour une meilleur visibilité nous avons supprimé la molécule d'éthylène glycol ayant cristallisé avec le **Composé 2**) (**Figure 40**).

Information sur la structure étudiée (obtenue par G. Bernardinelli, Laboratoire de cristallographie, Université de Genève, 24 quai Ernest-Ansermet, CH 1211 Genève 4, Suisse):

Formule brute:	$(C_{30}H_{26}N_6) Ir (PF_6) (C_2H_6O_2)$
Poids moléculaire:	869.9 ( $g \cdot mol^{-1}$ )
Coefficient d'absorption linéaire	4.221 ( $mm^{-1}$ )
Solvant de recristallisation	$CH_2Cl_2 / C_5H_{12} / C_2H_6O_2$
Densité	$D_x = 1.773 (g \cdot cm^{-3})$
Diffractomètre	STOE IPDS

Quelques données cristallographiques de cette structure :

Système cristallin: Monoclinique	Groupe d'espace: $C 2/c$
$a = 44.335 (3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 8.4020 (4) \text{ \AA}$	$\beta = 101.074 (8)^\circ$
$c = 17.8280 (12) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 6517.3 (7) \text{ \AA}^3$	$Z = 8$



Puis, nous avons cristallisé l'adduit entre la [(2-(*p*-tolyl)pyridine)(2,2'-biimidazole) Ir]<sup>+</sup> et la 3,5-dinitrobenzoate, **Composé 6**, dans un mélange méthanol/diéthyle ether toujours par diffusion de solvant à solvant (**Figure 41**).

Information sur la structure étudiée :

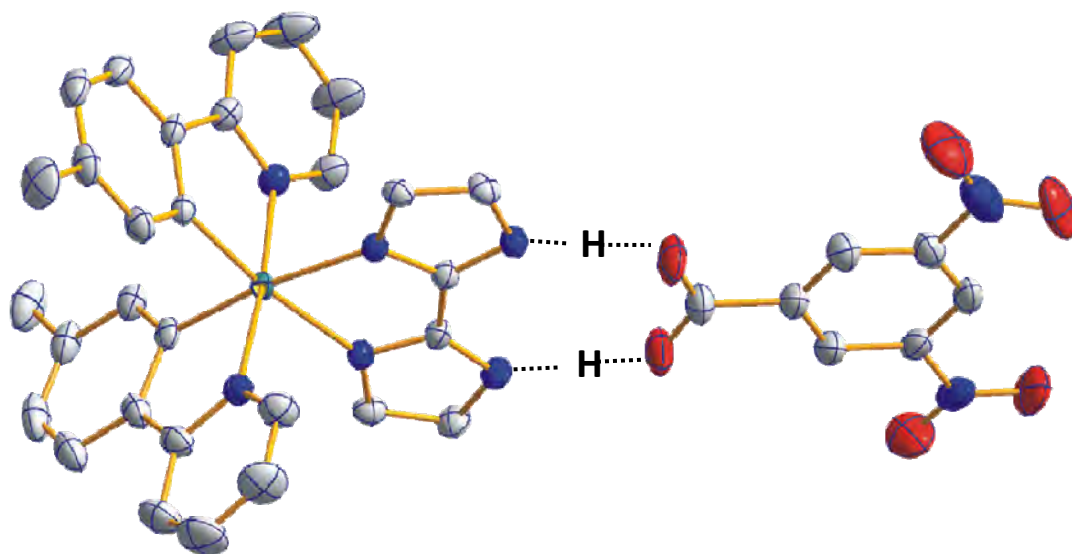
Formule brute	[Ir(C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> )(C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )](C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O)
Poids moléculaire:	948.1 (g·mol <sup>-1</sup> )
Coefficient d'absorption linéaire	3.42 (mm <sup>-1</sup> )
Solvant de recristallisation	MeOH / Et <sub>2</sub> O
Densité	D <sub>x</sub> = 1.585 (g·cm <sup>-3</sup> )
Diffractomètre	STOE IPDS

Quelques données cristallographiques de cette structure :

Système cristallin: Triclinique	Groupe d'espace:	P -1
a = 8.4670 (5) Å	α = 74.619 (8) °	
b = 15.5019 (12) Å	β = 79.968 (8) °	
c = 16.0030 (11) Å	γ = 82.562 (8) °	
V = 1986.6 (3) Å <sup>3</sup>	Z = 2	

Les longueurs de liaison pour le **Composé 6** entre l'iridium et ses ligands sont sensiblement identiques à ceux observées pour le **Composé 2**. Pour le ligand cyclométallant, nous avons la liaison Ir-N de 2.042 (3) Å et 2.052 (3) Å [2.042 (4) Å, dans le **Composé 2**] et la liaison Ir-C de 2.019 (3) Å, 2.009 (3) Å [2.010 (4) Å, dans le **Composé 2**]. Pour le ligand auxiliaire la distance Ir-N est de 2.16 (2) Å [2.1635 (4) Å, dans le **Composé 2**].

Cette fois dans le **Composé 6**, les deux cycles de la 2,2-biimidazole sont coplanaires, mais le plan formé par cette 2,2'-biimidazole n'est pas coplanaire avec le plan formé par le centre métallique et les azotes de cette 2,2'-biimidazole coordonnés à l'iridium. Nous observons ainsi, un angle d'environ 172 ° entre ces deux plans.



**Figure 41** : Structure de l'adduit entre  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{biimH}_2$  et la 3,5-dinitrobenzoate dessinée à l'aide du programme Diamond, les hydrogènes ont été supprimé pour une meilleure visibilité. La liaison hydrogène rajoutée entre la 2,2-biimidazole et la 3,5-dinitrobenzoate est supposée, en raison de la distance entre les deux entités.

Pour finir cette partie sur la discussion d'un pont salin, nous avons mesuré les distances entre les azotes du **Composé 2** et les oxygènes du composé 3,5-dinitrobenzoate présents dans cette structure du **Composé 6** (Figure 42). Nous mesurons des distances de 2.64 Å et 2.63 Å qui correspond à une possible liaison hydrogène entre le donneur et l'accepteur étudié, ce qui affirme la supposition énoncée par les études précédentes en solution. En effet il est reporté dans la littérature des longueurs de liaisons équivalentes à celles obtenues dans notre structure pour un même type de liaison hydrogène, comme un pont amidinium---carboxylate avec une longueur de liaison de 2.70 Å et 2.77 Å<sup>39</sup> ou bien 2.68 Å pour un pont biimidazole---carboxylate<sup>40</sup>.

Liaison N--H--O	Distance (Å)
Amidinium --carboxylate <sup>39</sup>	2.70 2.77
Biimidazole -- carboxylate <sup>40</sup>	2.68
Biimidazole -- carboxylate	2.64 2,63

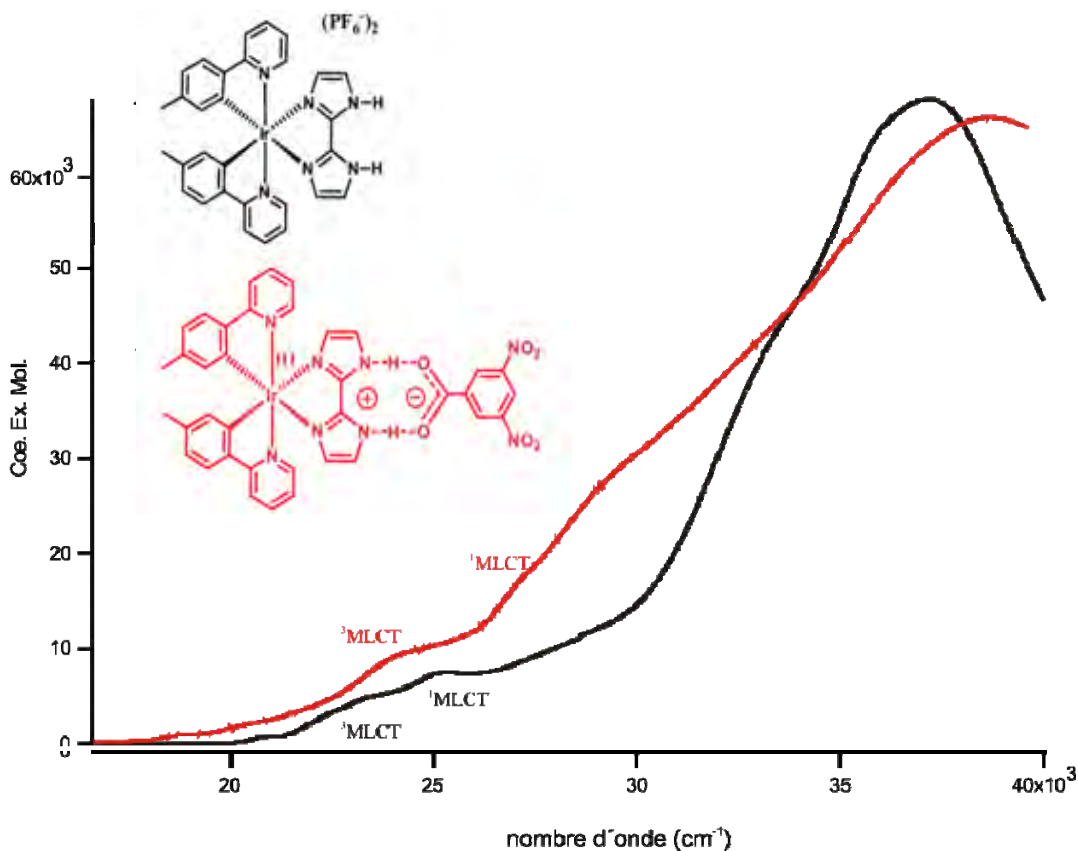
**Figure 42** : Tableau représentant les différentes longueurs de liaison pour un pont hydrogène.

## I. 2. 2. Transfert couplé du proton et de l'électron

Dans cette partie, l'étude de transfert du proton et de l'électron est observée par différents titrages de l'émission et de la durée de vie des adduits complexe iridium-biimidazole et benzoate.

### I. 2. 2. A. Par l'absorption optique

Tout d'abord il faut décrire le spectre d'absorption optique du complexe [(2-(*p*-tolyl)pyridine)(2,2'-biimidazole)Ir]<sup>+</sup>, **Composé 2**, et la nature des bandes observées pour les titrages mettant en jeu l'émission des complexes (Figure 43). Ces mesures sont effectuées dans l'acétonitrile. Nous savons que l'émission des complexes d'iridium cyclométalé provient d'un mixage des niveaux d'énergie triplet du transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT) et de la charge centré sur le ligand (LC). Ces niveaux d'énergie se situent entre 22000 cm<sup>-1</sup> et 30000 cm<sup>-1</sup>. Donc pour observer la luminescence des complexes cyclométalés d'iridium, il va falloir utiliser une longueur d'onde d'excitation situé entre 300 nm et 450 nm, pour exciter dans la région du MLCT.



**Figure 43:** Spectre de l'absorption optique dans l'acétonitrile du **Composé 2** (en noir) et du **Composé 6** (en rouge).

### I. 2. 2. B. Titration de l'émission des complexes

Pour l'émission et donc l'étude de la luminescence des complexes, les complexes d'iridium sont excités pour pouvoir initier le transfert concerté de l'électron avec le proton. Pour cette étude, il est décrit quatre différentes expériences pour déterminer si le transfert de l'électron par **PCET** a lieu, de quelle nature est ce transfert (de type intramoléculaire ou intermoléculaire), si effectivement le transfert d'électron s'accompagne d'un transfert de proton et enfin s'il ne s'agit pas d'un transfert d'énergie.

Il est effectué un titrage dans le dichlorméthane de l'émission du complexe  $[(2-(p\text{-tolyl})\text{pyridine})(2,2'\text{-biimidazole})\text{Ir}]^+$ , **Composé 2**, par différents anions carboxylates : la benzoate (les graphiques en vert), la 3,5-dinitrobenzoate (les graphiques en rouge) et la naphthalène carboxylate (les graphiques en orange) et le titrage du complexe de référence  $2-(p\text{-tolyl})\text{pyridine}(\text{N,N}'\text{-diméthyle-}2,2'\text{-biimidazole})\text{Ir}]^+$ , qui correspond au **Composé 4**, par la 3,5-dinitrobenzoate (les graphiques en bleu) (**Figure 44**).

Premièrement, nous allons décrire l'effet de l'ajout des différents anions carboxylates sur l'émission du **Composé 2**, si celle-ci subit un piégeage de son intensité d'émission qui démontrerait une désactivation de l'état excité vers un processus non radiatif qui nous le souhaitons serait du au transfert d'un électron.

Pour le titrage du **Composé 2** par le benzoate non substitué, la référence (en vert), l'intensité d'émission du pic vers 480 nm augmente légèrement avec l'ajout de benzoate.

Pour le titrage du complexe **Composé 2** par la 3,5-dinitrobenzoate (en rouge), l'intensité d'émission diminue de manière importante lors de l'ajout d'un équivalent de 3,5-dinitrobenzoate. Près de soixante-dix pourcent de l'émission est piégée lors de cet ajout. Puis, l'intensité d'émission varie peu lors de l'ajout de plus d'un équivalent de 3,5-dinitrobenzoate.

Pour le titrage du complexe  $[(2-(p\text{-tolyl})\text{pyridine})(\text{N,N}'\text{-diméthyle-}2,2'\text{-biimidazole})\text{Ir}]^+$ , **Composé 4**, par la 3,5-dinitrobenzoate (en bleu), l'intensité d'émission diminue d'une manière constante par rapport à l'ajout de 3,5-dinitrobenzoate. Comparons avec le piégeage de l'émission du **Composé 2** par le même anion, nous avons une diminution de soixante-dix pourcent de l'émission du **Composé 6** après l'ajout de 20 équivalents de 3,5-dinitrobenzoate, alors qu'il ne faut qu'un équivalent pour obtenir le même piégeage avec le **Composé 2**.

Pour le titrage du complexe  $[(2-(p\text{-tolyl})\text{pyridine})(2,2'\text{-biimidazole})\text{Ir}]^+$  par la naphthalène benzoate (en orange), qui forme le **Composé 8**, l'intensité d'émission reste la même, malgré l'ajout de la naphthalène benzoate.

Si la 3,5-dinitrobenzoate est couplée avec la 2,2-biimidazole du complexe métallique via un pont salin, ce piégeage est fort, en revanche si la 3,5-dinitrobenzoate n'est pas lié par un pont salin avec le complexe métallique (le **Composé 6** possède des groupements méthyle empêchant la formation du pont salin avec la 3,5-dinitrobenzoate et possède les mêmes propriétés photo-redox que le **Composé 2**:  $E_0^* \approx -1.4$  V;  $\tau \approx 1.2\mu\text{s}$ ) le piégeage nécessite une plus importante quantité de titrant pour être aussi effectif qu'en présence du pont salin. Enfin dans les autres cas où le pont salin est présent, aucun piégeage significatif n'est reporté, nous obtenons même une augmentation de cette émission dans le cas du benzoate non-substitué. Cet effet d'augmentation de la luminescence a déjà été observé dans la littérature et serait dû potentiellement à l'élongation de la liaison N-H lors de la formation du pont hydrogène.<sup>41</sup> La luminescence est alors en compétition avec la désactivation par une relaxation non-radiative de l'état excité MLCT. Les hautes fréquences de vibrations sont habituellement le plus important lors de la relaxation multi-photonique, de là les vibrations N-H de la 2,2'-biimidazole et l'interaction de ses atomes d'hydrogène avec le solvant sont particulièrement important pour la désactivation non-radiative de l'état excité du complexe d'iridium. L'effet d'augmentation de l'intensité d'émission serait attribué à la fréquence de vibration N-H qui baisse quand le pont salin se forme, liaison N-H-O, provoquant la diminution de l'effet de relaxation multi-photonique non radiative.

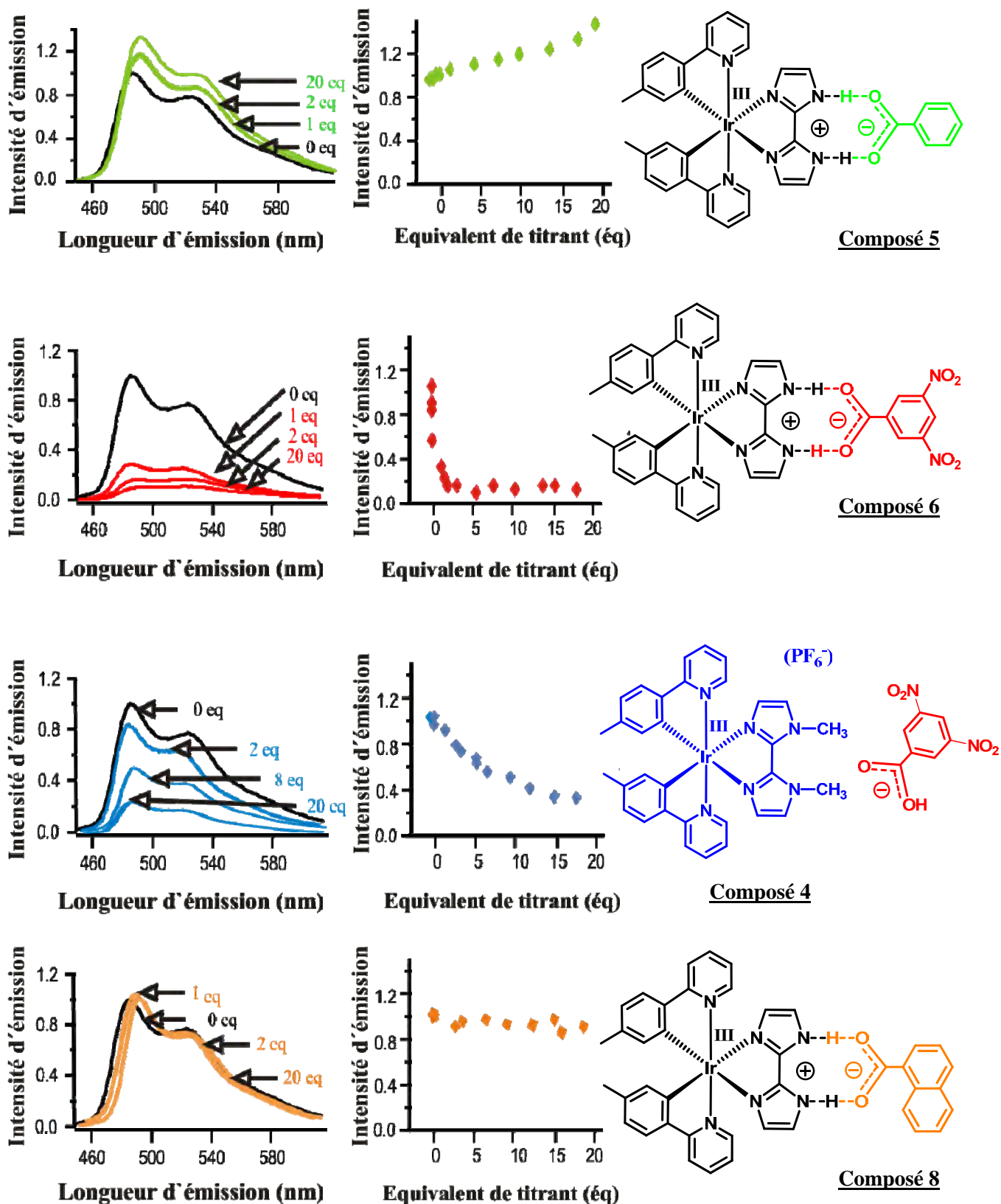
L'utilisation du benzoate (spectre en vert) montre que le transfert de l'état excité n'a lieu qu'en présence d'un benzoate accepteur d'électrons ou d'énergie comme la 3,5-dinitrobenzoate, car l'émission n'est piégée que dans le cas du titrage par la 3,5-dinitrobenzoate.

Ce transfert d'électron ou d'énergie peut se faire par voie intramoléculaire via le pont salin ou de manière intermoléculaire par le biais d'autres molécules se trouvant proches de la molécule excité. C'est pour montrer cette possibilité de transfert intermoléculaire qu'a été effectué le titrage du **Composé 4** par la 3,5-dinitrobenzoate (en bleu).

Comme nous l'avons constaté précédemment, il y a bien un transfert par une voie intermoléculaire, diminution de l'intensité d'émission, mais celui-ci ne s'effectue qu'en présence d'une grande quantité de titrant par rapport au transfert intramoléculaire par le pont salin qui requière juste un équivalent pour être efficace. Pour le cas du transfert intramoléculaire soixante-dix pourcents de l'émission est piégée (en rouge), alors que pour le transfert intermoléculaire, seulement cinq pourcents de l'émission est piégée (en bleu) après l'ajout d'un équivalent.

Finalement, le dernier titrage du **Composé 2** par le naphthalène benzoate (en orange), qui forme le **Composé 8**, nous permet de conclure sur la nature du transfert de l'état excité, s'il correspond à un transfert d'électron (ET) ou un transfert d'énergie (EnT). Lors du titrage du **Composé 2** par le naphthalène-1-carboxylate pour former le **Composé 8**, l'émission ne subit aucun piégeage.

Le naphthalène est un accepteur d'énergie et possède un niveau d'énergie triplet similaire à la 3,5-dinitrobenzoate ( $E_{t, 3,5\text{-dinitrobenzoate}}^{42a} = 21300 \text{ cm}^{-1}$  et  $E_{t, \text{naphthalène-1-carboxylate}}^{42b} = 21300 \text{ cm}^{-1}$ ). . Le piégeage de l'état excité du **Composé 2** par un mécanisme de transfert d'énergie triplet est donc négligeable en raison de la faible force motrice de cette réaction ( $E_{t, 3,5\text{-dinitrobenzoate}}^{42a} = 21300 \text{ cm}^{-1}$  et  $E_{t, \text{Composé 2}} = 21800 \text{ cm}^{-1}$ ). Nous pouvons alors conclure, que l'état excité du **Composé 2** va donner lieu à un transfert d'électron intramoléculaire vers la 3,5-dinitrobenzoate via le pont salin. Ce transfert est observé grâce au piégeage oxydation du **Composé 2** par la 3,5-dinitrobenzoate observé dans une solution apolaire.



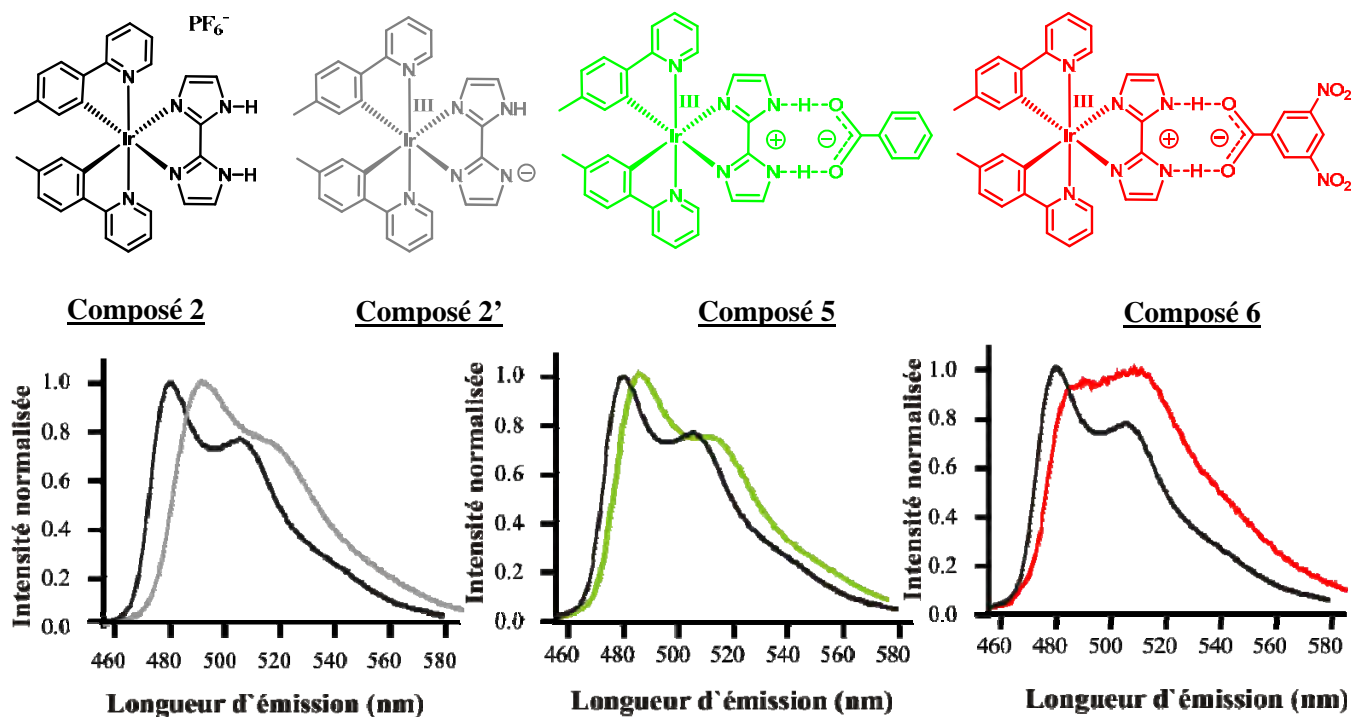
**Figure 44** : Spectres de luminescence et graphiques de l'intensité d'émission du plus important pic d'émission dans l'acétonitrile du **Composé 2** avec les différents titrant: le benzoate (en vert), la 3,5-dinitrobenzoate (en rouge) et la naphthalène carboxylate (orange) et le **Composé 4** titré par la 3,5-dinitrobenzoate (en bleu).

Nous avons répondu dans un premier temps sur le transfert de l'électron, mais dans le cas du PCET, il est accompagné par un transfert d'un proton. Ainsi, comme il a été décrit dans les titrages précédents, lors de la formation d'un pont salin, il est observé un piégeage de l'émission selon la nature de l'anion utilisé, mais si nous regardons plus en détail les spectres d'émission, cette diminution d'intensité s'accompagne aussi d'un déplacement voir d'un changement de forme des spectres d'émission qui sera discuté dans cette partie.

Ci-dessous nous allons comparer ces déplacements d'émission en normalisant les spectres d'émission (**Figure 45**). Pour compléter cette étude, nous avons effectué le spectre d'émission du **Composé 2'**. Il s'agit du **Composé 2** qui a été mono-déprotoné par l'hydroxyde de tétrabutylammonium.

En comparant les émissions normalisées avec le **Composé 2**, [(2-(*p*-tolyl)pyridine)(2,2'-biimidazole)Ir]<sup>+</sup> (en noir), nous observons que l'émission du **Composé 2'** (en gris) subit un décalage de bande de 12 nm vers les basses énergies. Dans le cas du **Composé 5** (en vert), le déplacement est lui de 3 nm. La position du spectre d'émission, nous donne ainsi une indication sur la liaison N-H. En effet, le spectre d'émission du pont avec le benzoate non substitué est déplacé de quelques nm (~3 nm), ce qui est causé par l'éloignement du proton acide N-H par rapport au complexe d'iridium. Mais quand le proton est totalement relâché, spectre d'émission du **Composé 2'**, ce déplacement est plus important vers les basses énergies (~12 nm).

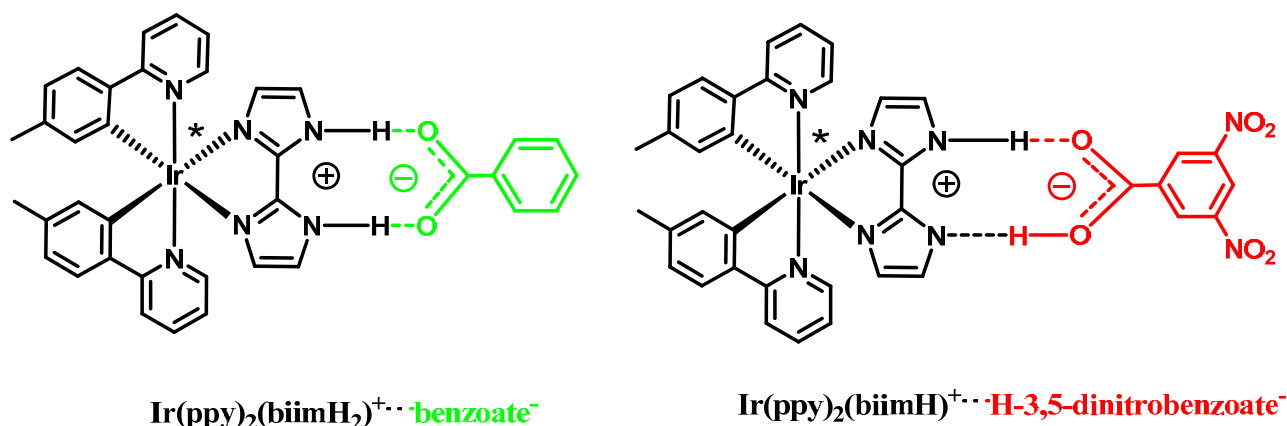
Puis pour le **Composé 6**, l'adduit entre le **Composé 2** et la 3,5-dinitrobenzoate, l'émission subit une déformation de son émission par rapport au **Composé 2**. Le **Composé 2** comporte deux structures fines d'émission à 484 nm et 514 nm, dont le pic le plus intense se trouve à 484 nm, alors que l'émission du **Composé 6** montre une redistribution de l'intensité entre les deux structures fines. Cette nouvelle forme de la bande de luminescence est gouvernée par la distorsion provoquée lors du passage de l'état fondamental à l'état excité du complexe d'iridium. Généralement, cette distorsion s'effectue le long de différentes coordonnées nucléaires de manière équivalente (molécule octaédrique), mais comme il a été discuté plus haut, la coordination N-H joue un rôle prépondérant dans ce système et l'élongation particulière de cette liaison N-H, dans le cas de l'adduit entre le **Composé 2** et la 3,5-dinitrobenzoate va provoquer une perturbation différente le long de ses coordonnées nucléaires entraînant une distorsion du spectre d'émission. Ainsi, la redistribution observée pour le **Composé 6** est donc interprétée comme une preuve significative d'une plus importante délocalisation du proton de la 2,2'-biimidazole que celui observé pour le **Composé 5**, adduit avec le benzoate simple.



**Figure 45:** Spectres de luminescence ou l'intensité est normalisée du **Composé 2** (en noir) avec le benzoate (en vert), la 3,5-dinitrobenzoate (en rouge) et le **Composé 2'** (en gris).

Le déplacement (ou la déformation) du spectre d'émission est donc influencé par la délocalisation du proton acide de la liaison N-H. Cela est confirmé par les expériences de contrôle effectuées entre le **Composé 6** et la 3,5-dinitrobenzoate et entre le **Composé 2** et l'acide 3,5-dinitrobenzoate. Dans les deux cas, aucun déplacement (ni redistribution) des bandes n'est observé puisqu'il n'y a pas de liaison hydrogène possible entre le donneur et l'accepteur.

Pour conclure sur la nature de l'espèce émettrice décrite dans nos expériences, nous pouvons distinguer deux systèmes. Le premier système décrit pour l'émission du **Composé 5**, montre une espèce où le proton de la liaison N-H est légèrement délocalisé permettant la formation du pont salin,  $\text{Ir}((p\text{-tolyl})\text{py})_2(\text{biimH}_2)^+\cdots\text{benzoate}^-$  (**Figure 46** à gauche). Le second système est observé pour l'espèce émettrice du **Composé 6** qui donne lieu à une forme tautomère du pont salin, où l'un des deux protons acides est délocalisé sur le benzoate,  $\text{Ir}((p\text{-tolyl})\text{py})_2(\text{biimH})^+\cdots\text{H-3,5-dinitrobenzoate}^-$  (**Figure 46** à droite).



**Figure 46:** Les deux espèces excitées comportant un pont salin observées lors de l'étude de la luminescence. Présence d'une forme tautomère du pont salin pour le cas de l'adduit avec la 3,5-dinitrobenzoate à droite.

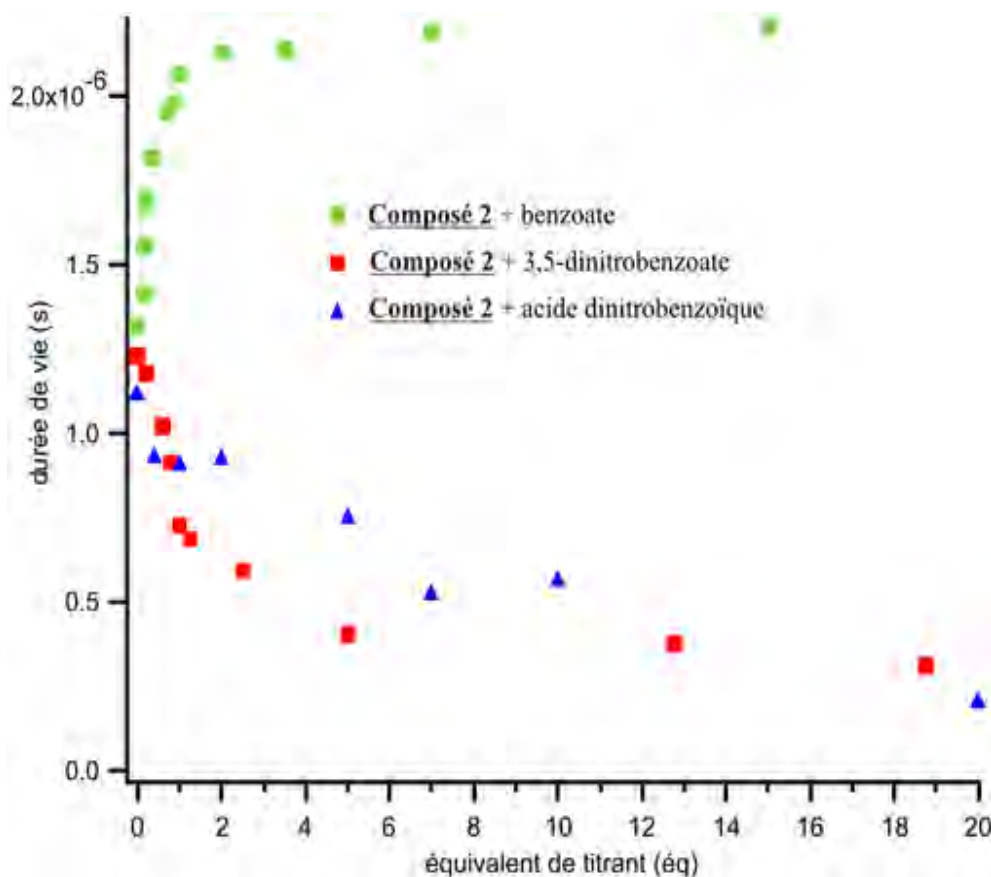
### I. 2. 2. C. Durée de vie d'émission

Par la détermination de la durée de vie des complexes étudiés, nous pouvons décrire l'effet du transfert de l'électron sur cette durée de vie. Pour cela, nous effectuons des titrages de la durée de vie d'émission du **Composé 2**, le complexe  $[(2-(p\text{-tolyl})\text{pyridine})(2,2'\text{-biimidazole})\text{Ir}]^+$ , par le benzoate (courbe verte), la 3,5-dinitrobenzoate (courbe rouge) et l'acide 3,5-dinitrobenzoïque (courbe bleu) dans le dichlorométhane désaéré pour éviter le piégeage de la durée de vie par l'état triplet de la molécule de dioxygène (**Figure 47**).

Pour le titrage par la 3,5-dinitrobenzoate, la durée de vie diminue en fonction de l'ajout du titrant. Il passe d'une durée de vie de 1.2  $\mu\text{s}$  après l'ajout de 0 équivalent de titrant à 0.6  $\mu\text{s}$  après l'ajout d'un équivalent de titrant. Puis, la durée de vie diminue d'une façon moins prononcée passant à 0.35  $\mu\text{s}$  après l'ajout de 20 équivalents. Le titrage par la 3,5-dinitrobenzoate de la durée de vie du **Composé 2** suit ainsi une régression non linéaire ou nous distinguons deux étapes dans l'abaissement de la durée de vie, d'abord jusqu'à l'ajout d'un équivalent de titrant où la durée de vie s'abaisse rapidement, puis cette diminution devient très faible, de 0.1  $\mu\text{s}$  jusqu'à l'ajout de 20 équivalents.

Pour le titrage par l'acide dinitrobenzoïque, la durée de vie du **Composé 2** subit aussi une diminution de sa durée de vie, mais celle-ci suit une régression linéaire selon l'ajout du titrant. Nous observons la diminution de la durée de vie de 1.2  $\mu\text{s}$  à 0.6  $\mu\text{s}$  qu'après l'ajout de 10 équivalents de titrant pour un seul équivalent avec la 3,5-dinitrobenzoate.

Pour le titrage par le benzoate, la durée de vie subit cette fois une augmentation de sa durée de vie passant de 1,2  $\mu\text{s}$  à 2,1  $\mu\text{s}$  après l'ajout de 1.3 équivalent de titrant, puis reste à la même durée de vie jusqu'à 20 équivalents de titrant.



**Figure 47:** Graphique représentant les différentes durées de vie des titrations du **Composé 2**, complexe  $[(2-(p\text{-tolyl})\text{pyridine})(2,2'\text{-biimidazole})\text{Ir}]^+$ , par le benzoate (en vert), la 3,5-dinitrobenzoate (en rouge) et l'acide 3,5-dinitrobenzoïque (en bleu).

Les observations faites sur les durées de vie sont en accord avec nos conclusions apportées par l'étude de l'émission des sels. En effet, lorsque l'état excité initie le transfert de l'électron, nous observons une diminution de la durée de vie, comme nous avons observé une diminution de l'intensité d'émission dans les études précédemment discutées. Dans le cas d'un transfert bimoléculaire, avec l'acide 3,5-dinitrobenzoïque, cette diminution de durée de vie est uniforme en fonction de l'ajout de l'accepteur alors que dans le cas d'un transfert intramoléculaire, avec la 3,5-dinitrobenzoate, la diminution de la durée de vie est très rapide après l'ajout d'environ un équivalent puis celle-ci reste quasiment la même lors de l'ajout de plus de 1 équivalent de 3,5-dinitrobenzoate. L'explication provient encore du pont salin. En effet, Pour le transfert intermoléculaire, il n'y a pas de pont qui se forme entre le donneur et l'accepteur (l'acide 3,5-dinitrobenzoïque étant déjà protoné), le transfert d'électron n'est donc pas très rapide.

Dans le cas du titrage avec la 3,5-dinitrobenzoate, c'est lors de la formation du pont que le transfert d'électron s'effectue avec un piégeage oxydatif important de la durée de vie, puis une fois le pont formé, la durée de vie diminue quasiment plus.

### I. 2. 2. D. Thermochimie

Les expériences effectuées jusqu'à ce point sur notre système complexe métallique avec 2,2-biimidazole--pont salin---accepteur de proton et d'électron, nous a permis de mettre en évidence la présence d'un transfert d'électron et de proton photo-induit à travers ce pont salin. Toutefois, il reste à déterminer si ces transferts de charges s'effectuent de manière concertés ou s'il se fait en deux étapes. Pour répondre à cette interrogation, nous allons développer les propriétés thermodynamiques de notre système.

L'acidité des protons N-H présent sur le ligand 2,2-biimidazole du complexe métallique augmente d'environ quatre ordres de grandeur lorsque que le métal subit une réaction d'oxydation faisant intervenir un électron (le complexe de  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2$  possède des  $\text{pK}_a$  de 7.3 et environ 12 mesurés à 25 °C dans un mélange 5% méthanol/95% eau pour ses protons N-H et le complexe  $\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})_2\text{biimH}_2$  des  $\text{pK}_a$  de 5.8 et 10 mesurés dans l'eau à 25°C)<sup>31, 40</sup> et le radical de la 3,5-dinitrobenzoate est de trois ordres de grandeur plus basique que la 3,5-dinitrobenzoate.<sup>34</sup> Cette observation suggère que durant le transfert d'électron vers la 3,5-dinitrobenzoate, le radical formé va favoriser le transfert du proton du ligand 2,2-biimidazole en raison de son importante basicité.

