



**UNIVERSITÉ
DE GENÈVE**

Archive ouverte UNIGE

<https://archive-ouverte.unige.ch>

Thèse

2012

Open Access

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

Transferts couplés d'électrons et de protons entre des systèmes
hydroquinones/pyridines et phénols/pyridines et un métal de transition d6

Herzog, William René Raymond

How to cite

HERZOG, William René Raymond. Transferts couplés d'électrons et de protons entre des systèmes hydroquinones/pyridines et phénols/pyridines et un métal de transition d6. Doctoral Thesis, 2012. doi: 10.13097/archive-ouverte/unige:27312

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:27312>

Publication DOI: [10.13097/archive-ouverte/unige:27312](https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:27312)

UNIVERSITÉ DE GENÈVE

FACULTÉ DES SCIENCES

Section de chimie et biochimie
Département de chimie physique

Professeur Oliver Wenger
Professeur Andreas Hauser

**Transferts couplés d'électrons et de protons entre des
systèmes hydroquinones/pyridines et phénols/pyridines et
un métal de transition d⁶**

Thèse

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

par

William René Raymond Herzog

de Haguenau (France)

Thèse n° 4493

Atelier de reprographie Genève



**UNIVERSITÉ
DE GENÈVE**

FACULTÉ DES SCIENCES

**Doctorat ès sciences
Mention chimie**

Thèse de *Monsieur William René Raymond HERZOG*

intitulée :

**"Transferts couplés d'électrons et de protons entre des systèmes
hydroquinones/pyridines et phénols/pyridines
et un métal de transition d"**

La Faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs A. HAUSER, professeur ordinaire et co-directeur de thèse (Département de chimie physique), O. WENGER, professeur et co-directeur de thèse (Universität Basel – Departement Chemie – Basel, Schweiz), A. F. WILLIAMS, professeur ordinaire (Département de chimie minérale, analytique et appliquée), et S. DECURTIS, professeur (Universität Bern - Departement für Chemie und Biochemie – Bern, Schweiz), autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 29 novembre 2012

Thèse - 4493 -


Le Doyen, Jean-Marc TRISCONE

N.B.- La thèse doit porter la déclaration précédente et remplir les conditions énumérées dans les "Informations relatives aux thèses de doctorat à l'Université de Genève".

Table des matières

Introduction	8
A) <u>Photosynthèse et photosystème II</u>	8
B) <u>Généralités</u>	11
• PCET, CPET, HAT	11
• Historique	13
• Mécanisme général	14
• Thermodynamique et cinétique	18
<i>i) Constante de vitesse k</i>	20
<i>ii) Force motrice</i>	20
<i>iii) Energie d'activation, énergie de réorganisation</i>	21
<i>iv) Effet isotopique cinétique</i>	23
<i>v) Dépendance à la distance de liaison hydrogène</i>	24
• Modèle du photosystème II	25
• Zone d'opération du PCET	26
<i>i) Estimation des paramètres</i>	28
<i>ii) Résultats des modèles antérieurs</i>	30
• Définition du domaine d'opération du CPET	36
C) <u>Recherche des différents groupes</u>	37
• Groupe Mayer	37
• Groupe Meyer	39
• Groupe Hammes-Schiffer	40
• Groupe Savéant	41
• Groupe Hammarström	42
• Groupe Wenger	43
Références	44
Buts et moyens	50
A) <u>Principes de photochimie</u>	50
• Généralités	50
• Modes de désactivation de l'état excité	53
<i>i) Transitions permises</i>	53
<i>ii) Transitions interdites</i>	55
<i>iii) Durée de vie</i>	56
<i>iv) Transferts de l'état excité</i>	58
<i>v) Etats excités centrés</i>	60
<i>vi) Composés photoactifs utilisés</i>	61
<i>vii) Systèmes étudiés</i>	65

Partie expérimentale	67
Chapitre 1. Stratégie et méthodologie utilisées	67
A) <u>Stratégie</u>	67
B) <u>Méthodologie</u>	69
Chapitre 2. Complexes métalliques	71
A) <u>Synthèses</u>	71
B) <u>Absorption optique</u>	76
C) <u>Spectroscopie d'émission</u>	78
D) <u>Durée de vie</u>	80
Chapitre 3. Systèmes hydroquinone-pyridines	82
Py-<i>p</i>H₂Q-Py	
A) <u>Synthèse</u>	83
B) <u>Structure</u>	86
C) <u>Electrochimie</u>	88
D) <u>Absorption optique</u>	89
E) <u>Spectroscopie d'émission</u>	91
F) <u>Interprétation des résultats</u>	98
Py-<i>o</i>H₂Q-Py	102
A) <u>Synthèses</u>	102
B) <u>Structure</u>	105
C) <u>Electrochimie</u>	107
D) <u>Absorption optique</u>	109
E) <u>Spectroscopie d'émission</u>	109
F) <u>Durée de vie</u>	110
G) <u>Discussion des résultats</u>	112
H) <u>Conclusion</u>	113
Ph-H₂Q-Ph	
A) <u>Synthèses</u>	114
B) <u>Structure et stabilité</u>	116
Conclusion du chapitre	117
Références	117

Chapitre 4. Hydroquinones avec pont CH₂	119
A) <i>Synthèses</i>	120
B) <i>Structure</i>	129
C) <i>Electrochimie</i>	134
D) <i>Absorption optique</i>	137
E) <i>Spectroscopie d'émission</i>	138
F) <i>Durée de vie</i>	144
G) <i>Discussion des résultats</i>	149
Conclusion du chapitre	151
Références	152
Chapitre 5. Systèmes phénol-pyridines avec pont CH₂	153
A) <i>Synthèses</i>	154
• PhOH-CH₂-Py	154
• ^tBu₂PhOH-CH₂-Py	158
B) <i>Structure</i>	161
C) <i>Electrochimie</i>	165
D) <i>Absorption optique</i>	166
E) <i>Expériences d'émission et de durée de vie</i>	166
F) <i>Résultats du set 5</i>	168
• Titration en émission	168
• Titration en durée de vie	174
• Absorption transitoire	179
• Analyse des résultats	182
G) <i>Résultats des sets 1 à 4</i>	187
• Effets sur la qualité des courbes	188
• Effet isotopique cinétique	191
• Effet du solvant	194
Conclusion du chapitre	195
Références	196

Chapitre 6. Systèmes à 3 composants

A) <u>Titration de la luminescence</u>	199
B) <u>Titration en durée de vie</u>	210
C) <u>Analyse des résultats</u>	211
Conclusion du chapitre	213
Références	213
Conclusion générale	214
A) <u>Effets de la structure sur la cinétique</u>	214
B) <u>Effets de la structure sur l'absorption optique</u>	217
C) <u>Effets de la structure sur les propriétés d'oxydation</u>	218
D) <u>Comparaison avec la littérature</u>	219
E) <u>Conclusion de l'étude</u>	221
Références	221
Annexes	222
<u>Annexe I-1</u>	222
<u>Annexe I-2</u>	223
<u>Annexe I-3</u>	224
<u>Annexe 3-1. Cristallographie de Py-pH₂O-Py</u>	225
<u>Annexe 3-2. Cristallographie de Py-oH₂O-Py</u>	228
<u>Annexe 4-1. Cristallographie de H₂O-CH₂-Py</u>	232
<u>Annexe 4-2. Cristallographie de Py-CH₂-H₂O-CH₂-Py</u>	237
<u>Annexe 5-1. Données set d'expérience 1 à 5</u>	242
<u>Annexe 5-2. Traitement des données expériences 1 à 5</u>	270
<u>Annexe 5-3. KIE</u>	273
<u>Annexe 5-4. Erreurs sur les KIE</u>	274
<u>Annexe 5-5. Erreurs relatives</u>	275
<u>Annexe C-1. Données de comparaison</u>	277

Remerciements

Chronologiquement, ce travail de thèse a été réalisé au Département de chimie minéral et analytique de la Section de chimie de l'Université de Genève puis au Département de chimie physique de la même université. Une collaboration importante a également été entreprise avec l'Université de Göttingen pour la synthèse et l'étude de certaines molécules. C'est avec gratitude que j'adresse une pensée à Catherine Bronner, Bice He, Jorina Wicht et Suzanne Löffler de l'Université de Göttingen qui ont participé à certains de ces projets. Un grand merci à Florent Clerc, mon étudiant de stage rocker, qui a su dégrossir le projet des systèmes à trois composants. Un dernier merci scientifique à Akram Hijazi pour la synthèse d'une des hydroquinone/pyridines.

Egalement j'adresse de précieux remerciements aux membres de mon jury de thèse, les professeurs Alan Williams de l'Université de Genève et Silvio Decurtins de l'Université de Bern. Merci du précieux temps que vous avez accordé à la lecture et aux corrections de ce manuscrit.

Evidemment je tiens à remercier la personne qui m'a accueilli à Genève et permis d'y travailler, le professeur Oliver Wenger. Ce fut des années très riches tant sur le plan scientifique qu'humain, où j'ai beaucoup appris. Une énorme reconnaissance de ma part va également au professeur Andreas Hauser qui m'a « recueilli » au départ d'Oliver et m'a permis de poursuivre cette thèse dans de bonnes conditions.

Ensuite il reste un nombre incalculable de personne à remercier. Il semble que les Universités de Genève et Göttingen recèlent un nombre important de gens admirables et incroyables et dont le contact fut énormément enrichissant.

Rétrospectivement, ces personnes appartiennent ou appartenaient au groupe Wenger. David, Mathieu, Jon, Jiji et Akram dans un premier temps et Catherine et Bice plus récemment. Merci de la bonne humeur que vous portez avec vous tous les jours. Merci aussi de vos précieux conseils scientifiques. Ce fut un réel plaisir de collaborer et vivre avec vous.

De même je remercie chaleureusement les autres membres des deux Unis que j'ai pu rencontrer et connaître : Laure, Aude, Jeff, Pat, Radou, Thibault, Y, Dany, Damien, Lucille, Jakob, Plinio, Natnat, Mimi, Enza, Sandra, Isabelle, Nahid, Nathalia, Antoine, Elia, Yann, Hans, Catherine, Badr, Patrick B., Dominique. Un message particulier va à Max qui m'a supporté dans notre

bureau/caverne pendant plus de deux ans. J'espère ne pas lui avoir trop gâché ses nuits en le faisant adhérer à mes différents jeux vidéo et autres loisirs. Max, le bout de la ligue bronze n'est pas loin !!!!

Malgré des événements personnels difficiles, toutes ces personnes, chefs compris, ont toujours été là pour m'encourager, m'aider ou simplement me supporter. Encore une fois un grand merci, ce n'est pas quelque chose que j'oublierais.

Mes derniers remerciements iront aux amis « historiques » et la famille. Merci donc à Gros Porc, Gros bœuf, Amélie, Pandasteph, Lolo, Jérém' de m'avoir moqué toutes ces années, j'espère que les présents à la soutenance ont progressé à Angry birds. Finalement, un grand merci à Stéphanie et Hisae qui ont supporté mon travail et m'ont supporté à la maison ☺.

Introduction

Ce travail de thèse est basé sur la modélisation d'un type de réaction chimique clé au sein de la photosynthèse. Cette classe de réaction, impliquant le transfert conjoint d'un électron et d'un proton, est appelée CPET (Concerted Proton Electron Transfer). La synthèse, la caractérisation, les aspects cinétiques et thermodynamiques de ces processus particuliers ont été étudiés.

Avant d'aborder l'étude du modèle proposé, les mécanismes impliqués dans ce type de transfert seront évoqués suivis des bases spectroscopiques nécessaires à l'étude de ces transferts.

A) Photosynthèse et photosystème II.

La photosynthèse est le processus biologique qui permet aux plantes et certaines bactéries de synthétiser leur matière organique à partir du dioxyde de carbone, de l'eau et de sels minéraux. Ce processus permet ainsi de transformer le carbone minéral (CO_2) en carbone organique tout en produisant du dioxygène (O_2) en utilisant le rayonnement solaire. Ce processus, qui consiste en une cascade de réactions impliquant différents transferts d'électron et de proton, se déroule dans les membranes des thylakoïdes chez les plantes, algues et cyanobactéries ou dans la membrane plasmique chez les bactéries photosynthétiques^[1].

Ce procédé utilise deux photosystèmes chargés de convertir la lumière en énergie utilisable par la plante et de transporter cette énergie. Plus particulièrement, le photosystème I, constitué d'une paire de chlorophylle P_{700} , libère un électron sous l'action de la lumière. Cet électron, transféré à la ferrédoxine, lui permet de réduire le NADP en $\text{NADPH} + \text{H}^+$.

Le photosystème II (PSII) utilise des phénols lors de la décomposition de l'eau. Notamment, lors de cette réaction, un électron est transféré de la tyrosine Tyr_Z vers le pigment chlorophylle oxydé $\text{P}_{680}^{+\bullet}$, régénérant la chlorophylle (**équation 1, Figure 1a et 1b**). Le radical tyrosine résultant oxyde ensuite un cluster de manganèse^[2].

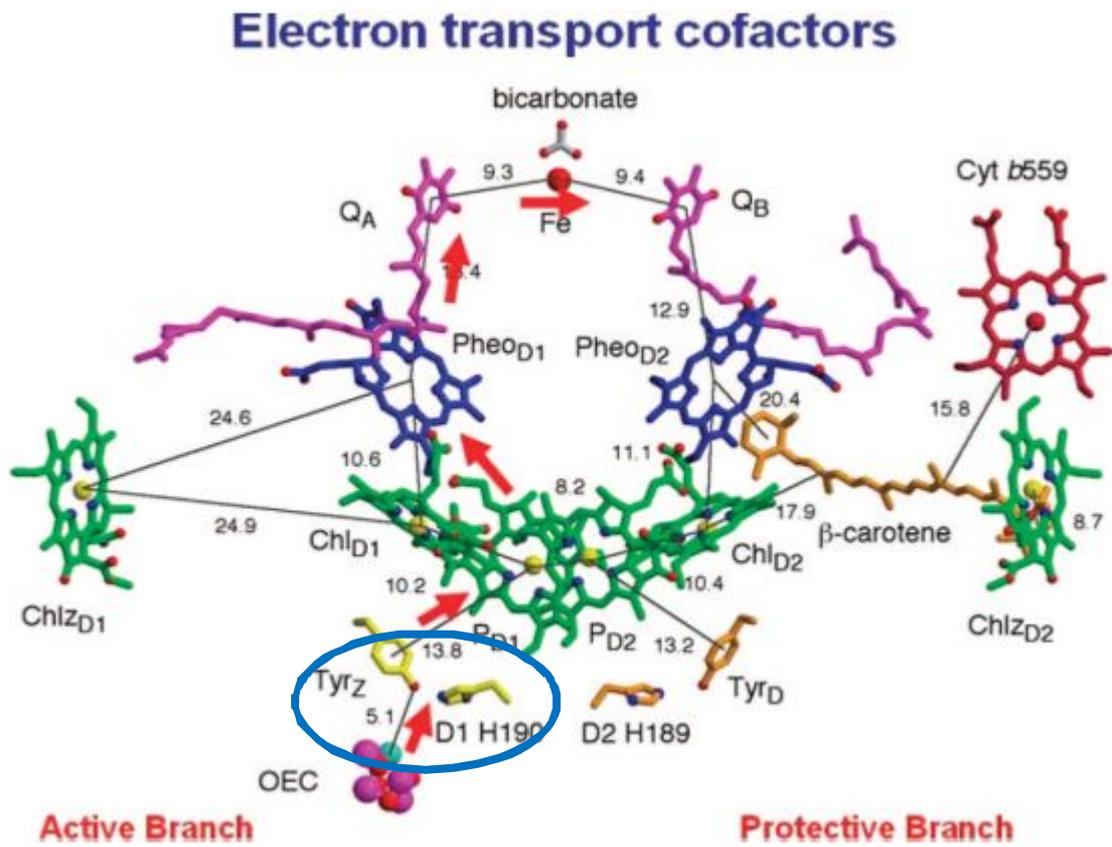
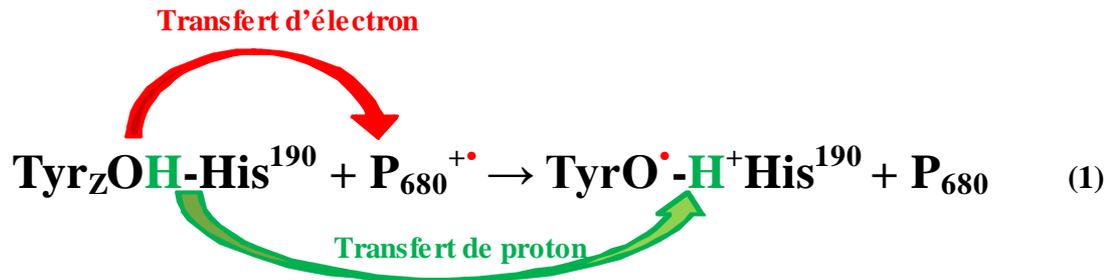


Figure 1a. Ensemble des cofacteurs du transport d'électron dans le photosystème II^[1]

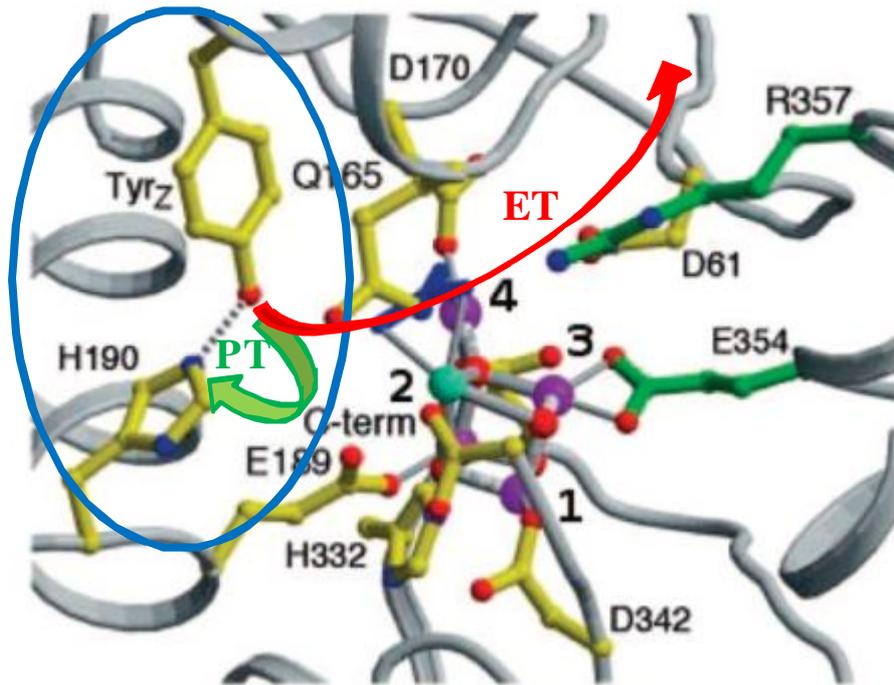


Figure 1b. Zoom sur le couple His₁₉₀/Tyr_Z dans le photosystème II^[1] (**PT** : transfert de proton ; **ET** : transfert d'électron vers la chlorophylle chl_{D1}).