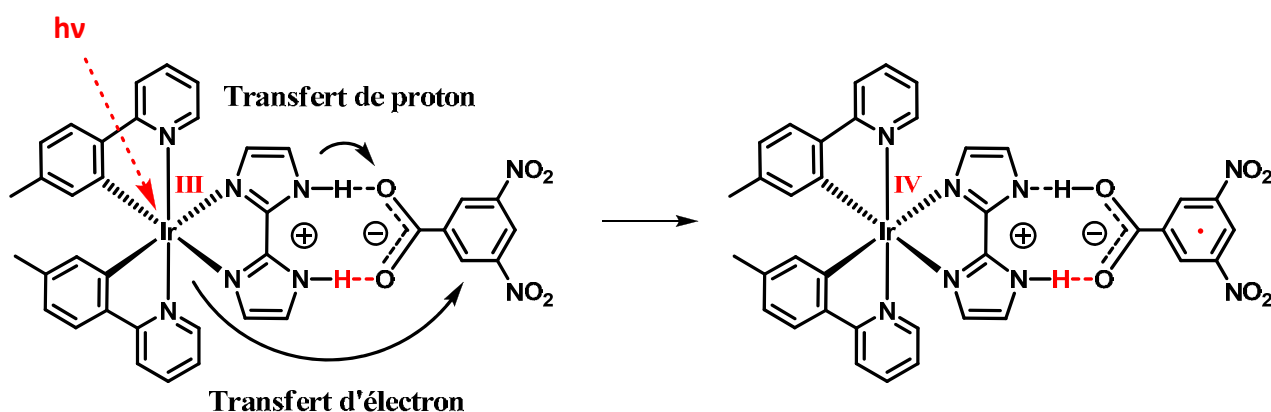
Inversement, la déprotonation du complexe biimidazole fait généralement diminuer son potentiel d'oxydation d'environ 300 mV<sup>44, 45</sup> par proton et l'acide 3,5-dinitrobenzoïque à un potentiel de réduction d'environ 200 mV plus faible que celui de la 3,5-dinitrobenzoate ( $E_{\text{rd}} = 1.115$  V pour l'acide 3,5-dinitrobenzoïque et  $E_{\text{rd}} = 1.325$  V pour la 3,5-dinitrobenzoate, les potentiels de réduction sont obtenus à 25° dans la diméthylsulfoxyde référencé par rapport au couple ferrocène/ferricinium).<sup>43</sup> En se basant sur ces études, nous pouvons déduire que si le transfert de proton à lieu avec la 3,5-dinitrobenzoate, nous obtenons ainsi un meilleur accepteur de l'électron avec la forme protonée de la 3,5-dinitrobenzoate, donc le transfert de proton s'accompagne d'un transfert d'électron.

Malheureusement, il n'a pas été possible de déterminer le  $pK_a$  de l'état excité du complexe d'iridium, ce qui nous empêche de déterminer précisément par des arguments thermodynamiques, si notre système correspond à un PCET.

Toutefois, du point de vue thermodynamique, le couplage électronique entre le complexe excité donneur et la 3,5-dinitrobenzoate accepteuse est très fort et le transfert de proton s'effectue probablement très facilement, ce qui correspond vraisemblablement à un système de PCET par liaison hydrogène.

### I. 2. 3. Nouveau système PCET avec un complexe d'iridium

Nous pouvons schématiser notre système de transfert de proton accompagné par le transfert d'électron par la **Figure 48** suivante. Après irradiation du **Composé 6**, l'iridium va atteindre son état excité, très réactif, et va permettre le transfert d'un électron du métal,  $Ir^{III}$ , vers l'accepteur à travers le pont salin. Comme les arguments thermodynamiques l'ont démontré dans la partie précédente, le transfert de l'électron va s'accompagner ou être suivi d'un transfert du proton de la 2,2-biimidazole vers la 3,5-dinitrobenzoate (**Figure 48**). Ainsi, il va se former une espèce radicalaire de la 3,5-dinitrobenzoate. Malheureusement cette état de charge séparé, n'a pu être observé pour des raisons techniques, en raison de l'absorption du complexe d'iridium et de la 3,5-dinitrobenzoate à des hautes énergies.



**Figure 48:** Schéma du PCET observé dans notre système par liaison hydrogène et état excité.

Enfin, discutons de l'impossibilité d'effectuer une étude cinétique de l'effet isotopique, généralement effectuée pour prouver la nature du transfert de charges étudiée (cf. **1. 2. A. Recherche du groupe Mayer**), avec notre système de transfert de charge à travers une liaison hydrogène. Celle-ci n'est pas envisageable en raison de la formation du pont salin, en effet si nous effectuons une substitution des hydrogènes par des deutériums, la longueur de la liaison du pont salin avec les deuteriums s'en trouvera modifiée et les observations du transfert d'électron faites par spectroscopie optique et de luminescence pour le pont par hydrogène ne posséderont pas les mêmes propriétés que le pont salin par liaison deutérium.

Pour répondre aux problématiques rencontrées dans notre système PCET par liaison hydrogène comportant un état excité, nous avons effectué une étude supplémentaire sur un complexe donneur comportant un ruthénium comme centre métallique pour observer ce transfert de charges.

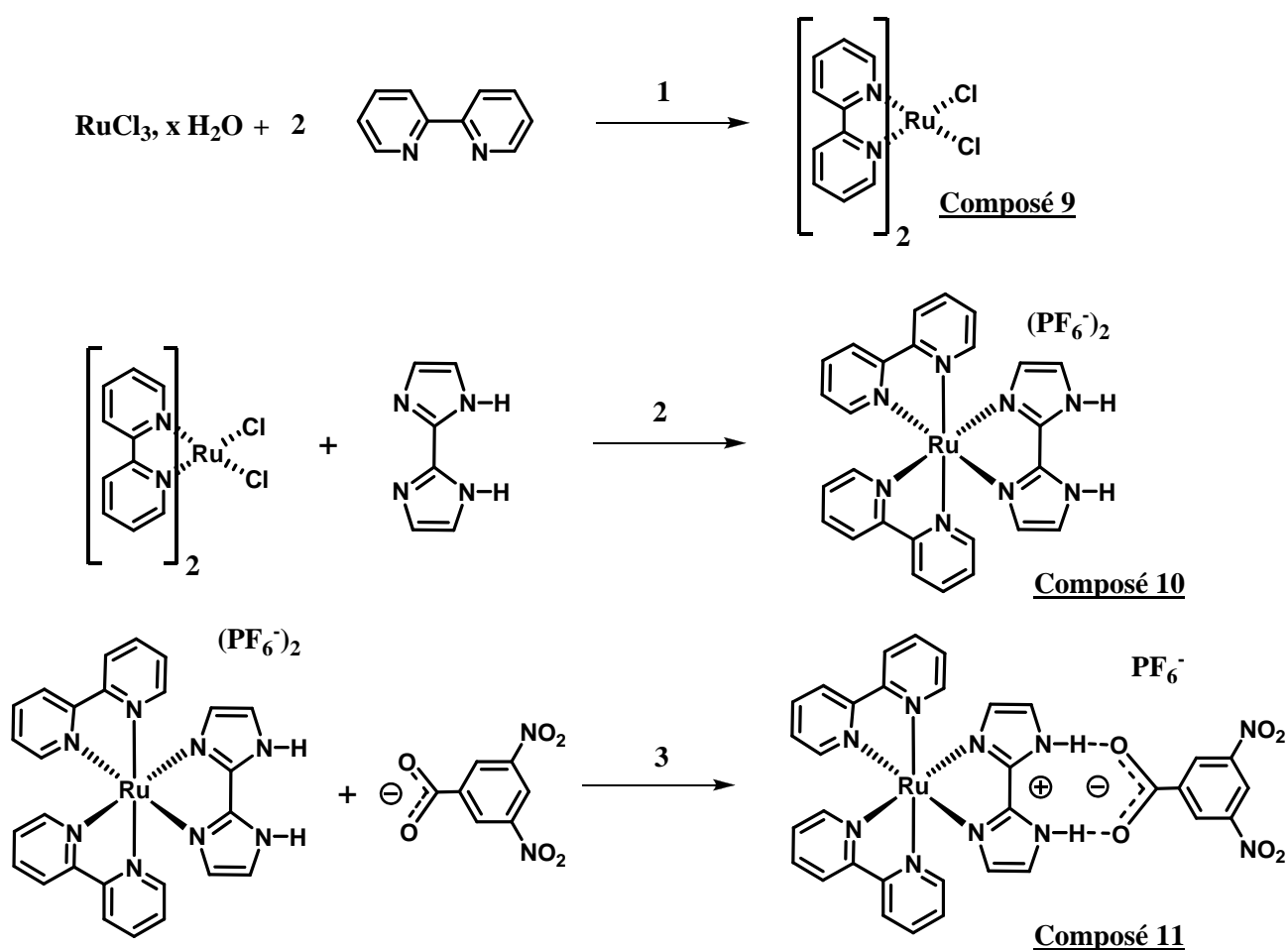
### I. 3. Étude supplémentaire

Pour clore cette discussion sur le transfert d'électron couplé au proton dans un système pont salin utilisant l'état excité d'un centre métallique, nous allons finir sur une dernière étude complémentaire à nos travaux précédents qui fait intervenir un centre métallique différent, un ruthénium.

#### I. 3.1. Système PCET avec un complexe de ruthénium

##### I. 3.1. A. Synthèse de l'adduit

La synthèse de ce nouveau pont salin diffère de celle utilisée pour le pont avec l'iridium au niveau de la formation du complexe métallique.

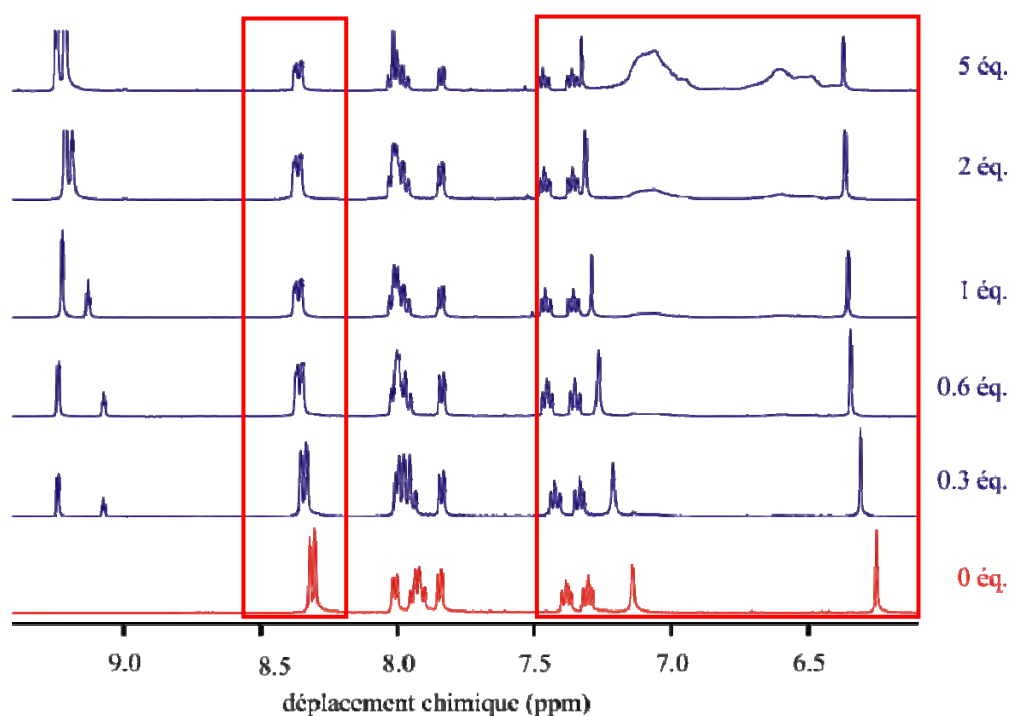


**Figure 49:** Voie générale de synthèse d'un adduit avec un complexe ruthéné, exemple de  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{bimH}_2$ , **Composé 10**, avec la 3,5-dinitrobenzoate pour former le **Composé 11**.

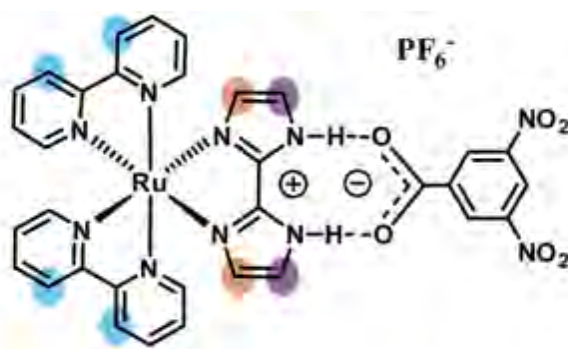
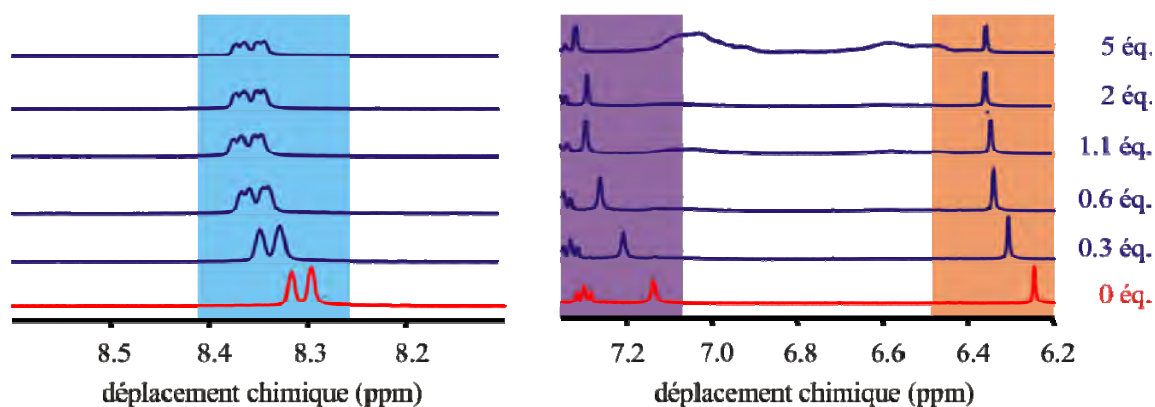
Dans le cas du ruthénium, nous passons tout d'abord par la formation d'un complexe  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ , **Composé 9**, dans l'éthanol (1), puis nous incorporons le ligand auxiliaire la 2,2-biimidazole dans un mélange eau/méthanol (2 :1) en faisant précipiter le **Composé 10** avec l'ajout de  $\text{KPF}_6$  aqueux (2). Enfin, la formation de l'adduit, **Composé 11**, est effectuée de la même manière que pour le système avec l'iridium (3) (**Figure 49**).

### I. 3. 1. B. Détermination de l'adduit cation-anion

Comme dans l'étude précédente sur le PCET avec l'iridium, nous allons caractériser l'adduit formé, **Composé 11**. Pour cela, Il est effectué un titrage  $^1\text{H}$  RMN dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (**Figure 50**).



**Figure 50a:** Spectres RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{biimH}_2)]^{2+}$ , **Composé 10** à  $c = 3 \cdot 10^{-3}$  Mol/L avec ajout de 3,5-dinitrobenzoate.



**Figure 50 b:** Zoom du spectre RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{biimH}_2)]^{2+}$ , **Composé 10** à  $c = 3 \cdot 10^{-3}$  Mol/L avec ajout de 3,5-dinitrobenzoate et adduit formé avec l'assignement des protons étudiés ici.

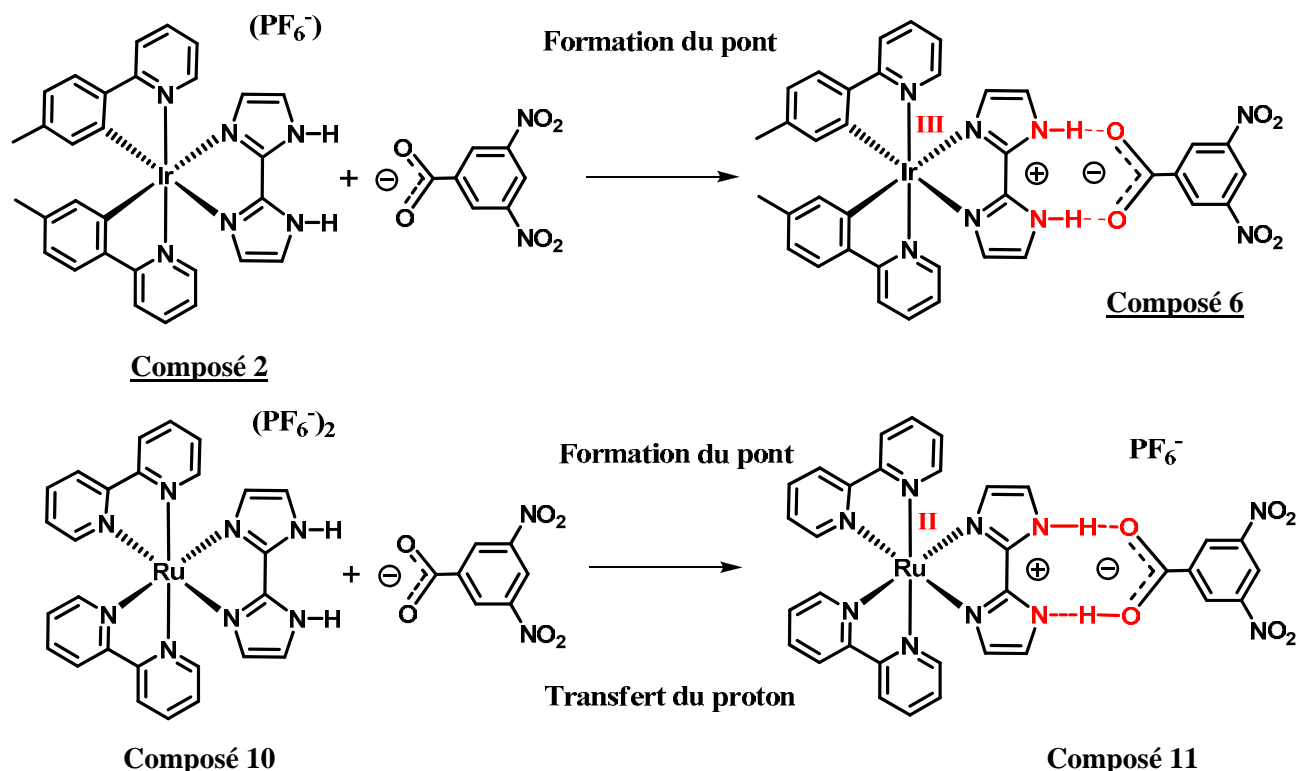
La première observation que nous pouvons faire se porte sur le déplacement chimique des signaux en fonction de l'ajout de titrant. Ils subissent presque tous un déblindage de leurs signaux après l'ajout de la 3,5-dinitrobenzoate. Seuls deux signaux, les doublets des protons  $\text{H}^2$  et  $\text{H}^9$  sur la 2,2'-bipyridine à respectivement 7.8 ppm et 8.0 ppm ne subissent pas cet effet.

Ce déplacement chimique des signaux du **Composé 10** est très important en moyenne de 0.1 ppm jusqu'à l'ajout d'un équivalent de titrant et la formation du pont, puis ce déplacement chimique devient moins important, mais reste présent malgré l'ajout de plus de deux équivalents de titrant. Ceci est décrit ci-dessus pour les protons C-H présents sur la 2,2-biimidazole,  $\text{H}_{\text{biim1}}$  et  $\text{H}_{\text{biim2}}$  à 6.22 ppm et 7.18 ppm (**Figure 50 B** à droite). En prenant en compte la différence en ppm séparant les protons C-H de la 2,2-biimidazole ( $\Delta\delta = \delta\text{H}_{\text{biim2}} - \delta_{\text{biim1}}$ ), celle-ci varie de 0.37 ppm à l'ajout de 1 équivalent, puis après l'ajout de cinq équivalents ce déplacement varie de manière irrégulière d'environ 0.02 ppm.

De plus la constante d'association entre la 2,2-biimidazole du complexe et la 3,5-dinitrobenzoate ne peut être déterminée. Après l'ajout d'un équivalent, le déplacement chimique n'est pas régulier et varie d'une manière que nous ne pouvons pas expliquer de manière irréfutable.

Dès lors, nous ne pouvons pas calculer cette constante à l'aide de l'équation de Macomber comme dans le cas du pont salin avec le complexe d'iridium.

La coordination de la 3,5-dinitrobenzoate va déprotoner immédiatement la 2,2'-biimidazole pour former un pont où les hydrogènes sont échangés avant même le transfert de l'électron (**Figure 51**).



**Figure 51:** Schéma des ponts salins entre le **Composé 2** et la 3,5-dinitrobenzoate pour former le **Composé 6** et le **composé 10** avec cette même benzoate pour former le **Composé 11**.

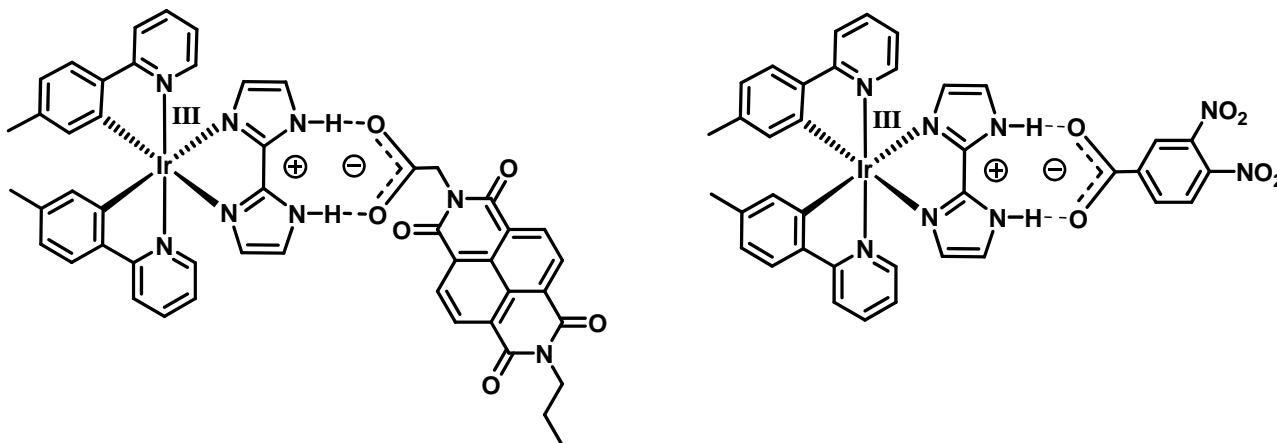
Ainsi la possibilité d'un transfert concerté entre l'électron du centre métallique et le proton de la 2,2'-biimidazole vers l'accepteur 3,5-dinitrobenzoate, n'est pas envisageable comme dans le cas de l'adduit avec l'iridium, le **Composé 6**. En raison de la charge 2+ présent sur le complexe métallique, **Composé 10**, l'acidité des protons N-H présents est plus importante que pour ceux du **Composé 2** entraînant le transfert du proton dès la coordination de l'accepteur (pour le **Composé 10**,  $pK_{a1} = 7.3$  et  $pK_{a2} \sim 12$ , dans un mélange eau méthanol 95/5 à 25 °C).<sup>31</sup> La détermination d'un PCET dans ce système n'est pas concevable, cependant nous observons tout de même la formation d'un pont salin entre le **Composé 10** et l'accepteur d'électron pour donner le **Composé 11**. Ainsi, l'étude d'un PCET n'est pas envisageable, en revanche l'étude d'un transfert d'énergie avec un accepteur adéquat peut être entreprise pour un tel système.

### I. 3. 2. Conclusion et Perspectives

L'intérêt de cette étude a été d'obtenir un nouveau dispositif simple, pouvant permettre le transfert de l'électron couplé au proton à l'état excité à travers des liaisons hydrogènes. Le fait d'utiliser un complexe donneur d'électron à l'état excité avec la présence d'un pont salin, nous permet d'utiliser des outils simples de mesures de luminescence.

Toutefois, notre système n'a pu être entièrement défini, dans l'optique d'un **PCET**. Nous n'avons pu détecter l'état de charge séparé dû au transfert de proton et d'électron, en raison de l'absorption optique de l'iridium et du radical anion de la 3,5-dinitrobenzoate dans les hautes énergies, même si le spectre d'absorption transitoire a pu être obtenu. Il est aussi possible que la vitesse de recombinaison des charges soit trop rapide pour pouvoir observer l'état de charge séparé. De plus, les espèces présentes lors de la déprotonation, n'ont pu être caractérisés par leurs  $pK_a$ , nous empêchant d'effectuer les diagrammes en carré utilisés pour définir la thermodynamique du processus de transfert de charge.<sup>21</sup>

Cependant, deux nouvelles perspectives peuvent être envisagées dans ces travaux sur le transfert de charges à travers des liaisons hydrogènes, en utilisant deux autres accepteurs d'électron comme le 6,8-naphtalène diimide et la 3,4-dinitrobenzoate (**Figure 52**).



**Figure 52:** Perspective de deux nouveaux adduits entre le **Composé 2** et la N-éthyl carboxylate-6,8-naphtalène diimide (à gauche) et la 3,4-dinitrobenzoate (à droite).

Tout d'abord, l'utilisation d'un accepteur d'électron comme le 6,8-naphtalène diimide ( $E_{1/2\text{réduction}} \approx -0.53$  V par rapport à une électrode normale à hydrogène dans la butyronitrile) qui possède une absorption optique dans le visible (une absorption optique vers 445 nm).<sup>46</sup>

Ce qui nous permettrait d'observer les différentes espèces formées lors des transferts de charges, alors que dans le cas de la 3,5-dinitrobenzoate, son absorption optique se situait dans l'ultra violet, empêchant cette observation.

Puis, la 3,4-dinitrobenzoate peut être un candidat potentiel pour ce processus. Nous avons déterminé que le transfert se faisait avec la 3,5-dinitrobenzoate, mais la séparation de charge n'est pas observable, car aucun signal n'a pu être identifié comme étant l'espèce radicalaire formée. Avec la 3,4-dinitrobenzoate, l'espèce radicalaire formée sera stabilisée par effet mésomère entre les dioxydes d'azote et ainsi obtenir une recombinaison de charges plus lente.



## Chapitre 2:

# Le transfert d'énergie dans des complexes excités de métaux de transition $d^6$ à travers un pont salin.

## II. 1. Le transfert d'énergie à travers une liaison hydrogène

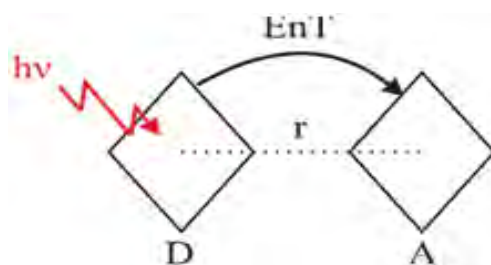
Dans ce chapitre, nous allons reprendre l'idée de l'utilisation d'une liaison d'hydrogène pour transférer la charge de manière photo-induite et l'appliquer au transfert d'énergie. Dans le premier temps de ce chapitre, nous allons définir les mécanismes possibles de transfert d'énergie, puis décrire quelques systèmes comportant une liaison hydrogène entre le donneur et l'accepteur d'énergie.

### II. 1. 1. Introduction

Pour commencer ce chapitre, définissons les notions de transfert d'énergie et de liaison hydrogène avant de discuter des résultats obtenus.

#### II. 1. 1. A. Les mécanismes de transfert d'énergie

Tout d'abord, parlons du transfert d'énergie. Prenons le cas, d'un système comportant un donneur **D** et un accepteur **A** séparés par une distance  $r$ . (**Figure 53**) Le transfert d'énergie peut se définir selon deux mécanismes<sup>3</sup> :



**Figure 53:** Schéma d'un transfert d'énergie entre un donneur et un accepteur.

### - Un mécanisme de type Förster

Dans ce premier cas, le transfert d'énergie s'effectue grâce aux interactions Coulombiennes entre les dipôles, il s'agit d'un mécanisme non collisionnel où le champ électronique formé après excitation va induire l'excitation du dipôle accepteur. Il peut s'effectuer à longue distance à travers l'espace sans besoin de liaison entre les dipôles.

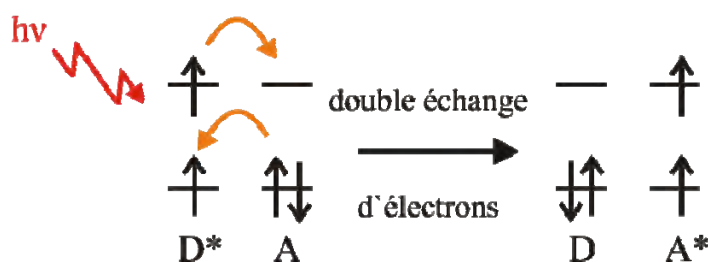
La constante de vitesse pour ce transfert est donnée par l'équation suivante :

$$k_F = A \cdot [\Phi_F J_F] / [\tau_s R_c^6]$$

A est une constante dépendante de l'orientation relative et de l'indice de refraction du solvant,  $\Phi_F$  correspond au rendement quantique d'émission du donneur en absence d'accepteur,  $J_F$  est l'intégrale de recouvrement spectral,  $\tau_s$  la durée de vie intraséque du donneur et  $R_c$  la distance entre le donneur et l'accepteur.

### - Un mécanisme de type Dexter

Dans ce second cas, le transfert d'énergie est dit de double échange d'électron (**Figure 54**). La vitesse de transfert d'énergie est cette fois dépendante de la distance entre le donneur et l'accepteur et des propriétés spectrales. Ce mécanisme s'opère à travers une liaison entre le donneur et l'accepteur via le recouvrement des orbitales moléculaires. Il est représenté ainsi :



**Figure 54** : Schématisation des niveaux électroniques pour le double échange d'électrons.

Pour ce mécanisme, la constante de vitesse suit la théorie, du transfert d'électron, de Marcus.

$$k_D = ([4\pi^2 H_{DA}^2] / r) J_D$$

$H_{DA}$  correspond à l'énergie d'interaction électronique, l'hamiltonien, qui caractérise le couplage électronique entre le donneur et l'accepteur.

## II. 1. 1. B. Composés liés par liaisons hydrogène

Les interactions cation-anion jouent un rôle prépondérant dans l'important champs de recherche qu'est la reconnaissance anionique,<sup>47</sup> la liaison hydrogène ainsi formée entre ces deux entités, le cation et l'anion, représente une structure type observée dans de nombreux assemblages supramoléculaires ces dernières années.<sup>48</sup> L'intérêt de cette interaction non covalente provient de deux principales caractéristiques de cette liaison, la directionnalité et la sélectivité de celle-ci.<sup>3,49</sup>

- La fonction directionnelle est présente, quand deux composés sont associés via une liaison hydrogène, nous avons la possibilité de connaître la séparation entre ces composés et, dans certains cas, leurs relatives orientations.
- La sélectivité, particulièrement dans des systèmes à multiples liaisons hydrogène, correspond au considérable contrôle pouvant être obtenu à travers ce processus d'association par liaison hydrogène en utilisant le composé complémentaire adéquat.

Bien que la force d'une liaison hydrogène simple est assez faible ( $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), des liaisons multiples d'hydrogène peuvent être plus fortes, typiquement de l'ordre de  $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ou plus, ce qui se rapproche de la force de la liaison covalente la plus faible ou de liaisons de coordination.<sup>50</sup>

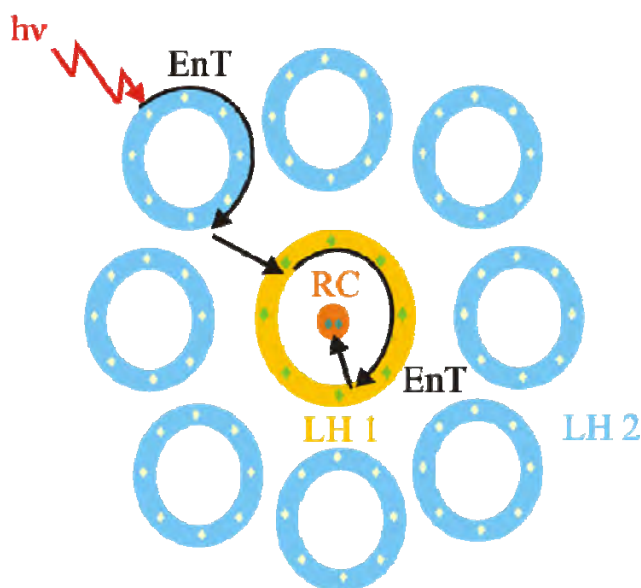
De nombreux édifices sont ainsi construits sur la base de ce modèle, notamment dans les processus biologiques. Par exemple dans les protéines, avec le pont salin entre l'arginine et l'aspartame.<sup>36</sup> Ainsi, la liaison hydrogène est utile dans de nombreux domaines, s'il peut conduire d'une manière effective le transfert d'électron ou d'énergie en addition de ces propriétés structurales.

## II. 1. 1. C. Système présent dans la nature

L'absorption de l'énergie solaire et son utilisation par les cellules durant la photosynthèse est la base de l'activité de tous les organismes vivants. Définir et comprendre ce processus de transfert d'énergie révèle de nombreux intérêts pratique et théorique pour la recherche.

Ainsi, les études théoriques et spectroscopiques des processus durant la photosynthèse sont principalement dirigées vers l'analyse des caractéristiques photochimiques des systèmes biologiques transformant l'énergie et la construction d'assemblage supramoléculaire.

Les chlorophylles et les pigments liés comme les quinones ou les polyènes caroténoïdes sont les constituants principaux des systèmes naturels de photosynthèse. Leurs interactions sont réduites à trois processus photochimiques qui sont : le transfert d'énergie singulet-singulet, le transfert d'énergie triplet-triplet et le transfert photo-induit d'électron. Par exemple, les systèmes antennes, qui contiennent ces chlorophylles, ces caroténoïdes et d'autres pigments, collectent la lumière et transfèrent l'énergie d'excitation vers les centres réactionnels via un mécanisme de transfert d'énergie singulet-singulet. Ainsi, les caroténoïdes sont responsables de la photo-protection des organismes vivants des effets destructeurs de la haute réactivité de l'oxygène singulet par un rapide piégeage de l'état triplet des chlorophylles via un mécanisme de transfert d'énergie triplet-triplet. L'énergie d'excitation des complexes antennes est transformée en énergie chimique durant le transfert photo-induit d'électron effectué par les chlorophylles et les quinones qui en retour génèrent des états à longue durée de vie avec une séparation de charges transmembranaires (**Figure 55**).<sup>51</sup>



**Figure 55:** Schéma représentant les complexes collecteurs de lumière (LH1 et LH2) d'une bactérie et montrant différentes protéines incorporées dans un arrangement de porphyrine en cercle absorbant la lumière autour du centre réactionnel (RC). Le transfert d'énergie est indiqué par les flèches.

Les complexes collecteurs de lumière dans les systèmes photosynthétiques naturels absorbent les rayonnements solaires à une faible intensité, une longueur d'onde d'environ 280-900 nm pour le transfert d'énergie vers les centres réactionnels.

Ces complexes possèdent ainsi de nombreuses chlorophylles et caroténoïdes qui permettent le transfert par des interactions non-covalentes avec l'environnement présent. L'absorption des photons par des pigments des complexes antennes est suivie par la migration de l'énergie de l'état excité généré par l'ensemble des pigments vers le centre réactionnel qui sera à son tour dans son état excité.

La recherche dans ce domaine du transfert d'énergie s'inspire principalement des photosystèmes naturels ayant pour fonction de capter l'énergie lumineuse, la stocker et l'envoyer vers les différents centres réactifs.

## II. 1. 2. Le transfert d'énergie à travers la liaison hydrogène

La stratégie de synthèse d'assemblage non-covalent consiste alors, à la synthèse des chromophores possédant des récepteurs spécifiques, puis d'un auto-arrangement très important pour les structures à plusieurs composés. En raison du type de liaison, ces modèles ressemblent fortement aux systèmes collecteurs de lumière par des complexes antennes, décrit précédemment. Dans cette partie, nous allons ainsi résumer quatre différents systèmes étudiés dans les groupes des professeurs J.L. Sessler, J. Otsuki, F. Barigelletti et S. Rau sur le transfert d'énergie via des liaisons d'hydrogène.

### II. 1. 2. A. Système du groupe Sessler

Dans ce premier système, il est étudié la dynamique du transfert d'énergie dans un dispositif noncovalent basé sur la chélation d'un anion. Les complexes photoactifs sont assemblés via la formation d'un pont salin entre un groupement carboxyle contenant une porphyrine photodonneuse et un accepteur de type sapphyrine pentapyrrolique protoné (**Figure 56**).<sup>52</sup>

Il est explicité dans cette étude, la formation du pont salin par une titration par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  entre l'unité donneuse et acceptrice, donnant la constante d'association  $K_a$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  à 25 °C de  $10^3 \text{ M}^{-1}$ .

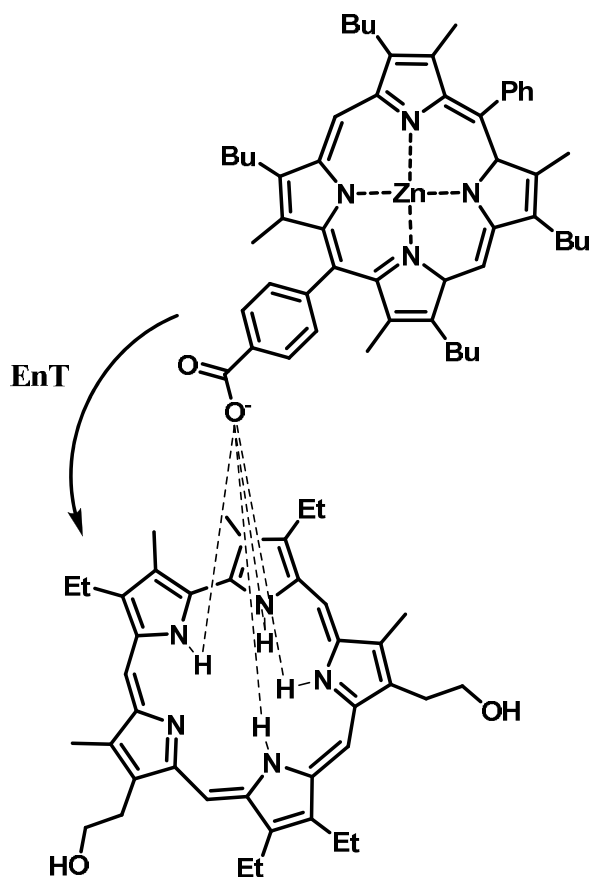


Figure 56 : pont salin entre la porphyrine de zinc et la sapphyrine.<sup>52</sup>

Puis, la dynamique du transfert d'énergie est étudiée par spectroscopie de luminescence et d'absorption transitoire. Ces études permettent d'établir la constante de vitesse de transfert d'énergie entre les unités porphyrine et sapphyrine présentes qui est de  $4.3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ , pour l'exemple donné par la **Figure 56**. Cette constante est obtenue en résolvant l'équation suivante:

$$k_{\text{EnT}} = 1/\tau - 1/\tau_0$$

$\tau_0$  correspond à la durée de vie de fluorescence de la subunité porphyrine donneuse et  $\tau$  est la moyenne de croissance et de décroissance dans le temps du transfert d'énergie qui est enregistrée à six différentes longueurs d'onde de photoexcitation.

Dès lors, le transfert d'énergie dans ce pont salin s'effectue par un mécanisme de Förster entre état singulet, en raison de la constante de vitesse déterminée précédemment de manière expérimentale qui s'approche de la valeur calculée si le transfert est de type Förster. En effet, pour un mécanisme de Förster, la constante de vitesse est donnée par l'équation suivante (cf. **1. A. Les mécanismes de transfert d'énergie**):

$$k_F = A \cdot [\Phi_F J_F] / [\tau_s R_c^6]$$

$$A = [(8.8 \cdot 10^{-25}) K^2] / n^4$$

$$k_{EnT} = [(8.8 \cdot 10^{-25}) K^2 \Phi_f J_F] / [n^4 \tau_s R_c^6]$$

K est le facteur d'orientation qui décrit l'orientation relative des dipôles donneur et accepteur,  $\Phi_f$  est le rendement quantique de fluorescence du donneur porphyrine,  $J_F$  est l'intégrale de recouvrement,  $n$  est l'indice de réfraction du dichlorométhane,  $\tau_s$  est la durée de vie de l'état singulet du photo-donneur et  $R_c$  correspond à la distance centre à centre entre les chromophores (**Figure 57**).

molécule	$J_F$ (mmol/cm <sup>3</sup> )	$R_c$ (Å)	$K^2$	Calculée $k_{ET}$ (s <sup>-1</sup> )	observée $k_{ET}$ (s <sup>-1</sup> )
Système Porphyrine--Sapphyrine	$1.43 \cdot 10^{-13}$	12.5	0.69	$5.0 \cdot 10^{10}$	$4.3 \cdot 10^{10}$

**Figure 57:** Intégrale de recouvrement et constante de vitesse pour un transfert d'énergie de type Förster dans le système Porphyrine---Sapphyrine étudié.

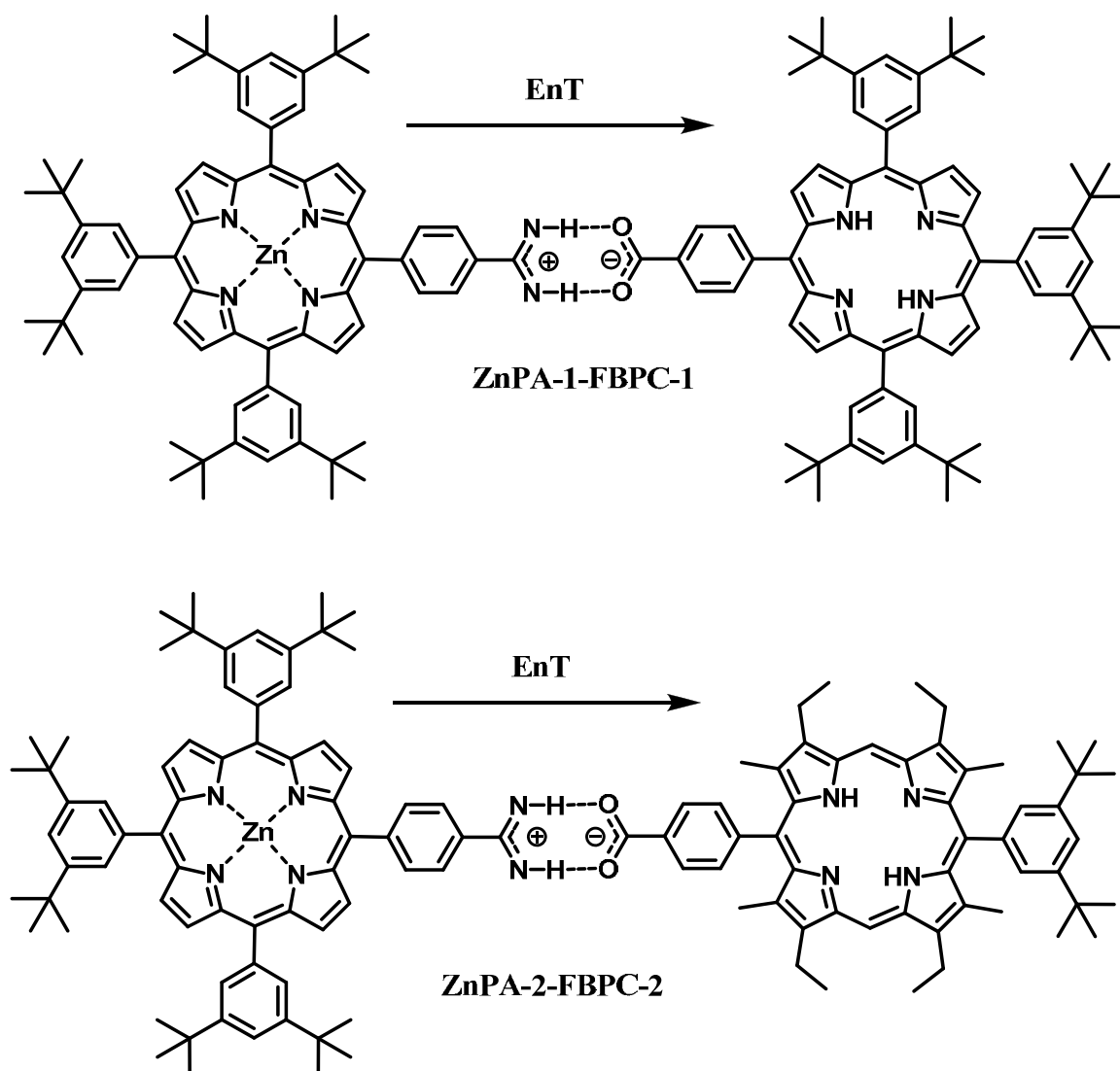
Le système décrit dans cette étude apparaît comme un modèle prototype, permettant le transfert d'énergie par interaction non covalente pour prédire la chélation d'un anion.

Cette première étude dans notre recherche sur le transfert d'énergie par liaison hydrogène, nous informe sur la méthode pour déterminer le type de transfert d'énergie et les chromophores utilisés pour de tel système, dont la porphyrine qui est une entité prépondérante dans les édifices permettant le transfert d'énergie.

## II. 1. 2. B. Système du groupe Otsuki

En conséquence, les dimères de porphyrines sont particulièrement étudiés pour la compréhension des interactions entre les pigments dans les systèmes naturels, comme assemblage simple pour le transfert d'énergie. Nous allons ici, nous focaliser sur les systèmes porphyriniques liés de manière non-covalente.

L'étude se porte sur le processus de transfert d'énergie d'un état excité dans deux édifices supramoléculaires composés d'une porphyrine de zinc et d'une porphyrine libre qui sont connectées via un pont salin amidinium-carboxylate (**Figure 58**).<sup>53</sup>



**Figure 58:** Les deux édifices diporphyriniques liés par liaison non-covalente.<sup>53</sup>

Dans la littérature, les nombreuses recherches sur des systèmes porphyriniques liés de manière non-covalente ont jusqu'ici montré que le mécanisme de transfert d'énergie était en grande majorité de type Förster.<sup>54-60</sup> Or, dans le système du groupe Otsuki, la vitesse de transfert d'énergie de l'état excité dans ces assemblages supramoléculaires est rapide,  $3 \cdot 510^9 \text{ s}^{-1}$  et  $1.26 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  pour **ZnPA-1-FBPC-1** et **ZnPA-2-FBPC-2** qui est d'un ordre de magnitude plus important que la constante de vitesse calculée selon un mécanisme de Förster ( $6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ ). Les mesures de ces systèmes suggèrent donc un transfert de type Dexter qui est sensible à la nature des orbitales frontières, car les électrons présents dans ses frontières sont ainsi échangés durant le transfert d'énergie (**EnT**). La plus haute orbitale moléculaire occupée (**HOMO**) et la plus basse orbitale moléculaire non-occupée (**LUMO**) des chromophores utilisés sont les orbitales qui par leurs recouvrements permettent le transfert.

Le mécanisme supposé est de type de Dexter avec une constante de vitesse aux alentours de  $2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  obtenue de manière expérimentale. Dès lors, du point de vue théorique, la constante de transfert d'énergie  $k_D$  est donnée par l'équation suivante :

$$k_D = ([4\pi^2 H_{DA}^2] / r) J_D$$

$$V^2 = [H_{DA}^2 \cdot h] / r$$

$$k_D = (2\pi / \hbar) V^2 J_D$$

$\hbar$  correspond à la constante de Planck réduite,  $V$  l'élément matriciel de couplage électronique et  $J_D$  l'intégrale de recouvrement. L'élément matriciel de couplage électronique représente la magnitude de l'interaction électronique, quand l'intégrale de recouvrement correspond au poids de la densité des états selon Franck-Condon. Ce recouvrement peut être déterminé par l'équation :

$$J_D = [\int F(v) \varepsilon(v) dv] / [\int F(v) dv \int \varepsilon(v) dv]$$

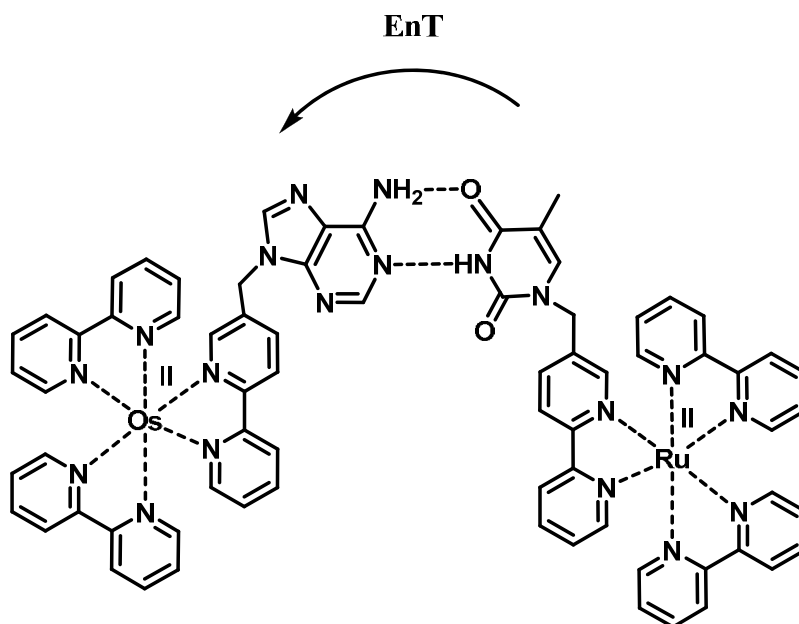
$F(v)$  est le spectre de fluorescence du donneur et  $\varepsilon(v)$  est le spectre d'absorption de l'accepteur. Les valeurs des intégrales de recouvrement obtenues sont de  $J_D = 7.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$  et  $J_D = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$  pour respectivement **ZnPA-1-FBPC-1** et **ZnPA-2-FBPC-2**. Ainsi, la constante de vitesse du transfert d'énergie observée, est celle d'un processus de transfert de Dexter avec des  $k_D$  calculées respectivement de  $3.57 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  et  $9.8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  pour **ZnPA-1-FBPC-1** et **ZnPA-2-FBPC-2** et  $V^2 = 41 \text{ cm}^{-1}$  et  $7.2 \text{ cm}^{-1}$ . L'élément matriciel de couplage électronique,  $V^2$ , est plus petit pour le système **ZnPA-2-FBPC-2** en raison de l'encombrement présent sur la porphyrine libre et de la symétrie des orbitales moléculaires. Ces facteurs entrant seulement en ligne de compte, lors du transfert d'énergie par le mécanisme de Dexter et non de Förster.

Cette étude montre que le transfert d'énergie peut s'effectuer à travers une liaison hydrogène de manière efficace par un mécanisme de transfert à travers la liaison moléculaire et plus particulièrement à travers un pont salin amidinium-carboxylate.<sup>36</sup> Ainsi, le transfert d'énergie peut vraisemblablement s'effectuer à travers le pont salin que nous étudions, pont salin entre biimidazole-carboxylate.

Maintenant, ce transfert étant plausible dans notre système, intéressons-nous au chromophore pour le transfert de l'énergie et l'utilisation de complexes métal-polypyridyl.

## II. 1. 2. C. Système du groupe Barigelletti

Le système présenté ici, est constitué de deux complexes cationiques polypyridyl métalliques, un complexe de ruthénium donneur d'énergie et un complexe d'osmium de l'autre coté qui sera l'accepteur d'énergie, associé par une interaction liaison hydrogène entre une adénine pour le complexe ruthéné et une thymine pour le complexe avec l'osmium (**Figure 59**). Les systèmes artificiels comportant ces types de complexes sont le plus souvent utilisés en raison de leurs propriétés photophysique et électrochimique.<sup>61</sup> Toutefois, la majorité des recherches avec ce système utilise principalement des interactions covalentes, entre les deux métaux de transition. L'intérêt principal du système étudié dans ce groupe est ainsi l'utilisation d'interaction non-covalente de groupes adenine et thymine, très importants dans les systèmes naturels.



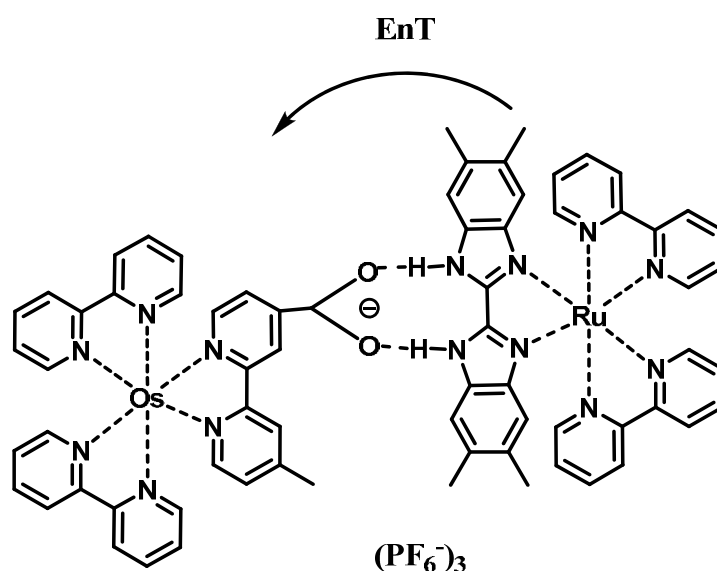
**Figure 59:** Pont salin entre les deux complexes polypyridyl de ruthénium et d'osmium.<sup>61</sup>

Il est démontré que les complexes polypyridyl de ruthénium et d'osmium sont de bon luminophore, permettant le transfert d'énergie du ruthénium excité vers l'osmium par un mécanisme de Dexter pour le cas présent. Des titrations de luminescence de cet édifice permettent une bonne compréhension du phénomène de transfert d'énergie et nous conforte dans l'idée d'utiliser le complexe de ruthénium comme donneur d'énergie et un pont salin comme espaceur.

Enfin, terminons cette recherche de littérature sur le transfert d'énergie de manière non covalente avec le système du groupe Rau utilisant les complexes métalliques de cette étude, avec un pont salin de type biimidazole-carboxylate.

## II. 1. 2. D. Système du groupe Rau

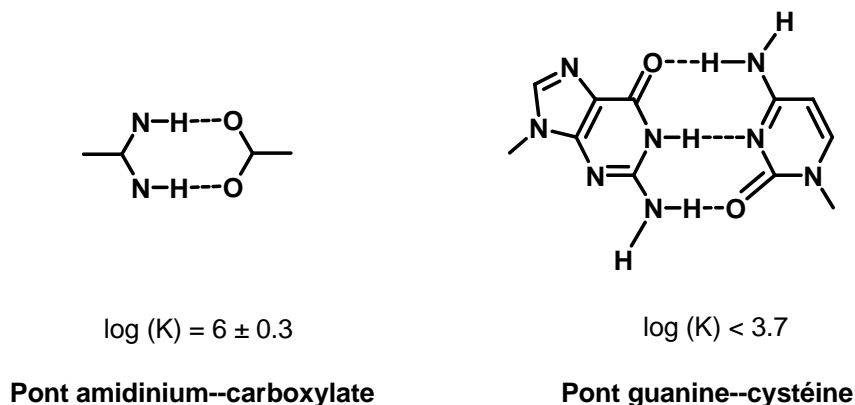
Cette dernière structure supramoléculaire pour un transfert efficace d'énergie est constituée d'un pont salin de type biimidazole-carboxylate, c'est à dire le pont que nous avons utilisé dans le chapitre précédent, avec deux complexes métalliques (**Figure 60**).<sup>62</sup>



**Figure 60:** Pont salin entre les deux complexes polypyridyl de ruthénium et d'osmium.<sup>62</sup>

Les résultats présentés dans ce système montrent une parfaite concordance entre les paramètres géométriques de l'interaction entre le tétraméthyl-2,2'-bibenzimidazole et le carboxylate par liaison hydrogène avec la répulsion Coulombienne réduite entre le mono-cation d'osmium et le di-cation de ruthénium permettant la stabilisation du composé supramoléculaire pour des complexes collecteurs de lumière. La constante d'association est de  $\log(K) \leq 3.7$  pour des systèmes, étudiés par le groupe Baragelletti et al. précédemment,<sup>63</sup> mixant un complexe de ruthénium avec un lien de type cytosine modifié et un complexe d'osmium avec une guanine substituée exhibant un changement des propriétés de luminescence indiquant un transfert d'énergie du ruthénium vers l'osmium.

Pour le système étudié ici, la constante d'association est plus importante de deux à trois ordres de grandeur,  $\log(K) \approx 6 \pm 0.3$ , alors qu'il s'agit seulement d'une chélation par deux liaisons hydrogènes dans ce système biimidazole-carboxylate au lieu d'une triple liaison d'hydrogène entre la cytosine et la guanine (**Figure 61**).

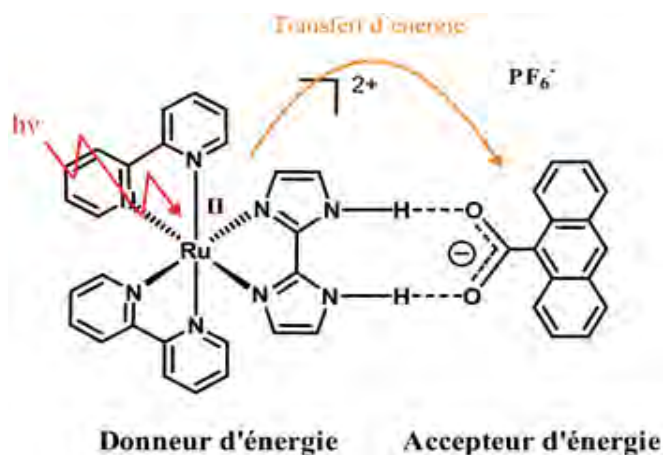


**Figure 61:** Comparaison des ponts salins décrits.

En conclusion, l'utilisation de complexes polypyridyl de métal de transition est adéquate dans l'optique du transfert d'électron. De plus, la meilleure interaction par liaison hydrogène pour un pont salin entre les deux chromophores, s'avère être le couple biimidazole-carboxylate.

## II. 1. 2. E. Notre projet

Le système dont nous allons discuter dans la deuxième partie de ce chapitre comporte un complexe polypyridyl de ruthénium donneur d'énergie, un pont salin de type biimidazole-carboxylate et un accepteur d'énergie qui est l'anthracène (**Figure 62**).<sup>64</sup>



**Figure 62:** Système que nous allons développer.<sup>64</sup>

Le choix de l'accepteur d'énergie, c'est porté sur l'anthracène, car il possède un niveau excité triplet énergétiquement assez bas de  $\approx -1.8$  eV. En effet, cette molécule est généralement choisie comme accepteur d'énergie dans des systèmes donneur-accepteur permettant le transfert d'énergie photo-induit avec des photosensibilisateurs de métal de transition, comme les complexes polypyridyl de ruthénium ou les complexes de rhénium tricarbonyles diimine.<sup>65</sup> Le niveau d'énergie le plus bas de l'état <sup>3</sup>MLCT (transfert du métal vers le ligand) d'un complexe bis-2,2'-bipyridine 2,2-biimidazole de ruthénium est de  $\approx -2.1$  eV. Ainsi, le transfert d'énergie de ce complexe vers l'anthracène doit être exergonique d'environ 0.3 eV. Le transfert d'énergie pourrait ainsi être de type triplet-triplet à travers la liaison hydrogène, suggérant un mécanisme de type Dexter.

## II. 2. Résultats et discussion

Comme dans la partie discussions et résultats du chapitre précédent sur le **PCET**, nous allons tout d'abord déterminer la présence d'un pont salin dans notre système complexe de ruthénium biimidazole et la 9-carboxylate anthracène. Puis, expliciter le transfert d'énergie ayant lieu.

La synthèse de l'adduit entre le ruthénium et l'anthracène est la même que celle décrite dans la troisième partie, étude supplémentaire du premier chapitre. Ainsi, passons directement à l'étude sur la formation de l'adduit.

### II. 2. 1. Étude sur la formation de l'adduit cation---anion

#### II. 2. 1. A. Par la résonance magnétique nucléaire

Toutes les expériences RMN ont été effectués sur un spectromètre **Bruker AVANCE 400 MHz** en utilisant comme solvant  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  à température ambiante. Pour la détermination du pont salin, nous n'avons pu observer les protons N-H de la 2,2'-biimidazole du complexe ruthéné impliqué dans la liaison hydrogène lors de la formation de l'adduit cation-anion, malgré l'utilisation de solvants deutérés secs. Ces signaux apparaissent normalement vers environ 12 ppm.

Tout d'abord, comparons les spectres RMN  $^1\text{H}$  du **Composé 10**, le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$ , le complexe monodéprotoné de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}]^+$ , **Composé 10'** et de l'adduit formé entre le **Composé 10**, le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$  et un équivalent de 9-anthracène carboxylate donnant le **Composé 12** (**Figure 63**). Prenons en compte, pour la comparaison des spectres, les déplacements chimiques appartenant aux complexes de ruthénium et mettons de côté les signaux à 7.53 ppm, 7.59 ppm, 8.06 ppm, 8.22 ppm et 8.61 ppm qui sont les signaux de la 9-carboxylate anthracène.

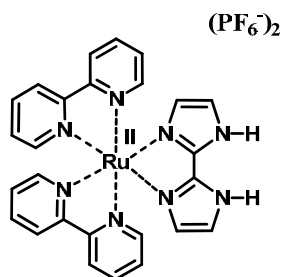
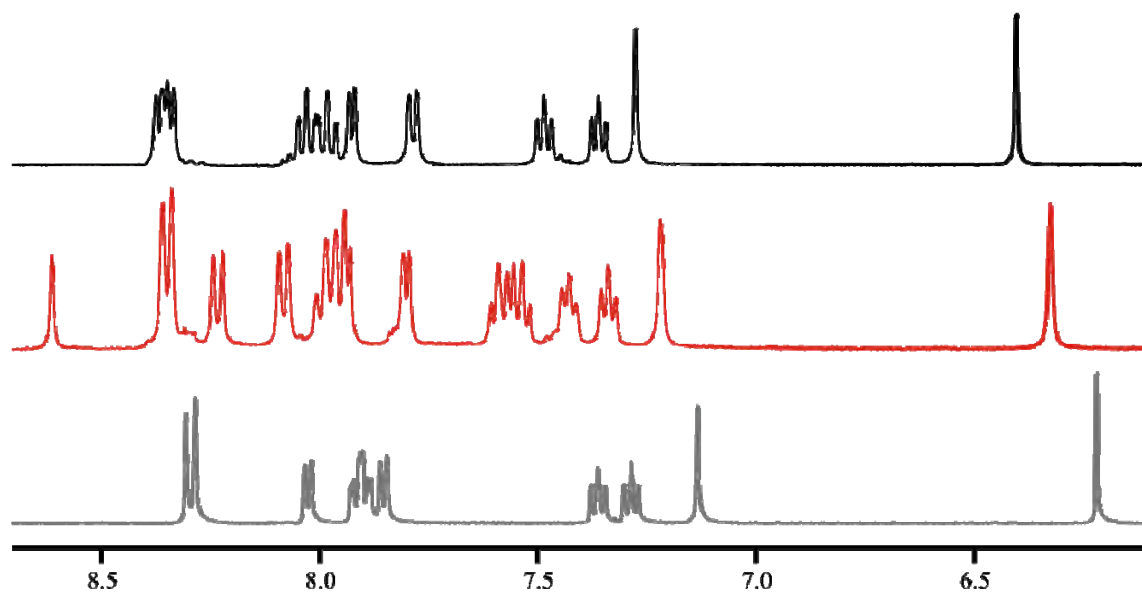
Comme dans le cas de la formation de l'adduit entre le complexe d'iridium cyclométalé 2,2'-biimidazole et la 3,5-dinitrobenzoate, **Composé 6** dans l'étude précédente nous observons un spectre RMN pour le **Composé 12** qui possède des déplacements de signaux se trouvant approxi

mativement entre la forme monoprotonée, le **Composé 10'**, et la forme biprotonée, le **Composé 10**.

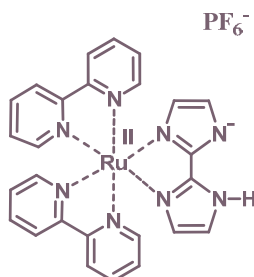
Les signaux singulets représentant les protons sur les carbones du ligand 2,2'-biimidazole à respectivement environ 6.4 ppm et 7.2 ppm subissent un blindage de leurs déplacements chimiques par rapport au **Composé 10**. Ce blindage est de 0.08 ppm pour le signal vers 6.4 ppm et de 0.06 ppm pour le signal à 7.2 ppm.

Les signaux triplets du ligand 2,2'-bipyridine subissent ce même blindage du déplacement chimique qui oscille cette fois entre 0.04 ppm pour les signaux vers 8 ppm et 0.045 pour les signaux à environ 7.4 ppm.

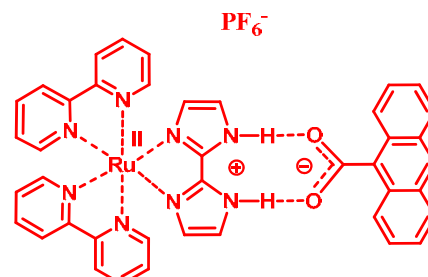
Par contre les doublets des protons de la 2,2'-bipyridine ne subissent aucun effet, par rapport au spectre RMN  $^1\text{H}$  du **Composé 10**, ou insignifiant par rapport aux valeurs observées précédemment, lors de la formation de l'adduit.



**Composé 10**



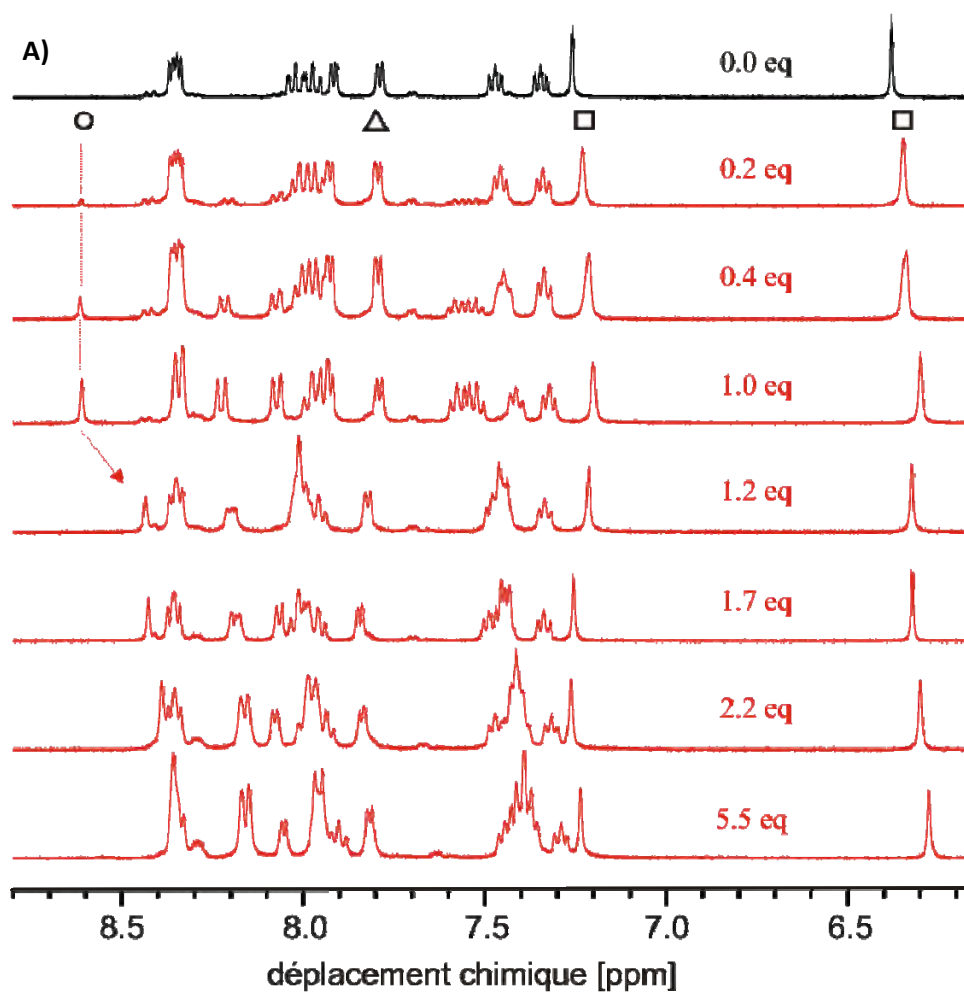
**Composé 10'**



**Composé 12**

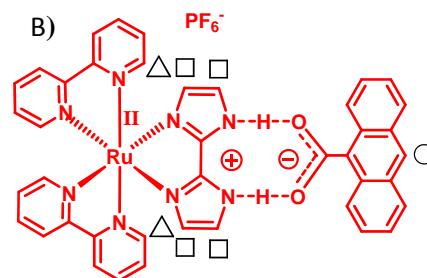
**Figure 63 :** Comparaison des spectres  $^1\text{H}$ -RMN dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  des complexes  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$  (**Composé 10**);  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}]^+$  (**Composé 10'**) et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$ ---9-anthracène carboxylate (**Composé 12**).

Pour la titration du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$ , **Composé 10**, par le 9-anthracène carboxylate et former à un équivalent de 9-anthracène carboxylate l'adduit correspondant au **Composé 12**, nous allons répartir les signaux du spectre  $^1\text{H}$  RMN obtenu en quatre catégories: Un rond représentera le proton singulet de la 9-anthracène carboxylate ( $\circ$ , sur la **Figure 64 B**); un triangle représentera un signal doublet du ligand 2,2'-bipyridine du **Composé 10**, le complexe  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2$  ( $\Delta$ , sur la **Figure 61 B**); enfin des carrés seront les signaux singlets des protons présent sur la 2,2'-biimidazole du **Composé 10** ( $\square$ , sur la **Figure 64 B**).



**Figure 64:**

- A)** Spectres  $^1\text{H}$ -RMN dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  de la titration entre le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$  (**Composé 10**) et le 9-anthracène carboxylate pour former l'adduit  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+} \cdots 9\text{-anthracène carboxylate}$  (**Composé 12**).
- B)** Représentation de l'adduit formé, le **Composé 12**, avec les assignements des protons sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  qui seront étudiés dans cette partie.



Lors de la titration du **Composé 10** par la 9-anthracène carboxylate par plus d'un équivalent de titrant, le blindage observé précédemment des signaux singulets de la 2,2'-biimidazole de l'adduit n'est pas continu.

Prenons exemple des signaux présents sur la 2,2'-biimidazole en dessous d'un déplacement chimique de 7.30 ppm, sur la **Figure 64** un petit carré est placé au-dessus des signaux dont nous allons parler maintenant. À partir de l'ajout de 1.2 équivalents les deux signaux sont déplacés vers des valeurs de déplacements chimiques plus important que par rapport à l'ajout d'un équivalent. Dans ce cas, les signaux subissent un déblindage par rapport au complexe de référence, le **Composé 10**, qui continue après l'ajout de 1.7 et 2 équivalents de 9-anthracène carboxylate. Puis, lors d'ajout de plus de deux équivalents de titrant, ces signaux sont de nouveau blindés. Toutefois, ses déplacements chimiques restent assez faibles.

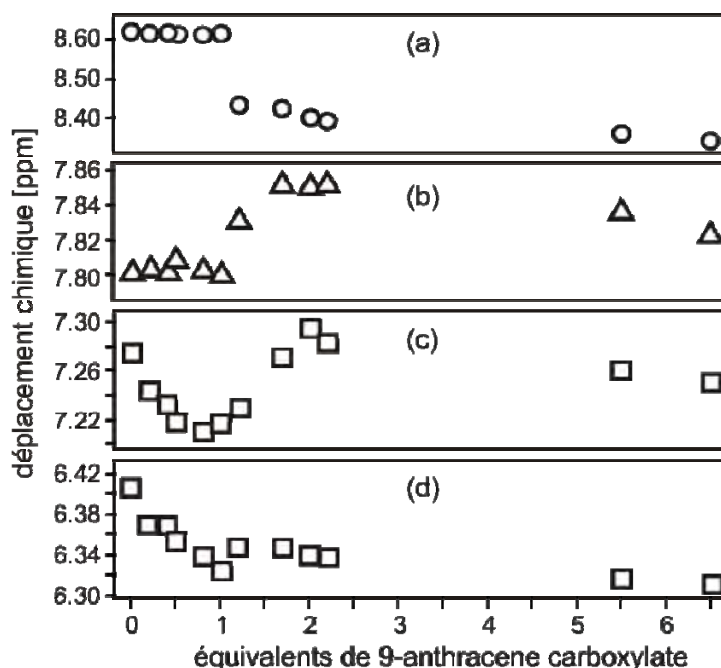
L'effet de déplacement, lors de la titration, de la résonance des signaux est plus important dans le cas des signaux présents sur la partie 9-anthracène carboxylate. En effet, la résonance donnée par le proton présent en position 10 sur l'anion, est représenté sur la **Figure 64 B** par le symbole  $\circ$ , se trouve initialement à 8.61 ppm (spectre à 0.2 équivalents). Ce signal ne subit aucun changement jusqu'à l'ajout d'un équivalent de titrant. Puis à 1.2 équivalents, ce signal est observé à 8.43 ppm correspondant à un blindage de 0.18 ppm par rapport au signal initial. Après l'ajout de plus de 1.2 équivalents, ce signal continue à se déplacer vers des déplacements chimiques plus petites, mais cet effet reste mineur par rapport à celui observé entre l'ajout d'un équivalent à 1.2 équivalents d'anion.

Pour décrire précisément l'interaction entre le cation et l'anion pour former l'adduit, le **Composé 12**, nous avons représenté sur la **Figure 65** suivante, le déplacement chimique de quatre différentes résonances de proton de la **Figure 64** précédente. Les symboles représentent les différents protons, voir leur assignation sur la **Figure 64 B**.

Le point commun dans les différents panneaux de la **Figure 65** est la discontinuité observée entre l'ajout de 1.0 équivalent et 1.2 équivalents. Pendant que les signaux des protons de la bipyridine et de la 9-anthracène carboxylate [ respectivement les encadrés (a) et (b) de la **Figure 65**] ne possèdent aucun changement de déplacement chimique entre 0 et 1.0 équivalent, les signaux de la 2,2'-biimidazole [les encadrés (c) et (d) de la **Figure 65**] subissent un blindage en raison des interactions des liaisons hydrogène discutées au commencement de cette partie. La présence de cette discontinuité à 1.2 équivalents empêche la détermination de la constante d'association ( $K_a$ ) de l'interaction biimidazole-carboxylate.

Des études précédentes ont tout de même révélé que les valeurs de  $K_a$  de ce types d'interaction est de l'ordre de  $10^5$  à  $10^6 \text{ M}^{-1}$ .<sup>33,37</sup>

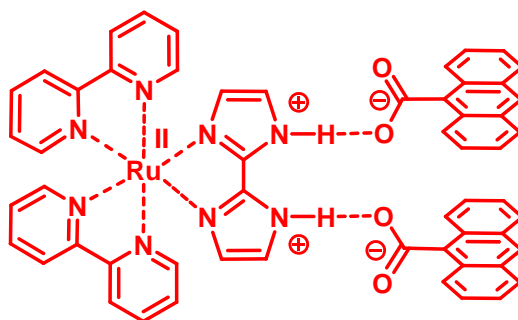
Cette discontinuité observée sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  dans chaque panneau de la **Figure 65** suggère que l'interaction entre le cation et l'anion change fondamentalement de nature lorsque plus d'un équivalent de 9-anthracène carboxylate est présent dans la solution. Dans ces conditions la schématisation que nous avons faite de l'adduit, le **Composé 12**, ne représente pas l'interaction obtenue.



**Figure 65** : Comparaison des spectres  $^1\text{H}$ -RMN dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  des complexes  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$  (**Composé 10**);  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}]^+$  (**Composé 10'**) et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$ ---9-anthracène carboxylate (**Composé 12**).

Ce changement à 1.2 équivalents de 9-anthracène carboxylate dans les déplacements chimiques indiquerait l'interaction forte de deux anions avec le complexe divalent ruthéné. Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous avons montré avec la titration RMN du complexe d'iridium, le **Composé 2**, avec le benzoate non-substitué qu'après l'ajout d'un équivalent, les signaux présents ne subissaient plus aucun déplacement, une fois le pont formé avec un seul anion benzoate, en raison peut être de la charge du **Composé 2** qui est de +1.

Les données provenant de la titration RMN du complexe ruthéné montrent que l'assemblage de deux anions 9-anthracène carboxylate avec le **Composé 10** serait assez stable par liaison hydrogène et se formerait à la place de l'adduit que nous obtenons après l'ajout d'un équivalent de titrant, Le **Composé 12**. Cette possibilité s'expliquerait par l'interaction possible entre les deux moitiés anthracène (**Figure 66**).



**Figure 66** : Schéma hypothétique de l'adduit formé entre le complexe  $[Ru(bpy)_2biimH_2]^{2+}$  (**Composé 10**) et le 9-anthracène carboxylate.

Le déplacement du signal singulet de l'antracène de 8.61 ppm à 8.43 ppm pourrait être dû à des interactions- $\pi$  entre les parties aromatiques des deux entités antracène, mais le déplacement simultané du doublet présent sur la 2,2'-bipyridine dans le panneau b) de 7.81 ppm à 7.85 ppm pourrait aussi indiquer une interaction- $\pi$  impliquant les ligands 2,2'-bipyridine. Cependant la détermination de la structure de cet assemblage en solution reste incertain et la structure à l'état solide, n'a pas été obtenue.

Les points importants à retenir sont qu'après l'ajout d'un équivalent de 9-anthracène carboxylate, il y a formation d'un adduit entre le cation et l'anion comme dans le cas du chapitre précédent. Puis, au delà de l'équivalence, il semble exister des interactions très fortes entre un complexe ruthéné, le **Composé 10** et deux anions 9-anthracène carboxylate (**Figure 66**).

## II. 2. 1. B. Par absorption optique

Les interactions entre le cation et l'anion peuvent aussi être observées par spectroscopie. Dans le chapitre précédent sur le **Composé 2**, le complexe d'iridium cyclométalé, la déprotonation de la biimidazole n'a engendré aucun déplacement de bande significatif pouvant permettre de déterminer la présence d'une interaction hydrogène.

Dans le cas présent et plus particulièrement les complexes ruthénés, la déprotonation de la 2,2'-biimidazole affecte l'absorption optique du complexe.<sup>49b</sup>

Trois séries de titration du **Composé 10** par la 9-anthracène carboxylate (en rouge), la tétrabutylammonium hydroxyde (en vert) et l'antracène non-substituée (en bleu) ont été effectuées dans le dichlorométhane à une concentration de  $3 \cdot 10^{-5}$  M (**Figure 67**).

Il est représenté ici, les titrations du **Composé 10** avec 0, 0.15, 0.31 et 1.25 équivalents de titrant pour chaque graphique. Cette **Figure 67** montre la bande d'absorption permettant le transfert du métal vers le ligand (**MLCT**). Il s'agit de la transition énergétique **MLCT** la plus basse dans le complexe hétéroleptique qui a été identifiée précédemment comme une transition du ruthenium (II) vers la 2,2'-biimidazole, alors que les transitions du ruthenium (II) vers la 2,2'-pyridine s'effectue à une plus haute énergie.<sup>31,49b,66</sup>

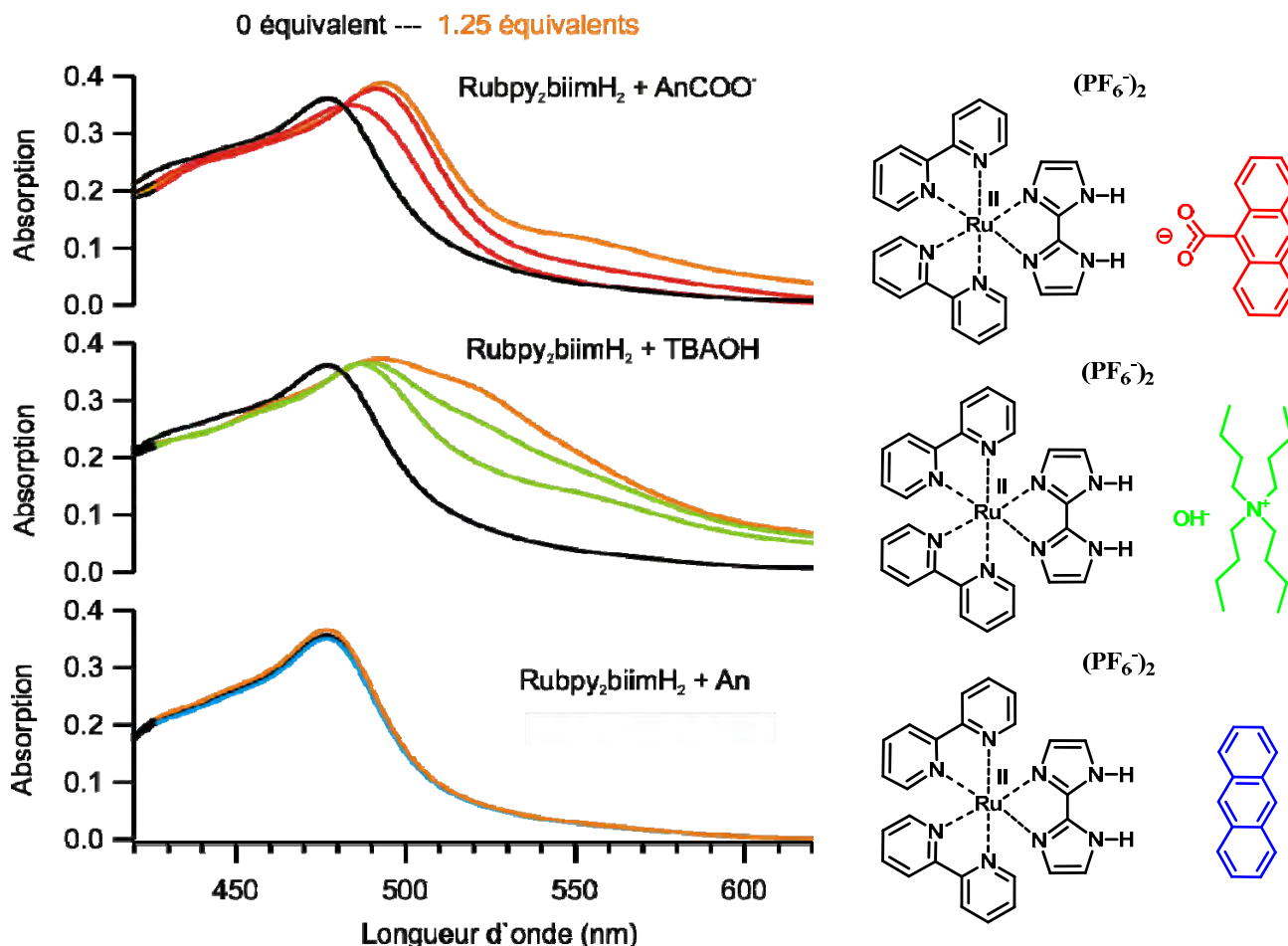
Dans le premier cas, la titration par la 9-anthracène carboxylate, la bande d'absorption **MLCT** se déplace vers les énergies les plus faibles lors de l'addition du titrant. Cette bande passe d'un maximum d'intensité à 477 nm quand aucun titrant n'est ajouté à 494 nm après l'ajout de 1.25 équivalents de 9-anthracène carboxylate. La forme de la bande reste sensiblement la même.