Ce processus de transfert d'électron demande une certaine énergie et, dans le cas du transfert d'électron simple à partir d'une tyrosine seule, l'énergie demandée est relativement haute, environ 1.4-1.5 eV. En d'autre terme le potentiel d'oxydation E° de la tyrosine seule est $E^\circ = 1.4-1.5 \text{ eV vs NHE}$ (NHE étant une des références pour ces potentiels). Lorsqu'il est accompagné par un transfert de proton, comme dans le photosystème II, l'énergie demandée pour transférer l'électron est sensiblement réduite^[3].

Ce type de réaction impliquant à la fois un transfert de proton et d'électron est appelé PCET (Proton-Coupled Electron Transfer : Transfert Couplé d'Électron et de Proton). Ce type particulier de double transfert est utilisé dans de nombreuses réactions : propriétés antioxydantes de la vitamine E, activation de l'oxygène, fixation de l'azote, réduction enzymatique des ribonucléotides et photosynthèse artificielle.

Le but actuel des recherches en PCET est donc de comprendre le comportement de ces réactions. Dans ce sens de nombreux systèmes artificiels, proche du photosystème II, ont été étudiés. Un certain nombre de propriétés ont émergées accompagnées d'une thermodynamique et d'une cinétique particulière^[4].

B) Généralités.

- **PCET, CPET et HAT.**

Le **PCET** (Proton Coupled Electron Transfer) est le terme générique désignant les réactions chimiques impliquant le transfert conjoint d'un électron et d'un proton, de façon concertée ou non.

Le **CPET** (Concerted Proton-Electron Transfer) désigne quant à lui, le processus concerté de transfert d'électron (ET) et de proton (PT). Lors de ce type de réaction, l'électron et le proton sont transférés au cours de la même étape cinétique. Contrairement à un mécanisme non-concerté, le système ne passe donc pas par un intermédiaire radicalaire (résultant d'un **transfert d'électron** simple) ou ionique (résultant uniquement d'un **transfert de proton**)^[4].

Suivant les systèmes, les directions de propagation de l'électron et du proton peuvent être différentes. Dans le cas suivant (**Figure 2**) le PCET peut être orthogonal^[5].

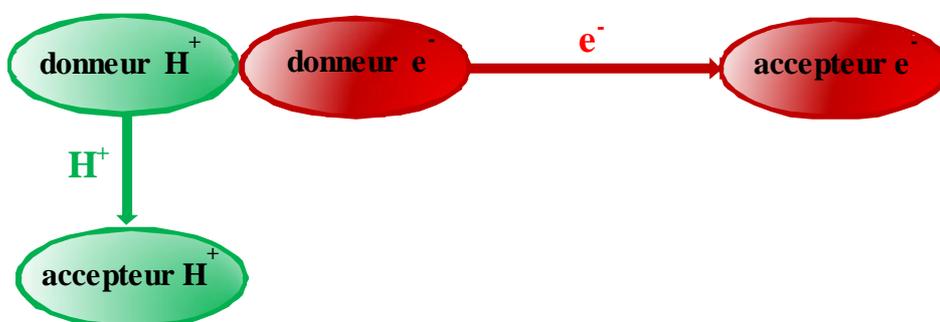


Figure 2. PCET orthogonal.

Les accepteurs de proton et d'électron étant différenciés, ce mécanisme amène à de fortes distributions de charge. En effet, la charge négative de l'électron n'est pas compensée par une arrivée de proton. Un exemple du PCET orthogonal a été observé par Neta^[6], Steeken *et al.* dans la réduction du radical peroxy. Cette réduction est concertée avec le transfert d'un proton venant du solvant.

Dans le cas du PCET convergent^[7], les directions de propagation sont les mêmes (l'accepteur de proton et d'électron étant la même molécule). Ce processus est également appelé HAT^[8] (Hydrogen Atom Transfert)

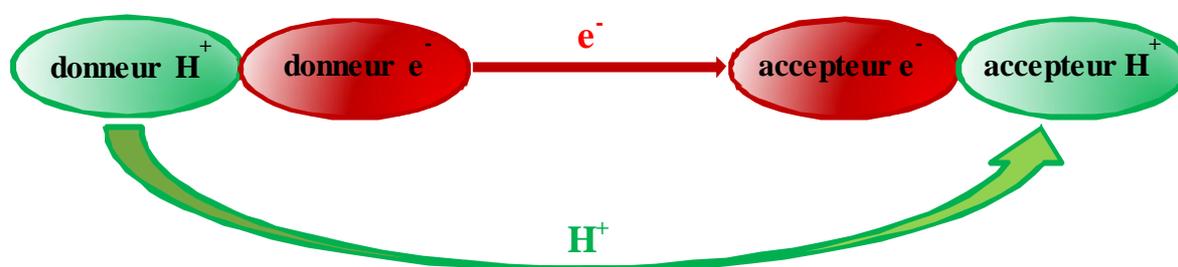


Figure 3. PCET convergent.

Ce dernier mécanisme participe notamment aux propriétés antioxydantes des vitamines C et E. Également, ce type de réaction est utilisé au niveau industriel dans des combustions, halogénations et autres oxydations spécifiques. Un exemple est l'oxydation aérobie (en présence d'oxygène) de la *p*-Xylène en acide téréphtalique (solvant : acide acétique ; catalyseurs : acétate de cobalt ; oxydant : oxygène). Le HAT est impliqué ici à différents niveau de la cascade de réaction.

Différents modèles du HAT ont été utilisés afin de cerner ses différentes caractéristiques. Des réactions avec des complexes métalliques ou des molécules organiques comme le radical TEMPO^[5] se déroulent suivant un mécanisme de transfert d'atome d'hydrogène HAT (Figure 4).

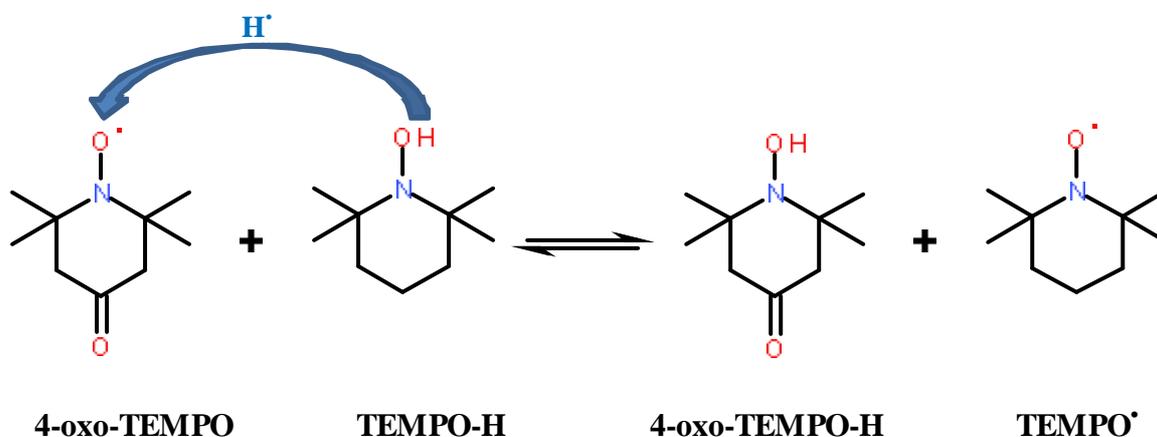


Figure 4. HAT dans un système 4-oxo-TEMPO•-TEMPO-H.

Dans cet échange, un proton et un électron sont transférés d'une unique orbitale du donneur (**TEMPO-H**) à une unique orbitale de l'accepteur (**4-oxo-TEMPO**). Cet échange se déroule dans la même étape cinétique.

Cette propriété de double transfert simultané est connue depuis le milieu des années 1950. Depuis lors, un certain nombre de systèmes fonctionnant grâce à ce mécanisme ont été découverts et étudiés, aussi bien dans la nature que dans des systèmes artificiels.

- **Historique.**

Une des premières études suggérant le PCET a été publiée en 1956 par J. Hudis et W. Dodson. Cette étude^[9] concernait les variations de vitesse d'autoéchange d'électron dans le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+/3+}$ en fonction du pH dans l'eau. L'expérience était donc d'observer le transfert d'électron dans la réaction (2) :



Dans cette réaction, la vitesse de transfert de l'électron k a été différente selon que les complexes étaient en solution dans l'eau (k_H) ou dans l'eau deutérée (k_D). Le rapport k_H/k_D était alors compris entre 2 et 18 suivant le pH. Ces variations ont indiqué que la nature du solvant (deuté ou protoné) avait un effet sur la vitesse du transfert d'électron. De fait, un mécanisme cohérent incluant un transfert concerté d'électron et de proton a été proposé dans ce cas (**Figure 5**).

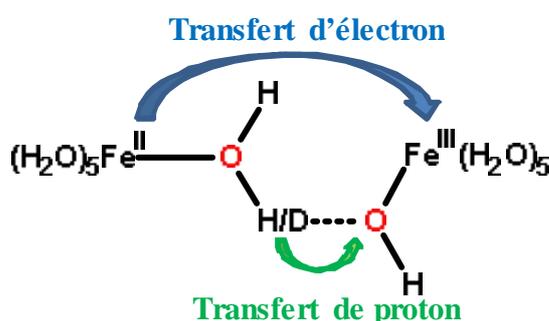


Figure 5. Transfert d'électron et de proton entre complexes Fe^{II} et Fe^{III} [9].

Au milieu des années 1990, C. Thorpe^[10,11] a élargi les domaines d'applications du PCET en utilisant l'état excité de complexes métalliques

photogénérés. Ce type d'approche se rapproche grandement des systèmes naturels de photosynthèse basés sur l'utilisation de la lumière.

En 2001, Matsumura *et al.*^[12] sont parmi les premiers à proposer des systèmes biomimétiques basés sur des couples phénols-bases azotées proche du système Tyr_Z-His du photosystème II (**Figure 6**).

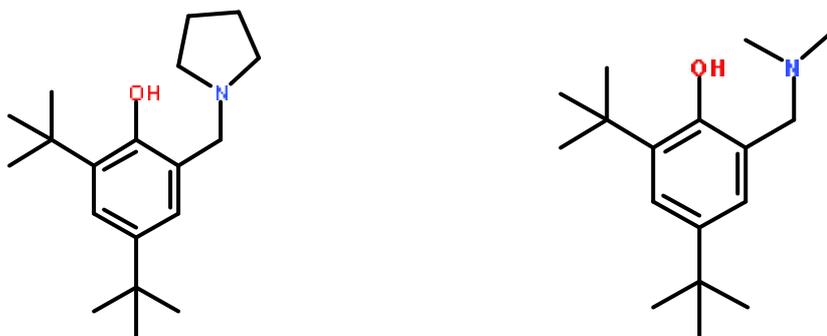


Figure 6. Premiers systèmes modèle du photosystème II^[12].

Cette étude démontre notamment la baisse du potentiel d'oxydation dans les systèmes liés par liaison hydrogène. Également des espèces finales zwiterioniques (produits du PCET) ont été détectées en RPE (résonance paramagnétique électronique) et électrochimie.

Depuis lors, un nombre important de systèmes phénol-base azotée ont été synthétisés. Un certain nombre de propriétés thermodynamiques et cinétiques originales ont émergées de ces études. Notamment, des modifications de la théorie de Marcus, initialement prévue pour les transferts d'électrons simples, ont été apportées afin, de rendre compte des particularités du PCET.

- **Mécanisme général.**

Le PCET est formellement la combinaison du transfert de deux particules chargées, un électron (charge négative) et un proton (charge positive) au sein d'un système moléculaire. La modification de la structure électronique de ce système suite à ces transferts entraîne des changements importants au niveau de sa réactivité. Pour un PCET, le mouvement du proton va altérer les potentiels d'oxydo-réduction. Le mouvement de l'électron va, quant à lui, fortement influencer les propriétés acido-basiques du système.

Une fois ces possibilités d'altération comprises, le mécanisme PCET peut être décrit de manière exhaustive. Un diagramme dit « diagramme en carré » (**Figure 7**) est alors utilisé. Formellement ce diagramme montre toutes les possibilités de réaction avec un transfert d'électron et de proton.

Les voies passant par les côtés du carré représentent les possibilités de transférer les particules l'une après l'autre. Dans ce cas, un intermédiaire réactionnel -radicalaire pour un transfert initial d'électron, ionique pour un transfert initial de proton- sera identifiable.

En opposition, la diagonale du carré ne permet pas d'identifier des intermédiaires résultant du transfert d'une des deux particules. Le double transfert suivant cette diagonale se déroule donc de façon synchronisée.

Il existe deux types de diagramme suivant que l'accepteur de proton et d'électron soit la même molécule (**Figure 8a**) ou non (**Figure 8b**).

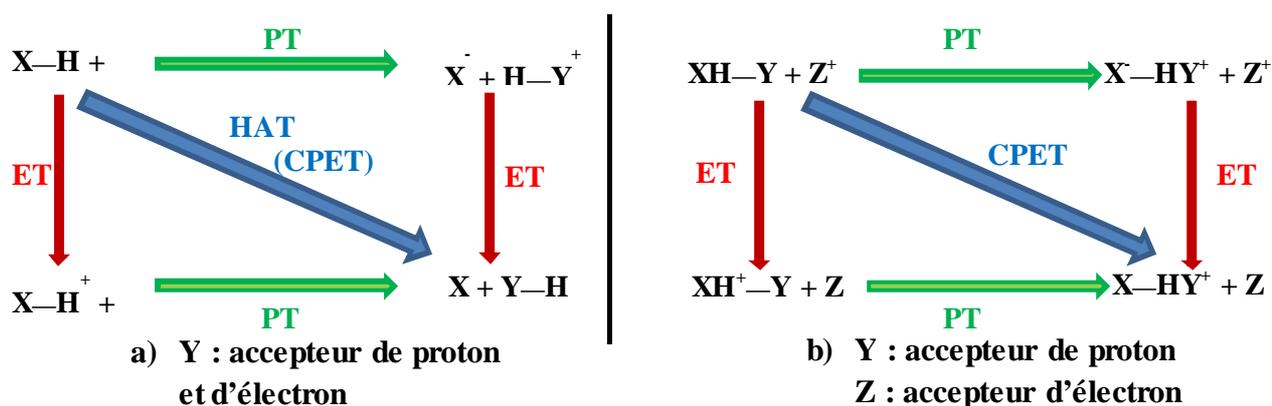


Figure 7. Schéma des mécanismes limites pour un transfert d'atome d'hydrogène (HAT) et un CPET^[5].

Ce schéma établi, les énergies des différents intermédiaires, radicalaires et ioniques, peuvent être calculées. Le résultat de ces estimations montre que, dans beaucoup de cas, l'énergie nécessaire au CPET (le chemin concerté) est inférieure aux chemins non concertés. Cette baisse de l'énergie nécessaire est relativement contre-intuitive car une particule supplémentaire d'une masse 1000 fois plus importante que la première est également transférée. Toutefois, lors d'un PCET, les propriétés acido-basique et oxydo-réductrice sont fortement affectées. Souvent, le transfert de l'électron implique un changement de pKa de

10 à 14 unités au niveau du proton. C'est-à-dire que le proton devient 10 à 10000 milliards de fois plus acide.

Ce schéma en carré a été éprouvé dans de nombreuses études. Ingold et Foti^[13] ont montré différents qu'un PCET peut suivre différentes voies, concerté ou non, suivant les conditions (pH, solvants). Mayer *et al.* ont prouvé un mécanisme concerté avec un système (**Figure 8**) basé sur un phénol lié à une amine secondaire^[14].

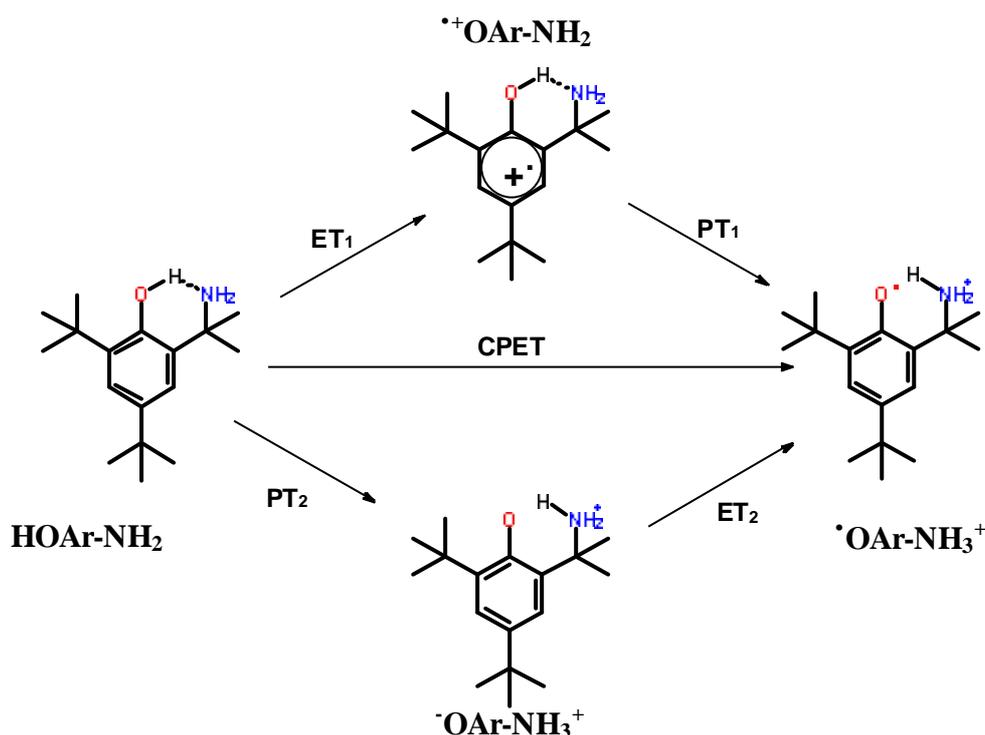


Figure 8. Mécanismes possibles d'oxydation de HOAr-NH₂^[14].

Cette expérience est menée suivant la technique « stopped-flow » dans l'acétonitrile. La réaction est initiée à l'aide de l'oxydant [NAr₃]^{•+}. Le transfert d'électron vers l'oxydant et le transfert de proton entre le phénol et la base aminée suit alors un mécanisme concerté (CPET) plutôt qu'un mécanisme par étapes (ET₁-PT₁ et PT₂-ET₂).

Mayer avance plusieurs arguments en faveur de ce mécanisme particulier. Premièrement, l'effet isotopique (k_H/k_D) est de 2.4 ± 0.2 . Cet effet indique que la réaction impliquant un transfert électron/deutérium est 2.4 fois plus lente que le transfert électron-proton. Le rôle du proton sur le transfert d'électron est donc directement éclairé.

Un deuxième argument concerne l'énergie des intermédiaires des voies non-concertées ET_1-PT_1 et PT_2-ET_2 . Ces intermédiaires, $^-\text{OAr-NH}_3^+$ et $^+\text{OAr-NH}_2$, seraient trop haut en énergie et donc inaccessibles dans les conditions de l'expérience.

Les propriétés d'un même système peuvent être modulés afin d'accéder à différents mécanismes. Hammarström *et al.* ont fourni un système dont le mécanisme varie avec le pH (**Figure 9**).

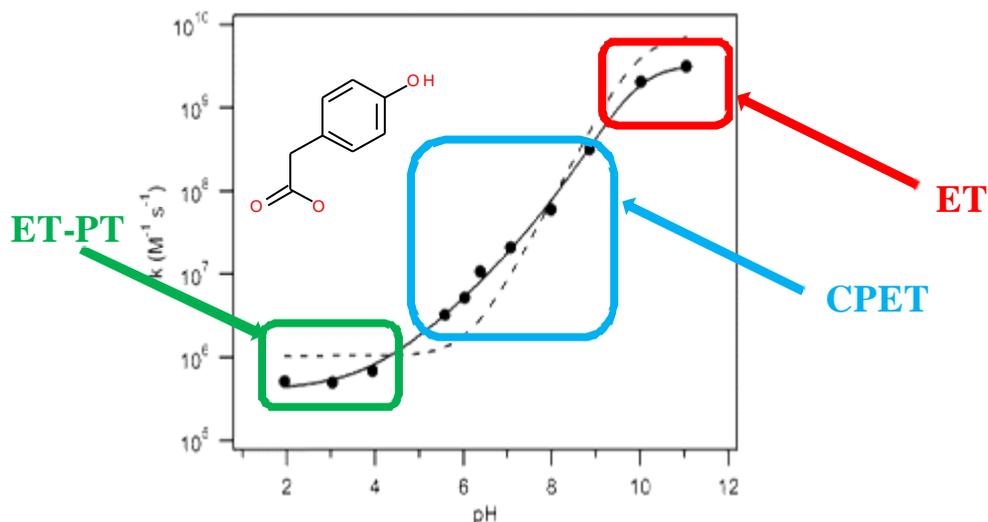


Figure 9. Évolution de la constante de vitesse k en fonction du $\text{pH}^{[3]}$.

L'acide 2-(4-hydroxyphenyl)acétique voit, en effet, sa constante de vitesse k varier avec le pH. Trois domaines d'opération comportant des mécanismes différents se dégagent alors. Le premier, pour un pH compris entre 1 et 4, pour lequel k varie peu. Le phénol ne pouvant être déprotoné avant le transfert d'électron, le mécanisme ET-PT est donc envisagé.

Dans un deuxième domaine (pH 4 à 9), le mécanisme concerté (CPET) est envisagé. Pour $\text{pH} > 9$, k varie peu. Dans cette zone où le pH est supérieur au pK_a de l'acide, la forme déprotonée de l'acide ne permet qu'un transfert d'électron rapide (ET).

- **Thermodynamique et cinétique.**

Le PCET réclame donc un traitement théorique particulier et complexe. En effet, le PCET associe le mouvement d'une particule traitée quantiquement (l'électron) au mouvement d'une particule habituellement traitée de façon non-quantique (le proton).

Dans ce sens, la théorie de Marcus, décrivant les processus de transfert d'électron, a été aménagée pour prendre en compte l'activité du proton. Dans cette théorie^[17], une première approximation est opérée, dite de Born-Oppenheimer. Cette approximation permet de découpler les mouvements des électrons et des noyaux en supposant que les électrons s'ajustent infiniment rapidement au mouvement des noyaux. La dynamique de transfert d'électron est alors gouvernée par la dynamique des noyaux atomiques. Cette dynamique est affectée par la réorganisation moléculaire d'une part et de la réorganisation du solvant d'autre part. Dans ce cadre, la constante de vitesse du transfert d'électron k_{ET} est donnée par :

$$k_{ET} = A e^{-\frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda RT}} \quad (3)$$

ΔG° : force motrice [J mol⁻¹] ; λ : énergie de réorganisation [J mol⁻¹] ; T : température [K] ; R : constante des gaz parfaits [JK⁻¹mol⁻¹] ; A : facteur préexponentiel [s⁻¹].

L'équation (1) est remaniée pour un PCET en un produit d'interaction des mécanismes de transfert de proton et d'électron^[16,19] :

$$k \propto V^{EL} \cdot FC \cdot e^{-\frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda RT}} \quad (4)$$

Le terme exponentiel traduit toujours le transfert d'électron. La surface d'énergie potentielle associée y est décrite comme une fonction quadratique de la force motrice ΔG° et de l'énergie de réorganisation λ . V^{el} est le couplage électronique effectif décrivant avec quelle force interagissent les surfaces électroniques des réactifs et des produits. En d'autres termes, ce paramètre décrit les interactions entre réactifs et produits au niveau de l'électron. Le terme de Franck-Condon FC donne la probabilité d'effet tunnel du proton. Cet effet tunnel traduit l'effet quantique donnant la possibilité à une particule de passer à travers la barrière de potentiel entre réactif et produit. Ces différents aménagements permettent de décrire correctement les particularités thermodynamiques et cinétiques associées au PCET.

Par ailleurs, la relation (4) permet d'accéder expérimentalement aux valeurs des énergies car k , V^{el} , FC et ΔG° peuvent être mesurés ou évalués.

Cette approche permet donc de proposer un mécanisme cohérent pour un transfert d'électron et de proton concerté prenant en compte à la fois l'énergie d'activation, la force motrice et la barrière de réorganisation du système^[15] (**Figure 10**). Les énergies des réactifs et produits sont ainsi représentés par des paraboles en fonction des coordonnées réactionnelles.

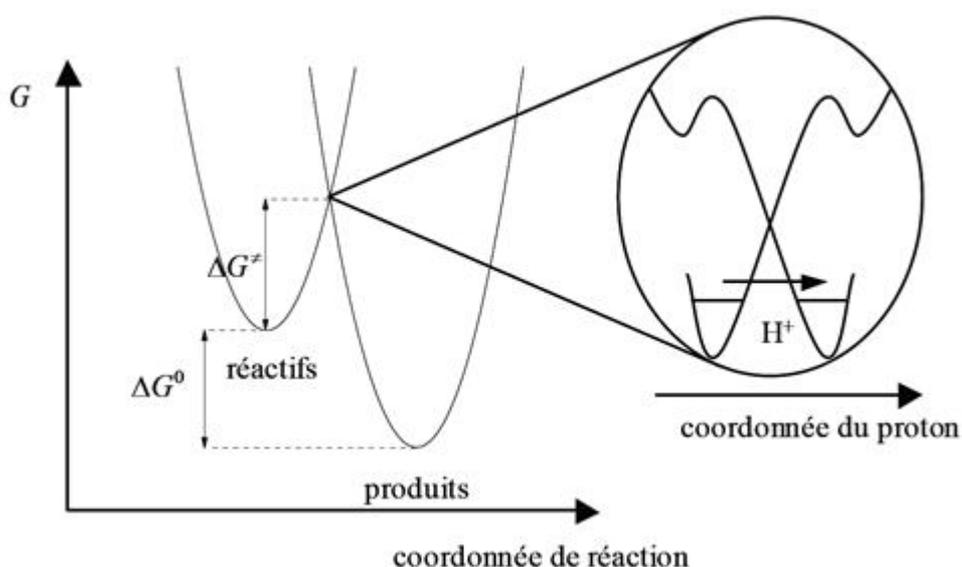


Figure 10. Mécanisme de transfert couplé d'électron et de proton^[15].

Une deuxième approximation est effectuée ici. L'hypothèse est faite que l'électron étant mille fois plus léger que le proton, il sera transféré beaucoup plus rapidement. Dans ce cas, les deux états électroniques (partie gauche de la **Figure 10**), écrits en fonction des coordonnées réactionnelles, peuvent être réécrits en coordonnées du proton (partie droite de la **Figure 10**). Le transfert d'électron a lieu à l'intersection des deux états tandis que le transfert du proton est effectué entre les états vibrationnels des réactifs et des produits par effet tunnel. Cette image simplifiée du processus réactionnel permet cependant de comprendre la concurrence entre les différentes énergies (force motrice, réorganisation et activation) et explique les différences de réactivité entre systèmes.

i) Constante de vitesse k.

La compréhension d'un système chimique commence par la détermination de sa vitesse k. Cette valeur est, en général, accessible relativement facilement. D'autre part, elle constitue la première marche vers la détermination des différentes énergies mises en jeu la compréhension des mécanismes du système.

La constante de vitesse k du processus est un paramètre qui est déterminé expérimentalement. Dans un système à deux composants A et B, comme ceux généralement rencontrés dans le domaine du PCET, k est déterminé par l'observation d'une propriété d'une molécule A en faisant varier la concentration de B. Dans le cas de la réaction de la **Figure 8** par exemple, une titration en spectroscopie d'absorption du phénol **HOAr-NH₂** par **[Ntol₃]⁺** est effectuée. L'évaluation de ce premier paramètre permet de voir, tout d'abord, si le système fonctionne ($k \neq 0$). Dans un deuxième temps, la comparaison avec des systèmes connus permet de donner les premières indications sur le mécanisme suivi.

ii) Force motrice ΔG° .

La force motrice correspond à la différence d'énergie entre réactifs et produits. C'est donc l'énergie disponible pour la réaction. Cette différence d'énergie, proportionnelle à la différence entre potentiels d'oxydo-réduction des réactifs et produits, est donnée par l'équation (5).

$$\Delta G^\circ = -z \cdot F \cdot (E^\circ_{red} - E^\circ_{ox}) \quad (5)$$

ΔG° : force motrice [J mol^{-1}]; z : nombre d'électron échangé; F [C mol^{-1}] : constante de Faraday; E°_{ox} [V]: potentiel d'oxydo-réduction de l'oxydant; E°_{red} [V]: potentiel d'oxydo-réduction du phénol.

Le potentiel d'oxydo-réduction (ou « redox ») représente la capacité d'une molécule à céder ou accepter un électron. Ce potentiel est déterminé lors d'expériences d'électrochimie en présence d'une référence. La réponse de la molécule face à un potentiel électrique y est observée et cette réponse permet de déterminer le potentiel redox.

La force motrice ainsi déterminée donne des informations sur les énergies de l'état initial et de l'état final du système.

iii) Énergie d'activation ΔG^\ddagger , énergie de réorganisation λ .

L'énergie d'activation est un des autres paramètres aidant à la compréhension d'un système. Elle correspond à la quantité d'énergie nécessaire pour amorcer la réaction. Pour un PCET, cette quantité est donnée par :

$$\Delta G^\ddagger = (\Delta G^\circ + \lambda)^2 / 4\lambda \quad (6)$$

ΔG^\ddagger : énergie d'activation [Jmol^{-1}] ; ΔG° : force motrice [Jmol^{-1}] ; λ : énergie de réorganisation [Jmol^{-1}].

Cette quantité est définie par deux paramètres ΔG° et λ , l'énergie de réorganisation. λ est définie comme l'énergie nécessaire au système pour passer de la surface de potentiel des réactifs à celle des produits sans changement de conformation. La valeur de ce paramètre, toujours positive, est donc purement hypothétique car le transfert d'électron s'effectue toujours lors de la réaction. Toutefois λ a une signification physique en rapport avec l'énergie d'activation.

Selon la formule (6), si $-\Delta G^\circ$ et λ sont égaux, l'énergie d'activation devient nulle. Il en résulte un transfert d'électron « sans barrière », c'est-à-dire qu'aucune énergie n'est demandée pour ce transfert (**Figure 11**).

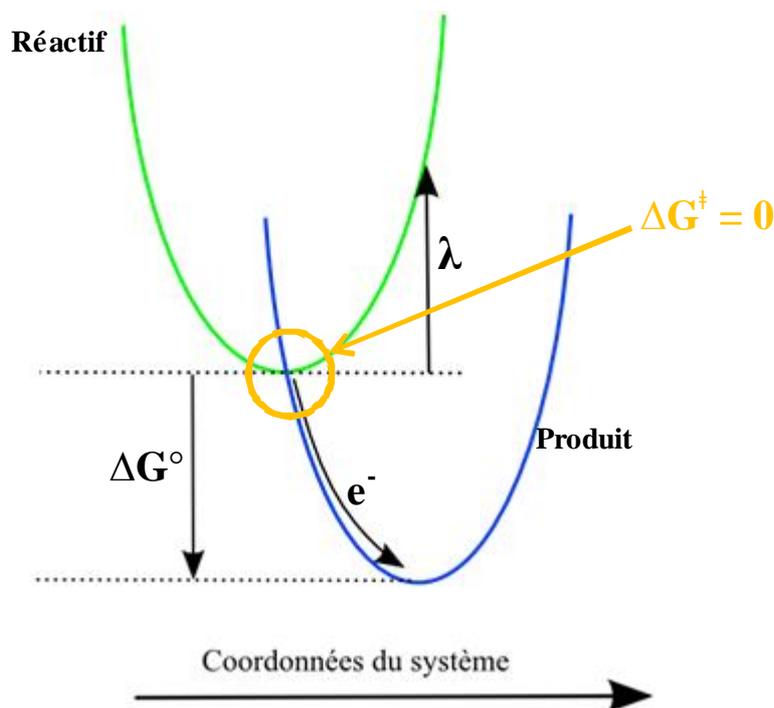


Figure 11. Transfert d'électron sans barrière.

Une conséquence est la maximisation de la constante de vitesse k suivant l'équation (4). Il en découle un fonctionnement du système de manière non-concerté. Le transfert d'électron sera, en effet, privilégié car il ne coûte rien en termes d'énergie. Cette observation est également valable pour de petites valeurs de l'énergie d'activation car l'énergie thermique du milieu (relative à la température) permet de passer de petites barrières de potentiel.