Lors de la titration par le tétrabutylammonium hydroxyde, la bande **MLCT** subit à peu près le même déplacement vers les basses énergies que précédemment avec un maximum d'intensité à 495 nm pendant l'ajout de 1.25 équivalents de titrant. Dans ce cas, après l'ajout de plus d'un équivalent de titrant, nous observons un changement dans la forme de la bande **MLCT**, avec un élargissement de celle-ci.

Dans le premier graphique avec la 9-anthracène carboxylate, nous observons un déplacement du à la possible formation d'un pont salin entre le **Composé 10** et la 9-anthracène carboxylate. Dans le deuxième graphique, nous observons la déprotonation d'un groupement N-H de la 2,2'-biimidazole présent dans le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$  (**Composé 10**). En comparant ces deux graphiques, nous remarquons, en accord avec les conclusions apportées par l'étude RMN précédente, qu'il existe alors une forte analogie entre l'effet obtenu lors de la formation du pont salin et l'effet de la déprotonation de la 2,2'-biimidazole du **Composé 10**, sur la bande d'absorption **MLCT**.

Enfin le troisième graphique représentant la titration du **Composé 10** par l'antracène non-substituée, ne pouvant former aucun adduit avec le complexe ruthéné titré, ne montre aucun changement de la bande d'absorption. Ceci Confirme notre explication précédente sur le déplacement de la bande qui serait du au changement de la nature de la liaison N-H de la 2,2'-biimidazole du complexe.

Cette liaison étant soit allongée, cas de la formation de l'adduit, soit supprimée, cas de la déprotonation.

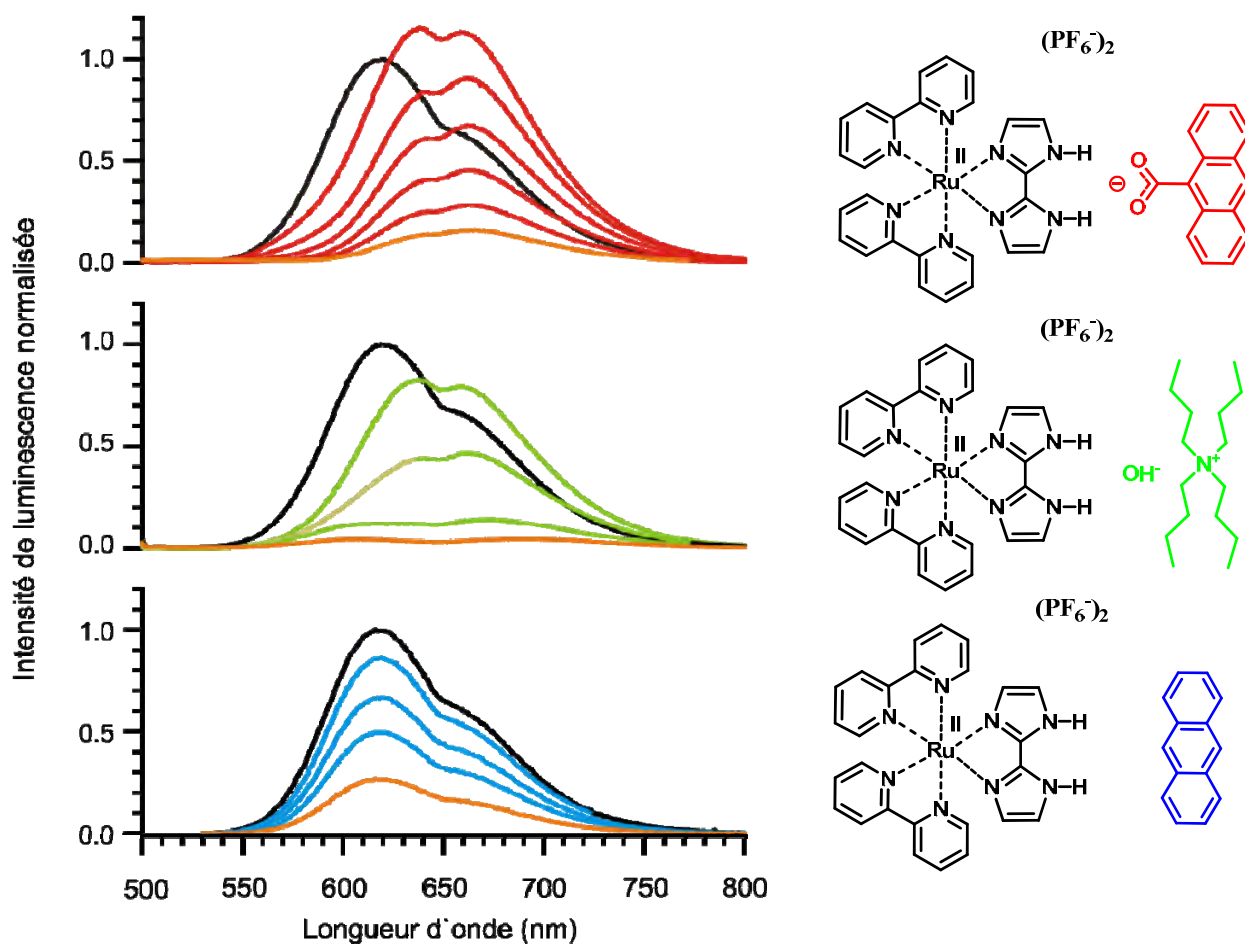


**Figure 67 :** Bande d'absorption du transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT) du complexe  $[(2,2'\text{-bipyridine})_2(2,2'\text{-biimidazole})\text{Ru}]^{2+}$  (**Composé 10**) dans une solution de dichlorométhane  $3 \cdot 10^{-5}$  M en présence de différents titrants : **AnCOO<sup>-</sup>** correspond à la 9-anthracène carboxylate (en rouge), **TBAOH** correspond à la tétrabutylammonium hydroxyde (en vert) et **An** correspond à l'anthracène non-substitué (en bleu). Les tracés en noir correspondent à l'absorption du **Composé 10** sans titrant et les tracés orange correspondent aux absorptions avec 1.25 équivalents de titrants.

## II. 2. 1. C. Par spectroscopie de luminescence

Pour finir cette étude sur la formation de l'adduit, discutons des spectres de luminescence pouvant aussi donner des informations sur les interactions entre le cation et l'anion.

La **Figure 68** représente les titrages de l'émission  $^3\text{MLCT}$  du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$  (**Composé 10**) dans une solution de dichlorométhane  $10^{-5}$  M avec les mêmes titrants que précédemment, c'est-à-dire la 9-anthracène carboxylate (en rouge), la tétrabutylammonium hydroxyde (en vert) et la 9-anthracène (en bleu).



**Figure 68** : Bande d'émission  $^3\text{MLCT}$  du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$  (**Composé 10**) dans une solution de dichlorométhane  $3 \cdot 10^{-5}$  M en présence de différents titrants : **AnCOO<sup>-</sup>** correspond à la 9-anthracène carboxylate (en rouge), **TBAOH** correspond à la tétrabutylammonium hydroxyde (en vert) et **An** correspond à l'antracène non-substitué (en bleu). Les tracés en noir correspondent à l'absorption du **Composé 10** sans titrant et les tracés orange correspondent aux absorptions au maximum d'équivalents de titrant. Les intensités d'émission diminuent après l'ajout de titrant, courbes colorées, pour le premier graphique, il s'agit d'émission après 0.42, 0.83, 1.25, 2.50, 5.00 et 10 équivalents; Pour le deuxième graphique après l'ajout de 0.42, 1.25, 2.50 et 10 équivalents; Enfin, le troisième graphique après l'ajout de 3, 16, 90 et 280 équivalents. La longueur d'onde d'excitation est de 482 nm dans tous les cas.

Pour les études spectroscopiques de luminescence (**Figure 68** et **Figure 69**), les complexes de ruthénium sont excités à 482 nm, cette longueur d'onde d'excitation correspond au point isobestique présent dans les données d'absorption optique (**Figure 67**).

La bande d'émission, lors de la titration par la 9-anthracène carboxylate (courbe en rouge), subit un changement d'intensité et de forme de bande à l'ajout du titrant. Les changements observés pour les bandes de luminescence sont qualitativement similaires aux observations faites pour l'absorption (**Figure 67**). Il apparaît un déplacement vers le rouge, basse énergie, de la bande d'émission  $^3\text{MLCT}$  entre 0 et 1.25 équivalents de 9-anthracène carboxylate qui est de 35 nm. La forme du spectre de luminescence résultant est une double bandes. Toutefois, la bosse apparaissant à 650 nm est due à un artefact de l'appareil. Comme pour les données provenant de l'absorption, le déplacement vers les basses énergies est complète après l'ajout de 1.25 équivalents d'anthracène carboxylate, l'addition de plus de titrants entraîne seulement une diminution de l'intensité d'émission, mais n'affecte plus la forme de la bande d'émission.

Le titrage par une base forte, la tétrabutylammonium hydroxyde, du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$  entraîne aussi le même déplacement de la bande d'émission vers le rouge. Ce comportement est en accord avec les observations précédentes en RMN  $^1\text{H}$  (**Figure 64**) et spectroscopie optique d'absorption (**Figure 67**), ou nous voyons bien qu'il y a des fortes analogies entre les effets de formation de liaisons hydrogène (avec un carboxylate) et de déprotonation (avec l'hydroxyde). L'addition de la base donne aussi lieu à une diminution de l'intensité d'émission.

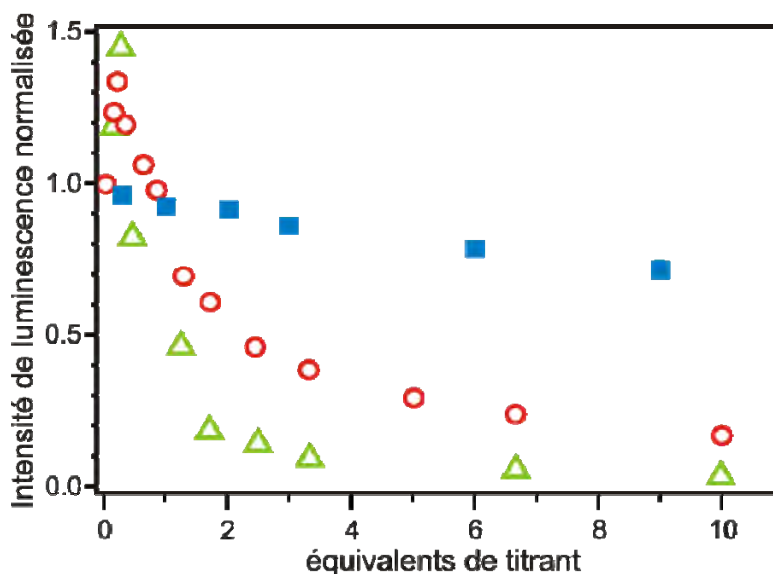
Enfin le dernier graphique représentant le titrage du **Composé 10** par l'anthracène non-substituée montre aussi un piégeage de l'émission, mais la forme de la bande reste inchangée en raison de l'absence de formation de liaison hydrogène ou de déprotonation. De plus, pour induire un piégeage conséquent de l'émission, il faut une très grande quantité d'anthracène non-substitué par rapport au piégeage par la 9-anthracène carboxylate. En effet, pour piéger 50% de l'émission, dans le cas du pont salin avec la 9-anthracène carboxylate, il faut ajouter 3.0 équivalents de titrant, alors que pour le titrage par l'anthracène carboxylate, la moitié de l'intensité d'émission n'est piégée qu'après l'ajout de 90 équivalents de titrant.

la **Figure 69** représente l'intensité d'émission normalisée du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$  (**Composé 10**) dans le dichlorométhane en fonction d'équivalents des trois titrants utilisés dans ces études spectroscopique de luminescence.

L'addition initiale de 9-anthracène carboxylate (cercle rouge sur la **Figure 69**) et de tétrabutylammonium hydroxyde (triangle vert sur la **Figure 69**) donne lieu à une augmentation de l'intensité d'émission de respectivement 35% et 45%. Le maximum d'intensité de luminescence est atteint à 0.2 équivalents de carboxylate ou d'hydroxyde ajouté, puis l'intensité d'émission diminue très fortement jusqu'à l'ajout de 3 équivalents.

Enfin, après 3 équivalents de titrant cette diminution devient faible. Des études précédentes sur le **Composé 10** ont déjà reporté que l'espèce monoprotonée générée, le **Composé 10'**, a un rendement quantique d'émission inférieur par rapport au complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$  (**Composé 10**).

Ainsi, la diminution de l'intensité d'émission pendant l'addition de la base forte (triangle vert, **Figure 69**) est un effet attendu. Le plus inattendu est l'augmentation de l'intensité d'émission au début du titrage par la 9-anthracène carboxylate (cercle rouge, **Figure 69**) et la tétrabutylammonium hydroxyde (triangle vert, **Figure 69**).

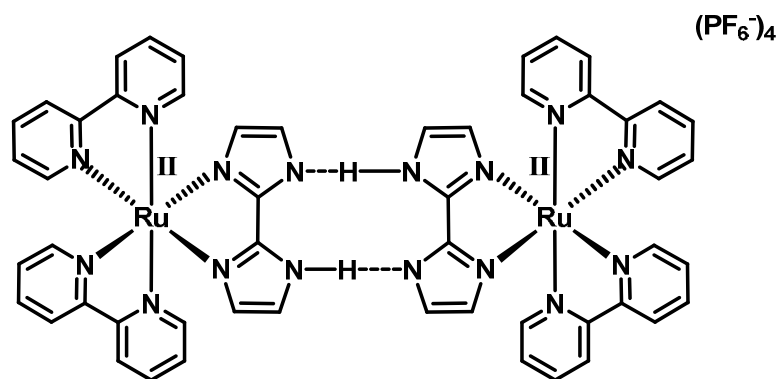


**Figure 69** : Intensité de luminescence normalisée en fonction du nombre d'équivalents de titrant ajouté à une solution de dichlorométhane  $10^{-5}$  M de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$ . Les cercles rouges: 9-anthracène carboxylate; les triangles verts: tétrabutylammonium hydroxyde; carré bleu: l'anthracène non-substituée. L'excitation du complexe métallique est effectuée à 482 nm dans tous les cas.

Dans le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$  (**Composé 10**), la luminescence est en compétition avec la relaxation par désactivation non-radiative de l'état excité **MLCT**. Les vibrations N-H de la 2,2'-biimidazole et l'interaction des atomes d'hydrogènes avec le solvant sont particulièrement importants pour la désactivation non-radiative de l'état excité dans le complexe de ruthénium considéré, ici. Des travaux sur l'émission de complexes avec une 2,2'-biimidazole dans une solution apolaire ont ainsi démontré que l'addition d'anions participant dans la liaison hydrogène pouvait entraîner une augmentation de l'intensité d'émission.

Ceux-ci ne sont que des spéculations sur l'origine de cet effet initial d'augmentation d'intensité d'émission observée avec la carboxylate (cercle rouge, **Figure 69**). Ainsi nous pouvons imaginer, en raison du rôle probable des vibrations N-H mentionné plus haut, de voir que la formation de la liaison hydrogène affecte autant l'intensité d'émission de ces complexes avec une 2,2'-biimidazole. Il a été soutenu que la fréquence vibrationnelle N-H est plus basse durant la formation de la liaison N-H-O, diminuant l'efficacité de la relaxation à multi-phonon.

Pour les données provenant de la titration par l'hydroxyde (triangle vert, **Figure 69**), cette augmentation de l'intensité d'émission pourrait être due à la formation de dimère du ruthénium. Il est connu que les complexes 2,2'-biimidazole mono-protonés peuvent former des dimères par liaisons hydrogène avec de grandes constantes d'association (**Figure 70**).<sup>41,67</sup>



**Figure 70** : Dimère ruthéné formé en présence de deux complexes  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}]^{2+}$

Dans ces dimères, un ligand biimidazole de chaque complexe métallique peut agir simultanément comme un donneur d'hydrogène sur un des atomes d'azote et comme un accepteur de cette liaison hydrogène avec le second atome d'azote. La formation des liaisons hydrogènes N-H-N peut affecter l'énergie de vibration N-H de la même manière que pour la liaison hydrogène N-H-O mentionnée plus haut. Ainsi, nous pouvons observer une certaine analogie dans la diminution de l'efficacité de la relaxation à multi-phonon qui en résulte.

Finalement la titration par l'anthracène non-substituée (carré bleu, **Figure 69**) va aussi entraîner une diminution de l'intensité de luminescence, mais d'une manière plus faible que dans le cas de l'anthracène carboxylate (cercle rouge, **Figure 69**) qui peut se lier par liaison hydrogène au complexe ruthéné.

En résumé, les différentes études proposées dans cette partie sur l'interaction entre le cation et l'anion ont montré la possibilité de formation d'un adduit entre le complexe de ruthénium, le **Composé 10**, et la 9-anthracène carboxylate. Toutefois, en présence de plus d'un équivalent de carboxylate, nous observons une discontinuité dans l'évolution de l'adduit formé, nous faisant supposer que le complexe de ruthénium pouvait former un second adduit avec deux carboxylates.

Nous observons un piégeage très important de la luminescence, lors de l'ajout de la 9-anthracène carboxylate. Ce piégeage pourrait être dû à un transfert d'énergie du complexe de ruthénium excité vers la 9-anthracène carboxylate. En effet, l'anthracène possédant un niveau triplet de l'état excité bas, l'anthracène peut ainsi être utilisée comme accepteur d'énergie dans un système donneur-accepteur pour le transfert d'énergie photo-induit avec des photosensibilisateurs de métal de transition. Les travaux dans le domaine du transfert d'électron photo-induit ont démontré que la liaison hydrogène pouvait permettre un couplage électronique fort, et donc conduire dans notre cas, à un transfert d'énergie de type Dexter dans l'adduit 1:1 entre le complexe  $[(2,2'\text{-bipyridine})_2(2,2'\text{-biimidazole})\text{Ru}]^{2+}$  et la 9-anthracène carboxylate.

## II. 2. 2. Le transfert d'énergie photo-induit

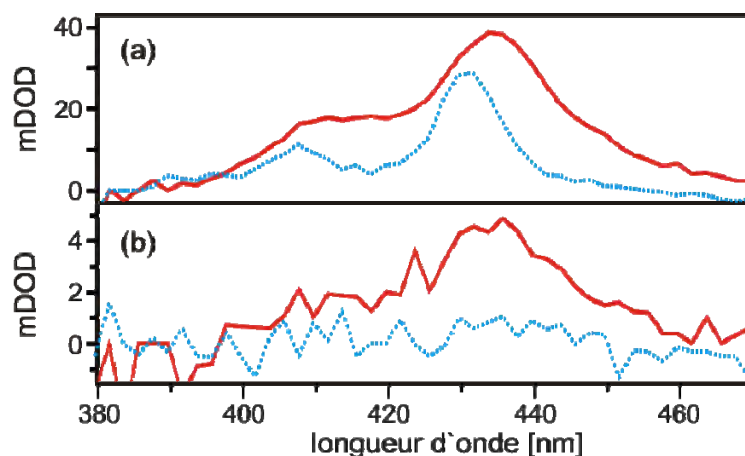
Les études sur la luminescence de l'adduit entre le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$  et la 9-anthracène carboxylate, le **Composé 12**, ne permettent pas de conclure sur la nature du piégeage de l'émission. La forte diminution de l'émission pouvant être due à une simple déprotonation du complexe ruthéné, comme dans le cas du titrage par l'hydroxyde.

Nous allons donc discuter les données sur l'absorption transitoire du système  $[(2,2'\text{-bipyridine})_2(2,2'\text{-biimidazole})\text{Ru}]^{2+}$ -9-anthracène carboxylate, qui nous apportera une preuve concluante de la présence du transfert d'énergie.

Puis nous allons comparer le transfert d'énergie observé à travers une liaison non-covalente au transfert d'énergie pour un système comportant un donneur et un accepteur d'énergie identique, mais avec un lien covalent entre les deux entités.

## II. 2. 2. A. Le transfert d'énergie par liaison non-covalente

La **Figure 71** représente les données obtenues par absorption transitoire avec le graphique (a) qui représente le spectre d'absorption transitoire de mélange 1:1 entre le complexe ruthéné avec la 9-anthracène carboxylate (ligne pleine rouge, **Figure 71**) et l'anthracène non-substituée (ligne en pointillée bleu, **Figure 71**) à une concentration de  $10^{-5}$  M dans le dichlorométhane. La figure du milieu (b), correspond à des données analogues au graphique précédent avec le même mélange 1:1, mais dilué à une concentration de  $10^{-6}$  M.



**Figure 71** : (a) Spectre d'absorption transitoire mesuré pour les systèmes 1 :1 entre le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$  avec la 9-anthracène carboxylate (en rouge) et avec l'anthracène non-substitué (en bleu pointillé) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à une concentration de  $10^{-5}$  M (b) même expérience à une dilution de  $10^{-6}$  M.

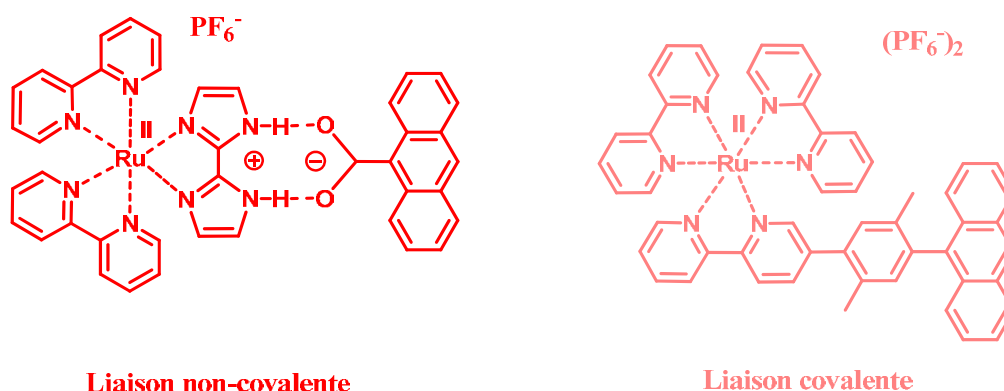
Les spectres présents dans l'encadré (a) sont clairement identifiés comme les signatures spectroscopiques de l'état excité triplet le plus bas pour l'anthracène à environ 432 nm, même si nous percevons une légère différence (environ 2 nm) entre les maximum des bandes pour la 9-anthracène carboxylate et l'anthracène non-substituée.

En passant d'une concentration de  $10^{-5}$  M dans l'encadré (a) à une dilution de  $10^{-6}$  M dans l'encadré (b), nous observons que l'intensité du signal par absorption transitoire de l'anthracène non-substitué diminue plus fortement que le signal pour la 9-anthracène carboxylate. Cette observation suggère que sous condition très diluée, le signal observé par absorption transitoire est principalement dû à des produits de transfert d'énergie à travers la pair donneur accepteur liée par liaison hydrogène.

Nous pouvons ainsi conclure d'après ces données que le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$  va former un adduit avec la 9-anthracène carboxylate, en accord avec les études précédentes. Après excitation du centre métallique, l'énergie générée va être transférée vers l'anthracène et ainsi former son état triplet excité observé à environ 432 nm par absorption transitoire.

## II. 2. 2. B. Liaison covalente, liaison non-covalente

Pour finir cette partie résultats et discussion, faisons une petite comparaison entre l'adduit 1:1 entre le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$  et la 9-anthracène carboxylate (transfert d'énergie à travers une liaison-non covalente) et un complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2((\text{bpy})\text{-xylène-anthracène})]^{2+}$  synthétisé dans le laboratoire par le professeur Wenger pouvant permettre le transfert d'énergie à travers une liaison covalente (**Figure 72**).



**Figure 72 :** Les complexes de ruthénium comparés dans cette partie. A gauche, l'adduit entre le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$  et la 9-anthracène carboxylate; A droite, le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2((\text{bpy})\text{-xylène-anthracène})]^{2+}$ .

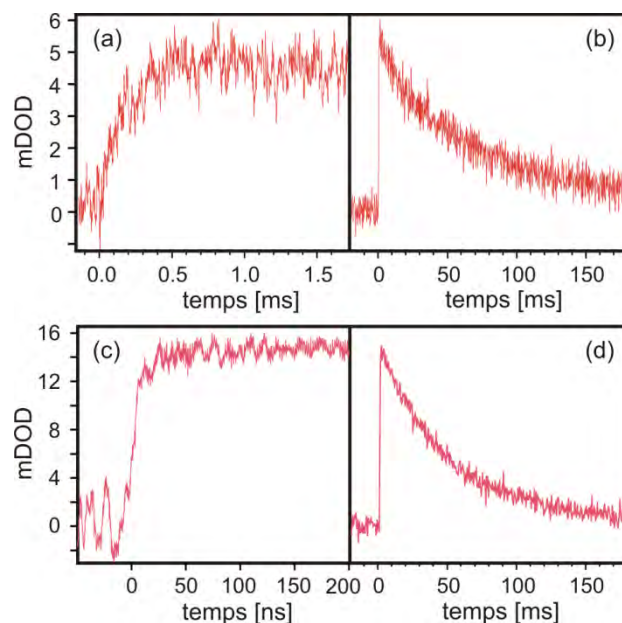
Dans les deux cas étudiés ici, les systèmes possèdent un donneur photo-excité ruthéné d'énergie et un accepteur qui est l'anthracène.

La **Figure 73** représente l'évolution dans le temps du signal observé lors de l'absorption transitoire dans le dichlorométhane avec une excitation à 532 nm par un laser pulsé. Pour l'adduit  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$ -9-anthracène carboxylate dans les encadrés (a) et (b) et pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2((\text{bpy})\text{-xylène-anthracène})]^{2+}$  dans les encadrés (c) et (d).

La population de l'état excité triplet de la 9-carboxylate anthracène se forme exponentiellement avec une constante de temps de 153 ns (**Figure 73 a**) et diminue de manière mono exponentielle avec une constante de temps de 59  $\mu\text{s}$  (**Figure 73 b**) dans une solution de dichlorométhane désoxygène. Les durées de vie de cette magnitude sont typiquement attribuées aux états excités triplet aromatique.<sup>42a</sup> Le plus intéressant est la lente population de l'état excité triplet de l'anthracène pour l'adduit, le **Composé 12**, comparativement au lien covalent pour lequel on peut extraire une constante de vitesse de transfert d'énergie ( $k_{\text{EnT}}$ ) du complexe de ruthénium vers la 9-anthracène carboxylate qui est de  $6.5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ .

La **Figure 73 c** montre que le lien covalent entre le donneur et l'accepteur d'énergie possède une constante de temps très rapide, d'environ 10 ns, lors de la population de l'état triplet anthracène. Toutefois, cette constante de temps est limitée par les instruments et nous ne pouvons ainsi que déterminer une constante de vitesse pour un transfert d'énergie inférieur à environ  $10^8 \text{ s}^{-1}$ , ce qui n'est pas le cas ici. La durée de vie de l'état triplet anthracène a une durée de vie 51  $\mu\text{s}$  (**Figure 73 d**).

Cependant le point important à noter est que la  $k_{\text{EnT}}$  est au moins quatorze fois supérieur pour un système covalent par rapport à l'adduit pont salin.



**Figure 73** : (a) Augmentation du signal d'absorption transitoire de la **Figure 71 b** ( $10^{-6}$  M mélange 1 :1 entre le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$  et la 9-anthracène carboxylate dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) détecté à 436 nm); (b) Diminution de ce même signal ; (c) Augmentation du signal d'absorption transitoire de l'espèce  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2((\text{bpy})\text{-xylène-anthracène})\text{Ru}]^{2+}$  dans les mêmes conditions que précédemment; (d) Diminution de ce signal. L'excitation s'effectue à 532 nm avec des pulses du laser toutes les 10 ns dans tous les cas.

Par analogie à de nombreux systèmes donneur-accepteur métal d<sup>6</sup> diimine-arène, le transfert d'énergie triplet-triplet attendu doit se faire via un processus d'échange d'électron à travers la liaison. Basé sur les structures cristallines par rayon X de différents complexes biimidazole qui forment un adduit 1 :1 par pont salin entre l'accepteur et le donneur avec des benzoates (cf : **Chap 1. 2. 1. C. Structure cristallographique**), nous pouvons estimer la distance entre l'ion ruthénium (II) et la partie anthracène à environ 10 Å dans l'adduit entre le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$  et la 9-anthracène carboxylate, Le **Composé 12**. Cela comparé à la distance entre le ruthénium et l'anthracène d'environ 10.6 Å pour le système covalent étudié. Ainsi, dans les deux cas la distance entre l'accepteur et le donneur est sensiblement la même. Il y a seulement des différences mineures en termes de forces motrices entre les deux systèmes (**Figure 72**) et donc la différence de constante de vitesse  $k_{\text{EnT}}$  correspond à la manifestation des différences de couplages électroniques qui sont obtenu dans un cas par un pont salin et dans l'autre par un espaceur *p*-xylène. Les constantes de vitesse de transfert d'énergie triplet-triplet par un mécanisme de Dexter sont proportionnelles au carré de l'élément matriciel pour l'ensemble du couplage électronique donneur-accepteur ( $H_{\text{DA}}$ ). Des lors,  $H_{\text{DA}}$  doit être au moins d'un facteur de 3.7 plus important pour le système covalent par rapport à l'adduit pont salin.

Le calcul de ce couplage n'est pas totalement exact en raison de notre incapacité de déterminer la  $k_{\text{EnT}}$  pour le système covalent. Mais celui-ci, doit se situer entre  $10^8$  et  $10^{10} \text{ s}^{-1}$  en se basant sur les récentes études reportées sur le transfert d'énergie ruthénium-anthracène au travers d'un espaceur alcane flexible. Ceci définissant la limite supérieure de 34 pour la différence dans le couplage électronique  $H_{\text{DA}}$  entre les deux systèmes. Il a été pointé dans des études précédentes de transfert photo-induit d'électron à travers des liaisons hydrogénées et non-hydrogénées que le faible couplage électronique via une liaison hydrogène comparé à des liaisons covalentes ne peut être que le résultat d'un faible recouvrement orbitalaire, mais pourrait aussi être influencé par la différence d'énergie entre la **HOMO** et la **LUMO** des unités pontant impliquée séparant le donneur et l'accepteur.<sup>68</sup> Ainsi, le transfert d'énergie triplet-triplet à travers un pont salin que ce soit un pont de type guanidinium-carboxylate ou biimidazole-carboxylate, est relativement efficace même quand il est comparé à des liaisons hydrogène.



## Chapitre 3:

# Le transfert d'électron dans des complexes excités de métaux de transition d<sup>6</sup> à travers une liaison covalente.

### III. 1. Le transfert d'électron à longue distance

Nous allons aborder dans ce dernier chapitre, le cas du transfert d'électron dans des édifices métalliques à travers une liaison covalente. Comme dans les études présentées précédemment sur les différents transferts étudiés dans le laboratoire, le transfert d'électron est induit par l'excitation d'un complexe métallique qui va permettre l'activation du transfert.

Après une introduction sur le transfert d'électron, nous discuterons ainsi de deux perspectives:

- Dans le premier cas, il est observé le transfert d'électron dans des complexes d'iridium cyclométalés. Nous décrivons tout d'abord l'effet des substitutions sur les propriétés photo-physiques de complexes d'iridium cyclométalés, puis nous parlerons des résultats obtenus pour le transfert d'électron à longue distance. Ces travaux ont été effectués par David Hanss dans notre laboratoire sur des systèmes covalents donneur-pont-accepteur (**système D-B-A**) où après excitation du complexe d'iridium, une transition **MLCT** a lieu entre le centre métallique et son ligand (dans ce cas, la 2,2'-bipyridine), puis la phénothiazine vient transférer un électron, via un pont oligo-*p*-xylène, vers le centre métallique.<sup>69</sup> Le point clé de cette étude est l'observation d'une différence de vitesse dans le transfert d'électron, en raison de la présence d'une barrière Coulombienne.
- La seconde perspective sera l'exploitation du transfert d'électron dans différents complexes de rhénium, comportant des ligands liés soit à un accepteur d'électron comme le méthylviologène ou un donneur d'électron, la phénothiazine.

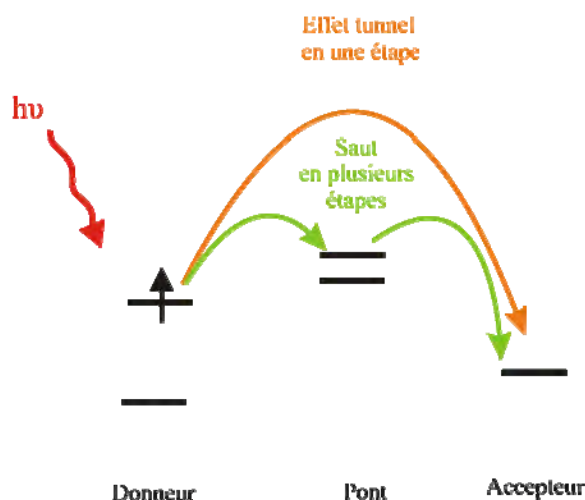
En écho des résultats obtenus par David Hanss sur la présence d'une barrière coulombienne ralentissant le transfert d'électron, nous avons entrepris l'étude de cette barrière dans des systèmes **D-Re-A** et ainsi, nous espérons observer les effet de cette barrière coulombienne sur différents édifices permettant le transfert de charges.

### III. 1. 1. Introduction

Cette partie sera axée sur les mécanismes permettant le transfert d'électron à travers une liaison covalente et nous commenterons la littérature existante.

#### III. 1. 1. A. Mécanisme de transfert d'électron à longue distance

Selon la distance centre à centre dans un **système D-B-A** entre le donneur et l'accepteur d'électron, il subsiste deux mécanismes permettant le transfert d'électron (**Figure 74**).



**Figure 74** : Schéma simplifié des niveaux d'énergie présent dans un système **D-B-A** pour expliquer le transfert d'électron par effet tunnel et effet de sauts.

#### - Transfert par effet tunnel

L'effet tunnel est un effet quantique permettant à une particule de franchir une barrière de potentiel ayant une énergie plus haute que celle de la particule. Beaucoup de phénomènes physiques sont dus à l'effet tunnel, comme la radioactivité par exemple.

L'effet tunnel dans le cas de processus de transfert d'électron (**ET**), dans lequel un donneur d'électron et un accepteur sont séparés par un espaceur ou un pont moléculaire (**système D-B-A**), est très courant dans les systèmes biologiques comme les protéines, L'ADN ou des fils moléculaires.<sup>70,71</sup>

Les dynamiques de tels systèmes sont connues pour dépendre de la longueur et du type d'espaceur. L'expression découlant du **ET** photo-induit en une étape dans un **système D-B-A**, que l'on nomme «tunneling», est généralement exponentiellement fonction de la distance entre le donneur **D** et l'accepteur **A** comme décrit dans l'équation suivante :

$$k_{ET}(r_{DA}) = k_0 \cdot \exp(-\beta r_{DA})$$

Ou  $k_0$  est le préfacteur dépendant de la température,  $r_{DA}$  correspond à la distance entre le donneur et l'accepteur et  $\beta$  caractérise le coefficient exprimant la dépendance à la distance dans un tel **système D-B-A** et varie selon la nature du pont.

La valeur de  $\beta$  caractérise le pont entre le donneur et l'accepteur. Les valeurs de  $\beta$  dans un **système D-B-A** sont par exemple de  $\beta \approx 1.3$  et  $1.0 \text{ \AA}^{-1}$  pour des ponts entre protéines possédant respectivement une géométrie en hélice- $\alpha$  ou en feuille- $\beta$ .<sup>72</sup> Pour des ponts rigides alcalins, la valeur de  $\beta$  est de l'ordre de  $0.9 \text{ \AA}^{-1}$ . De plus larges valeurs,  $1.7 \text{ \AA}^{-1}$ , peuvent être observées pour un effet tunnel à travers l'eau, utilisé comme pont. Ces grandes valeurs sont principalement associées aux interactions non-covalentes et à l'important potentiel d'ionisation de l'eau. Enfin, des valeurs plus faibles d'environ  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$  sont observées dans des ponts constitués de polyènes conjugués, cette petite valeur de  $\beta$  est probablement due à la délocalisation des états du donneur et de l'accepteur vers le pont.<sup>72</sup>

### - **Transfert par saut**

Le temps pour que l'électron soit transféré par effet tunnel se situe entre la milliseconde et la microseconde pour des machines redox biologiques pour fonctionner idéalement. Comme résultat, la distance maximum centre à centre pour un effet tunnel en une étape à travers les protéines ne peut excéder  $\approx 20 \text{ \AA}$ .<sup>73</sup> Or, les structures de certains assemblages redox enzymatiques suggèrent que la charge peut aussi être transportée à une distance supérieure à la limite pour un procédé à une seule étape.



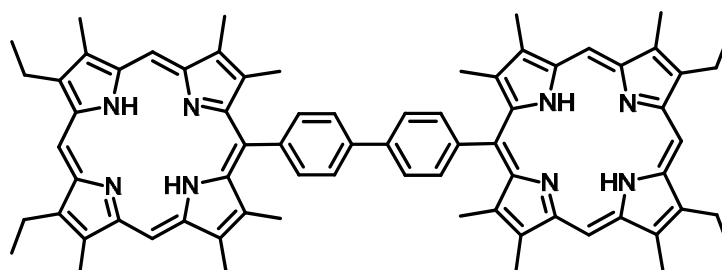
### III. 1. 2. Exemple de transfert d'électron et d'énergie

Les exemples que nous allons discuter ne sont pas toujours directement liés au transfert d'électron à longue distance, mais apportent des enseignements intéressants dans la perspective de ce transfert.

#### III. 1. 2. A. Travaux du groupe McLendon

Commençons cette recherche dans la littérature par une des premières publications décrivant l'utilisation d'un système donneur-pont-accepteur avec une séparation supérieure à une dizaine d'ångström entre le donneur et l'accepteur.<sup>81</sup>

Il est reporté dans cette publication, une étude systématique sur le transfert d'électron à longue distance utilisant des composés bis-porphyriniques. Les angles dans ces molécules entre les porphyrines planes et le groupe meso-phényle sont rigidement contraints à un angle de 90°, en raison des contacts non-liants entre les protons du phényle et les substituants alkyles sur les cotés des cycles porphyriniques (**Figure 76**).