Si λ augmente avec ΔG° constante, l'énergie d'activation va augmenter et devenir supérieure à l'énergie thermique environnante. Pour le système, cette augmentation se traduit par l'impossibilité de transférer l'électron (**Figure 12**).

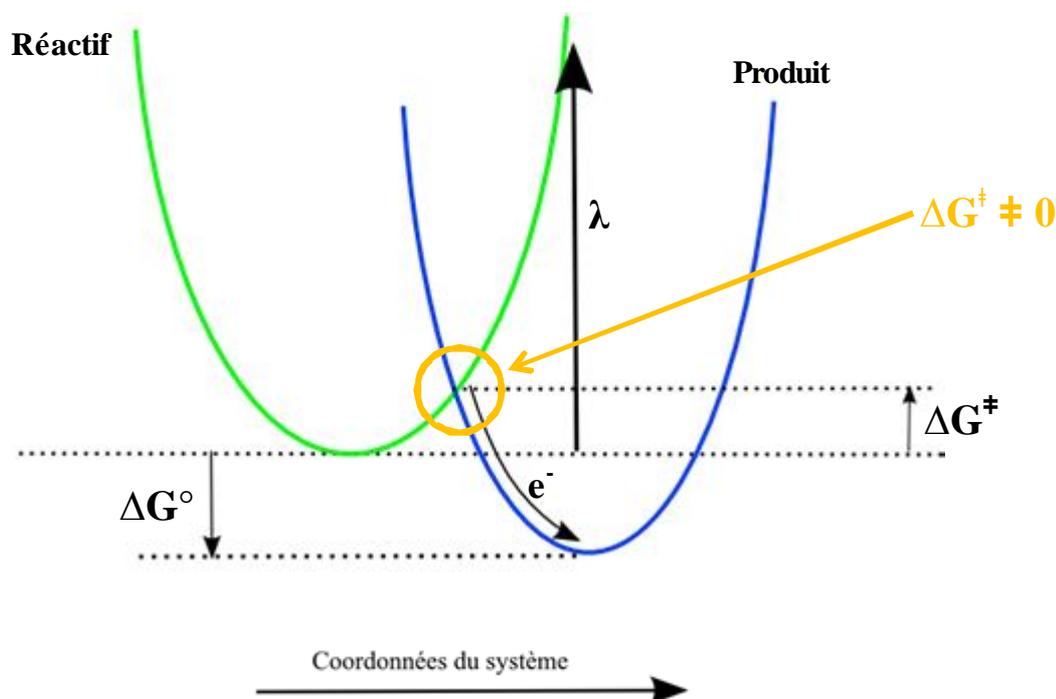
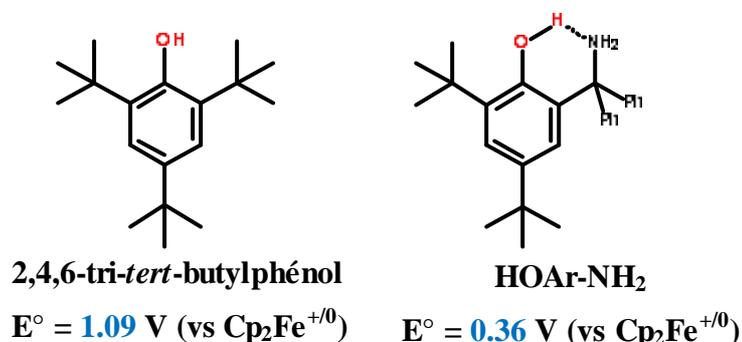


Figure 12. Transfert d'électron avec barrière.

La solution est alors d'augmenter la force motrice pour compenser l'énergie demandée. La force motrice est, essentiellement, la différence d'énergie entre les potentiels redox des réactifs et produits. Ces potentiels redox sont fortement affectés par la distribution électronique au sein des molécules. Un déplacement de charge dans ces molécules permet donc de moduler les potentiels redox selon les besoins du système.

Dans le cadre du PCET, c'est le transfert de proton qui autorise ce changement de potentiel redox. Plus précisément, la possibilité d'enlever un proton du côté du réducteur va drastiquement baisser son potentiel d'oxydation. Par exemple, une molécule de type de phénol-amine comportant une liaison

hydrogène comme **HOAr-NH₂** décrite par Mayer *et al.*^[14] a un potentiel d'oxydation de 0.36 V vs Cp₂Fe⁺⁰. Cette valeur est à comparer à son homologue sans liaison hydrogène, le 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol, dont le potentiel d'oxydation est 1.09 V vs Cp₂Fe⁺⁰ dans les mêmes conditions.



Il en résulte une force motrice plus importante dans le cas de la réaction avec **HOAr-NH₂** et donc la possibilité de transférer l'électron plus efficacement. Au final, c'est donc le transfert du proton qui permet au système de transférer son électron dans le cas d'une énergie d'activation (et donc de réorganisation) élevée. En pratique l'énergie d'activation renseigne donc sur le processus employé par le système mais aussi sur la vitesse à laquelle se produit ce processus.

iv) Effet isotopique cinétique k_H/k_D.

L'effet isotopique cinétique k_H/k_D, déterminé expérimentalement, est un autre paramètre permettant de d'indiquer un mécanisme concerté. L'effet isotopique cinétique est le rapport de la constante de vitesse d'un système portant un hydrogène (k_H) et de la constante de vitesse du même système portant un deutérium (k_D). En effet, la constante de vitesse est dépendante du terme *FC* (**Equation 4**) qui donne la probabilité d'effet tunnel du proton à partir des fonctions d'onde de la particule. Dans le cas du deutérium, la fonction d'onde indique une délocalisation moindre le long de la liaison hydrogène en raison de sa masse. En d'autres termes la fonction d'onde associée au deutérium est localisée plus près de l'atome d'oxygène. Il en résulte une diminution du terme *FC* et donc de la constante de vitesse associée k_d. Typiquement, k_H/k_D pour un CPET a une valeur supérieure à 1.2.

v) Dépendance à la distance de liaison hydrogène β .

De même, une dépendance des constantes de vitesse à la longueur de liaison hydrogène est un argument en faveur du mécanisme concerté. Cette dépendance est exprimée par le terme de Franck-Condon FC de la relation (4) :

$$k \propto V^{EL} \cdot FC \cdot e^{-\frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda RT}}$$

$$\ln k = \ln V^{EL} + \ln FC + \ln(e^{-\frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda RT}})$$

$$\ln k = \ln V^{EL} + \ln FC + \frac{-(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda RT}$$

$$\ln k_{PCET} = \ln V^{EL} + \ln FC + \frac{-\lambda^2}{4\lambda RT} + \frac{-2\lambda\Delta G^\circ}{4\lambda RT} + \frac{-\Delta G^{\circ 2}}{4\lambda RT}$$

A ce stade, certaines approximations sont faites. L'énergie de réorganisation λ est considérée comme constante pour tous les systèmes et de valeur très nettement supérieure à ΔG° ($\Delta G^\circ \ll \lambda$). Le terme $-\Delta G^{\circ 2}/4\lambda RT$ tend donc vers 0.

$$\ln k_{PCET} = \ln V^{EL} + \ln FC + \frac{-\lambda}{4RT} + \frac{-\Delta G^\circ}{2RT}$$

Le terme FC est, par ailleurs, proportionnel à l'exponentiel de la distance donneur (D)-accepteur (A) de proton d_{D-A} . Le logarithme de ce terme peut donc être exprimé comme le produit d'une constante (ici nommée β) et de cette distance d_{D-A} . L'équation peut ainsi être remaniée en :

$$\ln k_{PCET} + \frac{\Delta G^\circ}{2RT} = -\beta \cdot d_{D-A} + \text{constante} \quad (7)$$

k_{PCET} : constante de vitesse ; ΔG° : force motrice [J mol⁻¹] ; β : affinité à la distance [Å⁻¹] ; d_{D-A} : distance donneur-accepteur de proton [Å].

L'équation obtenue permet donc de traduire comment un système PCET réagit ($\ln k_{PCET}$) en fonction de la distance d'échange du proton. L'affinité β permet ainsi d'évaluer et de comparer les interactions entre donneur et accepteur de proton.

Ce paramètre β a notamment été exploré par Hammarström et Mayer^[2,18].

- **Modèle du photosystème II.**

Ce travail de thèse s'inscrit dans l'exploration de modèle du photosystème II. Plusieurs systèmes biomimétiques avec une structure commune ont été développés et étudiés dans d'autres groupes de recherche. Ces systèmes sont basés sur l'interaction entre deux molécules dont l'arrangement rappelle le photosystème II.

Une de ces molécules est un phénol jouant le rôle de donneur d'électron et de proton comme la Tyr_Z. Le phénol est lié à une base faible de deux manières. Un lien covalent entre les deux parties est utilisé pour imiter les contraintes géométriques dues aux protéines environnantes du PSII. L'autre lien est une liaison hydrogène entre l'atome d'oxygène du phénol et le site nucléophile (accepteur de proton) de la base (**Figure 13**). Ce lien est donc une porte ouverte à un potentiel transfert de proton. La deuxième molécule est un oxydant de nature diverse, utilisé comme accepteur d'électron comme le photochrome P₆₈₀.

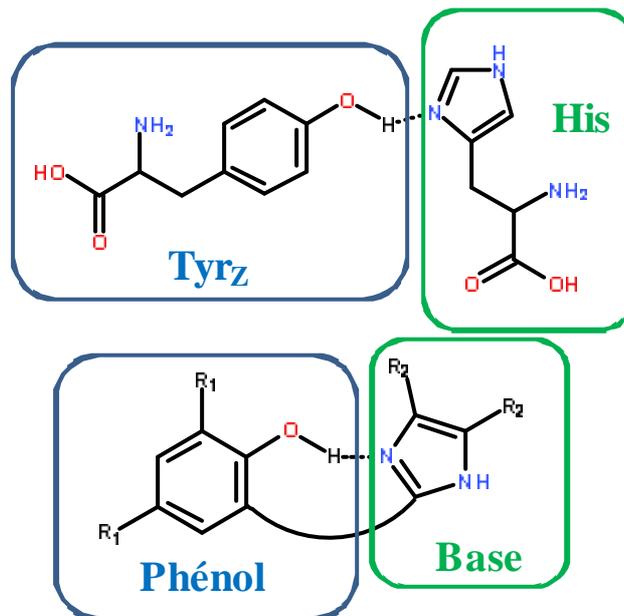
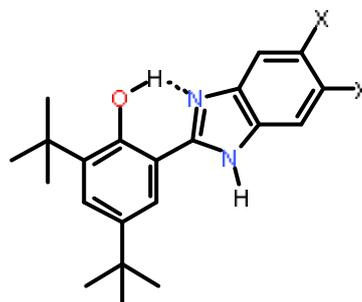
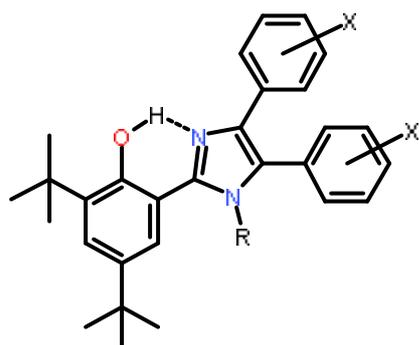


Figure 13. Système Tyr_Z-His et son modèle phénol-base.

- **Zone d'opération du CPET.**

De nombreux paramètres influencent donc le mécanisme du CPET : pH, force motrice, barrière de réorganisation, distance donneur-accepteur de proton, énergie d'activation... Dans le but d'établir une zone d'action de ce mécanisme, les paramètres de 38 modèles du PSII^{2,3,14,16,19,21} ont été collectés, calculés et interprétés.

Systemes 1 à 8:^[19]

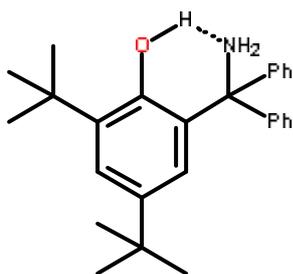


R = H ; X = *m*-NO₂ ; *p*-Br, H, *p*-OMe, *p*-NMe₂ ;

X = H ; X = Cl

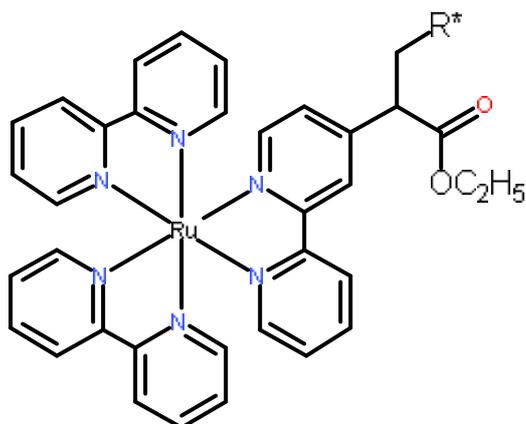
R = Me, Cy (cyclohexyl) ; X = H

Systemes 9a à 9g :^[14]

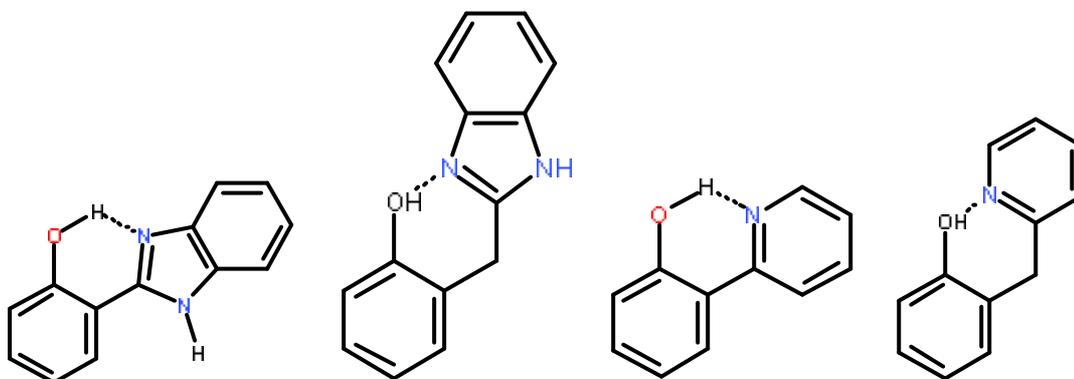


	Oxydant
a	[Fe(bpy) ₃] ³⁺
b	[N(<i>p</i> -C ₆ H ₄ Br) ₃] ^{*+}
c	[Fe(5,5'-Me ₂ bpy) ₃] ^{*+}
d	[N(C ₆ H ₄ Br) ₂ (C ₆ H ₄ OMe)] ^{*+}
e	[N(tol) ₃] ^{*+}
f	[N(C ₆ H ₄ Br)(C ₆ H ₄ OMe) ₂] ^{*+}
g	[N(<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe) ₃] ^{*+}

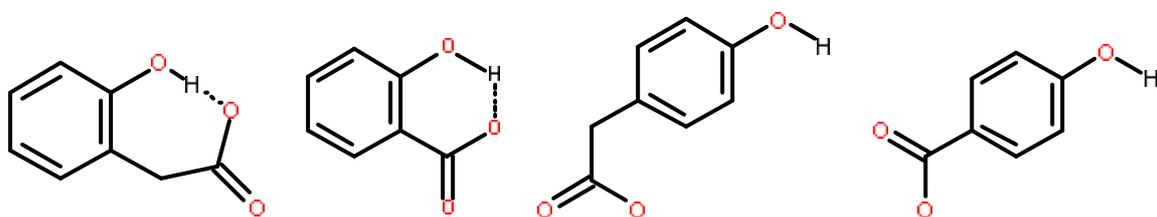
Systèmes 10 à 13:^[2]



R* =

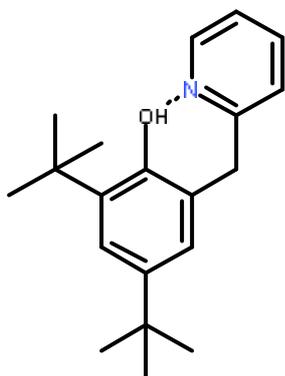


Systèmes 14 à 17:^[3]



Oxydant : [Ru(bpy)₃]²⁺ dans l'état excité

Systemes 18 à 19g:^[21]



	Oxydant
a	$[\text{Fe}(3,4,7,8\text{-Me}_4\text{phen})_3]^{3+}$
b	$[\text{Fe}(4,7\text{-Me}_2\text{phen})_3]^{3+}$
c	$[\text{Fe}(5,5'\text{-Me}_2\text{bpy})_3]^{3+}$
d	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$
e	$[\text{N}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3]^{*+}$
f	$[\text{N}(\text{tol})_3]^{*+}$
g	$[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})]^{*+}$

Ces 20 différents phénols ont été utilisés avec différents oxydants. L'ensemble des couples oxydant-réducteur sont donnés en annexe 1.

i) Estimation des paramètres.

La méthodologie suivante a été utilisée pour estimer les différents paramètres de ces systèmes : force motrice, énergie de réorganisation et d'activation et dépendance à la distance.