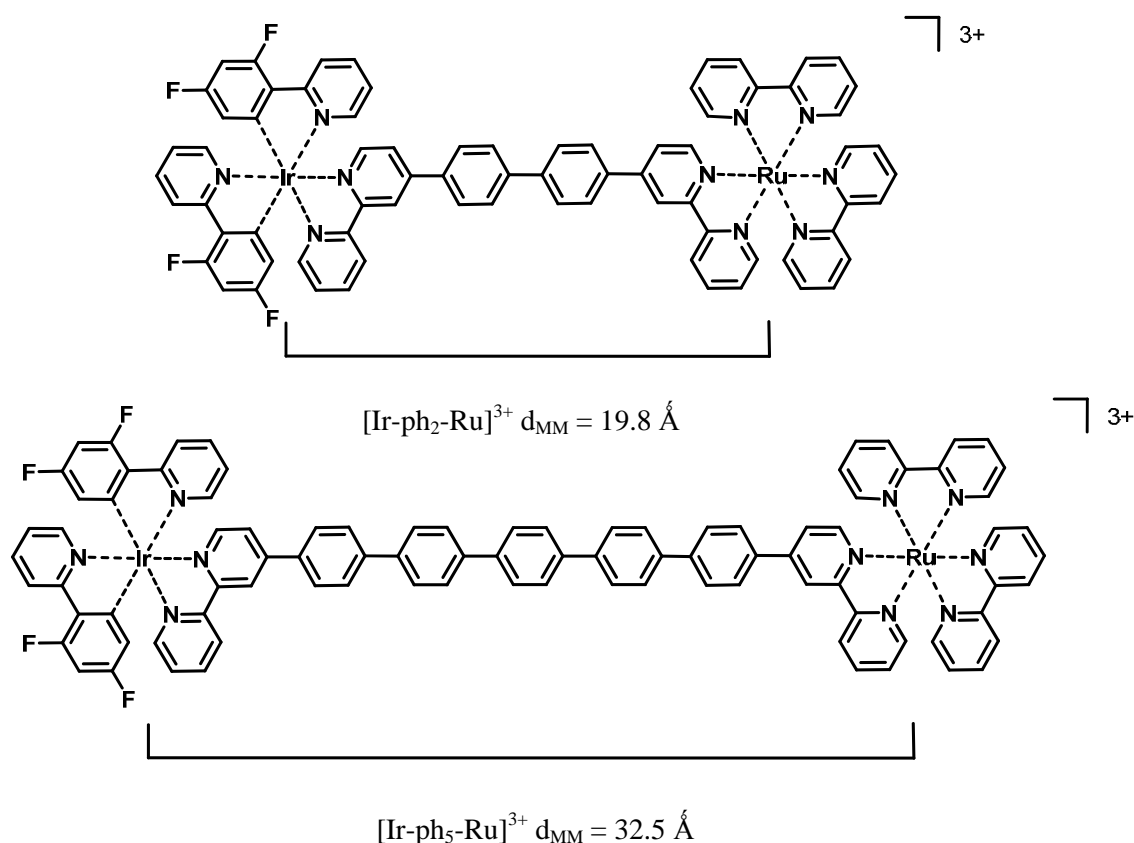


**Figure 76** : Système porphyrinique étudié dans le groupe McLendon.<sup>81</sup>

Cette étude a démontré l'importance du pont entre les chromophores, lors du transfert d'électron. Les mesures de spectroscopie résolue dans le temps, ont montré que selon la conjugaison  $\pi$  obtenue, en changeant l'angle de torsion des unités pontantes, la vitesse de transfert d'électron intramoléculaire pouvait varier jusqu'à un ordre de grandeur. En théorie dans un fil moléculaire, il est assez difficile d'isoler l'influence des effets de conformation sur l'efficacité du transfert d'électron à longue distance, or cette étude a permis de déterminer une dépendance de la vitesse de transfert par rapport à la conformation du pont.

### III. 1. 2. B. Travaux du groupe De Cola

Pour beaucoup de complexes d'iridium, le plus bas état excité est un état triplet de transfert de charge du ligand vers le métal,  $^3\text{MLCT}$ . Cependant, dans certains cas cet état  $^3\text{MLCT}$  est mélangé avec les états triplets centrés sur les ligands,  $^3\text{LC}$ , permettant d'obtenir un état excité avec une très longue durée de vie (de quelques microsecondes), sensible au dioxygène et possédant plusieurs émissions non triviales.<sup>10,38</sup> De plus, le rendement quantique d'émission de telles molécules est très important et plus grand que leurs analogues comportant un ruthénium ou un osmium.<sup>82</sup> Dans ces travaux proposés par le groupe L. De Cola, il a été réalisé un système dans lequel lors du processus photo-induit, un transfert électronique d'énergie a lieu selon la distance entre l'accepteur et le donneur (**Figure 77**).<sup>83</sup>

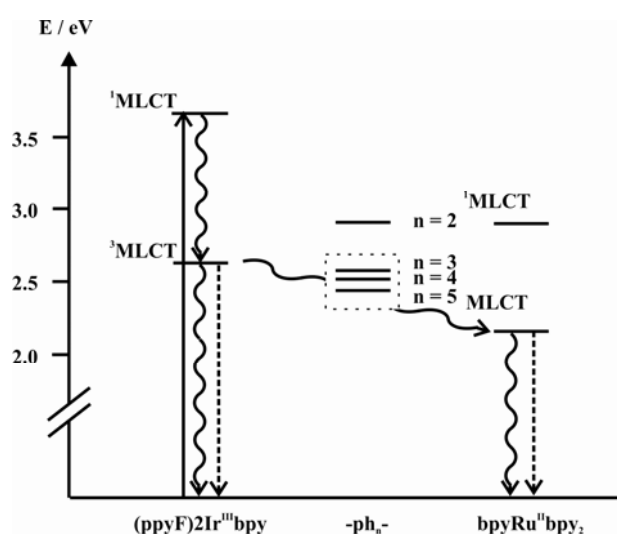


**Figure 77** : Système dimétallique, ruthenium et iridium, ponté par des phényles étudié dans le groupe De Cola.<sup>83</sup>

Il est utilisé un émetteur bleu triplet, comme le complexe d'iridium, pouvant transférer un large spectre d'énergie, avec une désactivation de l'état excité par un processus non-radiatif lent. Le complexe émetteur possède ainsi des ligands phénylpyridines fluorés permettant d'obtenir un donneur de très haute énergie avec un pont oligo-*p*-phénylène et un accepteur  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .

La spectroscopie résolue dans le temps et la spectroscopie d'absorption transitoire ont permis de déterminer la nature du mécanisme présent dans ce système.

Un diagramme représentant les niveaux d'énergie pour les composés hétérodinucléaires est présenté dans cette étude (**Figure 78**).



**Figure 78** : Diagramme représentant les niveaux d'énergie des métaux et du pont présent dans les systèmes étudiés.

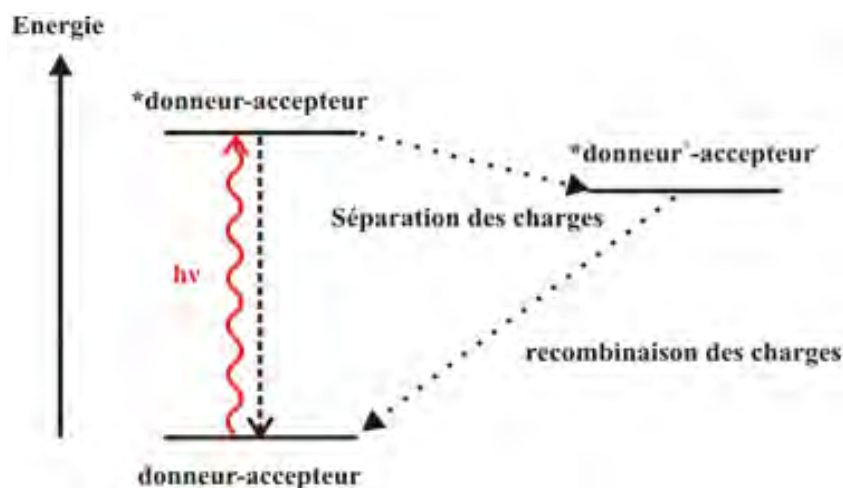
Pour tous les complexes  $\text{Ir-ph}_N\text{-Ru}$ , l'état excité le plus bas correspond à l'état  $^3\text{MLCT}$  de la partie Ru ( $16900 \text{ cm}^{-1}$ , 2.1 eV) qui n'est pas piégée par le pont oligophénylène. Par contre, le donneur d'énergie est très fortement piégé par l'accepteur d'énergie, indépendamment de la longueur du ligand pontant. Ceci s'explique pour le bon recouvrement entre le donneur et la chaîne phénylène. Dans le diagramme énergétique, nous pouvons voir que l'état excité de l'iridium est très proche en énergie du niveau d'énergie des différents ponts phénylènes (particulièrement pour les ligands pontant avec quatre et cinq groupement phényle). Dans un tel système, le mécanisme de Dexter de super échange est remplacé par un mécanisme exergonique de saut de l'énergie.

Il a été ainsi synthétisé et étudié une série de complexes dinucléaires Ir<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup> contenant des unités oligo-*p*-phénylènes utilisées comme espaceurs. Le comportement photophysique de ces composés a montré qu'un transfert d'énergie rapide et efficace pouvait avoir lieu entre un composé excité d'iridium vers un accepteur d'énergie, la partie ruthénée. Ce transfert d'énergie est consistant avec un mécanisme de saut entre le donneur et l'accepteur. C'est la première fois qu'un tel comportement a été identifié pour des complexes métalliques utilisés comme un **système D-B-A** pour des processus de transfert d'énergie/électron. Ce travail ouvre la voie à des perspectives intéressantes pour le transport d'énergie ou de charges à travers de longues distances.

### III. 1. 2. C. Travaux du groupe Lambert

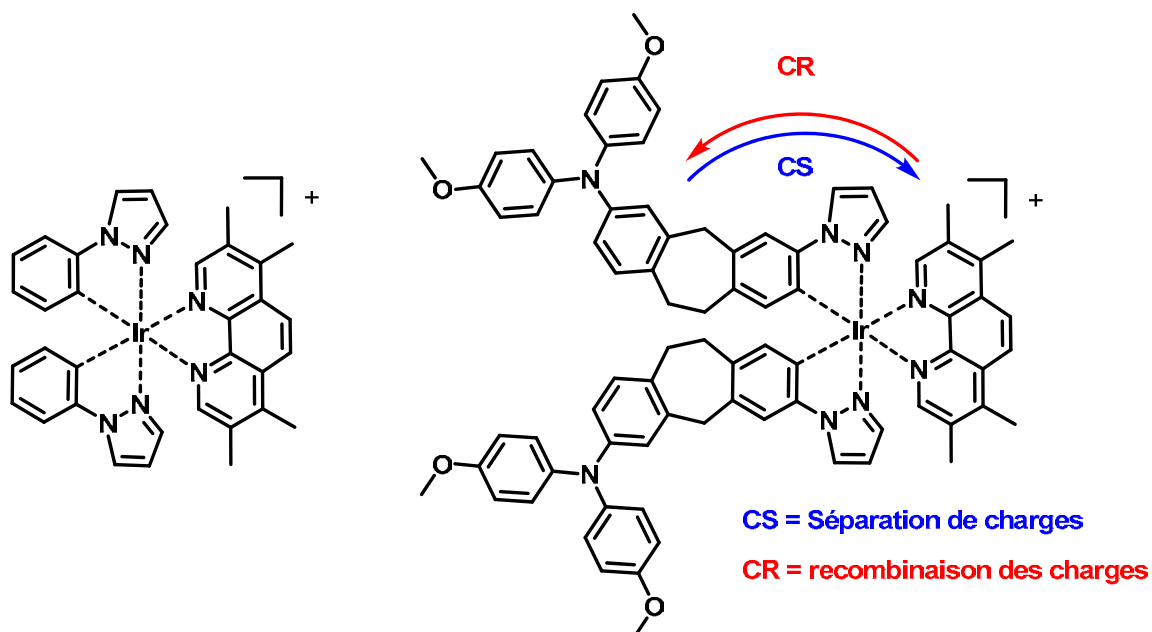
L'étude suivante présente un complexe cationique d'iridium cyclométalé avec un donneur triarylamine attaché de manière covalente et un accepteur d'électron qui est la 3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénanthroline coordonné au complexe d'iridium cyclométalé. Ce système montre une durée de vie de l'état de séparation des charges très longue, 1.7  $\mu$ s, après excitation du centre métallique (**Figure 80**).<sup>84</sup>

La problématique posée est d'augmenter la durée de séparation de la charge dans un petit système donneur-accepteur (**D-A**) par la modification des chromophores présents. Pour obtenir une durée de vie importante de l'état de séparation de charges (\*donneur<sup>+</sup>-accepteur<sup>-</sup>, sur la **Figure 79**), il est généralement plus avantageux d'utiliser un état excité le plus faiblement émetteur du système, \*donneur-accepteur, proche de l'énergie de l'état de séparation de charge, \*donneur<sup>+</sup>-accepteur<sup>-</sup> (**Figure 79**).



**Figure 79** : Diagramme explicatif des niveaux d'énergie dans un système D-A.

Pour cela, il est utilisé un complexe d'iridium cyclométalé comme chromophore absorbant une grande gamme d'énergie dans le spectre lumineux. L'état excité d'énergie la plus basse est directement accessible par photoexcitation et va permettre le transfert de charge entre le donneur et l'accepteur (**Figure 80**).



**Figure 80** : Les deux molécules présentes dans cette publication, à gauche la molécule de référence  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2\text{tmp}]^+$  et à droite, la molécule testée pour la séparation des charges  $[\text{Ir}(\text{ppz}_{\text{TAA}})_2\text{tmp}]^+$ . ppz = phénylpyrazole;  $\text{ppz}_{\text{TAA}}$  = 3-Pyrazolyl-7-(4,4'-diméthoxydiphénylamino)-10,11-dihydro-5H-dibenzo [a,d]cycloheptène; tmp = 3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phenanthroline.

Cette étude a démontré qu'un relativement petit système **D-A** avec un complexe d'iridium cyclométalé peut montrer des états de séparation de charges à longue durée de vie, en raison de la combinaison de l'effet de région inverse de Marcus et des règles de sélections de spins. Le piégeage dû à des états énergétiquement bas est évité en raison de l'excitation optique qui va peupler essentiellement des états triplet les plus bas présents. Un second point est avancé dans cette étude, en ce qui concerne l'effet de piégeage rapide du donneur d'électron, la triarylamine, qui pourrait réduire l'efficacité d'émission triplet, utile pour des dispositifs OLED (organique light emitting diode), si cette triarylamine est utilisée comme composé transporteur de trou, malgré sa très forte énergie triplet.

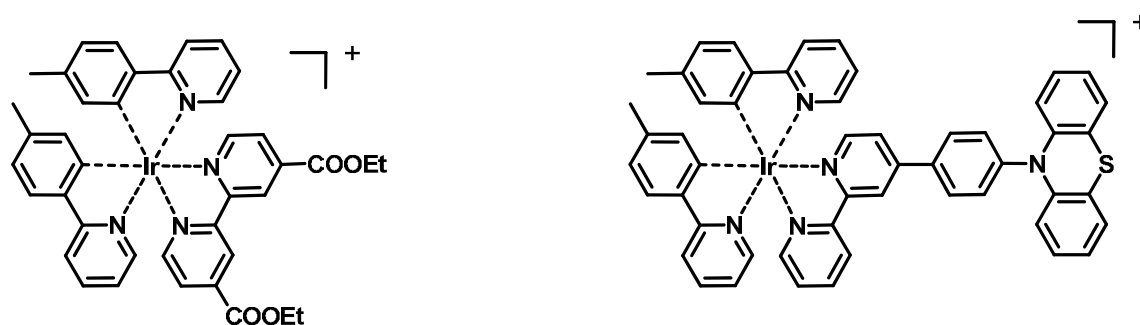
Les complexes d'iridium peuvent ainsi être utilisés pour le transfert d'électron à longue distance. Dans le cas présent, il sert d'initiateur pour obtenir un état de séparation de charge à durée de vie longue entre le donneur d'électron la triarylamine et l'accepteur la 3,4,7,8-tetraméthyl-1-10-phenanthroline.

### **III. 1. 2. D. Notre projet**

De nos jours, la conception de complexes métalliques luminescents et électroluminescents pour la construction d'édifice moléculaire photo- ou électro-sensible est l'un des domaines de la chimie les plus attractifs. Toutefois, les complexes cyclométalés d'iridium sont encore assez peu utilisés comme photosensibilisateur pour le transfert d'électron à longue distance dans des systèmes artificiels comparés aux complexes ruthénés.

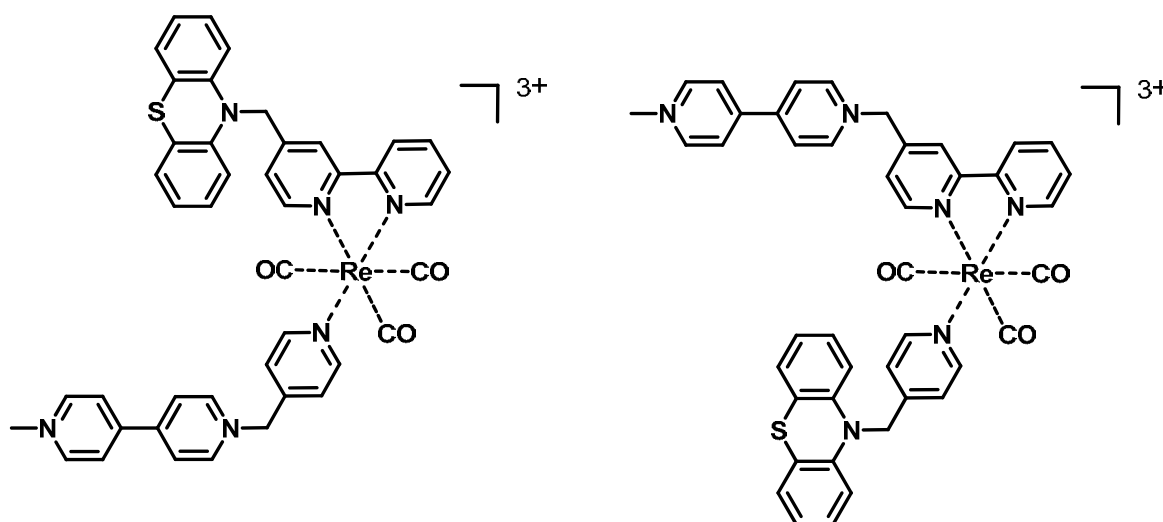
Le but de ce projet est d'explorer les possibilités d'étude cinétique sur les complexes d'iridium cyclométalés pour des réactions de transfert d'électron à longue distance. En raison de l'énergie de l'état excité de l'iridium émetteur qui peut être convertie dans des gammes très diverses comparées aux complexes de ruthénium. De plus, les gammes de potentiel redox associées à ces complexes d'iridium cyclométalé sont très intéressantes pour l'étude de la force motrice sur les vitesses de transfert d'électron à longue distance. Les complexes d'iridium sont aussi connus pour avoir une durée de vie significativement plus longue que leurs homologues ruthénés (couplage spin-orbite), ce qui est un avantage pour les réactions de transfert d'électron à longue distance provenant de ces états, car leurs processus de décroissance de l'état excité sont moins compétitifs par rapport au transfert lui-même.

Nous avons alors travaillé sur les propriétés photophysiques et photoredox de huit complexes d'iridium, comportant des groupements électron donneur ou accepteur. Puis, observé plus précisément le transfert d'électron à longue distance dans un **système D-B-A**, composé d'une phénothiazine (**PTZ**) donneuse d'électron, d'un pont p-xylène et d'un accepteur d'électron le complexe cyclométalés d'iridium qui devient accepteur d'électron après excitation et avoir donné un électron à une espèce piègeuse présente, le méthylviologène. Ce travail sur ce type de **système D-B-A** avec un complexe d'iridium a été effectué par david Hanss (**Figure 81**).<sup>69</sup>



**Figure 81** : Exemple de complexes d'iridium cyclométalé étudié dans notre laboratoire.<sup>69</sup>

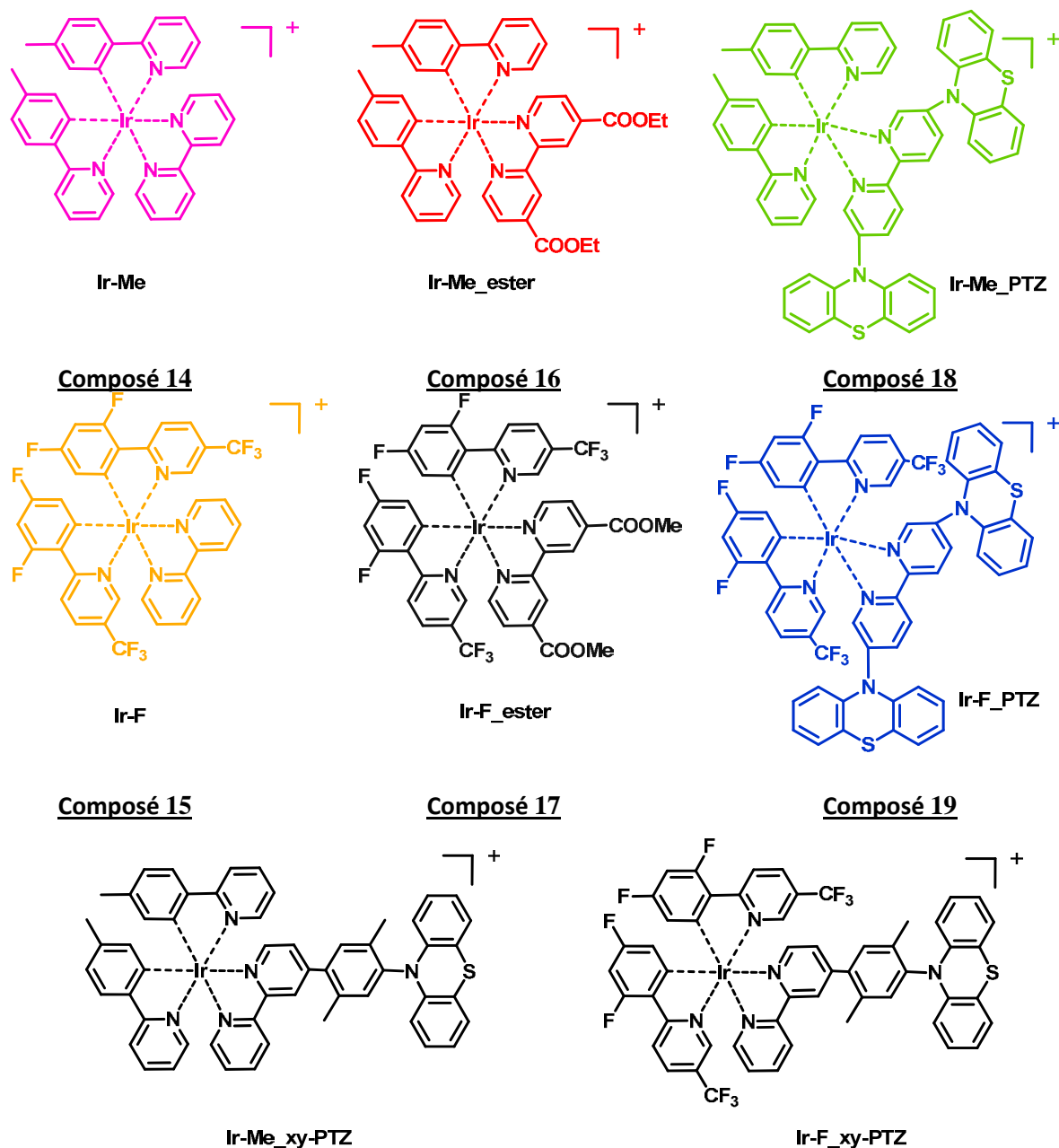
Enfin, nous allons brièvement discuter sur un dernier projet de transfert d'électron, avec des complexes de rhénium comportant un donneur d'électron (**D**), la phénothiazine et un accepteur d'électron (**A**), le méthylviologène (**Figure 82**).



**Figure 82** : Complexes de rhenium comportant des ligands substitués par un accepteur, la méthylviologène et un donneur, la phénothiazine.

### III. 2. Résultats et discussion

Comme dans la synthèse des complexes d'iridium cyclométalés des chapitres précédents, la procédure pour construire de telles entités s'effectue en deux étapes pour donner (**Figure 83**):



**Figure 83** : Complexes d'iridium synthétisé : **Composé 14**, Ir-Me = [(*p*-Tolylpy)<sub>2</sub>(bpy)Ir]<sup>+</sup>; **Composé 15**, Ir-F = [(Fppy)<sub>2</sub>(bpy)Ir]<sup>+</sup>; **Composé 16**, Ir-Me\_PTZ = [(*p*-Tolylpy)<sub>2</sub>(bpy(PTZ)<sub>2</sub>)Ir]<sup>+</sup>; **Composé 17**, Ir-F\_PTZ = [(Fppy)<sub>2</sub>(bpy(PTZ)<sub>2</sub>)Ir]<sup>+</sup>; **Composé 18**, Ir-Me\_ester = [(*p*-Tolylpy)<sub>2</sub>(bpy(COOEt)<sub>2</sub>)Ir]<sup>+</sup>; **Composé 19**, Ir-F\_ester = [(Fppy)<sub>2</sub>(bpy(COOMe)<sub>2</sub>)Ir]<sup>+</sup>; Ir-Me\_xy-PTZ = [(*p*-Tolylpy)<sub>2</sub>(bpy-xy-PTZ)Ir]<sup>+</sup>; Ir-F\_xy-PTZ = [(*p*-Tolylpy)<sub>2</sub>(Fppy-xy-PTZ)Ir]<sup>+</sup>. *p*-Tolylpy = *p*-tolylpyridine ; bpy = 2,2'-bipyridine ; Fppy = 3,5-difluorophényl-5-trifluorométhylpyridine ; PTZ= phénothiazine.

Divers complexes d'iridium cyclométalés ont été développés dans cette recherche pour étudier leur potentiel en tant que photosensibilisateurs dans le transfert d'électron. L'étude porte ainsi sur la compréhension de l'influence des substituants sur les ligands. Cette influence est observée à travers les propriétés de l'état excité et le comportement photoredox des complexes. Ceux-ci sont explorés par absorption optique, spectroscopie de luminescence résolue dans le temps et électrochimie. Puis, nous discuterons du transfert d'électron à longue distance dans les systèmes **Ir-F<sub>xy</sub>-PTZ** et **Ir-Me<sub>xy</sub>-PTZ** synthétisé par David Hanss.

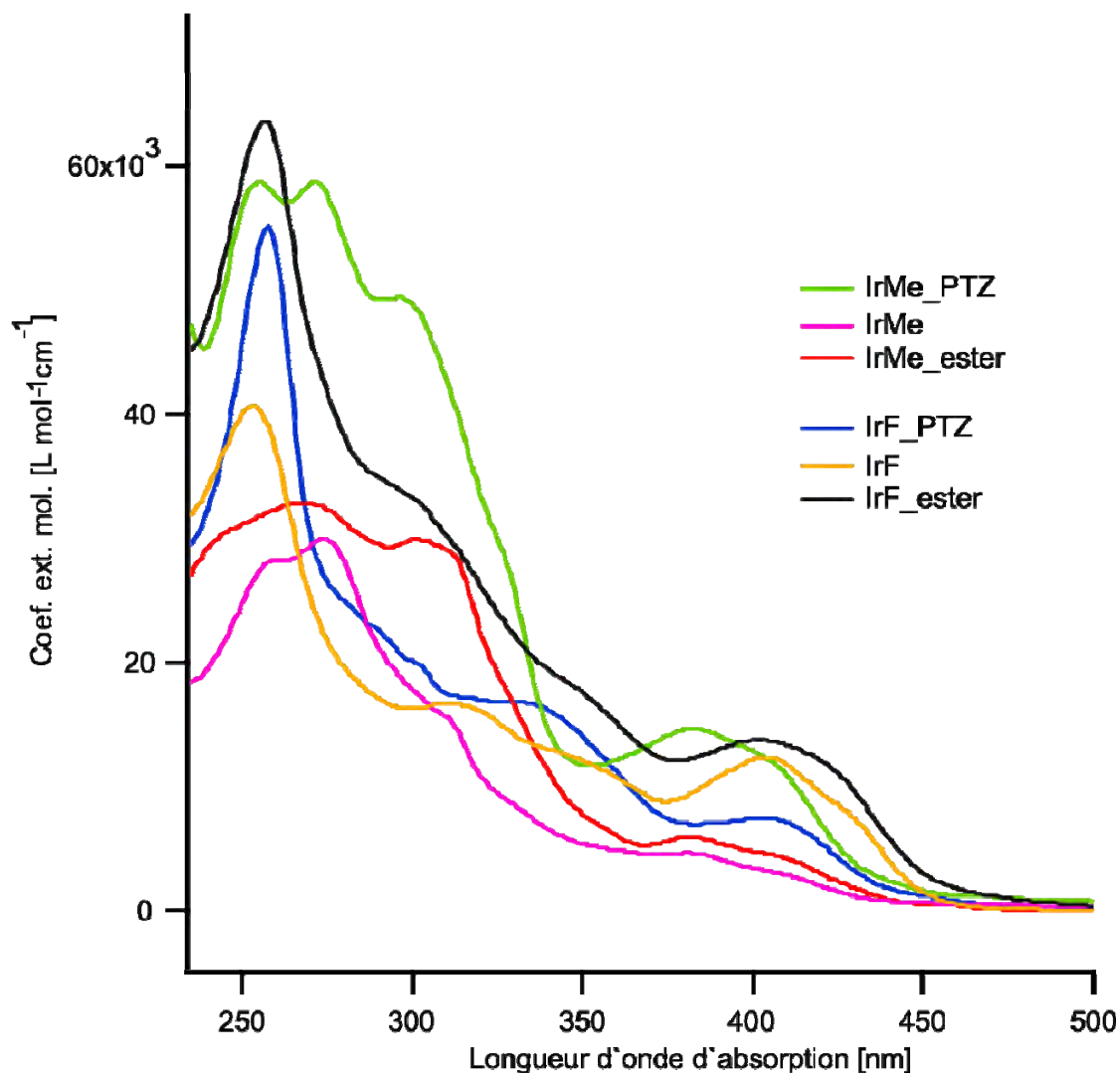
### III. 2. 1. Influence de la ligation

#### III. 2. 1. A. Propriétés d'absorption optique

Les propriétés d'absorption dans l'**UV-VIS** des différents complexes étudiés sont similaires à leurs analogues précédemment étudiés (**Figure 84**).<sup>85</sup> Les spectres d'absorption optiques de tous les complexes d'iridium cyclométalés sont effectués dans l'acétonitrile à température ambiante. Les bandes d'absorption les plus intenses entre 240 nm et 290 nm représentent, par comparaison avec la littérature sur les complexes d'iridium bis-cyclométalés, les transitions permises par les règles de spin  $\pi-\pi^*$ . Pour les complexes **Composé 19 (IrF<sub>ester</sub>)**, **Composé 17 (IrF<sub>PTZ</sub>)** et **Composé 15 (IrF)** nous observons une bande fine à respectivement 257 nm, 258 nm et 253 nm, alors que les autres complexes possèdent des bandes plus larges dans cette région voir une double bande comme pour les complexes **Composé 14, IrMe** (259 nm et 275 nm) et **Composé 16, IrMe<sub>PTZ</sub>** (253 et 272 nm).

Pour les absorptions optiques dans la région **UV**, entre 290 nm et 320 nm, nous les attribuons aux transitions centrées sur les ligands (**LC**), tandis que les absorptions les plus faibles dans la région spectral du bleu, entre 360 nm et 420 nm sont assignées aux transitions **MLCT**. Nous remarquons que pour les larges bandes **MLCT** présentes, pour les composés comportant des ligands fluorés, elles sont situées entre 390-400 nm alors que pour les composés comportant un groupement méthyle sur les ligands cyclométalants les bandes sont situées à environ 405 nm. Nous observons ainsi un déplacement de la bande **MLCT** vers le bleu, en présence de ligand électro-accepteur.

Cependant, contrairement au  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  où les bandes **MLCT** sont particulièrement bien séparées des absorptions intraligand **LC**, dans les complexes d'iridium cyclométalés de ce travail, les bandes provenant de transition **MLCT** ne peuvent être isolées. Il est ainsi difficile d'observer un plus net effet des ligands pouvant changer significativement l'énergie **MLCT** sur les seuls donnés d'absorption optique.



**Figure 84** : Spectres d'absorption optique des différents complexes d'iridium cyclométalés de la partie étude sur l'effet des ligands, effectués dans l'acétonitrile à température ambiante.

### III. 2. 1. B. Propriétés de luminescence

Les complexes d'iridium cyclométalés étudiés possèdent une luminescence conséquente à température ambiante dans une solution d'acétonitrile après excitation à 390 nm du centre métallique par un laser, sauf pour le **Composé 16, IrMe\_PTZ** pour lequel l'intensité d'émission est trop faible.

Sur la **Figure 85** sont représentées les émissions de cinq complexes qui ont été normalisées pour une meilleure compréhension de l'effet apporté par les substituants.

Deux catégories sont représentées sur cette **Figure 85**, l'une correspond aux complexes possédant des substituants fluorés, électrons accepteurs, sur les ligands cyclométalants des complexes d'iridium. La seconde catégorie correspond aux complexes possédant des ligands cyclométalés substitués par un groupement méthyle donneur par effet inductif. Nous pouvons voir qu'en présence de fluor, les intensités d'émission des complexes d'iridium sont déplacées vers le bleu. En effet le complexe **IrMe** possède un maximum d'émission à 581 nm et son analogue fluoré une émission à 483 nm (cette valeur correspond au barycentre de la longueur d'onde de la bande d'émission structurée en double maximum), de même pour **IrMe\_ester** avec un maximum de longueur d'onde d'émission à 669 nm par rapport au complexe **IrF\_ester** à un maximum de 565 nm. De même, l'émission du complexe **IrF\_PTZ** se trouve à 500 nm proche de l'émission du complexe **IrF**.

Pour les complexes comportant des fluors sur le ligand cyclométalant, l'émission se situe entre 483 nm et 565 nm. Toutefois, nous remarquons que l'effet de substitution sur le ligand auxiliaire (la 2,2'-bipyridine substituée) n'est pas marqué. En effet, nous nous serions attendu à voir une émission déplacée vers le bleu pour le complexe **IrF\_PTZ** par rapport au complexe **IrF**, alors que celle-ci est légèrement déplacée dans le rouge de 28 nm. En revanche pour le composé **IrF\_ester**, celui-ci subit un très large déplacement de la bande d'émission dans le rouge de 85 nm par rapport au complexe référence de cette catégorie, le complexe **IrF**.

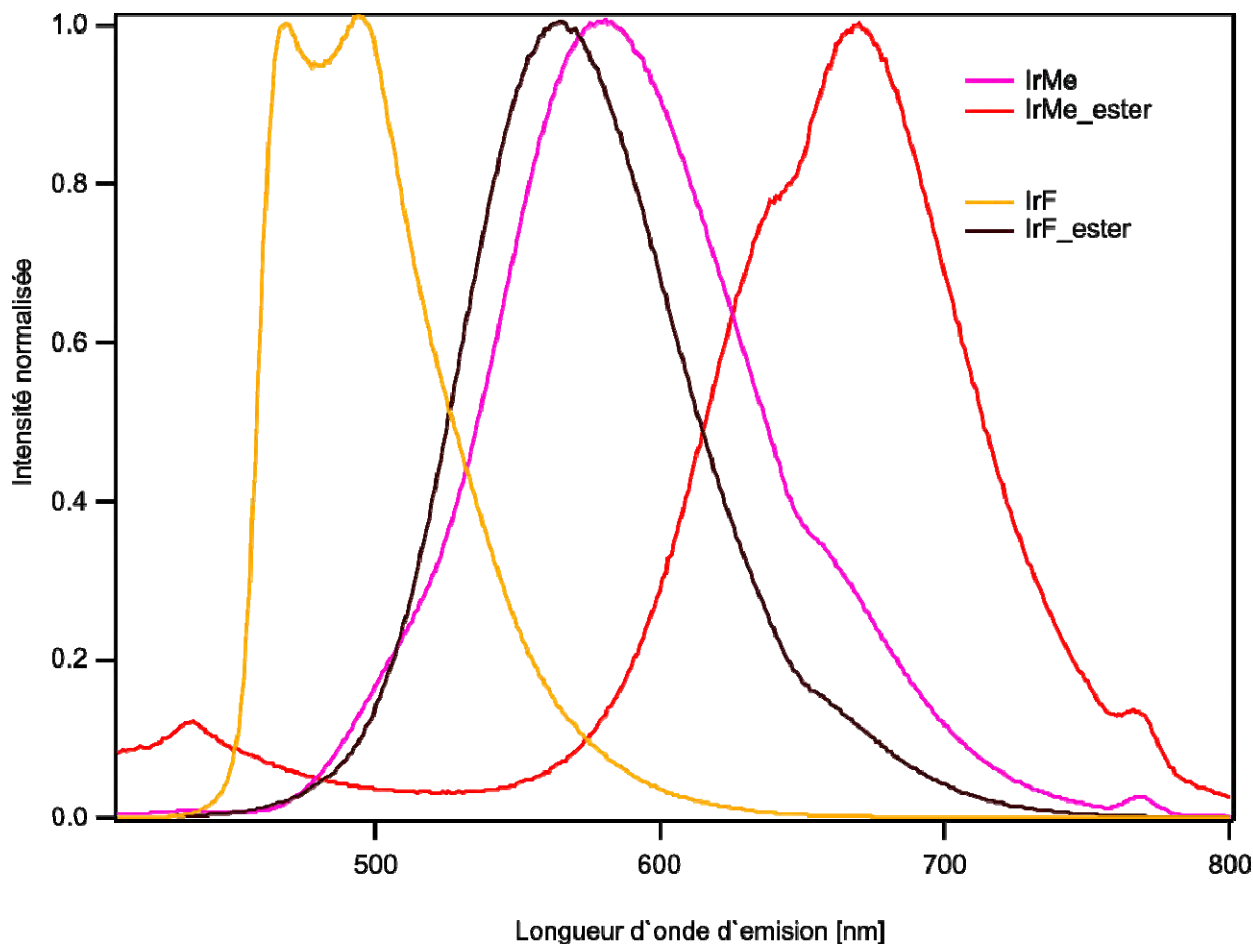
Pour les composés comportant un groupement méthyle sur le ligand cyclométalant, nous observons aussi cet effet de déplacement dans le rouge entre le composé **IrMe\_ester** et le composé **IrMe** de 88 nm.

Les déplacements d'émission qui ont lieu selon les différentes substitutions sur les ligands des complexes d'iridium cyclométalés sont en accord avec les études précédemment entreprises dans la compréhension de l'effet des ligands sur les propriétés de l'état excité des complexes métalliques.<sup>86</sup>

En effet, les substituants fluorés accepteurs d'électrons sur les ligands cyclométalants vont stabiliser préférentiellement le niveau d'énergie de l'orbitale la plus haute occupée (**HOMO**) localisé sur le métal, par déplacement de la densité électronique présente sur le centre métallique. Dès lors, la longueur d'onde d'émission s'en trouve diminuée, expliquant les observations effectuées entre les complexes **IrF/IrMe** et les complexes **IrF\_ester/IrMe\_ester**.

En revanche, l'utilisation de substituants accepteurs d'électron sur le ligand auxiliaire, la 2,2'-bipyridine, va stabiliser préférentiellement le niveau d'énergie de l'orbitale la plus basse inoccupée (**LUMO**) localisé sur le ligand auxiliaire. L'effet de cette stabilisation va donner lieu à un déplacement de l'émission vers le rouge. Ce qui est observé quand nous substituons la 2,2'-bipyridine avec un groupement ester pour la comparaison entre les complexes **IrF\_ester/IrF** et **IrMe\_ester/IrMe**.

La substitution par un groupement électro-donneur sur le ligand auxiliaire engendre l'effet inverse décrit précédemment et déplace l'émission vers des énergies plus importantes, un déplacement vers le bleu.<sup>87</sup> Cet effet, nous avons voulu le démontrer par les composés **IrMe\_PTZ** et **IrF\_PTZ**. Or, cet effet n'a pu être observé en raison d'absence d'émission ou très faible pour le complexe **IrMe\_PTZ**. Des études sur la substitution du ligand auxiliaire par le groupement 4,4'-diméthylamine, en position *para* par rapport aux atomes d'azote ont montré cet effet de déplacement vers le bleu.<sup>88</sup> Dans ce travail, la synthèse d'une bipyridine substituée par une phénothiazine en *méto*, position 5 et 5', a été motivée par l'aspect synthétique de ce ligand, car celui-ci est plus accessible grâce à une réaction catalysée de couplage C-N par un complexe de palladium(0). La spectroscopie optique d'absorption transitoire dans la nanoseconde n'a pas permis de nous fournir des preuves significatives de la formation de cations phénothiazines radicalaires.<sup>89</sup> Il est possible qu'un état  $^3\pi-\pi^*$  de faible énergie de ce nouveau ligand entraîne le piégeage important de la luminescence  $^3\text{MLCT}$ .



**Figure 85 :** Spectres de luminescence des différents complexes d'iridium cyclométalés de la partie étude sur l'effet des ligands, effectués dans l'acétonitrile à température ambiante avec une excitation à 390 nm.