La force motrice ΔG° est tout d'abord calculée suivant l'équation (5).

$$\Delta G^\circ = -zF(E^\circ_{red} - E^\circ_{ox}) \quad (5)$$

L'équation (4) est ensuite utilisée sous la forme (4').

$$k \propto V^{EL} \cdot FC \cdot e^{-\frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda RT}} \quad (4)$$

$$k = 10^{11} \cdot e^{-\frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda RT}}$$

$$\ln k = 11 \cdot \ln 10 + \frac{-(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda RT} \quad (4')$$

Plusieurs méthodes peuvent être alors utilisées pour déterminer l'énergie de réorganisation λ . Pour une molécule donnée, un tracé de $\log k$ contre E°_{ox} de plusieurs oxydants permet, par un fit exponentiel, de vérifier la valeur de λ ^[16,19]. Une autre méthode^[14,21] est d'observer la dépendance à la température de k et d'obtenir ainsi l'énergie d'activation ΔG^\ddagger en partant des équations (4) et (6).

$$k \propto V^{EL} \cdot FC \cdot e^{-\frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda RT}} \quad (4)$$

$$\Delta G^\ddagger = (\Delta G^\circ + \lambda)^2 / 4\lambda \quad (6)$$

$$k \propto V^{EL} \cdot FC \cdot e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (4) + (6)$$

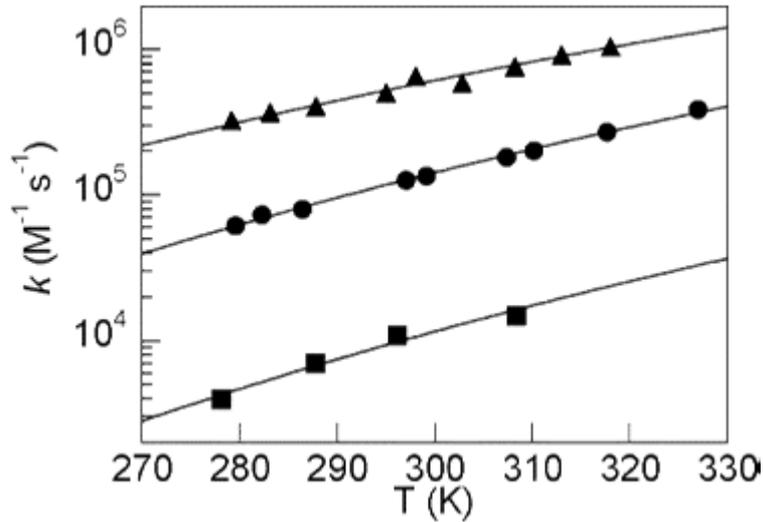


Figure 14. Dépendance à la température de k pour 3 systèmes CPET^[14].

Des diagrammes de k en fonction de la température T peuvent donc être tracés (**Figure 14**). Le fit exponentiel permet de déterminer ΔG^\ddagger et donc λ .

La méthode utilisée dans cette étude est une estimation de l'énergie de réorganisation à partir de k et ΔG° . La valeur du terme préexponentiel est actuellement en discussion. Cette valeur, comprise entre 10^{10} et 10^{11} s^{-1} , varie suivant les systèmes étudiés. La valeur choisie, utilisée dans la plupart des systèmes, est 10^{11} s^{-1} . Cette valeur, proche de la limite de diffusion en milieu liquide, représente donc la valeur maximum de la constante de vitesse k , le terme exponentiel $e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$ étant toujours inférieur ou égal à 1 avec un maximum pour $\Delta G^\ddagger = 0$.

Une dernière approximation est celle de la température T . Il est raisonnable de fixer T à une valeur de 298 K pour l'ensemble des expériences, de petites variations de cette valeur ne devant pas modifier significativement k .

Afin de vérifier ces approximations, une comparaison avec la méthode de James Mayer (tracé de $\log k$ contre E°_{OX} puis fit exponentiel) est effectuée.

Pour les systèmes **9b** et **9d** à **9g**, des valeurs de l'énergie de réorganisation comprises entre 115 kJ mol^{-1} et 140 kJ mol^{-1} pour une valeur moyenne de 134 kJ mol^{-1} . Cette valeur moyenne est comparable à celle du fit du groupe Mayer (142 kJ mol^{-1}). De même, des valeurs voisines sont obtenues pour **9a** (158 kJ mol^{-1}) et **9c** (171 kJ mol^{-1}) dans la méthodologie utilisée contre un fit à 167 kJ mol^{-1} pour le groupe Mayer.

Les distances d_{D-A} permettant d'accéder à l'affinité β sont déterminées à partir des structures obtenues par cristallographies aux rayons X.

L'ensemble des publications ne contenant pas toutes ces paramètres, un certain nombre de ces valeurs ont été calculées pour les besoins de cette étude.

ii) Résultats des modèles antérieurs.

• **Force motrice ΔG° et constante de vitesse k.**

Pour ces 38 systèmes, les constantes de vitesse ont été expérimentalement déterminées. La force motrice a également été calculée pour chaque système. Ces données sont résumées en **annexe 1** et **2**.

Le graphique de ΔG° en fonction de $\log k$ en est déduit.

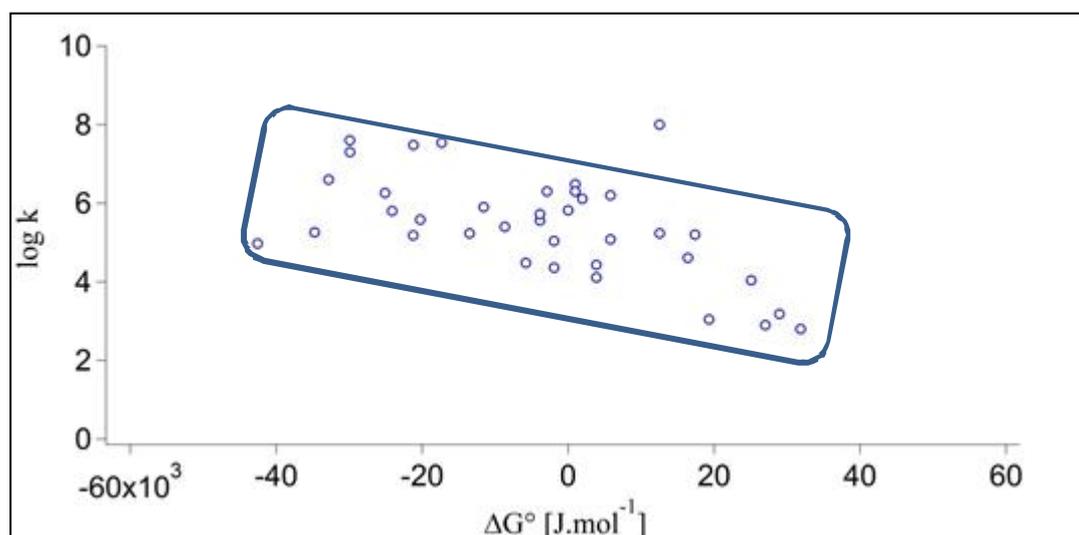


Figure 15. Force motrice en fonction des constantes de vitesse pour 38 systèmes.

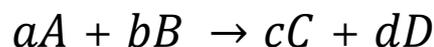
Ce type de graphique permet d'accéder à plusieurs informations. Premièrement, le CEPT dans ce type de système a une constante de vitesse limite de l'ordre de $10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Cette valeur est de un à deux ordres de grandeur

moindre que la limite de diffusion en solution. De même, une valeur minimale de k apparaît, de l'ordre de 10^2 .

De même, le CPET ne peut s'opérer que dans une gamme de force motrice définie : $0 < |\Delta G^\circ| < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$. Au-delà de cette borne, la force motrice de la réaction devient trop importante, un mécanisme de type **ET-PT** est alors observé. L'allure de la corrélation entre $\log k$ et ΔG° laisse également supposer que le mécanisme concerté se produit dans la zone normale décrite par la théorie de Marcus. Dans cette zone, l'augmentation de force motrice permet d'augmenter la vitesse de réaction, le système ne devant pas lutter contre une énergie de réorganisation trop importante. Il en résulte une augmentation de la vitesse de la réaction alors que la force motrice augmente.

Par ailleurs, une partie des réactions se déroule à $\Delta G^\circ > 0$ ce qui implique que la réaction n'est normalement pas possible.

En effet, l'énergie du réducteur (le phénol) est supérieure à celle de l'oxydant dans ce cas. Cette difficulté est surmontée par l'application aux conditions expérimentales d'une modification de l'équilibre chimique. Dans notre cas, la réaction opérée peut être simplifiée à



avec A, B les produits de départ (phénol et oxydant) et C, D les produits finaux. Le quotient de réaction Q_R en phase liquide est donné par

$$Q_R = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

L'enthalpie libre de la réaction ΔG est alors donnée par :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_R$$

Selon le deuxième principe de la thermodynamique, la réaction progresse si $\Delta G < 0$. Quand la réaction est à l'équilibre c'est-à-dire quand la réaction n'évolue plus $\Delta G = 0$. A ce moment, $Q_R = K$, K étant la constante d'équilibre de la réaction.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_R = 0$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K = 0$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\rightarrow \Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q_R$$

$$D'o\grave{u} \Delta G = RT \ln \frac{Q_R}{K}$$

Si l'activité d'un réactif augmente Q_R/K devient inférieur à 1 et ΔG devient négatif. Dans les expériences mentionnées, augmenter l'activité d'un réactif revient à augmenter la concentration du réactif. Dans ce sens, les réactions dont la différence d'énergie entre réactifs n'était pas favorable se sont déroulées dans des conditions où la concentration du phénol était en fort excès (5 à 100 équivalents typiquement). Cette méthode permet donc de faire évoluer la réaction dans le bon sens.

La corrélation entre les constantes de vitesse et la force motrice des réactions, observée sur la **Figure 15**, permet d'établir (sauf pour le système **15**) une première zone des conditions nécessaires pour un CPET.

- **Énergie d'activation ΔG^\ddagger .**

A partir des données collectées, l'énergie d'activation de chaque système a été calculée.

Tableau 1. Énergie d'activation pour 38 systèmes.

Système	ΔG^\ddagger [kJ mol ⁻¹]	Système	ΔG^\ddagger [kJ mol ⁻¹]	Système	ΔG^\ddagger [kJ mol ⁻¹]	Système	ΔG^\ddagger [kJ mol ⁻¹]
1	32,4	7a	27,0	10	29,3	19c	32,4
2a	35,9	7b	30,6	11	33,9	19d	26,6
2b	26,4	7c	26,4	12	30,5	19e	45,5
2c	27,4	8	33,1	13	32,3	19f	32,0
2d	33,8	9a	24,7	14	19,4	19g	29,7
3a	46,2	9b	19,2	15	24,4		
3b	25,5	9c	32,8	16	11,0		
4	39,1	9d	28,7	17	19,9		
5	44,1	9e	33,5	18	29,2		
6a	33,1	9f	37,0	19a	37,3		
6b	36,7	9g	39,2	19b	31,5		

Les systèmes présentent une gamme d'énergie d'activation relativement restreinte. Excepté **3a**, **5**, **9f**, **9g**, **19a** et **19e** ($\Delta G^\ddagger > 35 \text{ kJ mol}^{-1}$), ΔG^\ddagger prend une valeur comprise entre 20 et 35 kJ mol^{-1} . Pour ces exceptions, une constante de vitesse faible a été observée ($10^2 < k < 10^4$) ce qui est en accord avec une énergie d'activation élevée.

- **Énergie de réorganisation λ .**

Un autre paramètre thermodynamique compilé ici est l'énergie de réorganisation λ . Dans le cadre de cette étude, λ a été estimée à l'aide de la relation (8) :

$$k \propto V^{EL} \cdot FC \cdot e^{-\frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda RT}} \quad (4)$$

$$k = 10^{11} \cdot e^{-\frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda RT}} \quad (8)$$

Le terme $V^{el} \cdot FC$ est fixé à 10^{11} s^{-1} .

Les résultats de ces estimations sont présentés dans le **Tableau 2**.

Tableau 2. Energie de réorganisation pour 38 systèmes. (λ : [kJ mol^{-1}])

Système	λ	Système	λ	Système	λ	Système	λ
1	103,1	6b	158,0	9f	140,0	18	116,6
2a	108,3	7a	96,1	9g	115,0	19a	153,0
2b	111,4	7b	130,0	10	161,8	19b	143,0
2c	105,8	7c	103,7	11	212,1	19c	155,5
2d	121,2	8	94,5	12	160,1	19d	152,6
3a	111,9	9a	157,6	13	192,3	19e	122,1
3b	99,9	9b	129,6	14	109,5	19f	116,2
4	99,9	9c	171,0	15	70,2	19g	126,2
5	110,8	9d	136,9	16	94,5		
6a	124,6	9e	137,9	17	118,1		

La très grande majorité des systèmes présentent une énergie de réorganisation supérieure à 100 kJ mol^{-1} . Seul le système **15** a une valeur plus faible (70.2 kJ mol^{-1}).

La comparaison entre $|\Delta G^\circ|$ et λ donne ainsi une indication sur le mécanisme. Si $|\Delta G^\circ| \approx \lambda$, les constantes de vitesse de retour de l'électron à son

orbitale initiale seront proches (ou supérieures) à la limite de diffusion. Ceci impliquerait des vitesses de transfert de proton extrêmement lentes.

Un régime où $|\Delta G^\circ| \ll \lambda$ est donc attendu pour un CPET. Le rapport entre $|\Delta G^\circ|$ et λ a été estimé pour tous les systèmes dans le **Tableau 3**.

Tableau 3. Rapport $\lambda/|\Delta G^\circ|$.

Système	$\lambda/ \Delta G^\circ $	Système	$\lambda/ \Delta G^\circ $	Système	$\lambda/ \Delta G^\circ $	Système	$\lambda/ \Delta G^\circ $
1	8,2	7b	27,3	10f	36,3	19	x
2a	6,6	8a	16,6	10g	6,0	20a	79,3
2b	38,5	8b	33,7	11	6,7	20b	16,5
2c	54,8	8c	107,4	12	5,0	20c	11,5
2d	17,9	9	5,4	13	7,9	20d	6,1
3a	3,5	10a	4,8	14	5,5	20e	4,5
3b	103,5	10b	4,3	15	6,3	20f	20,1
4	4,0	10c	8,1	16	5,6	20g	32,7
6	3,8	10d	11,8	17	3,2		
7a	32,3	10e	71,5	18	5,6		

Les systèmes présentés ont tous une énergie de réorganisation au minimum 3 fois supérieure à la force motrice. Ceci indique également que si ces systèmes passent par un intermédiaire radicalaire (mécanisme ET-PT), cet intermédiaire aura une énergie très élevée.

- **Effet isotopique cinétique k_H/k_D .**

L'effet isotopique, déterminé expérimentalement, n'a été mesuré que dans un nombre moindre de système.

Tableau 4. Effet isotopique cinétique pour 10 systèmes.

Système	k_H/k_D	Système	k_H/k_D
9f	2,4	15	1,6
11	1,4	16	1,2
12	4,0	17	2,1
13	2,2	18	2,1
14	4,0	19b	5,9

Les valeurs observées sont attendues et conformes à la théorie avec pour ces systèmes un $k_H/k_D > 1.4$. Ces valeurs nous indiquent que le processus est directement lié au transfert de proton. Une augmentation de la masse de la particule transférée ralentit, en effet, tout le processus.

- **Dépendance à la distance de liaison hydrogène β .**

Un dernier paramètre étudié ici est l'affinité des processus à la distance de liaison hydrogène β .

L'idée sous-jacente de ce type d'étude est à rapporter à la structure même du PSII que modélise les systèmes phénol-base. En effet, la Tyr_Z et l'His₁₉₀ sont associés au sein du PSII mais pas de manière libre. L'association est contrainte par les protéines environnantes, déterminant ainsi une distance et un angle d'interaction propre entre les deux parties du système. Dans la majorité des cas utilisés ici, l'angle de torsion entre base et phénol ne change pas. Une étude de la distance d'interaction entre ses deux parties est donc possible.

Cet élément permet comme l'effet isotopique cinétique d'indiquer le rôle du proton dans le mécanisme. β a été calculé à l'aide de la relation 7. La distance du donneur-accepteur de proton d_{D-A} est donnée en fonction de la constante de vitesse corrigée (Annexe 3). Un graphique de $\ln k + \Delta G^\circ/2RT$ en fonction de la distance d_{D-A} est donné en **Figure 16**. Deux droites sont ensuite tracées, encadrant la plupart des points. La valeur des pentes de ces deux droites permettent d'accéder à un encadrement de la valeur de β pour tous ces systèmes.