Il est à noter que le complexe **IrMe** montre une absorption et un spectre d'émission assez similaire au complexe  $[\text{Ir}(\text{phénylpyridine})_2(\text{bpy})]^+$ . Ainsi l'effet électro-donneur du groupement méthyle présent sur le ligand cyclométalant est négligeable. Aucune information supplémentaire ne peut être fournie par la synthèse d'une nouvelle série de complexes avec une phénylpyridine à la place de tolylpyridine comme ligand cyclométalant. Notre choix sur la formation de complexes à partir du ligand cyclométalant tolylpyridine s'explique par l'augmentation de la solubilité du complexe d'iridium cyclométalé, grâce à la présence du groupement méthyle et à l'obtention d'un spectre  $^1\text{H RMN}$  plus aisément interprétable.

Les formes des émissions révèlent une importante différence entre l'espèce **IrF** et les autres composés. La bande de luminescence du composé **IrF** est structurée, indiquant que son émission est un mélange de transition **MLCT** et de transition intraligand, tandis que les autres bandes d'émission sont non-structurées, signe d'une émission due très majoritairement à des transitions **MLCT**.

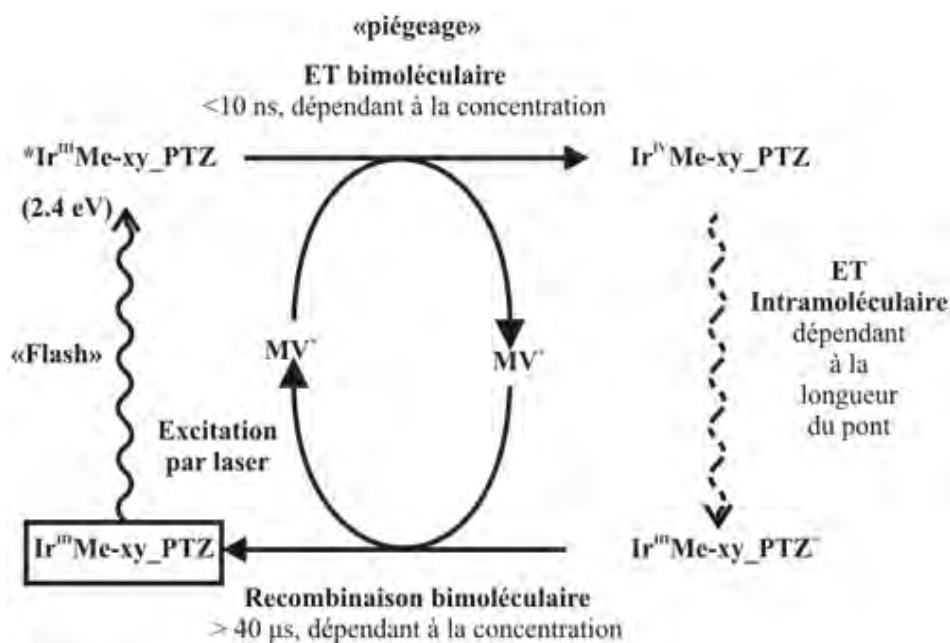
En regardant de plus près les durées de vie des complexes provenant des courbes de décroissance de la luminescence répertoriées dans la **Figure 86**, il est montré une corrélation entre la longueur d'onde de luminescence et la durée de vie des complexes présents. Plus la longueur d'onde d'émission est courte et plus la durée de vie de l'état excité est importante. En effet, nous voyons que l'état excité émetteur du complexe IrF (2280 ns) est plus longue d'un ordre de grandeur que l'état excité IrMe (230 ns), de même pour le complexe IrF\_ester (604 ns) par rapport au complexe IrMe\_ester (36 ns).

Composés	$\lambda_{\text{ém}}$ (nm)	$\phi_{\text{rel}}$	$\tau$ (ns)
IrMe	581	0.18	230
IrMe_ester	669	0.03	36
IrMe_PTZ	-	-	-
IrF	483	1	2280
IrF_ester	565	0.05	602
IrF_PTZ	-	-	-

**Figure 86** : Tableau représentant les longueurs d'onde d'émission ( $\lambda_{\text{ém}}$ ), les intensités relatives d'émission ( $\phi_{\text{rel}}$ ) et la durée de vie de luminescence ( $\tau$ ) dans une solution désoxygénée d'acétonitrile à température ambiante.

### III. 2. 2. Transfert d'électron à longue distance

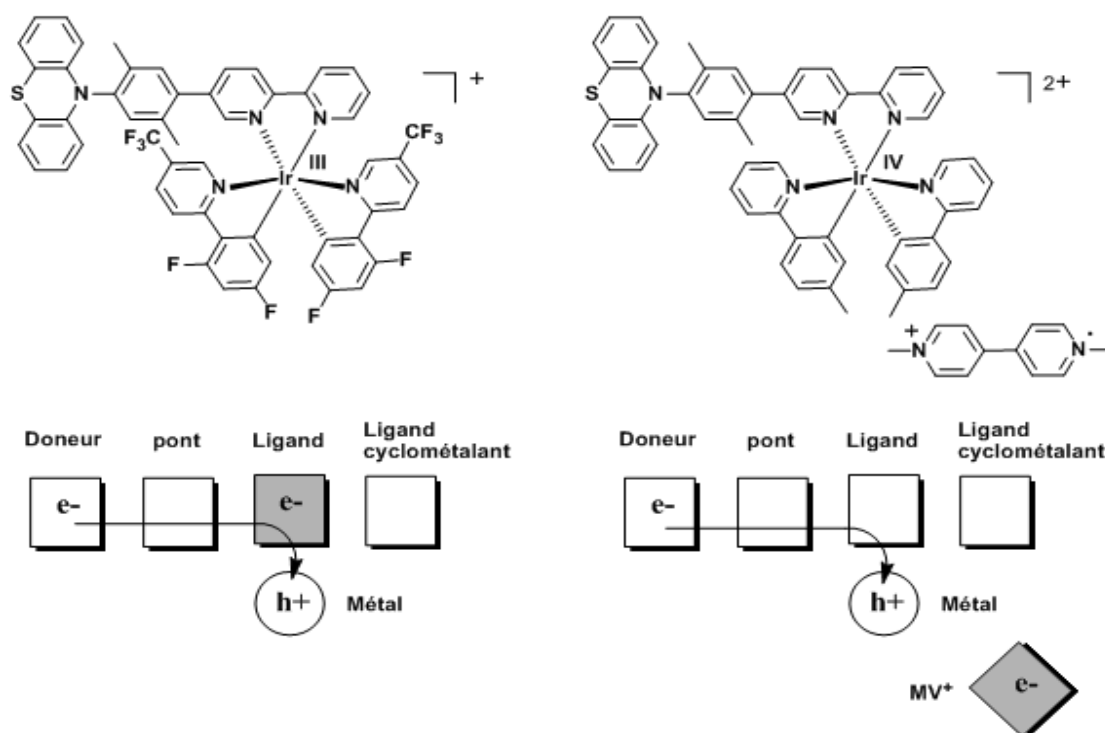
La fluoration du ligand cyclométalant va allonger la durée de vie des complexes d'à peu près un ordre de grandeur pour rapport au ligand méthylé. La conséquence de cette durée de vie est que le transfert intramoléculaire d'électron à longue distance avec un donneur phénothiazine est beaucoup plus compétitif avec les autres processus de désactivation de l'état excité dans le système photosensible fluoré (**IrF-xy-PTZ**) par rapport au non-fluoré (**IrMe-xy-PTZ**). Pour cette raison, les photo-produits de transfert d'électron peuvent être observés avec le complexe **IrF-xy-PTZ**, mais pas pour le complexe **IrMe-xy-PTZ**. Pour le dernier, une technique bimoléculaire de flash-piégeage a été utilisée pour obtenir des évidences spectroscopiques du transfert intramoléculaire entre la phénothiazine vers l'iridium à travers le pont *p*-xylène (**Figure 87**). Le complexe **Ir<sup>III</sup>Me-xy-PTZ** est d'abord excité, partie "flash", pour effectuer la MLCT du centre métallique vers la bipyridine qui va être piégée par la présence de méthylviologène (**MV<sup>2+</sup>**), partie ET bimoléculaire, pour former le Complexe **Ir<sup>IV</sup>Me-xy-PTZ**. La présence du trou dans le complexe **Ir<sup>IV</sup>Me-xy-PTZ** va être comblé par le transfert de l'électron de la phénothiazine (**PTZ**), la partie ET intramoléculaire, pour former l'espèce **Ir<sup>III</sup>Me-xy-PTZ<sup>+</sup>**. Finalement, en présence de méthylviologène réduite (**MV<sup>+</sup>**), l'espèce **Ir<sup>III</sup>Me-xy-PTZ<sup>+</sup>** va subir une recombinaison des charges pour revenir à l'état initial, le complexe **Ir<sup>III</sup>Me-xy-PTZ**.



**Figure 87** : Schéma représentant la technique de « flash-piégeage » pour le complexe **IrMe-xy-PTZ** avec les différentes espèces intervenant.

Dans le second complexe, la longue durée de vie de l'état excité ( $\sim 2.3 \mu\text{s}$ ) du photosensibilisateur **IrF** est clairement un avantage pour des études cinétiques du transfert d'électron intramoléculaire. Mais cette durée de vie est emportée par le fait que le piégeage intramoléculaire réductif de l'état excité du **IrF-xy-PTZ** est associé à une large barrière Coulombienne. L'électron lors de la **MLCT** excité est localisé sur le ligand bipyridine qui connecte la phénothiazine donneuse à l'accepteur métallique, ceux-ci imposant une barrière électronique lors du transfert intramoléculaire d'électron à longue distance (**Figure 88**). Le résultat est une constante de vitesse de transfert du transfert d'électron de seulement  $\sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ , qui comparé à  $\sim 10^9 \text{ s}^{-1}$ , dans trois molécules donneur-pont-accepteur étudiées dans le laboratoire où il n'y a pas cette barrière électronique.<sup>90</sup>

La constante de vitesse de  $\sim 10^9 \text{ s}^{-1}$  est alors obtenue par la technique de flash-piégeage entraînant le transfert intramoléculaire d'électron dans le système non-fluoré **IrMe-xy-PTZ**. Dans ce cas, il n'y a pas présence de barrière Coulombienne, car l'électron transféré sur la bipyridine est piégé de manière bimoléculaire par un méthylviologène permettant la suppression de cette barrière électronique.



**Figure 88** : A gauche, Le complexe **IrF-xy-PTZ** pour le transfert d'électron photo-induit de l'état excité et à droite, le complexe **IrMe-xy-PTZ** pour le transfert d'électron induit de l'état excité après une technique de « flash-piégeage » avec leurs schémas simplifiés du transfert d'électron après **MLCT** entre la **PTZ** et l'iridium. **e-** = électron, **h+** = trou, **MV<sup>+</sup>** = méthylviologène réduite.

Cette méthode de “flash-piégeage” permet le transfert d’électron intramoléculaire de la phénothiazine vers l’iridium (IV) à de nombreux avantages par rapport à une simple photo-excitation induisant un état excité de la phénothiazine vers l’iridium (III) de transfert d’électron comme dans le complexe **IrF-xy\_PTZ** (**Figure 89**) :

- le produit de transfert d’électron peut être observé directement même dans les systèmes avec des photosensibilisateurs ayant des états excités de faible durée de vie.
- Le piégeage rapide permettant le transfert intramoléculaire d’électron est vraiment rapide, car il n’est pas associé à une large barrière de Coulomb.
- L’absorption transitoire est plus facile à réaliser avec cette méthode, puis qu’il n’y a pas d’interférence avec la luminescence du sensibilisateur ou des impuretés fortement émissive. Ce détail est particulièrement important pour les complexes d’iridium cyclométalés, car leur excitation doit avoir lieu dans des longueurs d’ondes basses que celle utilisé pour la photoexcitation du complexe  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

### III. 3. Nouvelle perspective pour le transfert d'électron

Dans cette dernière partie de mon travail de thèse, nous allons discuter de la formation de nouveaux complexes de rhénium pouvant photo-induire un transfert de charges intramoléculaires. Pour le moment, seul le travail de synthèse est effectué sur ces complexes. Toutefois, nous allons tout de même apporter quelques éclaircissements sur l'utilité de tels systèmes.

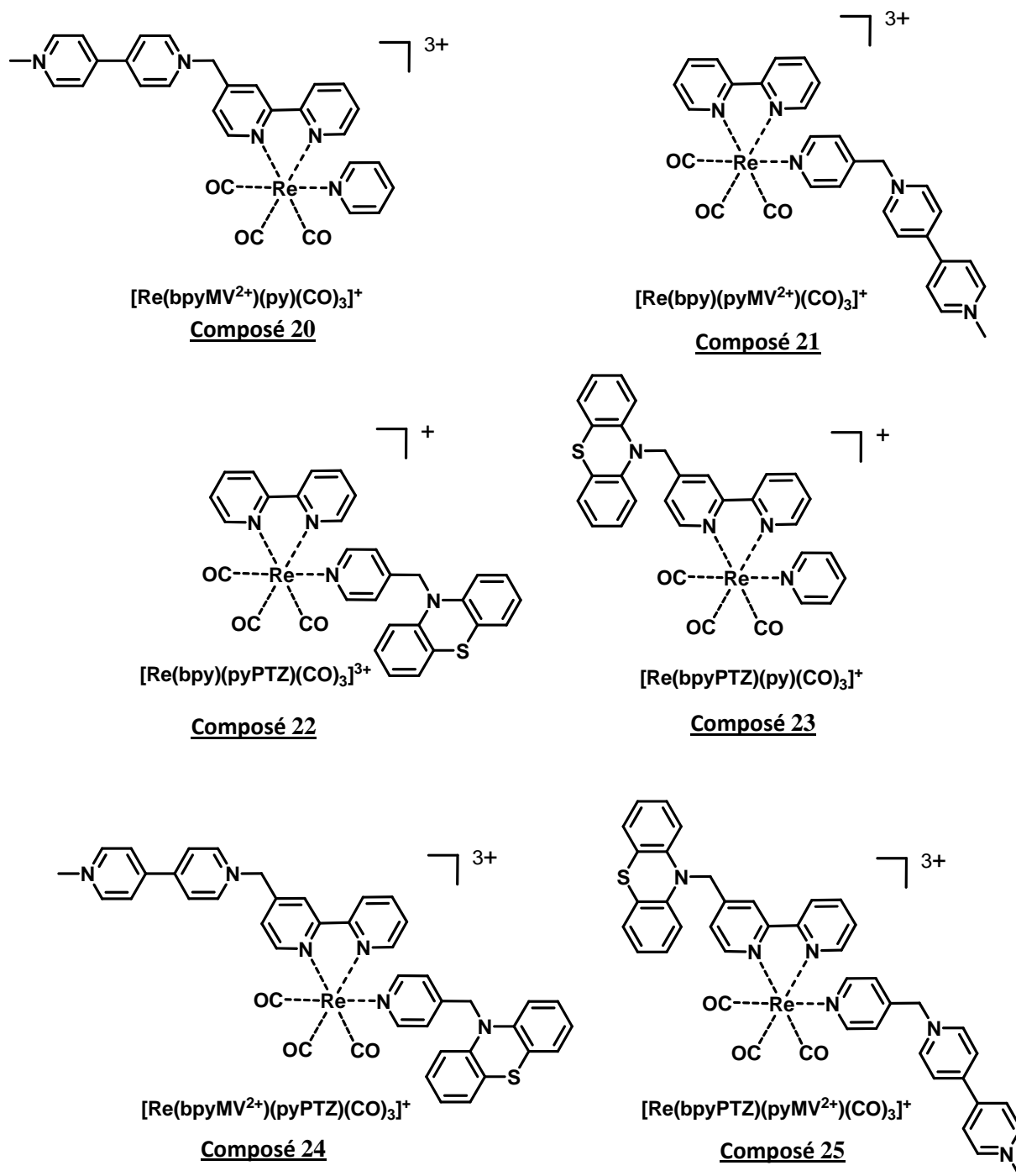
Précédemment, nous avons discuté dans la partie introductive de ce chapitre (cf. **III. 1. 2. C. Travaux du groupe Lambert**), d'un nouveau système (**D-A**) coordiné à un complexe d'iridium cyclométalé pouvant générer un état de charge séparé de très grande durée de vie, 1.7  $\mu$ s. Cette recherche d'un système simple pouvant générer un état de charge séparé est une des voies probables pour l'utilisation des complexes de rhénium.

Puis, en se référant à l'étude réalisée dans le laboratoire sur différents systèmes métalliques **D-A** pour observer la variation de la vitesse de transfert d'électron en fonction de la présence de barrière électronique (cf. **III. 2. 2. Transfert d'électron à longue distance**). Nous avons voulu prolonger ces observations avec la synthèse de complexes rhénium carbonyles possédant deux types de ligation, une pyridine et une bipyridine.

D'autre part, en utilisant des ligands pouvant être donneur ou accepteur, nous espérons pouvoir détecter un changement des propriétés du métal et ainsi apportée une nouvelle contribution dans la conception de complexe pour le transfert de charges.

#### III. 3. 1. Les molécules étudiées

Ainsi, pour clore ce travail de thèse, il a été envisagé la synthèse de complexes de rhénium pouvant être liés soit à un donneur d'électron, la phénothiazine (**PTZ**), soit à un accepteur d'électron, le méthylviologène (**MV<sup>2+</sup>**) ou bien les deux (**Figure 90**). Le but de cette étude est d'acquérir des bases solides dans la compréhension du phénomène de transfert de charges et des effets dus à son environnement proche.



**Figure 90** : Complexes de rhénium carbonyle pour cette étude sur le transfert d'électron et les effets de la ligation.

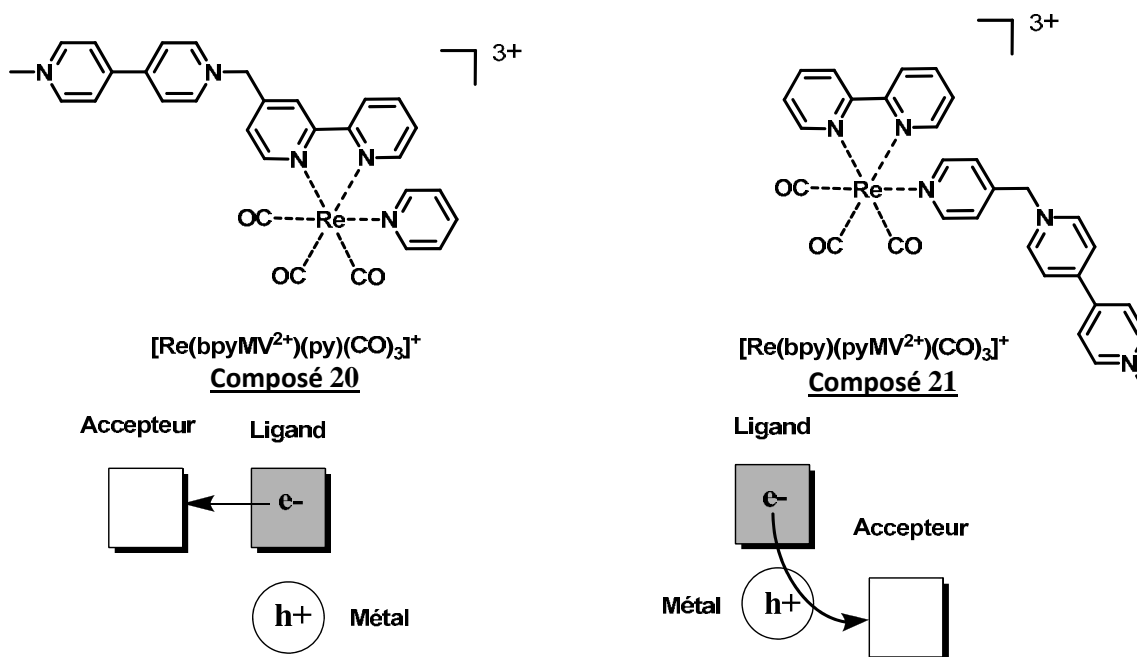
### III. 3. 2. L'objectif de cette étude

Ce travail s'articulera sur la détermination de deux points: L'effet des ligands sur les propriétés du complexe de rhénium et le transfert de charges.

#### III. 3. 2. A. Le transfert de charges intramoléculaire

En plus des effets des substituants sur les propriétés du complexe de rhénium, nous pouvons étudier ici, trois différents transferts d'électron après photo-excitation.

Le premier transfert d'électron étudié s'effectue dans les complexes  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpyMV}^{2+})(\text{py})(\text{CO})_3]^+$ , **Composé 20**, et  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{pyMV}^{2+})(\text{CO})_3]^+$ , **Composé 25** (Figure 91). Dans les deux cas, nous nous attendons à un transfert d'électron après photo-excitation du centre métallique vers la méthylviologène ( $\text{MV}^{2+}$ ). Les transferts d'électrons étudiés dans ces complexes vont être rapides et sensiblement identiques, car seule la distance entre le Rhénium et la  $\text{MV}^{2+}$  va influencer la vitesse de transfert de l'électron. La barrière Coulombienne semble négligeable dans les cas présentés dans ce transfert intramoléculaire simple d'électrons. Les espèces ainsi formées seront respectivement  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{bpyMV}^+)(\text{py})(\text{CO})_3]^{2+}$ , et  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{pyMV}^+)(\text{CO})_3]^{2+}$  avec un rhénium formellement divalent et un méthylviologène réduit.



**Figure 91:** Les molécules présentes (**Composé 20** et **Composé 21**) et les schémas simplifiés après **MLCT** du transfert simple d'électron entre la bipyridine et la  $\text{MV}^{2+}$ . e<sup>-</sup> = électron et h<sup>+</sup> = trou.

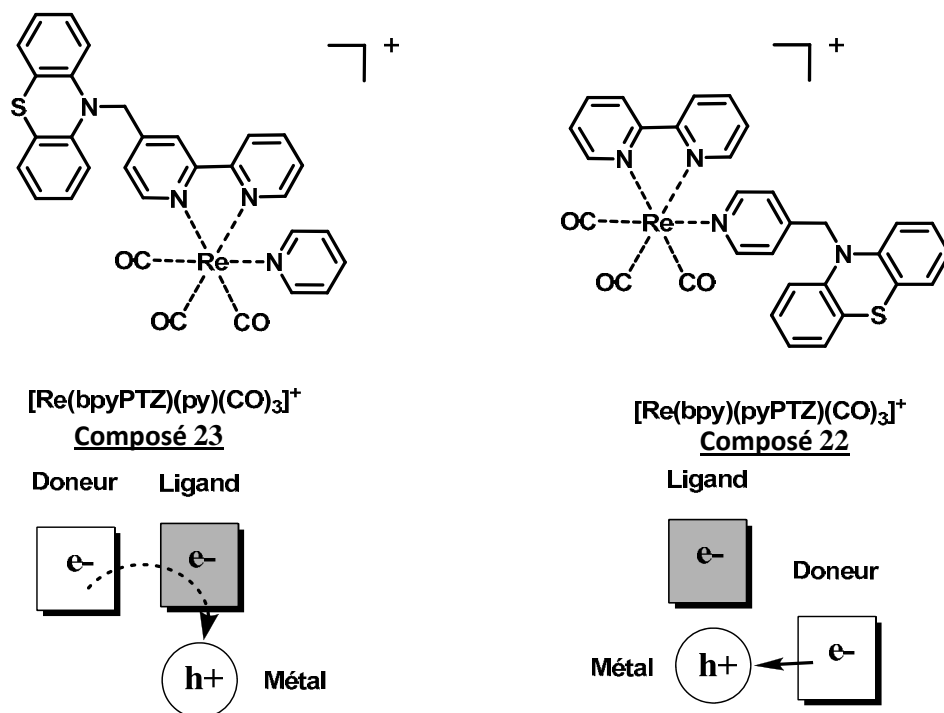
Le deuxième transfert simple intramoléculaire d'électrons observable correspondrait au transfert d'électron entre la phénothiazine (**PTZ**) et le centre métallique rhénium avec les systèmes  $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{pyPTZ})(\text{CO})_3]^+$ , le **Complexe 22** et  $[\text{Re}(\text{bpyPTZ})(\text{py})(\text{CO})_3]^+$ , le **Complexe 23** (Figure aa). Dans ces deux cas, la photo-excitation du rhénium va engendrer une transition **MLCT** entre le métal et le ligand bipyridine. Puis, la phénothiazine va jouer son rôle de donneuse d'électron vers le rhénium pour former une espèce  $[\text{Re}(\text{bpy}^-)(\text{pyPTZ}^+)(\text{CO})_3]^+$  ou les charges seront distribuées sur la phénothiazine (**PTZ**), une charge positive, et sur le ligand bipyridine, une charge négative. Dans ce cas de transfert simple intramoléculaire, nous étudierons la différence existante entre le complexe  $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{pyPTZ})(\text{CO})_3]^+$ , le **Composé 22**, et le complexe  $[\text{Re}(\text{bpyPTZ})(\text{py})(\text{CO})_3]^+$ , le **Composé 23**.

En se rapportant à l'étude précédente sur la détermination de la barrière Coulombienne dans des complexes d'iridium cyclométalés.<sup>69</sup> Il a été observé qu'après une transition **MLCT** photo-induite de l'iridium vers la bipyridine, l'électron transféré de la **PTZ** vers le métal oxydé va être ralenti par la présence d'une charge négative, due à la **MLCT**, sur le trajet de cet électron.

Nous pouvons alors, observer l'effet de la barrière électronique dans les deux complexes de rhénium suivants (**Figure 92**):

- Dans le complexe  $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{pyPTZ})(\text{CO})_3]^+$ , le **Composé 22**, la **PTZ** est liée à la pyridine, le transfert d'électron envisagé serait donc très rapide, supérieure à  $10^9 \text{ s}^{-1}$ , sans présence de barrière électronique mentionnée plus haut.
- Dans le second complexe  $[\text{Re}(\text{bpyPTZ})(\text{py})(\text{CO})_3]^+$ , Le **Composé 23**, la **PTZ** est cette fois liée au ligand bipyridine subissant la **MLCT**. La bipyridine est ainsi chargée négativement et va interférer dans le transfert d'électron de la **PTZ** vers le centre métallique. La vitesse de transfert de cet électron est donc ralentie par l'apparition de cette barrière Coulombienne discutée précédemment, et se situera aux alentours de  $\sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ .

Les espèces alors formées seront respectivement le complexe  $[\text{Re}(\text{bpy}^-)(\text{pyPTZ}^+)(\text{CO})_3]$  et le complexe  $[\text{Re}(\text{bpy}^-\text{PTZ}^+)(\text{py})(\text{CO})_3]^+$ , pour les complexes  $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{pyPTZ})(\text{CO})_3]^+$ , **Composé 22**, et  $[\text{Re}(\text{bpyPTZ})(\text{py})(\text{CO})_3]^+$ , **Composé 23**.



**Figure 92 :** Les molécules présentes (**Composé 22** et **Composé 23**) et les schémas simplifiés du transfert simple d'électron après **MLCT** entre la **PTZ** et le rhénium.  $e^-$  = électron et  $h^+$  = trou.

### III. 3. 2. B. Le transfert intramoléculaire à multi-étape d'électrons

Dans ce dernier cas, nous allons étudier les systèmes  $[\text{Re}(\text{bpyMV}^{2+})(\text{pyPTZ})(\text{CO})_3]^+$ , le **Complexe 24** et  $[\text{Re}(\text{bpyPTZ})(\text{pyMV}^{2+})(\text{CO})_3]^+$ , le **Complexe 25**. Ces derniers complexes correspondent à des systèmes donneur-photosensibilisateur-accepteur (**D-P-A**) pouvant donner lieu à des états de charges séparés de très longues durées de vie, comme observés dans l'étude par le groupe Lambert.

Pour le mécanisme de transfert d'électron, nous avons tout d'abord une transition photo-induite de charge du métal vers le ligand (**MLCT**), comme dans les complexes précédents. S'en suit le transfert de cet électron sur la bipyridine vers l'accepteur  $\text{MV}^{2+}$  accompagné d'un transfert de charge de la **PTZ** vers le Re (**Figure 93**). Le processus, le plus favorable est un transfert d'électron intramoléculaire, mais il ne faut pas négliger la possibilité d'un transfert d'électron intermoléculaire entre la **PTZ** et la  $\text{MV}^{2+}$ , même si celui-ci semble peu probable en raison de leur potentiel redox.

Là encore, pour le transfert intramoléculaire d'électron, les deux systèmes diffèrent par la position du donneur (**PTZ**) et de l'accepteur ( $\text{MV}^{2+}$ ) qui dans le cas du complexe  $[\text{Re}(\text{bpyMV}^{2+})(\text{pyPTZ})(\text{CO})_3]^+$ , le **Complexe 24**, va entraîner un transfert d'électron rapide par absence de barrière électronique entre dans les différents transferts d'électron présent. Tandis que pour  $[\text{Re}(\text{bpyPTZ})(\text{pyMV}^{2+})(\text{CO})_3]^+$ , le **Complexe 25**, le transfert de la **PTZ** vers le rhénium est ralenti en raison de la présence d'un électron sur le ligand bipyridine le ralentissant. Nous pouvons supposer que les deux transferts d'électrons, entre la **PTZ** et le Re et entre la bipyridine et le  $\text{MV}^{2+}$  seront en compétition et interféreront l'un avec l'autre, ralentissant la vitesse globale de formation de l'état de charge séparé.



## Conclusion

Le travail décrit dans ce manuscrit s'inscrit dans le domaine de la photochimie. Il regroupe trois projets.

- Un premier projet était de préparer un adduit entre un complexe biimidazole cyclométalé d'iridium et un accepteur de proton et d'électron, la 3,5-dinitrobenzoate. Ces deux composantes sont liées par liaison hydrogène grâce à l'interaction entre une biimidazole et un carboxylate. Ce projet consiste en la détermination d'un transfert intramoléculaire de proton couplé à l'électron.
- Un deuxième projet est discuté dans ce manuscrit pour la compréhension du transfert d'énergie. Il est préparé un nouvel adduit en présence d'une liaison hydrogène entre une biimidazole et un carboxylate, avec cette fois un complexe polypyridyl de ruthénium et un accepteur d'énergie, l'anthracène.
- Un troisième projet, que l'on peut diviser en deux parties, consiste tout d'abord dans la synthèse de complexes cyclométalés d'iridium avec différents substituant pour observer l'effet de la ligation sur les propriétés photophysiques des complexes et étudier le transfert d'électron intramoléculaire entre une phénothiazine et le centre métallique. La deuxième partie de ce projet est de démontrer la présence d'une barrière électronique, observée dans la première partie de ce projet, dans des complexes de rhénium comportant un accepteur d'électron, le méthylviologène et un donneur d'électron, la phénothiazine.

Le premier projet a permis d'utiliser des moyens simples de spectroscopie pour visualiser le transfert d'électron et de proton après photo-excitation. En effet, grâce notamment à la résonance magnétique et à la luminescence, il a été mis en évidence des transferts de charges dans l'adduit entre le complexe d'iridium cyclométalé 2,2'-biimidazole et la 3,5-dinitrobenzoate, **Composé 6**.

Avec comme preuve, un déplacement de la bande d'émission, lors du transfert de proton et une déformation de ce spectre d'émission marquant le transfert d'électron. Malheureusement cette étude n'a pas permis de définir un mécanisme clair de ce transfert d'électron et de proton et ainsi de montrer l'existence d'un **PCET**. En raison, du transfert de proton qui n'est pas total, la biimidazole n'est pas complètement déprotonée lors du transfert, le proton se trouvant entre la biimidazole et le carboxylate et l'impossibilité de visualiser l'espèce radicalaire de la 3,5-dinitrobenzoate synonyme de séparation de charges.

Dans le deuxième projet de ce manuscrit, il est utilisé le même pont salin que précédemment pour former l'adduit  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{biimH}_2]^{2+}$ ---9-anthracène carboxylate (**Composé 12**). L'étude a permis de décrire le transfert d'énergie présent dans cet adduit grâce à la luminescence et à la résonance magnétique, ou la formation de l'adduit est observée par titrage. Mais cette fois, nous avons pu utiliser la spectroscopie d'absorption transitoire qui permet d'observer les espèces formées après la photo-excitation du centre métallique. Il est obtenu la signature spectroscopique de l'état excité triplet le plus bas pour l'anthracène à environ 432 nm, preuve d'un déplacement de l'énergie du ruthénium vers l'anthracène. De plus après dilution, cette signature est toujours observable par spectroscopie d'absorption transitoire, montrant ainsi que le transfert observé est intramoléculaire.

Le troisième projet sur le transfert d'électron intramoléculaire s'articule donc en deux parties. Tout d'abord à travers des complexes d'iridium, il a été décrit l'influence de la ligation sur les propriétés photophysiques du métal. En effet, en présence de ligands accepteurs sur le ligand auxiliaire, nous observons que la luminescence est déplacée vers le rouge, alors qu'en présence de ligand accepteur d'électron comme le fluor sur le ligand cyclométalant, celle-ci est déplacée vers le bleu. De plus en présence de fluor, la durée de vie est augmentée. Ceci étant un atout pour l'étude cinétique du transfert d'électron, d'où la synthèse du composé **IrF-xy\_PTZ**. Toutefois, le transfert d'électron intramoléculaire photo-induit de la phénothiazine vers l'iridium présent dans ce complexe est lent, en raison de la présence d'une barrière électronique. En comparaison, une méthode de flash piégeage est utilisée dans le cas du complexe **IrMe-xy\_PTZ** pour observer le transfert d'électron sans la présence de cette barrière électronique. Cette fois, le transfert d'électron entre la phénothiazine et l'iridium n'est plus simplement photo-induit, mais il est effectué après un piégeage bimoléculaire de l'état excité de l'iridium.

Dès lors, la vitesse de transfert passe de  $10^9 \text{ s}^{-1}$  dans le cas du complexe **IrF-xy\_PTZ** à  $10^6 \text{ s}^{-1}$  pour **IrMe-xy\_PTZ**, montrant l'effet sur le transfert de cette barrière Coulombienne.

La deuxième partie de ce dernier projet, qui reste théorique à ce point de ma thèse, est entreprise à fin de montrer la présence de cette barrière Coulombienne et son effet sur des complexes de rhénium coordonnés par une pyridine et une bipyridine substituées soit par un accepteur d'électron, le méthylviologène ou bien par un donneur d'électron, la phénothiazine. La démarche de ce projet reprend les idées formulées dans la première partie de ce projet.

Mon travail de thèse s'est focalisé sur la formation et la détermination de système simple pour des transferts de charges et d'énergie photo-induit pour une meilleure compréhension de processus naturellement présents. Il a permis d'observer de nouveaux adduits par liaisons hydrogènes et de visualiser par des techniques simples de spectroscopies le phénomène de transferts présents dans de nombreux systèmes biologiques comme le photosystème II, pièce maitresse lors de la photosynthèse des plantes.

## Références

- (1) Morachevskii, A. G.; *Russ. J. Appl. Chem.* **2005**, *78*, 166.
- (2) Draper, J. W.; *Philos. Mag.* **1844**, *25*, 1.
- (3) Ward, M. D.; *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 365.
- (4) Bonnet, S.; Collin, J.-P.; Koizumi, M.; Mobian, P.; Sauvage, J.-P.; *Adv. Mat.* **2006**, *18*, 1239.
- (5) Litke, A. V.; Pozdnyakov, I. P.; Glebov, E. M.; Plyusnin, V. F.; Tkachenko, N.V.; Lemmetyinen, H.; *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *477*, 304.
- (6) Baranoff, E.; Yum, J. H.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2661.
- (7) Gaffney, H.; Adamson, A. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8238.
- (8) Vlček, A.; *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*, 933.
- (9) Tennant, S.; *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1804**, *94*, 411.
- (10) Mayo, E. I.; Kilså, K.; Tirrel, T.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A.; Thompson, M. E.; Lewis, N. S.; Gray, H. B.; *Photochem. Photobiol. sci.* **2006**, *5*, 871.
- (11) Dixon, I. M.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Flamigni, L.; Encinas, S.; Barigelletti, F.; *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 385.
- (12) Martin, B.; Waind, G. M.; *J. Chem. Soc.* **1958**, 4282.
- (13) a) Demas, J. N.; Harris, E. W.; Flynn Jr., C. M.; Diemente, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3838. b) Watts, R. J.; *Comments Inorg. Chem.* **1991**, *11*, 303.
- (14) Carlen, J. C.; Bryskin, B. D.; *Mater. Manuf. Processes* **1994**, *9*, 1087.
- (15) Sacksteder, L. A.; Zipp, A. P.; Brown, E. A.; Streich, J.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A.; *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4335.
- (16) a) Hudis, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 911. b) Wilberg, K. A.; *Chem. rev.* **1955**, *55*, 713.
- (17) Lui, W.; Thorp, H. H.; *Adv. Trans. Met. Coord. Chem.* **1996**, Vol. 1, p. 187.
- (18) a) Hammes-Schiffer, S.; Iordanova, N.; *Biochem. Biophys. Acta* **2004**, *1755*, 29. b) Mayer, J. M.; *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 363. c) Lovell, T.; Hino, F.; Han, W. G.; Noodleman, L.; *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238*, 211.
- (19) Stubbe, J.; van der Donk, W. A.; *Chem. rev.* **1998**, 705.
- (20) Neta, P.; Huie, R. E.; Marathamuthu, P.; Steeken, S.; *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7654.
- (21) Mayer, J. M.; Rhile, I. J.; *Biochem. Biophys. Acta, Bioenergetics* **2004**, *1655*, 51.

- (22) Williams, R. J. P.; *J. Theor. Biol.* **2002**, 219, 389.
- (23) Cukierman, S.; *Frontiers Biosci.* **2003**, 8, S1118.
- (24) Decoursey, T. E.; *Physiol. Rev.* **2003**, 83, 475.
- (25) Lomoth, R.; Magnuson, A.; Sjödin, M.; Huang, P.; Styring, S.; Hammarström, L.; *Photosynth. Res.* **2006**, 87, 25.
- (26) Roth, J. P.; Lovell, S.; Mayer, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 5486.
- (27) a) Rhile, I. J.; Mayer, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12718. b) Rhile, I. J.; Markle, T. F.; Nagao, H.; Dipasquale, A. G.; Lam, O. P.; Lockwood, M. A.; Rotter, K.; Mayer, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6075.
- (28) a) Marcus, R. A.; Sutin, N.; *Biochem. Biophys. Acta* **1985**, 811, 265. b) Sutin, N.; *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 275. c) Nelsen, S. F.; Pladziewicz, J. R.; *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 247.
- (29) Sjödin, M.; Styring, S.; Wolpher, H.; Xu, Y.; Sun, L.; Hammarström, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3855.
- (30) Kirby, J.; Roberts, J. A.; Nocera, D. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9230.
- (31) Haga, M. A.; *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 75, 29.
- (32) Leirer, M.; Knör, G.; Vogler, A.; *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 288, 150.
- (33) Freys, J. C.; Bernardinelli, G.; Wenger, O. S.; *Chem. Commun.* **2008**, 36, 4267.
- (34) Nonoyama, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1974**, 47, 767.
- (35) Macomber, R. G.; *J. Chem. Ed.* **1992**, 69, 376.
- (36) a) Deng, Y. Q.; Roberts, J. A.; Peng, S. M.; Chang, C. K.; Nocera, D. G.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2124. b) Rosenthal, J.; Hodgkiss, J. M.; Young, E. R.; Nocera, D. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10474.
- (37) Rau, S.; Schäfer, B.; Schebesta, S.; Grüßing, A.; Poppitz, W.; Walther, D.; Duati, M.; Browne, W. R.; Vos, J. G.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1503.
- (38) Tamayo, A. B.; Alleyne, B. D.; Djurovich, P. I.; Lamansky, S.; Tsyba, I.; Ho, N. N.; Bau, R.; Thompson, M. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7377.
- (39) Cooke, G.; Duclairoir, F. M. A.; Kraft, A.; Rosair, G.; Rotello, V. M.; *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 557.
- (40) Fortin, S.; Beauchamp, A. L.; *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 105.
- (41) Derossi, S.; Adams, H.; Ward, M. D.; *Dalton Trans.* **2007**, 33.
- (42) a) Turro, N.J.; *Molecular Photochemistry*, W. A: Benjamin, New York, Amersdam, **1967**. b) Murov, S. L.; *Handbook of photochemistry*, Marcel Dekker, New York, **1973**.
- (43) Zhao, Y. Y.; Bordwell F. G.; *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2530.
- (44) a) Carina, R. F.; Verzegnassi, L.; Bernardinelli, G.; Williams, A. F.; *Chem. Commun.*

- 1998, 2681. b) , G.; Gremaud, L.; Bernardinelli, G.; Williams, A. F.; *Dalton Trans.*, 407.
- c) Stupka, G.; Gremaud, L.; Bernardinelli, G.; Williams, A. F.; *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 487.
- (45) Jones, H.; Newell, M.; Spey, S. E.; Adams, H.; Thomas, J. A.; *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 475.
- (46) Greenfield, S. R.; Svec, W. A.; Gosztola, D.; Wasielewski, M. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6767.
- (47) a) Beer, P. D.; Gale, P. A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 486. b) Amendola, V.; Fabrizzi, L.; *Chem. Commun.* **2009**, 513. c) Mullen, K. M.; Beer, P. D.; *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1701.
- (48) a) Holman, K. T.; Pivovar, A. M.; Swift, J. A.; Ward, M. D.; *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 107. b) Nakatani, Y.; Furusho, Y.; Yashima, E.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5463.
- (49) a) Fortin, S.; Fabre, P. L.; Dartiguenave; Beauchamp, A. L.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3520. b) Cui, Y.; Mo, H. J.; Chen, J. C.; Niu, Y. L.; Zhong, Y. R.; Zheng, K.C.; Ye, B. H.; *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6427. c) Maiboroda, A.; Rheinwald, G.; Lang, H.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2263.
- (50) Steiner, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48.
- (51) a) McDermott, G.; Prince, S. M.; Freer, A. A.; Howthornthwaite-Lawless, A. M.; Papiz, M. Z.; Cogdell, R. J.; Isaacs, N. W.; *Nature* **1995**, 374, 517. b) Konovalova, N. V.; Evstigneeva, R. P.; Luzgina, V. N.; *Russ. Chem. Rev.* **2001**, 70, 939. c) Adronov, A.; Fréchet, J. M.; *Chem. Commun.* **2000**, 1701.
- (52) Springs, S. L.; Gosztola, D.; Wasielewski, M. R.; Král, V.; Andrievsky, A.; Sessler, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2281.
- (53) a) Otsuki, J.; Iwasaki, K.; Nakano, Y.; Itou, M.; Araki, Y.; Ito, O.; *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3461. b) Otsuki, J.; Kanazawa, Y.; Kaito, A.; Shafiqul Islam, D.-M.; Araki, Y.; Ito, O.; *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 3776.
- (54) Rubtsov, I. V., Kobuke, Y.; Miyaji, H.; Yoshihara, K.; *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 308, 323.
- (55) Ambroise, A.; Li, J.; Yu, L.; Lindsey, J. S.; *Org. Lett.* **2000**, 2, 2563.
- (56) Iengo, E.; Zangrando, E.; Alessio, E.; Chambron, J.-C., Heitz, V.; Flamigni, L.; Sauvage, J.-P.; *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5879.
- (57) Harriman, A.; Magda, D. J.; Sessler, J. L.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 95, 1530.
- (58) Hajjaj, F.; Yoon, Z. S.; Yoon, M.-C.; Park, J.; Satake, A.; Kim, D.; Kobuke, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4612.
- (59) Song, H.; Kirmaier, C.; Schwartz, J. K.; Hindin, E.; Yu, L.; Bocian, D. F.; Lindsey, J. S.; Holten, D.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 19121.

- (60) Hsiao, J.-S.; Krueger, B. P.; Wagner, R. W.; Johnson, T. E.; Delaney, J. K.; Mauzerall, D. C.; Fleming, G. R.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F.; Donohoe, R. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11181.
- (61) a) Balzani, V.; Scandola, F.; *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, **1991**. b) De Cola, L.; Belser, P.; *Coord Chem. Rev.* **1998**, 177, 301. c) Schlicke, B.; Belser, P.; De Cola, L.; Sabbioni, E.; Balzani, V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4207.
- (62) Rau, S.; Schäfer, B.; Schebesta, S.; Grüßling, A.; Poppitz, W.; Walther, D.; Duati, M.; Browne, W. R.; Vos, J. G.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1503.
- (63) a) Ward, M. D.; Barigelletti, F.; *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216-217, 127. b) White, C. M.; Gonzalez, M. F.; Bardwell, D. A.; Rees, L. H.; Jeffery, J. C.; Ward, M. D.; Armaroli, N.; Calogero, G.; Barigelletti, F.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 727. c) Armaroli, N.; Barigelletti, F.; Calogero, G.; Flamigni, L.; White, C. M.; Ward, M. D.; *Chem. Commun.* **1997**, 2181.
- (64) Freys, J. C.; Wenger, O. S.; *Eur. J. Inorg. Chem* **2010**, doi: 10.1002/ejic.201000815
- (65) a) Boyde, S.; Strousse, G. F.; Jones, W. E.; Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7448. b) Simon, J. A.; Curry, S. L.; Schmehl, R. H.; Schatz, T. R.; Piotrowiak, P.; Jin, X. Q.; Thummel, R. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11012. c) Maubert, B.; McClenenaghan, N. D.; Indellis, M. T.; Campagna, S.; *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 447. d) Wilson, G. J.; Launikonis, A.; Sasse, W. H. F.; Mau, A. W. H.; *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 4860. e) Murtaza, Z.; Graff, D. K.; Zipp, A. P.; Worl, L. A.; Jones, W. E.; Bates, W. D.; Meyer, T. J.; *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 10504. f) Schanze, K. S.; MacQueen, D. B.; Perkins, T. A.; Cabana, L. A.; *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 122, 63. g) Walther, M. E.; Wenger, O. S.; *Dalton Trans.* **2008**, 6311.
- (66) Haga, M. A.; Tsunemitsu, A.; *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 164, 137.
- (67) a) Tadokoro, M.; Toyoda, J.; Isobe, K.; Itoh, T.; Miyazaki, A.; Enoki, T.; Nakasuji, K.; *Chem. Lett.* **1995**, 613. b) Tadokoro, M.; Kitajima, T.; Shimada-Unemoto, H.; Nakanishi, N.; Isobe, K.; Nakasuji, K.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **2002**, 99, 4850.
- (68) a) Ponce, A.; Gray, H. B.; Winkler, J. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8187. b) Wenger, O. S.; Leigh, B. S.; Villahermosa, R. M.; Gray, H. B.; Winkler, J. R.; *Science* **2005**, 307, 99.
- (69) Hanss, D.; Freys, J. C.; Wenger, O. S.; *Eur. J. Chem.* **2009**, 4850.
- (70) Winkler, J. R.; Gray, H. B.; *Chem. Rev.* **1992**, 92, 369.
- (71) Chen, J.; Reed, M. A.; Rawlett, A. M.; Tour, J. M.; *Science* **1999**, 286, 1550.
- (72) Lewis, F. D.; Liu, J.; Weigel, W.; Rettig, W.; Kurnikov, I. V.; Beratan, D. N.; *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **2002**, 99, 12536 et les références citées dans ce papier.

- (73) Gray, H. B.; Winkler, J. R.; *Q. Rev. Biophys.* **2003**, 36, 341.
- (74) Gray, H. B.; Winkler, J. R.; *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **2005**, 102, 3534.
- (75) Davis, W. B.; Svec, W. A.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R.; *Nature* **1998**, 396, 60.
- (76) Fortage, J.; Göransson, E.; Blart, E.; Becker, H. C.; Hammarström, L.; Odobel, F.; *Chem. Commun.* **2007**, 4629.
- (77) Goldsmith, R. H.; Sinks, L. E.; Kelley, R. F.; Betzen, L. J.; Liu, W. H.; Weiss, E. A.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R.; *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **2005**, 102, 3540.
- (78) Weber, K.; Hockett, L.; Creager, S.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 8286.
- (79) Schanze, K. S.; Cabana, L. A.; *J. Phys. Chem* **1990**, 94, 2740.
- (80) Sauvage, J.-P.; Collin, J.-C.; Chambron, J.-C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L.; *Chem. Rev.* **1994**, 94, 993.
- (81) Helms, A.; Heiler, D.; McLendon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4325.
- (82) Kalyanasundaram, K.; *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, London, **1994**.
- (83) Welter, S.; Lafalet, F.; Cecchetto, E.; Vergeer, F.; De Cola, L.; *Chem. Phys. Chem.* **2005**, 6, 2417.
- (84) Geiß, B.; Lambert, C.; *Chem. Commun.* **2009**, 1670.
- (85) a) Whittle, V. L.; Williams, A. G.; *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6596. b) Colombo, M. G.; Hauser, A.; Güdel, H. U.; *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3088.
- (86) a) Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H. E.; Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4304. b) Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E.; *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1704. c) Coppo, P.; Plummer, A.; De Cola, L.; *Chem. Commun.* **2004**, 1774.
- (87) a) Lowry, M. S.; Bernhard, S.; *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7970 b) Lowry, M. S.; Goldsmith, J. I.; Slinker, J. D.; Rohl, R.; Pascal, R. A.; Malliaras, G. G.; Bernhard, S.; *Chem. Mat.* **2005**, 17, 5712.
- (88) De Angelis, F.; Fantacci, S.; Evans, N.; Klein, C.; Zakeeruddin, J. E.; Moser, J. E.; Kalyanasundaram, K.; Bolink, H. J.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5989.
- (89) Alkaitis, S. A.; Beck, G.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5723.
- (90) a) Hanss, D.; Wenger, O. S.; *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9081 b) Hanss, D.; Wenger, O. S.; *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 671. c) Hanss, D.; Walther, M. E.; Wenger, O. S.; *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7034.

# **Experimental section**

## **1. General information**

### **1. 1. Chemicals and deoxygenated procedures**

All solvents and reagents for synthesis were purchased either from Acros or from Aldrich, and they used without further purification.  $\text{IrCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{RuCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  were purchased from Alfa Aesar, and all experiments were carried out under an  $\text{N}_2$  atmosphere.

Some solvents were dried by distillation from the appropriate drying agent under nitrogen.

For lifetime and transient absorption measurements under nitrogen atmosphere, special home-made quartz cuvettes were deoxygenated via several freeze-pump thaw cycles.

### **1. 2. Instrumentations**

#### **1. 2. A. Nuclear Magnetic Resonance**

$^1\text{H}$ -NMR (Nuclear Magnetic Resonance) spectra were acquired on a Bruker AVANCE 400 (400 MHz) spectrometer. The spectra were referenced to residual proton-solvent references ( $\text{CD}_3\text{CN}$ : 1.94 ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : 5.32 ppm,  $\text{CDCl}_3$ : 7.26 ppm). In the assignments, the chemical shift (in ppm) is given first, followed, in brackets, by the multiplicity of the signals (s: singlet, d: doublet, t: triplet, dd: doublet of doublet, m: multiplet), the value of the coupling constants in Hertz (Hz), the number of protons implied and their assignments.

### **1. 2. B. Mass spectroscopy and elemental analysis**

Low-resolution electrospray ionization mass spectra were obtained by using a Finnigan MAT SSQ 7000 instrument, and High-resolution electrospray ionization mass spectra were done on a QSTAR XL (AB/MDS Sciex) instrument.

Elemental analysis was performed by Dr. Hansjörg Eder (School of Pharmaceutical Sciences, University of Geneva, Switzerland).

### **1. 2. C. Optical and luminescence spectroscopy**

Optical absorption was measured on a Cary 5000 UV-VIS-NIR spectrophotometer from Varian and steady-state luminescence spectroscopy was recorded with a Horiba Fluorolog-3 using Quartz cuvettes from Hellma (111-QS) in acetonitrile or dichloromethane solution at 25°C.

### **1. 2. D. Luminescence lifetimes and transient absorption**

The measurements based on the experimental setup of professor A. Hauser (Department of Physical Chemistry, University of Geneva, Switzerland) were performed with a Quantel brilliant Nd:YAG laser with an integrated Magic Prism OPO as an excitation source and a detection system consisting of a Spex 270M monochromator, a Hamamatsu photomultiplier, and a Tektronix TDS 540 oscilloscope. The probe beam used for transient absorption spectroscopy came from a 900-W tungsten lamp. The samples were deoxygenated.

### **1. 2. C. Electrochemistry and X-ray measurements**

Cyclic voltammetry was obtained by Versastat3-100 Potentiostat equipped with the K0264 Micro-Cell kit and a platinum working electrode from Princeton Applied Research. A platinum wire was used as a counter electrode and a silver wire as a quasi-reference electrode. We recalculated the redox potential with using ferrocene as a reference. The electrolyte solution was made of a distilled acetonitrile with recrystallized in absolute ethanol 0.1M tetrabutylammonium hexafluorophosphate salt.

X-ray measurements were performed by G. Bernardinelli (Laboratory of X-ray Crystallography, University of Geneva, Switzerland).

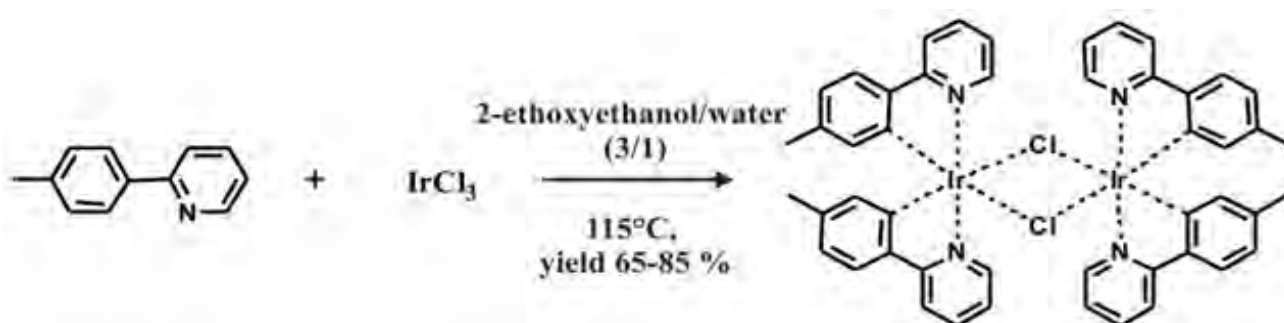
## 2. Synthesis procedures and characterizations

### 2. 1. Compounds from chapter 1

#### 2. 1. A. Cyclometalated Iridium complexes

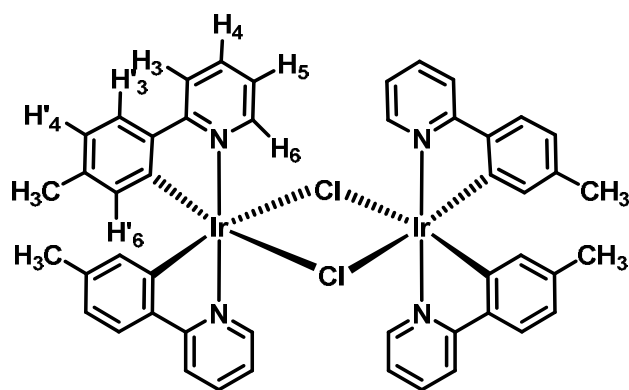
The first step in the synthesis of the cyclometalated iridium complexes, is the formation of a dichloro-bridged dimer by reacting a 2-(*p*-tolyl)pyridine with the  $\text{IrCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ .

We use the standard protocol for formation of cyclometalated iridium complexes. An example is the use of 2-*p*-tolylpyridine as a cyclometalated ligand and 2,2'-biimidazole or 2,2'-dimethylbiimidazole as auxiliary ligand. All the complexes were synthesized in two steps.



**Composé 1**

**Synthesis  $\text{Ir}_2(2\text{-}p\text{-tolylpyridine})_4(\text{Cl})_2$ , Composé 1. General procedure.** Cyclometalated Ir(III) dimers were synthesized by the method reported by different researchers<sup>1-4</sup>. 2.2 equivalents of the cyclometalating ligand were added to a 3 : 1 mixture of 2-ethoxyethanol and deionized water (15 ml: 5 ml) with 1 equivalent of  $\text{IrCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ . The reaction mixture was heated at reflux with constant stirring for 24 hours. The resulting precipitate was collected by suction filtration, washed with water and diethyl ether, and dried to yield a yellow solid. Yields varied from 65 to 85 percent. Attempts to improve the yield by evaporating some of the mother liqueous failed: second crops of filtrate were green, indicating partial decomposition of the product.

**Composé 1**

**Composé 1**,  $C_{48}H_{40}N_4Ir_2Cl_2$  [Iridium<sup>III</sup> (2-(*p*-tolylpyridine))<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> 1129.21 g.mol<sup>-1</sup>

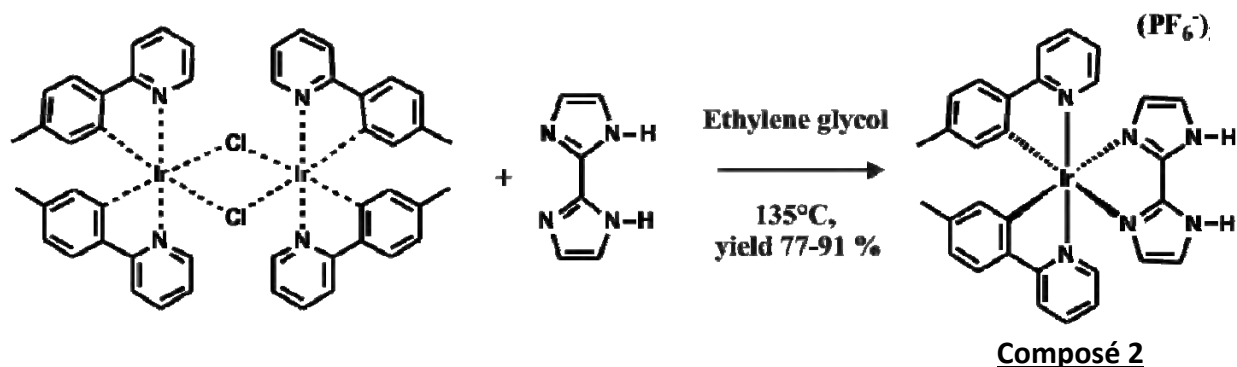
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.16 ppm (ddd, J = 5.8 Hz, J = 1.5 Hz, J = 0.8 Hz, 4H, **H**<sub>6</sub>); 7.79 (dd, J = 8.2 Hz, J = 1.6 Hz, J = 0.8 Hz, 4H, **H**<sub>5</sub>); 7.69 (ddd, J = 8.4 Hz, J = 7.4 Hz, J = 1.6 Hz, 4H, **H**<sub>3</sub>); 7.36 (d, J = 8.2 Hz, 4H, **H**<sub>3'</sub>); 6.71 (dd, J = 7.4 Hz, J = 5.7 Hz, J = 1.6 Hz, 4H, **H**<sub>4</sub>); 6.55 (dd, J = 7.9 Hz, J = 1.6 Hz, J = 0.8 Hz, 4H, **H**<sub>4'</sub>); 5.73 (d, J = 1.33 Hz, 4H, **H**<sub>6'</sub>); 1.92 (s, 12H, **CH**<sub>3</sub>).

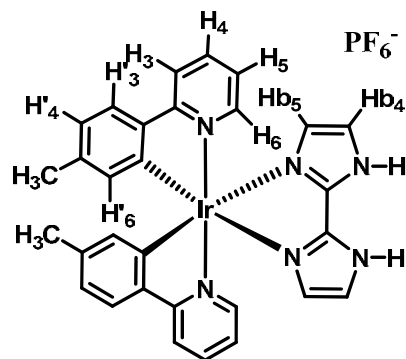
**ES-MS m/z (calc):** 529.4 (529.1, [Ir(2-(*p*-tolylpyridine))<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

This NMR spectrum is consistent with an isomerically pure product. This is in line with previous studies.

### Synthesis of [Ir(2-*p*-tolylpyridine)<sub>2</sub>(2,2'-biimidazole)]<sup>+</sup>, **Composé 2**. General Procedure for all monomers.

1 equivalent of dichloro-bridged iridium dimer, **Composé 1** and 2.1 equivalents of biimidazole ligand, in ethanol, were refluxed overnight. After cooling to room temperature, the target complex was precipitated as a hexafluorophosphate salt through addition of an aqueous NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> solution. The precipitate was filtered, washed with water, ethanol and diethyl ether, and dried. Yields vary from 77 to 91 percent depending on the exact nature of the 2,2'-biimidazole ligand.

**Composé 2**

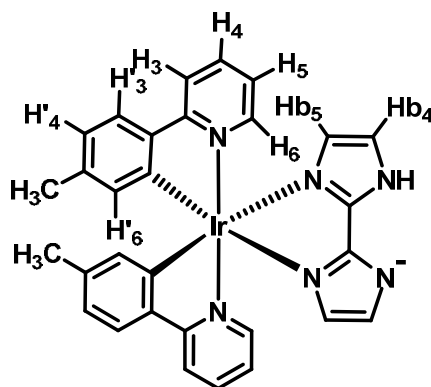
**Composé 2**

**Composé 2**,  $C_{30}H_{26}N_6IrPF_6$  [Iridium<sup>III</sup> (2-(*p*-tolylpyridine))<sub>2</sub>(2,2'-biimidazole)]<sup>+</sup> (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.80 ppm (d, J = 8.3 Hz, 2H, **H<sub>6</sub>**); 7.69 (t, J = 8.3 Hz, 2H, **H<sub>5</sub>**); 7.66 (d, J = 6.1 Hz, 2H, **H<sub>3</sub>**); 7.52 (d, J = 8.0 Hz, 2H, **H<sub>3</sub>'**); 7.13 (d, J = 1.2 Hz, 2H, **H<sub>b4</sub>**); 6.95 (t, J = 6.1 Hz, 2H, **H<sub>4</sub>**); 6.77 (d, J = 7.9 Hz, 2H, **H<sub>4</sub>'**); 6.53 (d, J = 1.2 Hz, 2H, **H<sub>b5</sub>**); 6.17 (s, 2H, **H<sub>6</sub>'**); 2.07 (s, 6H, **CH<sub>3</sub>**).

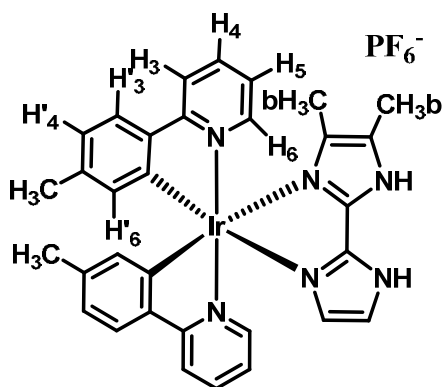
ES-MS m/z (calc): 529.2 (529.1, [Ir(2-(*p*-tolylpyridine))<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 663.5 (663.2, [Ir(2-(*p*-tolylpyridine))<sub>2</sub>(2,2'-biimidazole)]<sup>+</sup>).

Anal. Calcd for  $C_{30}H_{26}N_6IrPF_6$ : C, 44.61; H, 3.24; N, 10.40. Found: C, 46.16; H, 3.83.; N, 9.82.

**Composé 2'**

**Composé 2'**  $C_{30}H_{26}N_6IrPF_6$  [Iridium<sup>III</sup> (2-(*p*-tolylpyridine))<sub>2</sub>(2,2'-biimidazole)].

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.75 ppm (d, J = 8.3 Hz, 2H, **H<sub>6</sub>**); 7.69 (d, J = 6.1 Hz, 2H, **H<sub>3</sub>**); 7.63 (t, J = 8.3 Hz, 2H, **H<sub>5</sub>**); 7.50 (d, J = 8.0 Hz, 2H, **H<sub>3</sub>'**); 7.01 (d, J = 1.2 Hz, 2H, **H<sub>b4</sub>**); 6.89 (t, J = 6.1 Hz, 2H, **H<sub>4</sub>**); 6.77 (d, J = 7.9 Hz, 2H, **H<sub>4</sub>'**); 6.48 (d, J = 1.2 Hz, 2H, **H<sub>b5</sub>**); 6.23 (s, 2H, **H<sub>6</sub>'**); 2.13 (s, 6H, **CH<sub>3</sub>**).

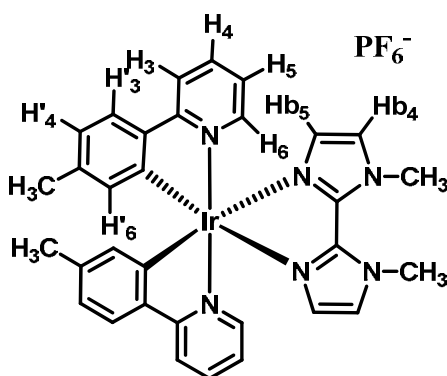
**Composé 3**

**Composé 3**  $C_{34}H_{34}N_6IrPF_6$  [Iridium<sup>III</sup> (2-(*p*-tolylpyridine))<sub>2</sub>(2,2'-Bis(4,5-dimethylimidazole))]<sup>+</sup> (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.81 ppm (d, J = 7.2 Hz, 2H, **H**<sub>6</sub>); 7.79 (d, J = 6.1 Hz, 2H, **H**<sub>3</sub>); 7.65 (ddd, J = 7.2 Hz, J = 8.0 Hz, 2H, **H**<sub>5</sub>); 7.47 (d, J = 7.9 Hz, 2H, **H**<sub>3</sub><sup>'</sup>); 6.92 (ddd, J = 8.0 Hz, J = 6.1 Hz, 2H, **H**<sub>4</sub>); 6.71 (d, J = 7.9 Hz, 2H, **H**<sub>4</sub><sup>'</sup>); 6.07 (s, 2H, **H**<sub>6</sub><sup>'</sup>); 2.17 (s, 2H, **CH**<sub>3b</sub>), 2.06 (s, 6H, **CH**<sub>3</sub>); 1.24 (s, 6H, **CH**<sub>3b</sub>).

ES-MS m/z (calc): 529.3 (529.1, [Ir(2-(*p*-tolylpyridine))<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 719.7 (719.2, [Ir(2-(*p*-tolylpyridine))<sub>2</sub>(2,2'-Bis(4,5-dimethylimidazole))]<sup>+</sup>).

Anal. Calcd for  $C_{34}H_{34}N_6IrPF_6$ : C, 47.21; H, 3.97; N, 9.72. Found: C, 47.42; H, 4.00; N, 9.42.

**Composé 4**

**Composé 4**  $C_{30}H_{26}N_6IrPF_6$  [Iridium<sup>III</sup> (2-(*p*-tolylpyridine))<sub>2</sub>(1,1'-dimethyl-(2,2'-biimidazole))]<sup>+</sup> (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

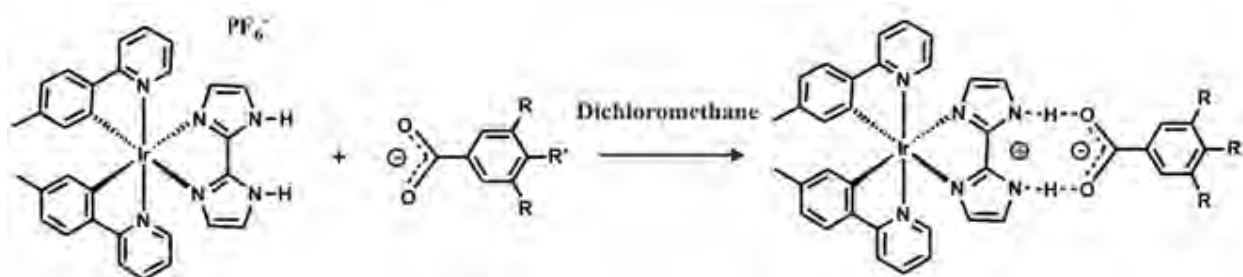
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 7.87 ppm (d, J = 6.0 Hz, 2H, **H**<sub>6</sub>); 7.74 (t, J = 6.0 Hz, 2H, **H**<sub>5</sub>); 7.67 (d, J = 7.5 Hz, 2H, **H**<sub>3</sub>); 7.50 (d, J = 8.2 Hz, 2H, **H**<sub>3</sub><sup>'</sup>); 7.13 (d, J = 1.2 Hz, 2H, **H****b**<sub>4</sub>) ; 6.84 (t, J = 7.5 Hz, 2H,

**H<sub>4</sub>**); 6.71 (d, J = 8.2 Hz, 2H **H<sub>4</sub>'**); 6.47 (d, J = 1.2 Hz, 2H, **H<sub>b5</sub>**); 6.21 (s, 2H, **H<sub>6</sub>'**); 4.16 (s, 6H, **NCH<sub>3</sub>**); 2.10 (s, 6H, **CH<sub>3</sub>**).

**ES-MS m/z (calc):** 528.8 (529.1, [Ir(2-(*p*-tolylpyridine))<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 691.0 (691.2, [Ir(2-(*p*-tolylpyridine))<sub>2</sub>(1,1'-dimethyl-(2,2'-biimidazole))] <sup>+</sup>).

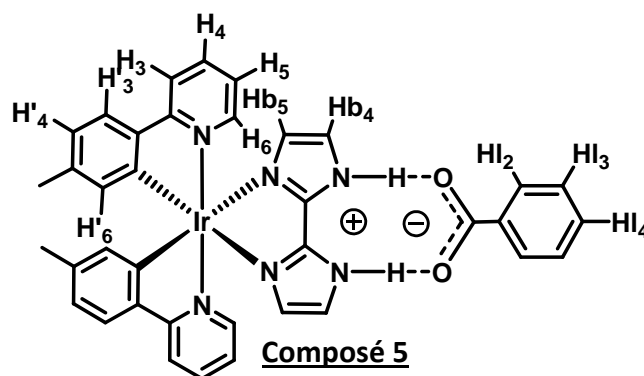
## 2. 1. B. Iridium adducts

For the PCET project, cyclometalated iridium 2,2'-biimidazole complex, **Composé 2**, was coupled with various benzoates via hydrogen bonds between biimidazole N...H groups and the COO<sup>-</sup> part of the benzoate to obtain the adequate salt bridge. For this study, four benzoates were investigated, the unsubstituted benzoate, the 3,5-dinitrobenzoate, 4-(*N,N*-dimethylamino)benzoate and 1-naphthalate.



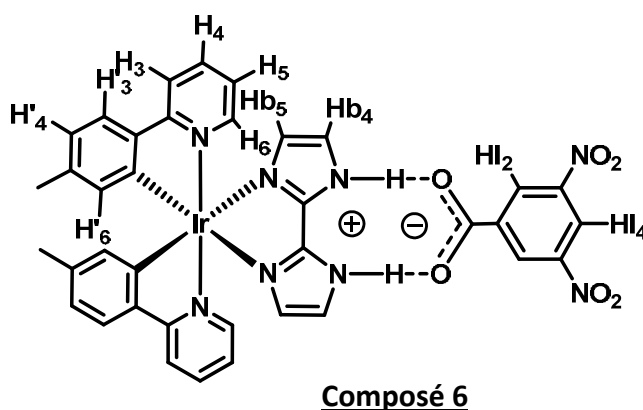
**Composé 5:** R= H, R'=H; **Composé 6:** R= NO<sub>2</sub>, R'= H; **Composé 7** R= H, R'= NMe<sub>2</sub>.

**General procedure for the adduct 1:1 formation between the cyclometalated Ir(III) complex and benzoates.** 1 equivalent of [Ir(2-(*p*-tolylpyridine))<sub>2</sub>(2,2'-biimidazole)]<sup>+</sup>, **Composé 2**, reacted with 1 equivalent of benzoate in dichloromethane. The reaction mixture was agitated during 3 hours, and then evaporated to dryness. The solid was redissolved in acetonitrile and filtered. Diethyl ether was added to the solution to induce a precipitation of a yellow solid in quantitative yield.



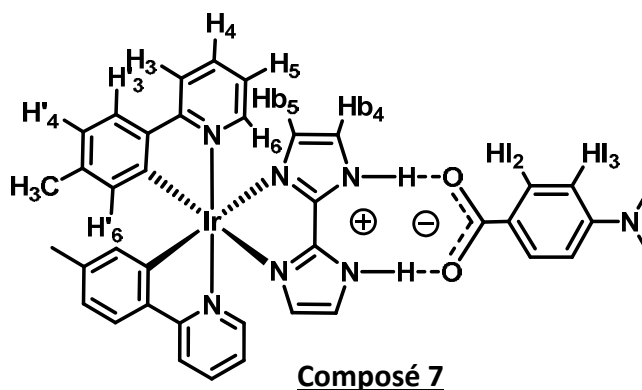
**Composé 5**  $C_{37}H_{31}N_6O_2Ir$  [Iridium<sup>III</sup> (2-(*p*-tolylpyridine))<sub>2</sub>(2,2'-biimidazole)]<sup>+</sup>[benzoate]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.11 ppm (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2H, **H12**); 7.80 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H, **H6**); 7.70 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 2H, **H3**); 7.67 (t,  $J$  = 8.2 Hz, 2H, **H5**); 7.52 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 1H, **H4**); 7.52 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H, **H3'**); 7.44 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 2H, **H13**); 7.14 (s, 2H, **Hb4**); 6.93 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 2H, **H4**); 6.77 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H, **H4'**); 6.50 (s, 2H, **Hb5**); 6.20 ppm (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H, **H6'**); 2.11 ppm (s, 6H, **CH3**).



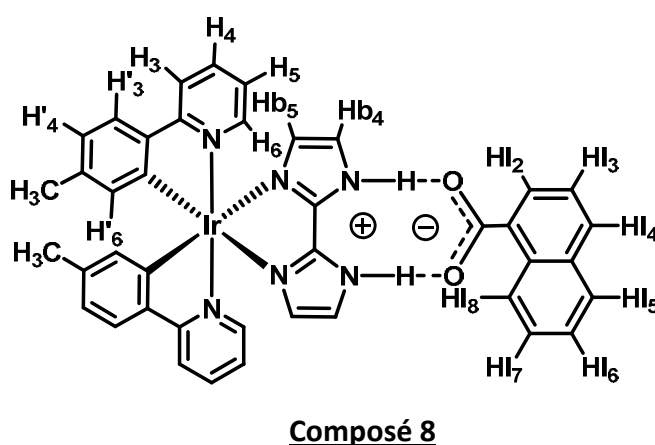
**Composé 6**  $C_{37}H_{29}N_8O_6Ir$  [Iridium<sup>III</sup> (2-(*p*-tolylpyridine))<sub>2</sub>(2,2'-biimidazole)]<sup>+</sup>[3,5-dinitrobenzoate]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 9.28 ppm (d,  $J$  = 2.2 Hz, 2H, **H12**); 9.11 (t,  $J$  = 2.2 Hz, 1H, **H4**); 7.80 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H, **H6**); 7.72 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 2H, **H3**); 7.67 (t,  $J$  = 8.1 Hz, 2H, **H5**); 7.52 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H, **H3'**); 7.17 (s, 2H, **Hb4**); 6.92 (dd,  $J$  = 6.7 Hz, 8.1 Hz, 2H, **H4**); 6.77 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H, **H4'**); 6.51 (s, 2H, **Hb5**); 6.21 (s, 2H, **H6'**); 2.11 (s, 6H, **CH3**).



**Composé 7**  $C_{37}H_{31}N_6O_2Ir$  [Iridium<sup>III</sup> (2-(*p*-tolylpyridine))<sub>2</sub>(2,2'-biimidazole)]<sup>+</sup>[4-dimethylaminebenzoate]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.97 ppm (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, **H**<sub>12</sub>); 7.81 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, **H**<sub>6</sub>); 7.69 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, **H**<sub>3</sub>); 7.67 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H, **H**<sub>5</sub>); 7.52 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, **H**<sub>3</sub>); 7.44 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, **H**<sub>3</sub><sup>'</sup>); 7.13 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H, **H**<sub>b4</sub>); 6.95 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H); 6.78 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H); 6.67 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H); 6.53 ppm (d, *J* = 1.3 Hz, 2H, **H**<sub>b5</sub>); 6.18 ppm (s, *J* = 8.3 Hz, 2H, **H**<sub>6</sub><sup>'</sup>); 3.04 ppm (s, 6H, **NCH**<sub>3</sub>); 2.11 ppm (s, 6H, **CH**<sub>3</sub>).

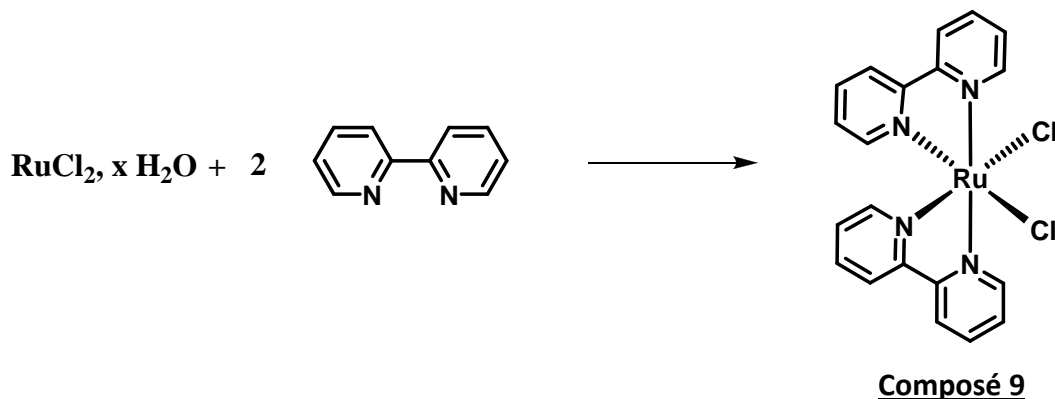


**Composé 8**  $C_{38}H_{33}N_6O_2Ir$  [Iridium<sup>III</sup> (2-(*p*-tolylpyridine))<sub>2</sub>(2,2'-biimidazole)]<sup>+</sup>[1-naphthalate]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.99 ppm (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, **H**<sub>18</sub>); 8.34 ppm (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, **H**<sub>12</sub>); 8.11 ppm (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, **H**<sub>14</sub>); 7.95 ppm (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, **H**<sub>15</sub>); 7.83 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, **H**<sub>6</sub>); 7.72 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H, **H**<sub>3</sub>); 7.69 (t, *J* = 8.1 Hz, 2H, **H**<sub>5</sub>); 7.65 ppm (dd, *J* = 8.8 Hz, *J* = 7.2 Hz 2H, **H**<sub>17</sub>); 7.57 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, **H**<sub>3</sub><sup>'</sup>); 7.56 ppm (dd, *J* = 7.2 Hz, *J* = 8.1 Hz 2H, **H**<sub>16</sub>); 7.53 ppm (dd, *J* = 7.2 Hz, *J* = 7.6 Hz 2H, **H**<sub>13</sub>); 7.18 (s, 2H, **H**<sub>b4</sub>); 6.96 (t, *J* = 8.1 Hz, 2H, **H**<sub>4</sub>); 6.82 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, **H**<sub>4</sub><sup>'</sup>); 6.57 (s, 2H, **H**<sub>b5</sub>); 6.18 (s, 2H, **H**<sub>6</sub><sup>'</sup>); 2.05 (s, 6H, **CH**<sub>3</sub>).

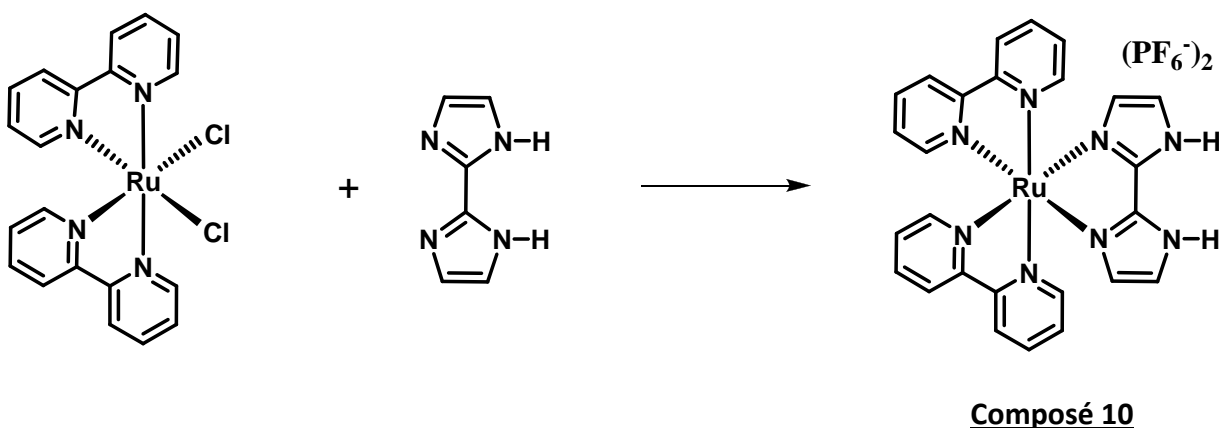
## 2. 1. C. Ruthenium polypyridyl complexes and adduct

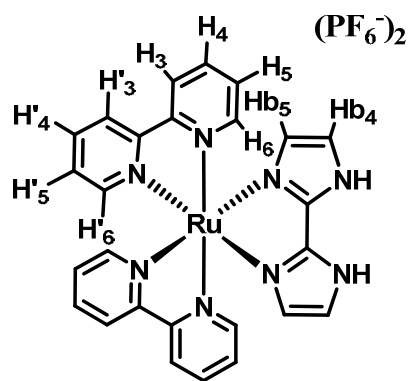
PCET supplementary studies was made with ruthenium polypyridyl complexes.