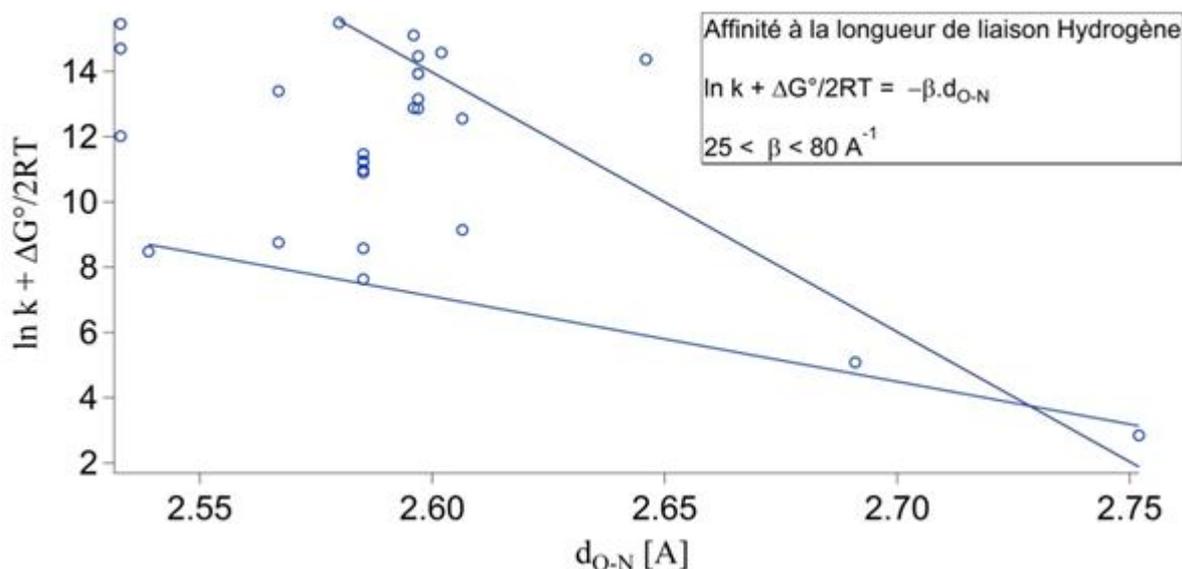


Figure 16. Affinité à la distance β .

Des valeurs de β comprises entre 25 et 80 \AA^{-1} sont obtenues. Ces hautes valeurs nous signalent qu'un faible changement de distance entre le donneur et l'accepteur de proton changent considérablement l'efficacité du système. Par exemple pour un changement de distance de 0.05 \AA et un β de $C = 50 \text{\AA}^{-1}$, le

changement dans les constantes de vitesse est de 2.5 ordres de grandeur. Un aspect intéressant du PCET est ici révélé.

Différents paramètres, relevant à la fois du transfert d'électron et du transfert de proton, ont été appréhendés. Grâce à ces données, un domaine d'opération du CPET peut être défini pour les systèmes de type phénol-base.

- **Définition du domaine d'opération du CPET.**

Cette étude des principaux paramètres opérant lors d'un mécanisme concerté permet de définir une zone d'opération pour ces processus (**Figure 17**).

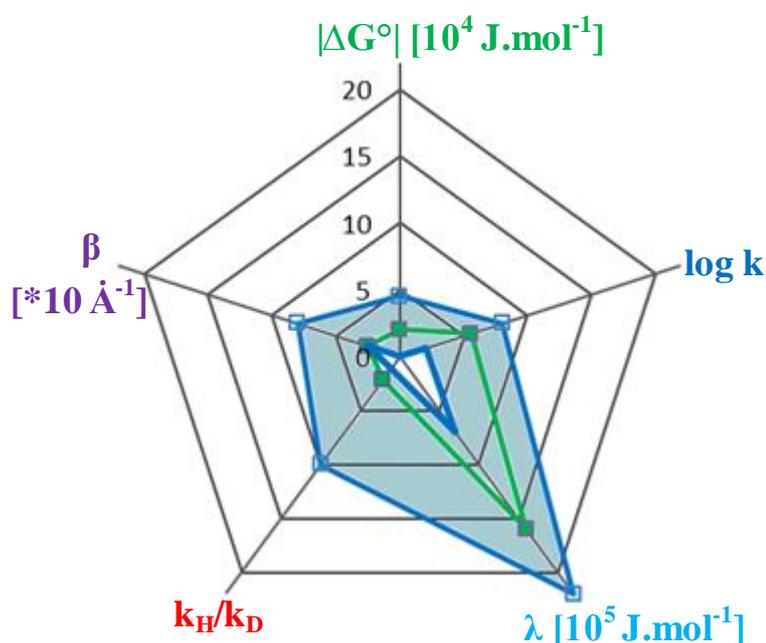


Figure 17. Zone d'opération des systèmes phénoliques étudiés.

Sur cette figure ont été portés les paramètres pris en compte dans cette étude. Deux sets de paramètres limites (couleur bleue) ont été portés sur le graphique. Les deux sets définissent les bornes inférieures et supérieures de chacun des paramètres. Ainsi l'ensemble des systèmes étudiés ont leurs paramètres compris dans cette zone. Par exemple le système **13** correspond à l'ensemble de paramètres vert.

La valeur de k_H/k_D choisie est discutable dans le sens où ce paramètre n'est utilisé que de manière qualitative, sa valeur intrinsèque étant peu importante (elle doit être supérieure à 1.2 pour argumenter en faveur d'un mécanisme concerté). La validité du paramètre β est actuellement encore en discussion.

Toutefois l'ensemble des valeurs de ce paramètre pour les systèmes étudiés semble borné.

A ces différents résultats, les bornes de pH données par L. Hammarström peuvent être associées. Une zone d'action de $\text{pH} = 5$ à 8 se dégage de ses études^[3]. De même, les pK_a de l'accepteur et du donneur de proton ne doivent pas trop différer pour éviter une déprotonation avant même un quelconque autre transfert. Également, la géométrie du couple phénol-pyridine (angle diédraux, présence de système π étendu) pourrait être prise en compte pour affiner la zone d'action.

Au vu de l'ensemble de ces résultats, une finesse d'action des mécanismes concertés de transfert de proton et d'électron apparaît. Ce mécanisme ne peut se dérouler uniquement dans des conditions précises de géométrie, cinétique et thermodynamique.

Les systèmes présentés ici ne reflètent évidemment pas l'ensemble des efforts actuellement entrepris dans l'exploration des PCET. En plus des groupes Hammarström et Mayer, les groupes Hammes-Shiffer, Meyer, Savéant et Wenger entre autres apportent leurs contributions, théoriques et expérimentales, au champ scientifique.

C) Recherche des différents groupes.

- **Recherche du groupe Mayer.**

En complément des recherches sur le PCET basé sur les phénol-pyridine^[18-23,31], le groupe Mayer se focalise sur les systèmes de type HAT. Ces réactions particulières, transférant un proton et un électron de la même orbitale moléculaire à une autre même orbital moléculaire, est d'un intérêt particulier. Notamment, des complexes de cobalt^[24], vanadium^[25], fer^[27,30,32], et ruthénium^[26,28,29] ont été utilisés dans ce but.

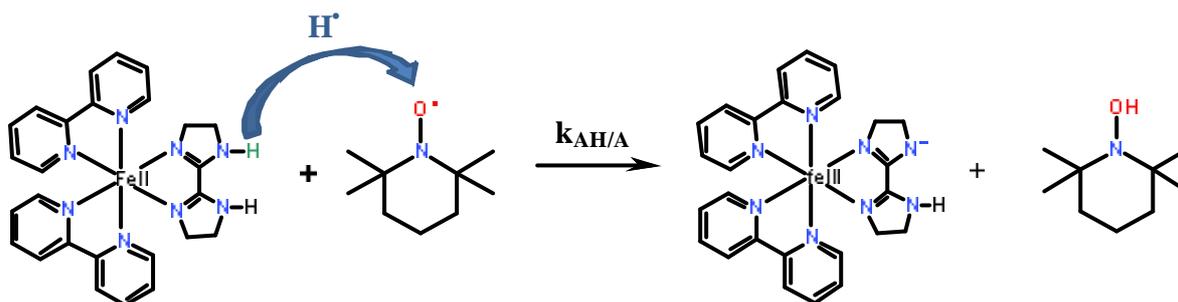


Figure 18. HAT entre un complexe de fer(II) et un phéno^[30].

Dans cet exemple, un complexe de Fe^{II} porte un ligand biimidazole donneur de proton. En présence du radical TEMPO[•], un transfert d'atome d'hydrogène est opéré. L'utilisation des constantes d'auto-échange pour ce système ont permis d'explicitier le processus à l'aide de la théorie de Marcus corrigé (« Cross Relation »). Pour un système A-H + B → A⁻ + H-B⁺, la constante d'équilibre est donnée par $k_{AH/B} = (k_{AH/A} \cdot k_{BH/B} \cdot k_{eq})^{1/2}$ avec $k_{AH/A}$ définit par A-H + A → A + H-A. k_{eq} dérive de la force motrice ΔG° et dans le cas des processus concerté f est proche de 1. Les résultats obtenus sont convaincants avec une bonne corrélation entre les vitesses observées et calculées (**Figure 19**), et ce, pour de nombreux systèmes⁸.

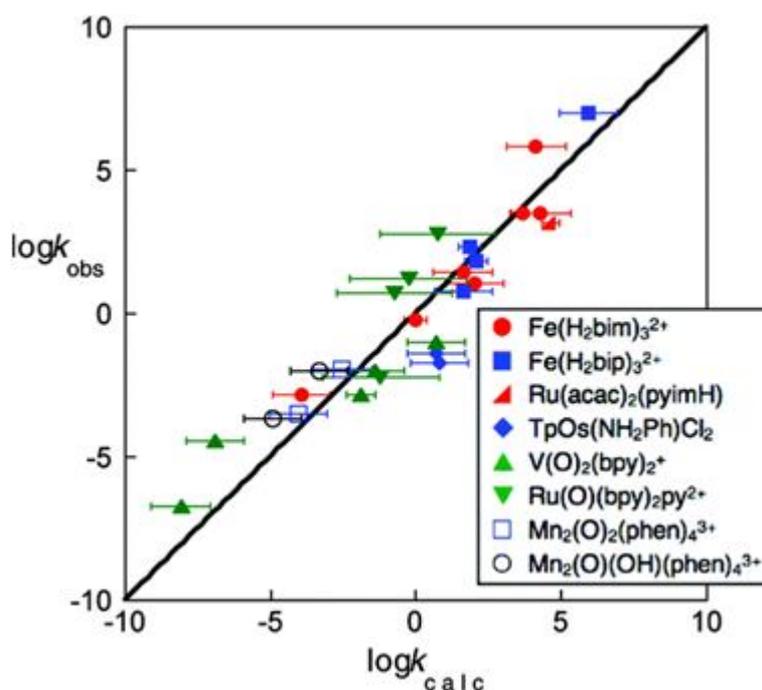


Figure 19. Corrélation entre les constantes de vitesse calculées et expérimentales pour divers systèmes^[8].

- **Recherche du groupe Meyer.**

Le groupe de Thomas J. Meyer se focalise, quant à lui, sur les processus de photosynthèse artificielle basé sur des CPET. Un premier axe de cette recherche est la modélisation d'analogues simplifiés du photosystème II^[33-40] afin de comprendre les mécanismes sous-jacents. Ces systèmes photo-déclenchés sont notamment basés sur des complexes de rhénium^[33] ou ruthénium^[34] associés à des ligands pyrazine. Le rôle de donneur d'électron et de proton est assuré par des dérivés phénoliques (comme l'hydroquinone).

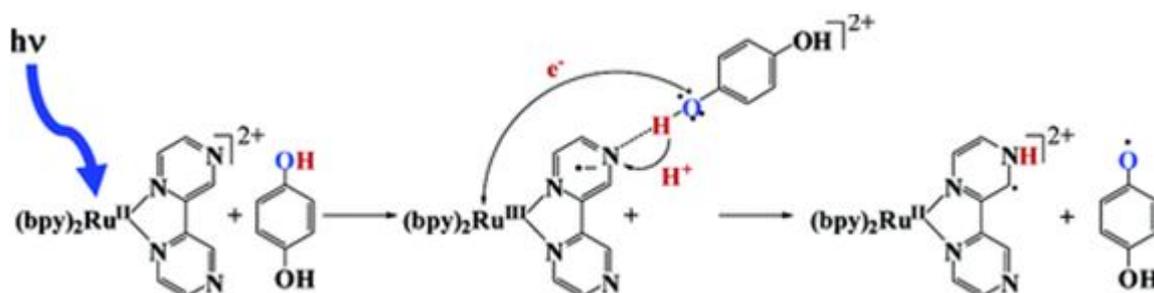


Figure 20. CPET entre un complexe de ruthénium (II) photoexcité et une hydroquinone^[34].

Plus pratiquement, un effort particulier du groupe est porté sur la conversion de l'énergie solaire pour effectuer la photolyse de l'eau. Plusieurs systèmes basés sur des métaux de transition^[41-49] (osmium, ruthénium, cérium) ont été synthétisés et étudiés dans ce but.

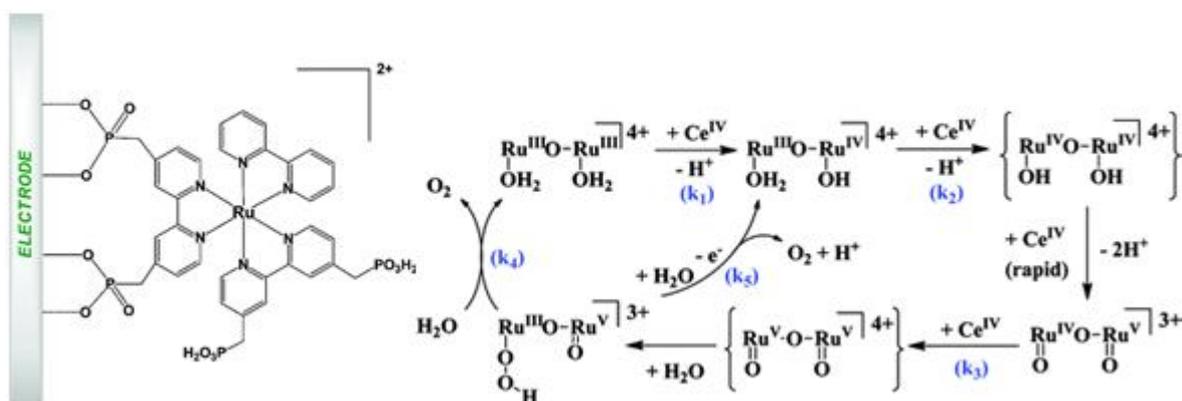


Figure 21. Production d'oxygène par un catalyseur basé sur le ruthénium^[46].

- **Recherche du groupe Hammes-Schiffer.**

Le domaine de prédilection du groupe de S. Hammes-Schiffer est la compréhension théorique des processus de transfert conjoint d'électron et de proton. Dans ce but un certain nombre de méthodes computationnelles sont utilisés dans leurs activités^[17,50-57]. Les résultats obtenus permettent une interprétation des phénomènes au niveau des énergies libres avec une bonne précision. Également, les mécanismes de conversion des produits initiaux (avant transfert) en produits finaux ont pu être affinés.

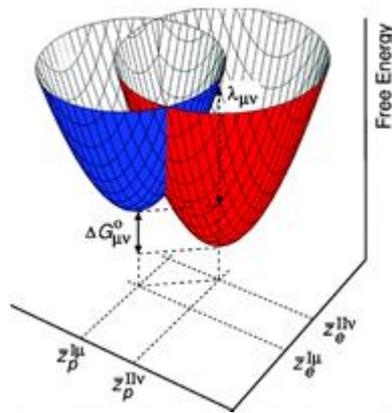


Figure 22. Courbes de potentiels pour un CPET^[17].

Un autre domaine de recherche du groupe est l'étude théorique des processus enzymatiques (comportant ou non des PCET)^[58,59].

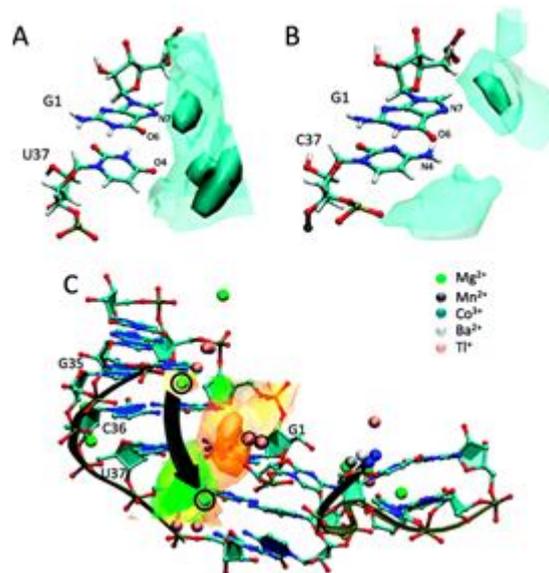


Figure 23. Interaction métal-ion au sein d'un ribozyme : comparaison simulation-structure rayon X^[58].

- **Recherche du groupe Savéant.**

Le groupe Savéant utilise une approche relativement différente des groupes précédent. Les processus de transfert d'électron et de proton y sont analysés du point de vue de l'électrochimie^[60-64]. Ainsi des informations complémentaires ont été apportés sur les systèmes de type phénol-pyridine^[65-67].

Un autre parti-pris intéressant est d'utiliser l'eau dans certains systèmes comme accepteur de proton et d'électron^[68-70].

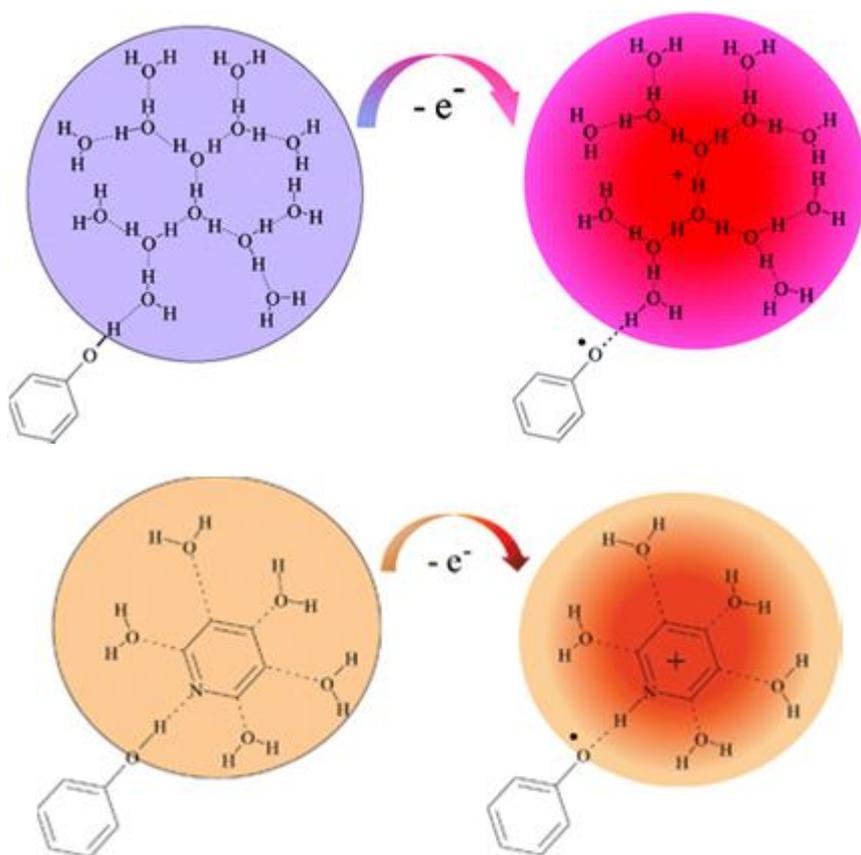


Figure 24. H₂O et pyridine comme accepteur de proton dans un CPET^[68].

Le fait d'utiliser l'électrochimie permet d'accéder à certaines propriétés du systèmes comme les couples redox mis en jeu. Également, des précisions sur le chemin de l'électron au cours de la réaction peuvent être données.

- **Recherche du groupe Hammarström.**

Le groupe de Leif Hammarström se focalise essentiellement sur deux domaines. Une partie de leur temps de recherche est investie dans la création et l'innovation au niveau des cellules solaires^[61-78]. Notamment, des efforts sont fournis dans la sensibilisation de dye au nickel^[71] ou cobalt^[73] avec des molécules organiques^[72,74-77] (fullerenes, perylene, naphthalene-diimide).

Des recherches innovantes sont également proposées dans le domaine du PCET^[79-84], et des phénols-pyridine en particulier. Des investigations intéressantes ont été menées sur les distances de transfert du proton ainsi que sur les mécanismes engendrés suivant le pH (concertés ou non).

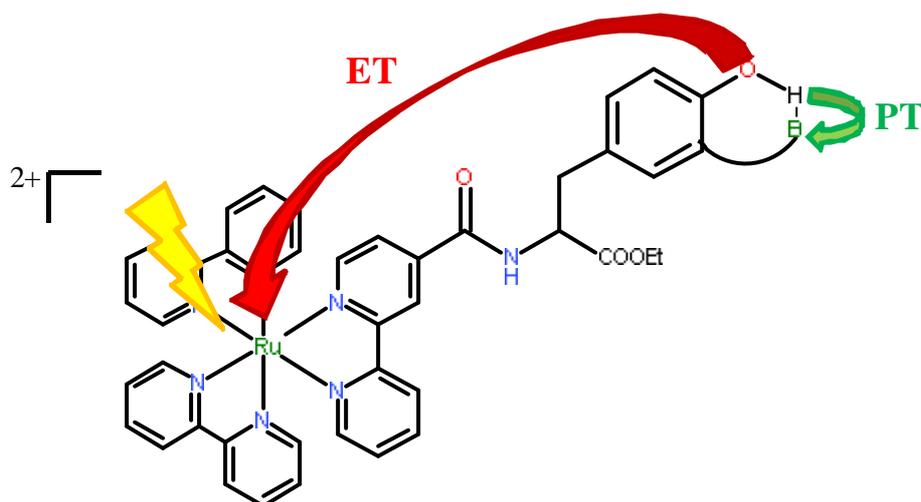


Figure 25. CPET dans un système Ru(bpy)₃-phénol-base^[2].

- **Recherche du groupe Wenger.**

Le groupe Wenger participe, quant à lui, aux recherches dans le domaine du transfert d'électron, assisté d'un transfert de proton ou non. Plus spécifiquement, l'impact de la distance et de la nature entre donneur et accepteur d'électron (**Figure 26**) est largement investiguée ^[85-92].

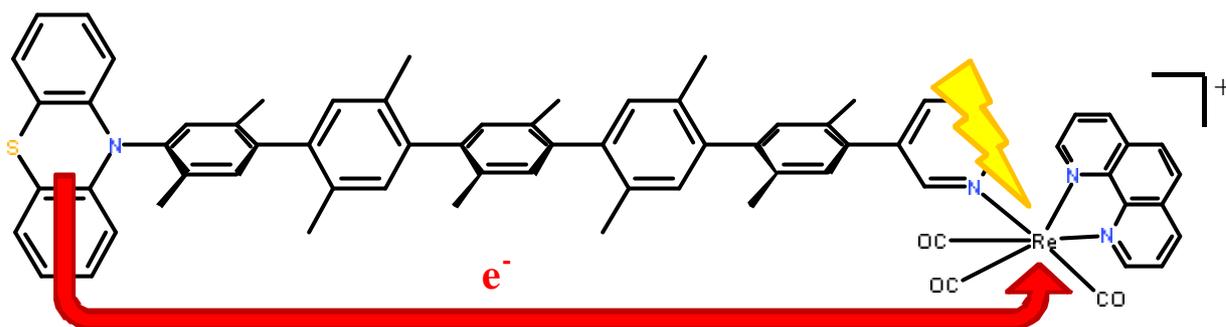


Figure 26. Transfert d'électron longue distance^[87].

La collaboration avec J. Freys^[93-94] a également permis d'explorer des transferts couplés d'électron et de proton basés sur des complexes d'iridium ou de rhénium comportant des ligands biimidazole liés par pont salin aux accepteurs.

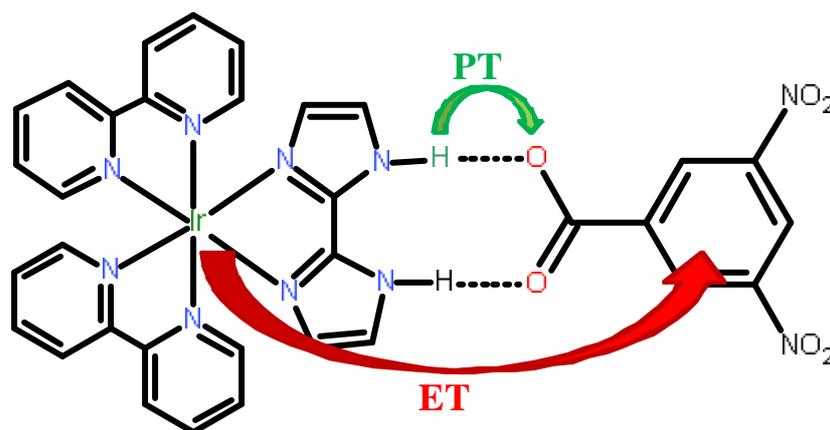


Figure 27. CPET entre un complexe d'Iridium-biimidazole photoexcité et un accepteur dinitrobenzoate^[94].

Références.

1. Barber J., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1700-1710.
2. Zhang M.-T., Irebo T., Hammarström L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 13224-13227.
3. Sjödin M., Irebo T., Utas J. E., Lind J., Merényi G., Åkermark B., Hammarström L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13076-130.
4. Hang M., Huynh V., Meyer T. J., *Chem. Rev.*, **2007**, 5004-5064.
5. Mayer J. M., Annual Review Of Physical Chemistry, **2004**, *55*, 363-390.
6. Neta P., Huie R. E., Marathamuthu P., Steeken S., *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 7654.
7. Manner V., DiPasquale A. G., Mayer J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 7210
8. Mayer J. M., *Accounts Of Chemical Research*, **2011**, *44*, 36-46.
9. Hudis J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 912.
10. Hooper K. L., Thorpe C., *Biochemistry*, **1999**, *38*, 10, 3211-3217.
11. Arscott L. D., Thorpe C., Williams C. H. *Biochemistry*, **1981**, *20*, 6, 1513-1520.
12. Maki T., Araki Y., Ishida Y., Onomura O., Matsumura Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 3371-3372.
13. Foti M.C., Sortino S., Ingold K.U., *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 1942-1948.
14. 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*, 6075-6088.
15. Louault C., thèse de doctorat "Transfert Couplé Électron-Proton En Milieu Aqueux : Étude de L'Oxydation Du Phénol.", **2010**, Laboratoire d'électrochimie moléculaire, Université Paris 7.
16. Rhile I. J., Mayer J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12718-12719.
17. Hammes-Schiffer S., Soudackov A. V., *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 14108-14123.
18. Markle T. F., Rhile I. J., Mayer J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 17341-17352.
19. Markle T. F., Rhile I. J., DiPasquale A. G., Mayer J. M., *PNAS*, **2008**, *105*, 8185-8190.
20. Markle, T. F., I. J. Rhile, Mayer J.M., "Kinetic Effects of Increased Proton Transfer Distance on Proton-Coupled Oxidations of Phenol-Amines.", *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*(43), 17341-17352.
21. Markle, T. F. and J. M. Mayer, "Concerted proton-electron transfer in pyridylphenols: The importance of the hydrogen bond.", *Angewandte Chemie-International Edition*, **2008**, *47*(4), 738-740.
22. Rhile, I. J., T. F. Markle, Nagao H., DiPasquale A.G., Lam O.P., Lockwood M.A., Rotter K., Mayer J.M. "Concerted proton-electron transfer in the oxidation of hydrogen-bonded phenols.", *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*(18), 6075-6088.
23. Rhile, I. J. and J. M. Mayer, "One-electron oxidation of a hydrogen-bonded phenol occurs by concerted proton-coupled electron transfer.", *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*(40), 12718-12719.
24. Manner, V. W., A. D. Lindsay, Mader E.A., Harvey J.N., Mayer J.M., "Spin-forbidden hydrogen atom transfer reactions in a cobalt biimidazoline system.", *Chemical Science*, **2012**, *3*(1), 230-243.

25. Waidmann, C. R., X. Zhou, Tsai E.A., Maminsky W., Hrovat D.A., Thatcher B., Mayer J.M., "Slow Hydrogen Atom Transfer Reactions of Oxo- and Hydroxo-Vanadium Compounds: The Importance of Intrinsic Barriers.", *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*(13), 4729-4743.
26. Wu, A. and J. M. Mayer. "Hydrogen Atom Transfer Reactions of a Ruthenium Imidazole Complex: Hydrogen Tunneling and the Applicability of the Marcus Cross Relation.", *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*(44), 14745-14754.
27. Warren, J. J. and J. M. Mayer. "Hydrogen atom transfer reactions of iron-porphyrin-imidazole complexes as models for histidine-ligated heme reactivity.", *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*(9), 2774.
28. Wu, A., J. Masland, Swartz R.D., Kaminsky W., Mayer J.M., "Synthesis and characterization of ruthenium bis(beta-diketonato) pyridine-imidazole complexes for hydrogen atom transfer.", *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*(26), 11190-11201.
29. Wu, A., J. Masland, Mayer J.M., "Hydrogen atom transfer reactions of Ru acetylacetonato pyridine-imidazole complexes with large kH/kD values.", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **2007**, *233*, 781-781.
30. Mader, E. A., Davidson E.R., Mayer J.M., "Large ground-state entropy changes for hydrogen atom transfer reactions of iron complexes.", *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*(16), 5153-5166
31. Warren J. J., Tronic T. A., Mayer J. M., *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6961-7001.
32. Mayer, J. M., Mader E.A., "Hydrogen atom transfer reactions of iron complexes.", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **2004**, *227*, U1423-U1423.
33. Stewart, D. J., M. K. Brennaman, Bettis S.E., Wang L., Binstead R.A., Papanikolas J.M., Meyer T.J., "Competing Pathways in the photo-Proton-Coupled Electron Transfer Reduction of fac- Re(bpy)(CO)₃(4,4'-bpy (+))* by Hydroquinone.", *J. Phys. Chem. Letters*, **2011**, *2*(15) : 1844-1848.
34. Lebedeva, N. V., Schmidt R. D., Concepcion J.J., Brennaman M.K., Stanton I.A., Therien M.J., Meyer T.J., Forbes M.D.E., "Structural and pH Dependence of Excited State PCET Reactions involving Reductive Quenching of the MLCT Excited State of Ru^{II}(bpy)₂(bpz)²⁺ by Hydroquinones.", *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*(15) : 3346-3356.
35. Gagliardi, C. J., Jurss J. W., Holden Thorpe H., Meyer T.J., "Surface Activation of Electrocatalysis at Oxide Electrodes. Concerted Electron-Proton Transfer.", *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*(6) : 2076-2078.
36. Westlake, B. C., J. Paul, Meyer T.J., "Photochemical electron-proton transfer in a nitrophenyl-phenol-amine adduct.", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **2009**, 238.
37. Meyer, T. J., M. H. V. Huynh, "Roles of H-bonding and the proton in coupled electron proton transfer (EPT).", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **2007**, *233* : 322-322.
38. Huynh, M. H. V. and T. J. Meyer, "Proton-coupled electron transfer.", *Chem. Rev.*, **2007**, *107*(11) : 5004-5064.

39. Fecenko, C. J., Meyer T.J., Holden Thorpe H., "Electrocatalytic oxidation of tyrosine by parallel rate-limiting proton transfer and multisite electron-proton transfer.", *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*(34) : 11020-11021.
40. Concepcion, J. J., M. K. Brennaman, Deyto, J.R., Lebedeva L.D., Forbes M.D.E., Papanokolas J.M., Meyer T.J., Excited-state quenching by proton-coupled electron transfer *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*(22) : 6968-+.
41. Song, W., Chen Z., Brennaman M.K., Concepcion J.J., Patrocínio A.O.T., Murakami N.Y., Meyer T.J., "Making solar fuels by artificial photosynthesis." *Pure Appl. Chem.*, **2011**, *83*(4) : 749-768.
42. Song, W., Brennaman M.K., Concepcion J.J., Jurss J.W., Hoertz P.G., Luo H., Chen C., Hanson, K., Meyer T.J., "Interfacial Electron Transfer Dynamics for Ru(bpy)₂((4,4'-PO₃H₂bpy)²⁺ Sensitized TiO₂ in a Dye-Sensitized Photoelectrosynthesis Cell: Factors Influencing Efficiency and Dynamics." *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*(14) : 7081-7091.
43. Lin, X., Hu X., Meyer T.J. "Catalytic mechanism for single-site water oxidation process: A theoretical study." *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **2011**, 241.
44. Chen, Z., Concepcion J.J., Meyer T.J., "Rapid catalytic water oxidation by a single site, Ru carbene catalyst." *Dalton Trans.*, **2011**, *40*(15) : 3789-3792.
45. Concepcion, J. J., J. W. Jurss, Meyer T.J., "INOR 236-Water oxidation and carbon dioxide reduction: Artificial photosynthesis." *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **2008**, 236.
46. Jurss, J. W., Concepcion J.J., Norris M.R., Templeton J.L., Meyer T.J., "Surface Catalysis of Water Oxidation by the Blue Ruthenium Dimer." *Inorg Chem*, **2010**, *49*(9) : 3980-3982.
47. Hornstein, B. J., Dattelbaum D.M., Meyer T.J., "Reactivity of an adsorbed Ru^{VI}-oxo complex: Oxidation of benzyl alcohol." *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*(20) : 8139-8145.
48. Alstrum-Acevedo, J. H., Brennaman M.K., Meyer T.J., "Chemical approaches to artificial photosynthesis. 2." *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*(20) : 6802-6827
49. Moss, J. A., Yang J.C., Stipkala J.M., Wen X., Bignozzi C.A., Meyer G.J., Meyer T.J. "Sensitization and stabilization of TiO₂ photoanodes with electropolymerized overlayer films of ruthenium and zinc polypyridyl complexes: A stable aqueous photoelectrochemical cell." *Inorg.Chem.*, **2004**, *43*(5) : 1784-1792.
50. Soudackov, A. H. A. V. and S. Hammes-Schiffer, "Isotope Effects on the Nonequilibrium Dynamics of Ultrafast Photoinduced Proton-Coupled Electron Transfer Reactions in Solution ", *J. Phys. Chem.Lett.*, **2011**, *2*(15), 1892-1.
51. Sirjoosingh, A., Pak M.V., Hammes-Schiffer S., "Derivation of an Electron-Proton Correlation Functional for Multicomponent Density Functional Theory within the Nuclear-Electronic Orbital Approach.", *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, *7*(9), 2689-2693.
52. Sirjoosingh, A. and S. Hammes-Schiffer, "Proton-Coupled Electron Transfer versus Hydrogen Atom Transfer : Generation of Charge-Localized Diabatic States.", *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*(11), 2367-2377.