**Synthesis Ru(phenylpyridine)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>, Composé 9.** Polypyridyl Ru(II) complex was synthesized by the method reported in previous work<sup>5,6</sup>: RuCl<sub>2</sub>·x H<sub>2</sub>O (2.5 g, 9.6 mmol), bipyridine (3.07 g, 19 mmol), and LiCl (2.71 g, 0.6 mmol) were heated at reflux in dimethylformamide (15 ml) for 15 h. Then, the reaction was cooled to room temperature, 150 ml of acetone was added and the resultant solution cooled at 0 °C overnight. A black powder (2.8g) was filtered off (yield: 68%). No NMR spectroscopy was performed due to poor solubility of Composé 9 in all common solvents.

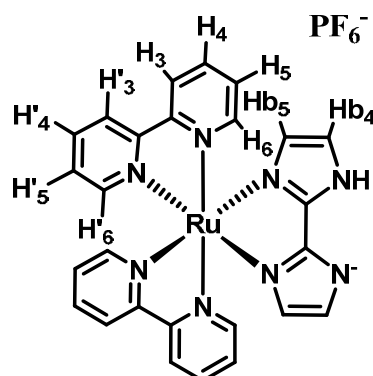
**Synthesis of [Ru(bipyridine)<sub>2</sub>(2,2'-biimidazole)]<sup>2+</sup>, Composé 10.** 2,2'-biimidazole (0.1 g, 0.8 mmol) and Composé 9 (0.5 g, 0.7 mmol) were heated in a 1:1 mixture of H<sub>2</sub>O and methanol for 24 h and the solution became dark red. When the solution cooled down, a saturated NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> solution was added and a red precipitate (0.3 g, yield: 53%) appeared and was filtered off and dried over vacuum.<sup>7</sup>



**Composé 10**

**Composé 10**  $C_{24}H_{22}N_8RuP_2F_{12}$  [Ruthenium<sup>II</sup>(2,2'-bipyridine)<sub>2</sub>(2,2'-biimidazole)]<sup>2+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.43 ppm (d, J = 5.6 Hz, 2H, **H<sub>3</sub>**); 8.41 ppm (d, J = 5.6 Hz, 2H, **H<sub>3</sub>'**); 8.01 ppm (d, J = 6.0 Hz, 2H, **H<sub>6</sub>**); 7.96 ppm (td, J = 7.6 Hz, J = 5.6 Hz, 2H, **H<sub>4</sub>**); 7.82 ppm (td, J = 7.2 Hz, J = 5.6 Hz, 2H, **H<sub>4</sub>'**); 7.84 (d, J = 8.1 Hz, 2H, **H<sub>6</sub>'**); 7.45 (t, J = 5.6 Hz, 2H, **H<sub>5</sub>'**); 7.31 (t, J = 7.2 Hz, 2H, **H<sub>5</sub>**); 7.27 (d, J = 1.2 Hz, 2H, **Hb<sub>4</sub>**); 6.42 (d, J = 1.2 Hz, 2H, **Hb<sub>5</sub>**).

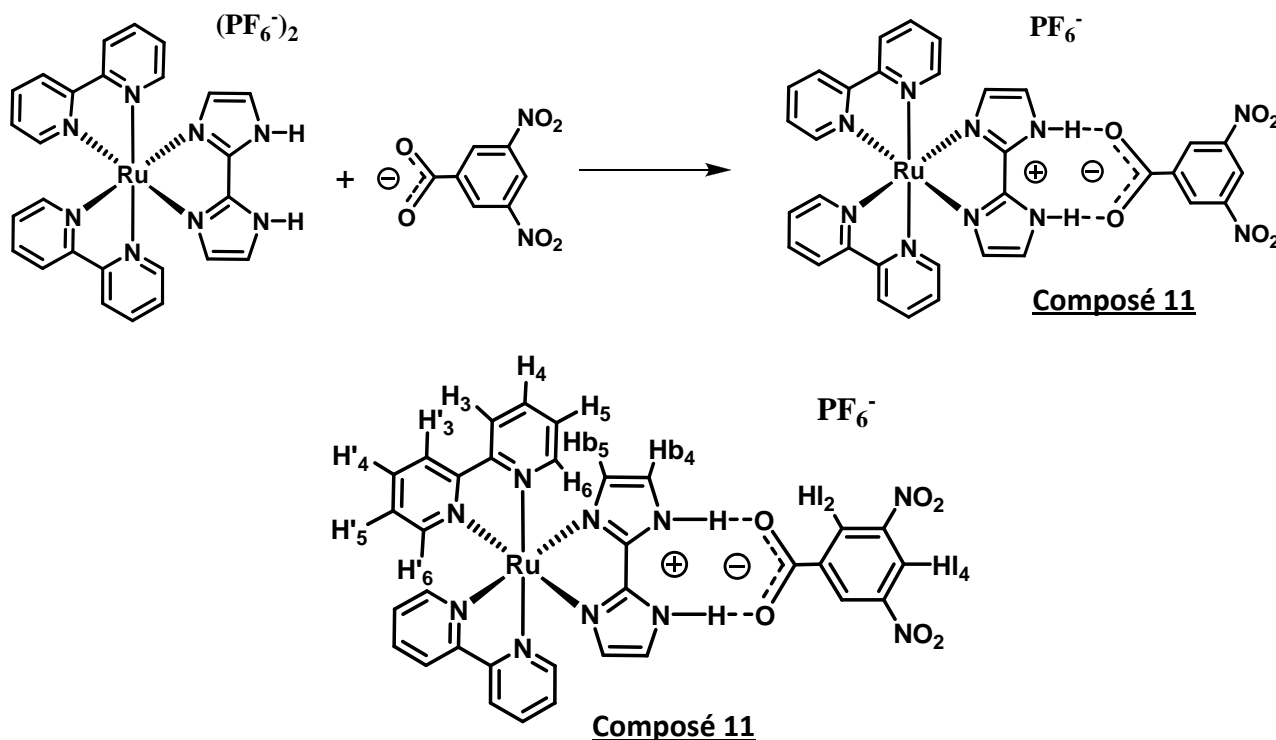
**Composé 10'**

**Composé 10'**  $C_{26}H_{21}N_8RuPF_6$  [Ruthenium<sup>II</sup>(2,2'-bipyridine)<sub>2</sub>(2,2'-biimidazole)]<sup>2+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ = 8.42 ppm (d, J = 8.8 Hz, 4H, **H<sub>3</sub>** and **H<sub>3</sub>'**); 8.01 ppm (d, J = 7.2 Hz, 2H, **H<sub>6</sub>**); 7.93 ppm (t, J = 7.6 Hz, 2H, **H<sub>4</sub>**); 7.91 ppm (t, J = 7.2 Hz, 2H, **H<sub>4</sub>'**); 7.84 (d, J = 8.1 Hz, 2H, **H<sub>6</sub>'**); 7.43 (t, J = 6.7 Hz, 2H, **H<sub>5</sub>'**); 7.30 (t, J = 8.1 Hz, 2H, **H<sub>5</sub>**); 7.20 (d, J = 1.2 Hz, 2H, **Hb<sub>4</sub>**); 6.36 (d, J = 1.2 Hz, 2H, **Hb<sub>5</sub>**).

### 1:1 Adduct formation between the polypyridyl Ru(II) complex and 3,5-dinitrobenzoate.

The ruthenium adduct was formed by the same procedure described before with iridium. Instead of using  $[\text{Ir}(p\text{-tolylpyridine})_2(2,2'\text{-biimidazoles})]^+$ , **Composé 2**, we used **Composé 10** to form **Composé 11**.

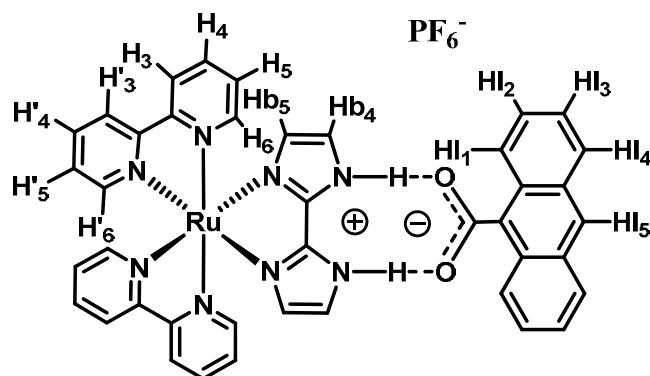


**Composé 11**  $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{RuPF}_6$  [Ruthenium<sup>II</sup> (2,2'-bipyridine)<sub>2</sub>(2,2'-biimidazole)]<sup>2+</sup>[3,5-dinitrobenzoate]<sup>-</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  = 9.10 ppm (d, J = 2.2 Hz, 2H, **H1**<sub>2</sub>); 9.01 (t, J = 2.2 Hz, 1H, **H1**<sub>4</sub>); 8.42 ppm (d, J = 8.8 Hz, 4H, **H3** and **H3'**); 8.01 ppm (d, J = 7.2 Hz, 2H, **H6**); 7.93 ppm (t, J = 7.6 Hz, 2H, **H4**); 7.91 ppm (t, J = 7.2 Hz, 2H, **H4'**); 7.84 (d, J = 8.1 Hz, 2H, **H6'**); 7.43 (t, J = 6.7 Hz, 2H, **H5'**); 7.30 (t, J = 8.1 Hz, 2H, **H5**); 7.20 (d, J = 1.2 Hz, 2H, **Hb4**); 6.36 (d, J = 1.2 Hz, 2H, **Hb5**).

## 2. 2. Compound from chapter 2

In this part I synthesized an energy transfer adduct with the same procedure described before, but using anthracene-9-carboxylate with **Composé 10**.



**Composé 12**

### **Composé 12**

$C_{41}H_{31}N_8O_2RuPF_6$

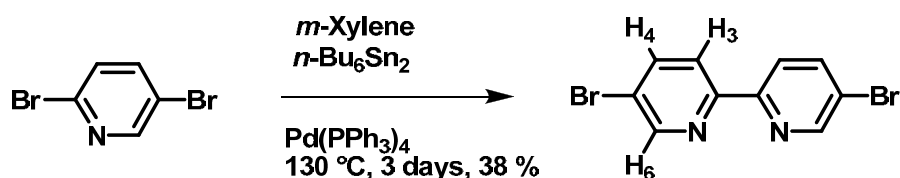
[Ruthenium<sup>II</sup> (2,2'-bipyridine)<sub>2</sub>(2,2'-

biimidazole)]<sup>2+</sup>[anthracene-9-carboxylate]<sup>-</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ = 8.61 (s, 2H, **H<sub>5</sub>**); 8.33 ppm (d, J = 8.8 Hz, 4H, **H<sub>3</sub>** and **H<sub>3'</sub>**); 8.24 ppm (d, J = 8.2 Hz, 4H, **H<sub>1</sub>**); 8.09 ppm (d, J = 8.2 Hz, 2H, **H<sub>4</sub>**); 7.98 ppm (t, J = 7.6 Hz, 2H, **H<sub>4</sub>**); 7.94 ppm (t, J = 7.2 Hz, 2H, **H<sub>4'</sub>**); 7.93 (d, J = 8.1 Hz, 2H, **H<sub>6</sub>**); 7.81 (d, J = 8.1 Hz, 2H, **H<sub>6'</sub>**); 7.59 ppm (t, J = 8.2 Hz, 2H, **H<sub>2</sub>**); 7.53 ppm (t, J = 8.2 Hz, 2H, **H<sub>3</sub>**); 7.45 (t, J = 6.7 Hz, 2H, **H<sub>5'</sub>**); 7.35 (t, J = 8.1 Hz, 2H, **H<sub>5</sub>**); 7.22 (d, J = 1.2 Hz, 2H, **H<sub>b4</sub>**); 6.36 (d, J = 1.2 Hz, 2H, **H<sub>b5</sub>**).

## 2. 3. Compounds in chapter 3

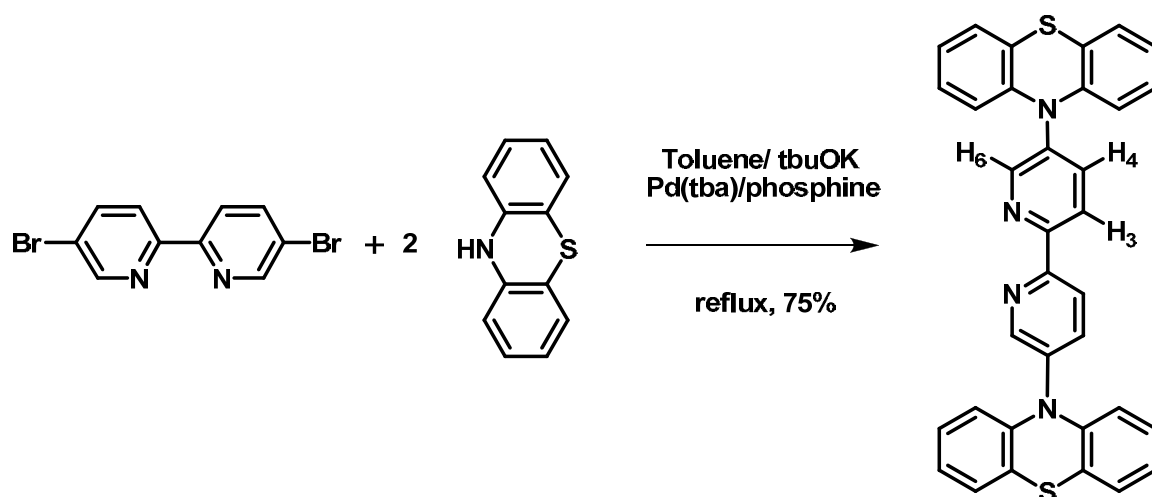
### 2. 3. A. ligands



**5,5'-Dibromo-2,2'-bipyridine**<sup>8</sup>. 2,5-dibromopyridine (5 g, 21.6 mmol) was charged into a flask and put under argon. Anhydrous *m*-xylene (150 ml) was added from a syringe, followed by

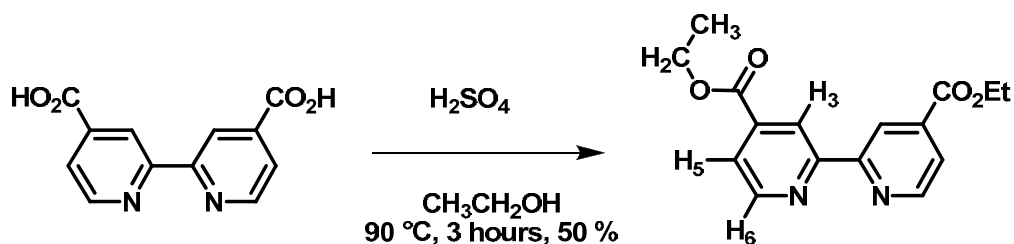
hexa-*n*-butyldistannane (5.6 mL, 50 mol %). Nitrogen gas was bubbled through the stirred solution for 2h before Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.5 g, 0.431 mmol) was added. The reaction mixture was heated to 130°C for 3 days, then aqueous EDTA (1M, 130 mL) was added. After stirring for 1h at room temperature, the phases were separated. The aqueous phase was extracted with chloroform (4 × 100 mL), and the combined organic phases were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After evaporation of the solvents, the crude product was chromatographed (alumina, 6:1 hexanes/ethyl acetate), yielding 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine as a white solid (2,4 g, 38 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ = 8.70 (d, J = 2.3 Hz, 2H, **H**<sub>3</sub>); 8.30 (d, J = 8.6 Hz, 2H, **H**<sub>6</sub>); 7.95 (dd, J = 8.6 Hz, J = 2.3 Hz, 2H, **H**<sub>4</sub>).



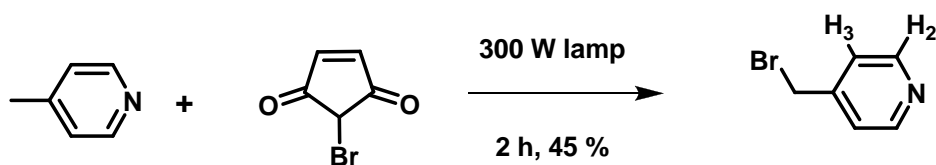
**5,5'-Diphenothiazine-2,2'-bipyridine**<sup>9</sup>. To a two-necked flask containing 5,5'-Dibromo-2,2'-bipyridine. (0.65 g, 2 mmol), phenothiazine (0.83 g, 4 mmol), Pd(dba)<sub>2</sub> (30 mg, 0.05 mmol), and sodium *t*-butoxide (0.7 g, 5 mmol) were added to a solution of triphenylphosphine (20 mg, 0.08 mmol) in toluene and 10 ml of anhydrous toluene under N<sub>2</sub> atmosphere. The mixture was refluxed for 12 hours and then the hot reaction mixture was filtered in order to remove insoluble solids. After solvent was removed, the crude product was purified by column chromatography on a silica gel stationary phase. The eluant was a 1:1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentane mixture with increasing proportions of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> to elute the product. After evaporation of solvents and drying, a yellow powder (0.8g, 70%) was recovered.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.67 (d, J = 2.4 Hz, 2H, **H**<sub>6</sub>); 8.56 (d, J = 8.5 Hz, 2H, **H**<sub>3</sub>); 7.80 (dd, J = 8.5 Hz, J = 2.4 Hz, 2H, **H**<sub>4</sub>); 7.17 (dd, J = 8.0 Hz, J = 1.0 Hz, 4H, **H**<sub>PTZ</sub>); 7.01 (m, 4H, **H**<sub>PTZ</sub>); 6.98 (m, 4H, **H**<sub>PTZ</sub>); 6.56 (dd, J = 8.0 Hz, J = 1.0 Hz, 4H, **H**<sub>PTZ</sub>).



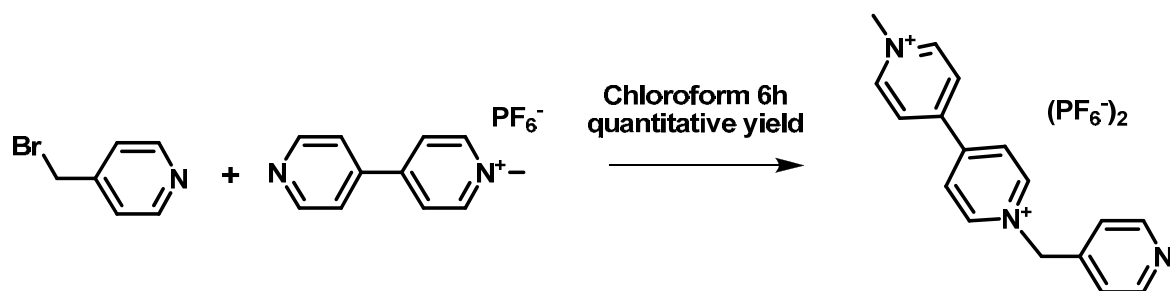
**2,2'-Bipyridine-4,4'-dicarboxylateic acid ethyl ester.** A solution of (0.3 g, 1.2 mmol) 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid in a mixture of 4 ml of concentrated sulphuric acid and 8 ml of absolute ethanol was refluxed for 3 hours, then cooled and poured on ice. Neutralization with 25 % aqueous sodium hydroxide caused precipitation of a white solid. The latter was collected by filtration, washed thoroughly with water and allowed to dry. The product was crystallized twice from 95 % ethanol, yielding diethyl-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate (0.2 g, 50%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.94 ppm (d,  $J$  = 1.0 Hz, 2H,  $\mathbf{H}_3$ ); 8.87 (dd,  $J$  = 5.0 Hz,  $J$  = 1.0 Hz, 2H,  $\mathbf{H}_6$ ); 7.91 (dd,  $J$  = 5.0 Hz,  $J$  = 1.0 Hz, 2H,  $\mathbf{H}_5$ ); 4.47 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 4H,  $\mathbf{CH}_2$ ); 1.44 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H,  $\mathbf{CH}_3$ ).



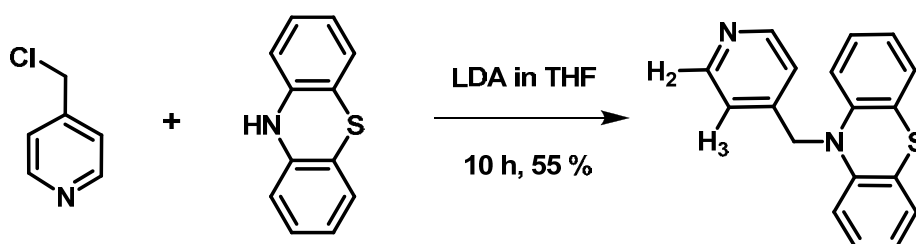
**4-(Bromomethyl)pyridine.**<sup>10</sup> 4-Methylpyridine (2g, 17 mmol) and powdered N-bromosuccinimide (2.94 g, 17 mmol) were refluxed in chloroform (40 ml) under irradiation with a 300 Watt lamp. After 2 h, the mixture was allowed to cool and the succinimide was filtered off. The solvent was evaporated. The crude product was purified by chromatography column using 90:10 toluene:chloroform, to obtain an oil (1 g; 45%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.47 ppm (d,  $J$  = 7.0 Hz, 2H,  $\mathbf{H}_2$ ); 7.19 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 2H,  $\mathbf{H}_3$ ); 2.63 (s, 2H  $\mathbf{CH}_2$ ).



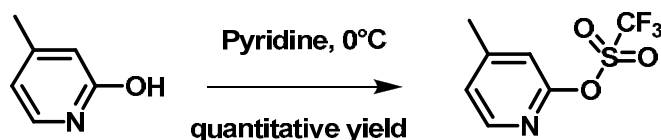
**4-(methyl-4,4'-bipyridinium)pyridine.** 4-(Bromomethyl)pyridine (0.7 g, 4 mmol) and N-methyl-4,4'-bipyridinium ion (1.3 g, 4 mmol) were added in  $\text{CH}_3\text{CN}$  at  $50^\circ\text{C}$  and the mixture was stirred during 3h. The solvent was evaporated and a small amount of water was added to dissolve the crude product. The final product was precipitated as a white solid (1g, 44%) after addition of a saturated  $\text{KPF}_6$  solution.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 8.99$  ppm (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H); 8.87 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H); 8.40 (m, 4H); 7.70 ppm (m, 2H); 7.47 (m, 2H); 5.82 (s,  $\text{CH}_2$ ); 4.44 (s,  $\text{CH}_3$ ).



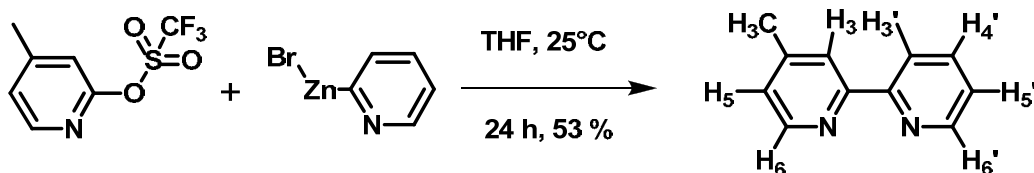
**4-(10-methyl-10H-phenothiazine)pyridine.**<sup>11</sup> Lithium diisopropyl amide (LDA) was generated by mixing freshly distilled diisopropyl amine (3 ml, 21.6 mmol) in 5 ml of THF with butyllithium (13.5 ml of a 1.6 M in hexane, 22 mmol). This solution was added dropwise during 30 min to phenothiazine (4 g, 20 mmol) in 20 ml of THF. The reaction mixture was cooled down to  $0^\circ\text{C}$  and 4-(chloromethyl)pyridine (1.35 g, 10 mmol) was added. The mixture was stirred and allowed to warm up slowly to room temperature overnight. The solvent was removed and the crude product was purified by chromatography column using a 49:31:20 mixture of hexane:toluene:EtOAc.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 8.58$  ppm (d,  $J = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_2$ ); 7.31 (dd,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_3$ ); 7.13 (dd,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{PTZ}}$ ); 7.02 (td,  $J = 8.1$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{PTZ}}$ ); 6.95 (td,  $J = 8.1$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{PTZ}}$ ); 6.58 (dd,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{PTZ}}$ ); 5.09 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).



**4-(methyl)-2-(trifluoromethanesulfonyl)oxypyridine.**<sup>12</sup> To 2-hydroxy-4-methylpyridine (3.15 g, 29 mmol) in dry pyridine (100ml) at 0 °C was rapidly added trifluoromethanesulfonic anhydride (10g, 35 mmol). The solution was stirred at 0 °C for 40 min and then was poured into a separatory funnel containing H<sub>2</sub>O (100 ml). The mixture was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; then concentrated in vacuo, followed by chromatography on deactivated silica gel (20:80, EtOAc: Hexane), gave a colorless oil (6.3 g, 91 %).

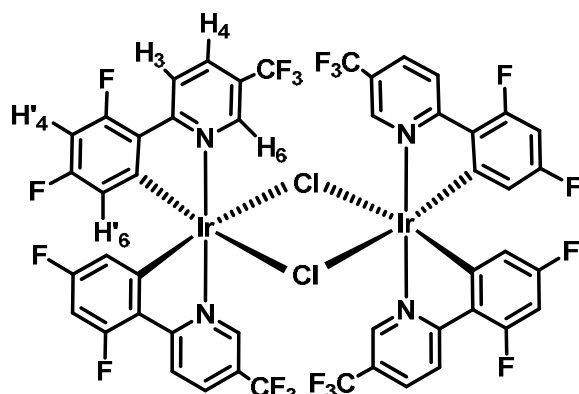
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.22 ppm (d, J = 5.0 Hz, 1H); 7.20 (d, J = 5.0 Hz, 1H); 6.99 (s, 1H); 2.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).



**4-(methyl)-bipyridine.**<sup>13</sup> to a solution of dry THF (35 ml) was added 4-(methyl)-2-(trifluoromethanesulfonyl)oxypyridine (3 g, 12.5 mmol), 2-pyridylzinc bromide (25 ml of a 0.5 M solution in THF, 12 mmol), Lithium Chloride (1 g, 24 mmol) and Pd(P(Ph)<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.2 g, 1% mol). The mixture was stirred at room temperature overnight. Then a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl (40 ml) and a aqueous solution of N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (40 ml) were added to quench the reaction. Organic phase was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and evaporated. Product (1.1 g, 54%) was isolated as a with solid after purification by flash chromatography using deactivated silica gel (30:70, EtOAc: Hexane).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.68 ppm (m, 1H, H<sub>6</sub>); 8.54 (d, J = 5.0 Hz, 1H, H<sub>6'</sub>); 8.38 (m, 1H, H<sub>3'</sub>); 8.23 (s, 1H, H<sub>3</sub>); 7.81 (td, J = 7.8 Hz, J = 1.8 Hz, 1H, H<sub>5'</sub>); 7.30 (m, 1H, H<sub>4'</sub>); 7.13 (m, 1H, H<sub>5</sub>); 2.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

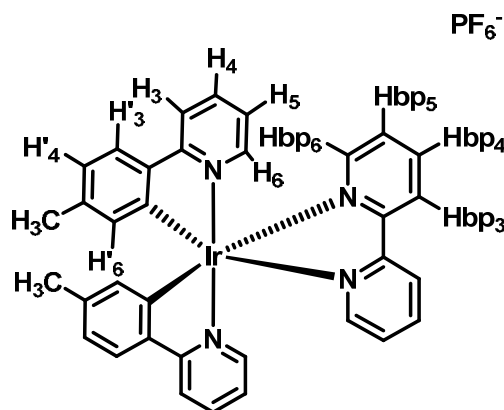
### 2. 3. B. Cyclometalated iridium complexes



**Composé 13**

**Composé 13, [Iridium (2-(2,4-difluorophenyl)-5-(trifluoromethyl)pyridine)]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.12 (d, J = 3.0 Hz, 4H, **H**<sub>6</sub>); 8.46 (dd, J = 8.8 Hz, J = 3.0 Hz, 4H, **H**<sub>3</sub>); 8.06 (dd, J = 8.8 Hz, J = 3.0 Hz, 4H, **H**<sub>4</sub>); 6.44 (ddd, J = 9.4 Hz, J = 9.0 Hz, J = 2.0 Hz, 4H, **H**'<sub>4</sub>); 5.09 (dd, J = 9.0 Hz, J = 2.0 Hz, 4H, **H**'<sub>6</sub>).

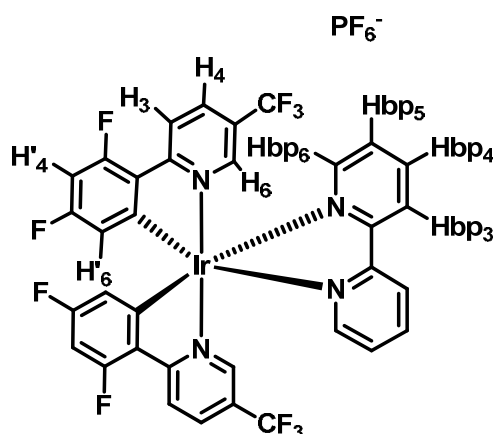


**Composé 14**

**Composé 14, [Iridium (2-(*p*-tolylpyridine))<sub>2</sub>(2,2'-bipyridine)]<sup>+</sup> PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.08 ppm (d, J = 7.8 Hz, 2H, **H**bp<sub>6</sub>); 8.20 (td, J = 7.8 Hz, J = 1.6 Hz, 2H, **H**bp<sub>5</sub>); 7.89 (dd, J = 7.8 Hz, J = 1.6 Hz, 2H, **H**bp<sub>3</sub>); 7.86 (d, J = 8.1 Hz, 2H, **H**<sub>3</sub>); 7.72 (ddd, J = 8.1 Hz, J = 5.7 Hz, J = 1.6 Hz, 2H, **H**<sub>4</sub>); 7.58 (d, J = 8.1 Hz, 2H, **H**'<sub>3</sub>); 7.46 (d, J = 5.7 Hz, 2H, **H**<sub>6</sub>); 7.39 (td, J = 7.8 Hz, J = 1.6 Hz, 2H, **H**bp<sub>4</sub>); 6.96 (ddd, J = 6.7 Hz, J = 5.7 Hz, J = 1.6 Hz, 2H, **H**<sub>5</sub>); 6.86 (d, J = 8.1 Hz, 2H, **H**'<sub>4</sub>); 6.09 (s, 2H, **H**'<sub>6</sub>); 2.14 (s, 6H, **CH**<sub>3</sub>).

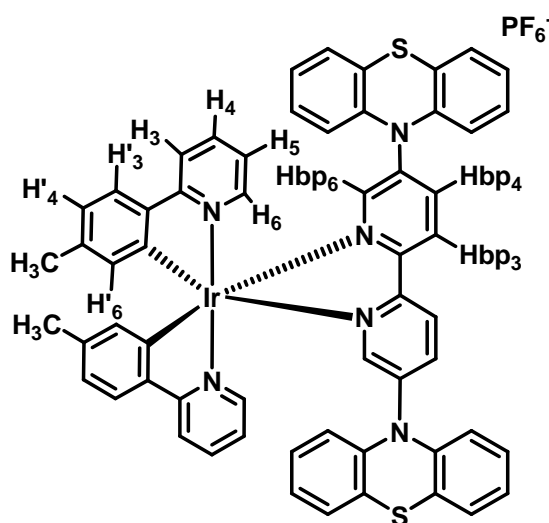
**ESI-MS: m/z calcd for C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Ir: 685.1937; found 685.1915.**

**Composé 15**

**Composé 15**, [Iridium (2-(2,4-difluorophenyl)-5-(trifluoromethyl)pyridine)<sub>2</sub> (2,2'-bipyridine)]<sup>+</sup> PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.15 ppm (d, J = 8.6 Hz, 2H, **H**<sub>6</sub>); 8.46 (dd, J = 9.0 Hz, J = 2.3 Hz, 2H, **H**<sub>3</sub>); 8.36 (td, J = 8.5 Hz, J = 1.6 Hz, 2H, **H**bp<sub>5</sub>); 8.03 (dd, J = 9.0 Hz, J = 1.6 Hz, 2H, **H**<sub>4</sub>); 7.90 (dd, J = 5.7 Hz, J = 1.6 Hz, 2H, **H**bp<sub>3</sub>); 7.60 (s, 2H, **H**bp<sub>6</sub>); 7.57 (td, J = 5.7 Hz, J = 1.6 Hz, 2H, **H**bp<sub>4</sub>); 6.63 (ddd, J = 8.0 Hz, J = 7.7 Hz, J = 2.3 Hz, 2H, **H**'<sub>4</sub>); 5.64 (dd, J = 8.0 Hz, J = 2.3 Hz, 2H, **H**'<sub>6</sub>).

ESI-MS: m/z calcd for C<sub>34</sub>H<sub>18</sub>F<sub>10</sub>N<sub>4</sub>Ir: 865.0995; found 865.1011

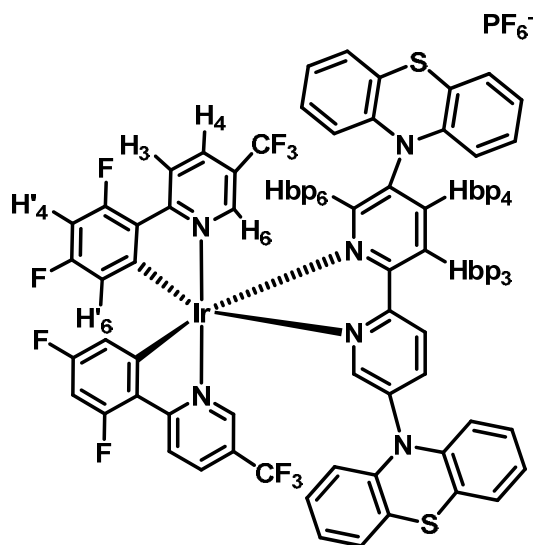
**Composé 16**

**Composé 16**, [Iridium (2-(*p*-tolylpyridine))<sub>2</sub> (5,5'-diphenothiazine-2,2'-bipyridine)]<sup>+</sup> PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.65 ppm (d, J = 8.6 Hz, 2H, **H**bp<sub>6</sub>); 7.81 (d, J = 7.4 Hz, 2H, **H**bp<sub>3</sub>); 7.75 (dd, J = 8.6 Hz, J = 7.4 Hz, 2H, **H**bp<sub>4</sub>); 7.60 (s, 2H, **H**<sub>3</sub>); 7.57 (dd, J = 8.6 Hz, J = 7.4 Hz, 2H, **H**<sub>4</sub>); 7.50 (d, J = 5.8 Hz, 2H, **H**'<sub>3</sub>); 7.42 (d, J = 8.6 Hz, 2H, **H**<sub>6</sub>); 7.19 (m, 16H, **H**<sub>PTZ</sub>); 7.06 (ddd, J = 7.4

Hz,  $J = 5.8$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 2H,  $\mathbf{H}_5$ ); 6.77 (dd,  $J = 7.4$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 2H,  $\mathbf{H}'_4$ ); 5.86 (s, 2H,  $\mathbf{H}'_6$ ); 2.02 (s, 6H,  $\mathbf{CH}_3$ ).

ESI-MS:  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{S}_2\text{Ir}$ : 1079.2573; found 1079.2536.

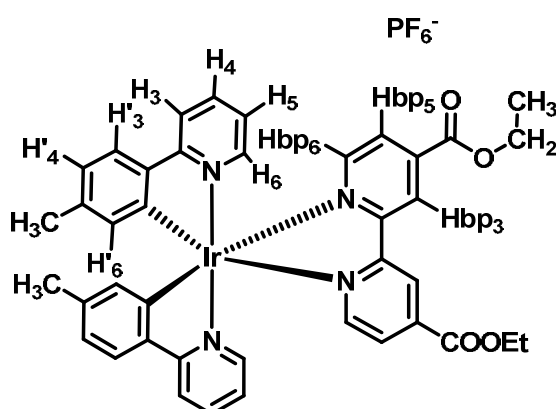


**Composé 17**

**Composé 17**, [Iridium (2-(2,4-difluorophenyl)-5-(trifluoromethyl)pyridine) $_2$ (5,5'-diphenothiazine-2,2'-bipyridine)] $^+$   $\text{PF}_6^-$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 8.72$  ppm (d,  $J = 9.4$  Hz, 2H,  $\mathbf{H}_6$ ); 8.41 (dd,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 3.0$  Hz, 2H,  $\mathbf{H}_3$ ); 8.06 (dd,  $J = 8.8$  Hz, 4H,  $\mathbf{H}_4$ ); 7.70 (dd,  $J = 6.0$  Hz,  $J = 3.0$ , 2H,  $\mathbf{Hbp}_4$ ); 7.58 (s, 2H,  $\mathbf{Hbp}_6$ ), 7.50 (d, 2H,  $\mathbf{Hbp}_3$ ); 7.24 (m, 16H,  $\mathbf{H}_{\text{PTZ}}$ ); 6.50 (dd,  $J = 8.1$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 2H,  $\mathbf{H}'_4$ ); 5.31 (dd,  $J = 8.1$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 2H,  $\mathbf{H}'_6$ ).

ESI-MS:  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{58}\text{H}_{32}\text{F}_{10}\text{N}_6\text{S}_2\text{Ir}$ : 981.1072; found 981.1105.

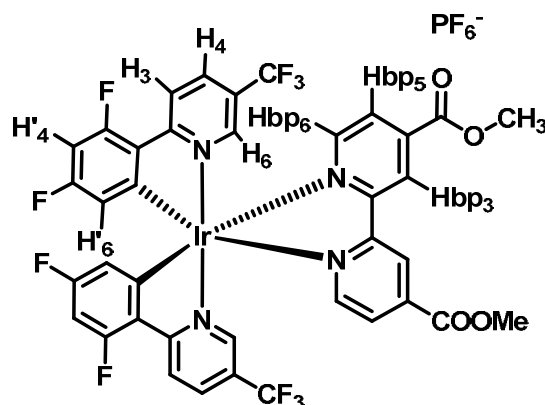


**Composé 18**

**Composé 18**, [Iridium (2-(*p*-tolylpyridine)) $_2$ (diethyl-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate)] $^+$   $\text{PF}_6^-$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 9.24$  ppm (s, 2H, **Hbp**<sub>3</sub>); 8.10 (d,  $J = 5.6$  Hz, 2H, **Hbp**<sub>6</sub>); 7.99 (dd,  $J = 5.6$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 2H, **Hbp**<sub>5</sub>); 7.84 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H, **H**<sub>3</sub>); 7.73 (td,  $J = 8.1$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 2H, **H**<sub>4</sub>); 7.57 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H, **H'**<sub>3</sub>); 7.54 (d,  $J = 5.6$  Hz, 2H, **H**<sub>6</sub>); 7.02 (td,  $J = 5.6$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 2H, **H**<sub>5</sub>); 6.86 (dd,  $J = 8.1$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 2H, **H'**<sub>4</sub>); 6.06 (s, 2H, **H'**<sub>6</sub>); 4.50 (q,  $J = 7.2$  Hz, 4H, **CH**<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>); 1.99 (s, 6H, **CH**<sub>3</sub>); 1.44 (t,  $J = 7.2$  Hz, 6H, **CH**<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>).

**ESI-MS**:  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ir}$ : 829.2365; found 829.2351.



**Composé 19**

**Composé 19**, [Iridium (2-(2,4-difluorophenyl)-5-(trifluoromethyl)pyridine)<sub>2</sub>(methyl-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate)]<sup>+</sup>  $\text{PF}_6^-$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 9.12$  ppm (s, 2H, **H**<sub>6</sub>); 8.46 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, **H**<sub>3</sub>); 8.14 (m, 4H, **Hbp**<sub>6</sub> and **Hbp**<sub>5</sub>); 8.04 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, **H**<sub>4</sub>); 7.48 (s, 2H, **Hbp**<sub>3</sub>); 6.63 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H, **H**<sub>4'</sub>); 5.57 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H, **H'**<sub>6</sub>); 2.11 (s, 6H, **CH**<sub>3</sub>).

**ESI-MS**:  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{F}_{10}\text{Ir}$ : 981.1072; found 981.1105.

### 3. References

- (1) Nonoyama, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 767.
- (2) Tamayo, A. B.; Alleyne, B. D.; Djurovich, P. I.; Lamansky, S.; Tsyba, I.; Ho, N. N.; Bau, R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7377.
- (3) Lowry, M. S.; Hudson, W. R.; Pascal, R. A.; Bernhard, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14129.
- (4) Tamayo, A. B.; Garon, S.; Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I. M.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8723.
- (5) Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3334.
- (6) Collin, J. P.; Sauvage, J. P.; *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 135.
- (7) Gouille, V.; Thummel, R. P.; *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1767.
- (8) Schwab, P. F. H.; Fleischer, F.; Michl, J.; *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 443.
- (9) Okamoto, T.; Kuratsu, M.; Kozaki, M.; Hirotsu, K.; Ichimura, A.; Matsushita, T.; Okada, K.; *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3493.
- (10) Vögte, F.; Windscheif, P.-M.; *Synthesis* **1994**, 87.
- (11) Chen, P.; Westmoreland, D.; Danielson, E.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1116.
- (12) Savage, S. A.; Smith, A. P.; Fraser, C. L.; *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 10046.
- (13) Kim, S.-H.; Rieke, R. D.; *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3329.