53. Sirjoosingh, A. and S. Hammes-Schiffer, "Diabatization Schemes for Generating Charge-Localized Electron-Proton Vibronic States in Proton-Coupled Electron Transfer Systems.", *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, 7(9), 2831-2841.
54. Hammes-Schiffer, S., "Proton-coupled electron transfer: Proton relays and ultrafast dynamics.", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **2011**, 241.
55. Hammes-Schiffer, S., "Current Theoretical Challenges in Proton-Coupled Electron Transfer: Electron-Proton Nonadiabaticity, Proton Relays, and Ultrafast Dynamics.", *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2(12), 1410-1416.
56. Auer, B., Fernandez L.E., Hammes-Schiffer S., "Theoretical Analysis of Proton Relays in Electrochemical Proton-Coupled Electron Transfer.", *J. Am Chem. Soc.*, **2011**, 133(21), 8282-8292.
57. Hazra, A., Soudackov A.V.; Hammes-Schiffer S., "Role of Solvent Dynamics in Ultrafast Photoinduced Proton-Coupled Electron Transfer Reactions in Solution.", *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114(38), 12319-12332.
58. Veeraraghavan, N., Ganguly A., Soudackov A.V.; Hammes-Schiffer S., "Mechanistic Strategies in the HDV Ribozyme: Chelated and Diffuse Metal Ion Interactions and Active Site Protonation.", *J. Phys. Chem. B*, **2011**, 115(25), 8346-8357.
59. Hanoian, P. and S. Hammes-Schiffer, "Water in the Active Site of Ketosteroid Isomerase", *Biochemistry*, **2011**, 50(31), 6689-6700.
60. Saveant, J.-M., "Electrochemical concerted proton and electron transfers. Further insights in the reduction mechanism of superoxide ion in the presence of water and other weak acids.", *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111(7) : 2819-2822.
61. Costentin, C., M. Robert, Savéant J-M., "Electrochemical concerted proton and electron transfers. Potential-dependent rate constant, reorganization factors, proton tunneling and isotope effects.", *J. Electroanalytical Chemistry*, **2006**, 588(2) : 197-206.
62. Costentin, C., M. Robert, Savéant J-M, "Electrochemical and homogeneous proton-coupled electron transfers: Concerted pathways in the one-electron oxidation of a phenol coupled with an intramolecular amine-driven proton transfer.", *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128(14) : 4552-4553.
63. Costentin, C., M. Robert, Savéant J-M., "Carboxylates as proton-accepting groups in concerted proton-electron transfers. Electrochemistry of the 2,5-dicarboxylate 1,4-hydrobenzoquinone/2,5-dicarboxy 1,4-benzoquinone couple.", *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128(27) : 8726-8727.
64. Costentin, C., Evans D.H., Savéant J-M., "Electrochemical approach to concerted proton and electron transfers. Reduction of the water-superoxide ion complex.", *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(36) : 12490-12491.
65. Bonin, J., Costentin C., Savéant J-M., "Pyridine as proton acceptor in the concerted proton electron transfer oxidation of phenol.", *Org. _Biomol Chem.*, **2011**, 9(11) : 4064-4069.
66. Costentin, C., Robert M., Savéant J-M., "Concerted proton-electron transfers in the oxidation of phenols.", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12(37) : 11179-11190.

67. Costentin, C., Robert M., Savéant J-M., "Adiabatic and Non-adiabatic Concerted Proton-Electron Transfers. Temperature Effects in the Oxidation of Intramolecularly Hydrogen-Bonded Phenols)", *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*(8) : 2845-2845.
68. Bonin, J., C. Costentin C., Savéant J-M., "Water (in Water) as an Intrinsically Efficient Proton Acceptor in Concerted Proton Electron Transfers.", *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*(17) : 6668-6674.
69. Anxolabehere-Mallart, E., Costentin E.C., Savéant J-M., "Proton-coupled electron transfers in biomimetic water bound metal complexes. The electrochemical approach.", *Faraday Discuss.*, **2011**, *148* : 83-95.
70. Costentin, C., M. Robert, Savéant J-M., "Concerted and Stepwise Proton-Coupled Electron Transfers in Aquo/Hydroxo Complex Couples in Water: Oxidative Electrochemistry of $\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{OH}_2)^{2+}$.", *Chemphyschem*, **2009**, *10*(1) : 191-198.
71. Smeigh, A. L., Le Pleux L., Fortage J., Pellegrin Y., Blart E., Oobel F., Hammarström L., "Ultrafast recombination for NiO sensitized with a series of perylene imide sensitizers exhibiting Marcus normal behaviour.", *Chem. Comm.*, **2012**, *48*(5), 678-680.
72. Le Pleux, L., Smeigh A.L. Gibson E., Pellegrin Y., Blart E., Boschloo G., Hagfeldt A., Hammarström L., Odobel F., "Synthesis, photophysical and photovoltaic investigations of acceptor-functionalized perylene monoimide dyes for nickel oxide p-type dye-sensitized solar cells.", *Energy Environ.Sci.*, **2011**, *4*(6), 2075-2084.
73. Gibson, E. A., Smeigh A.L., Le Pleux L., Hammarström L., Odobel F., Boschloo G., Hagfeldt A., "Cobalt Polypyridyl-Based Electrolytes for p-Type Dye-Sensitized Solar Cells.", *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*(19), 9772-9779.
74. Cappel, U. B., Smeigh A.L., Plogmaker S., Johansson J., Rensmo H., Hammarström L., Hagfeldt A., Boschloo G., "Characterization of the Interface Properties and Processes in Solid State Dye-Sensitized Solar Cells Employing a Perylene Sensitizer.", *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*(10), 4345-4358.
75. Karlsson, S., Boixel J., Pellegrin Y., Blart E., Becker H.C., Odobel F., Hammarström L., "Accumulative Charge Separation Inspired by Photosynthesis.", *J. Am.Chem. Soc.*, **2010**, *132*(51), 17977-17979.
76. Magnuson, A., Anderlund M., Johansson O., Lindblad P., Lomoth R., Polivka T., ott S., Stensjö K., Styring S., Sundström V., Hmmarström L., "Biomimetic and Microbial Approaches to Solar Fuel Generation.", *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*(12), 1899-1909.
77. Morandeira, A., Boschloo G., hagfeldt A., hammarström L., "Coumarin 343-NiO films as nanostructured photocathodes in dye-sensitized solar cells: Ultrafast electron transfer, effect of the I-3(-)/I- redox couple and mechanism of photocurrent generation.", *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*(25), 9530-9537.
78. Zhang, M.-T., Hammarstrom L., "Proton-Coupled Electron Transfer from Tryptophan: A Concerted Mechanism with Water as Proton Acceptor, *J. Am. Chem. Soc*, **2011**, *133*(23) , 8806-8809.
79. Hammarstrom, L., Styringv S., "Proton-coupled electron transfer of tyrosines in Photosystem II and model systems for artificial photosynthesis: the role of a redox-active link between catalyst and photosensitizer.", *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*(7), 2379-2388.

80. Johannissen, L. O., Irebo T., Sjödin M., Johansson O. Hammarström L., "The Kinetic Effect of Internal Hydrogen Bonds on Proton-Coupled Electron Transfer from Phenols: A Theoretical Analysis with Modeling of Experimental Data.", *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*(50), 16214-16225.
81. Irebo, T., Johansson O., Hammarström L., "The rate ladder of proton-coupled tyrosine oxidation in water : A systematic dependence on hydrogen bonds and protonation state.", *J. Am. Chem. Soc*, **2008**, *130*(29), 9194-+.
82. Irebo, T., Reece S.Y., Sjödin M., Nocera D.G., Hammarström L., "Proton-coupled electron transfer of tyrosine oxidation: Buffer dependence and parallel mechanisms.", *J. Am. Chem. Soc*, **2007**, *129*(50), 15462-+.
83. Sjödin, M., Irebo T., Utas J.E., Lind J., Merényi G., Akermark B., Hammarström L., "Kinetic effects of hydrogen bonds on proton-coupled electron transfer from phenols.", *J. Am. Chem. Soc*, **2006**, *128*(40), 13076-13083.
84. Wenger, O. S., "Photoinduced electron and energy transfer in phenylene oligomers." *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*(7): 3538-3550.
85. Walther, M. E. and O. S. Wenger, "Hole Tunneling and Hopping in a Ru(bpy)₃²⁺-Phenothiazine Dyad with a Bridge Derived from oligo-p-Phenylene.", *Inorg. Chem*, **2011**, *50*(21): 10901-10907.
86. Walther, M. E., J. Grilj, Hanss D., Vauthey E., Wenger O.S., "Photoinduced Processes in Fluorene-Bridged Rhenium-Phenothiazine Dyads - Comparison of Electron Transfer Across Fluorene, Phenylene, and Xylene Bridges.", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, *30* : 4843-4850.
87. Wenger, O. S., "Long-range electron transfer in artificial systems with d(6) and d(8) metal photosensitizers." *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*(9-10) : 1439-1457.
88. Walther, M. E. and Wenger O.S., "Tuning the Rates of Long-Range Charge Transfer across Phenylene Wires.", *Chemphyschem*, **2009**, *10*(8): 1203-1206.
89. Hanss, D. and Wenger O.S., "Conformational Effects on Long-Range Electron Transfer: Comparison of Oligo-p-phenylene and Oligo-p-xylene Bridges." *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, *25*: 3778-3790.
90. Wenger, O. S., "Tunneling energy effects in photoinduced charge and energy transfer." *Chimia*, **2007**, *61*(12): 823-825.
91. Wenger, O. S., "Proton-Coupled Electron Transfer Originating from Excited States of Luminescent Transition-Metal Complexes." *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*(42) : 11692-11702.
92. Freys, J. C. and Wenger O.S., "Supramolecular and Intramolecular Energy Transfer with Ruthenium-Anthracene Donor-Acceptor Couples: Salt Bridge versus Covalent Bond." *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, *35* : 5509-5516.
93. Freys, J. C., Bernardinelli G., Wenger O.S., "Proton-coupled electron transfer from a luminescent excited state." *Chem. Comm.*, **2008**, *36* : 4267-4269.

Buts et moyens.

Ce travail de thèse est basé sur l'étude des phénomènes de PCET à l'aide de système phénol-pyridine. Dans ce but, un certain nombre de moyens ont été mise en place au niveau de la synthèse, des caractérisations puis de l'étude photophysique de ces systèmes. Des systèmes avec des caractéristiques précises en ont émergés. Cette étude présentera donc des systèmes de type phénol-pyridine pour le PCET dont la force motrice est apportée par un complexe métallique de rhénium ou de ruthénium photoexcité.

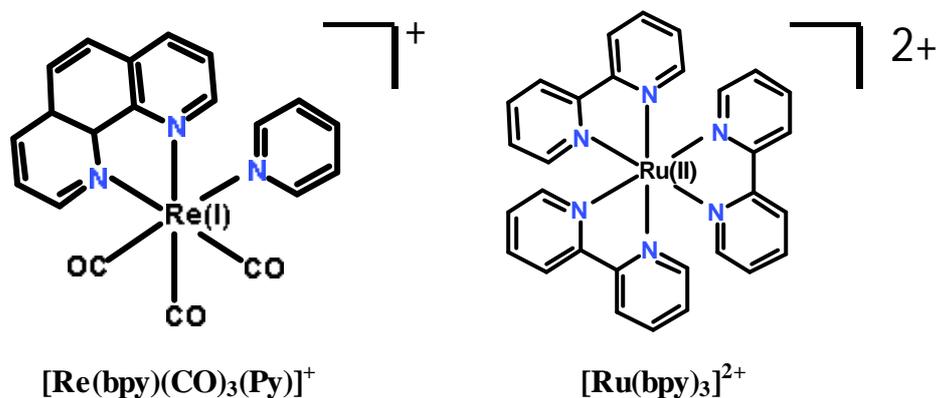


Figure 28. Structures des complexes $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{py})]^+$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ utilisés.

Tout d'abord, l'utilisation de complexes dans leurs états excités nécessite l'appréhension de plusieurs notions de photochimie.

A) Principes de photochimie.

- **Généralités.**

A l'instar de la physique et la biologie, la chimie est divisée en plusieurs domaines, théoriques et expérimentaux. Certains de ses domaines partagent des champs d'investigations avec ces deux différentes disciplines. La chimie étudie le comportement des atomes et ions libres ainsi que leurs interactions, liaisons et réactions.

Ces réactions ont différents moteurs pour fonctionner. Certaines sont déclenchées par la différence d'énergie entre composés de départ, d'autres sont amorcées par la chaleur ou la pression. Cette thèse porte, globalement, sur l'étude de réactions photo-déclenchées, c'est-à-dire que les réactions sont

amorçées par l'exposition à une source lumineuse. Ce type de réaction est relativement commun autour de nous car la chimie des plantes vertes est basée sur ce principe. A l'aide des ressources lumineuses du soleil, les plantes transforment, en effet, le CO₂ en O₂ et en matière organique.

Ce type de réaction a donc été largement étudié. Dès 1817, T.C. Von Grotthuss a pu montrer que l'absorption des particules lumineuses (photons) provoque des changements au sein des molécules. Cette absorption de photon permet à un électron de la molécule de sauter de sa position vers une position énergétiquement plus élevée. La différence d'énergie entre ces états est strictement équivalente à l'énergie du photon absorbé.

La molécule passe alors de son état fondamental à un état dit excité. Dans cet état la molécule obtient un fort contenu énergétique et devient, dès lors, beaucoup plus réactive que son état fondamental. Les diagrammes d'orbitales moléculaires simplifiés permettent de décrire ces transitions, par exemple pour la molécule d'acétone.

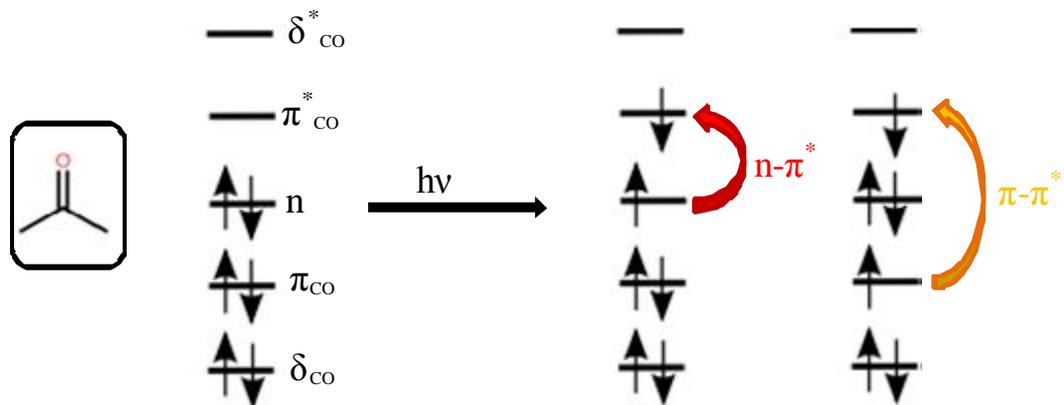


Figure 29. Diagramme d'orbitales moléculaire de l'acétone : transition $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$.

L'énergie du photon absorbé est alors donnée par :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

E: énergie (eV); **h**: constante de Planck (eV s); **c**: vitesse de la lumière dans le vide (nm s^{-1}); **v**: fréquence de la lumière (s^{-1}); **λ** : longueur d'onde de la lumière (nm).

A partir de cette relation, les énergies nécessaires pour briser une liaison peuvent être calculées. Par exemple une liaison π_{C-O} a une énergie de 12.7 eV soit 750 kJ mol^{-1} . Il faudra donc un photon d'énergie 12.7 eV qui correspond à une longueur d'onde de 98 nm.

Dans ce cas, seuls les diagrammes d'orbitales moléculaire de la liaison C=O sont montrés. Sont occultées les différentes liaisons carbone hydrogène σ_{C-H} . Ce diagramme, même simplifié, permet d'expliciter les règles de sélectivité pour ces promotions d'électrons. En effet, lors de ces transitions, une propriété des électrons, tout comme la masse et la charge, intervient : le **spin**. Cette propriété, quantique et intrinsèque, est associée et est caractéristique d'une particule. Un électron a, par exemple, un spin demi-entier. En vertu de cette caractéristique, certaines contraintes pour les transitions émergent :

- **Règle de spin opposé** : dans une orbitale, moléculaire ou atomique, deux électrons ne peuvent avoir le même spin.
- **Règle de spin** : les transitions ne sont permises qu'entre état de même spin (singulet vers singulet, triplet vers triplet).
- **Règle de symétrie de Laporte** : un changement de parité des orbitales moléculaires est nécessaire, π_u vers π_g^* par exemple.
- **Règle de recouvrement** : les orbitales doivent se recouvrir. Par exemple le faible recouvrement des orbitales n et π^* ne permet pas une transition efficace.

Pour l'acétone, le diagramme d'orbitales moléculaire peut donc être réécrit en prenant en compte ces informations. Ce type de diagramme est appelé diagramme de Jablonski (**Figure 30**).

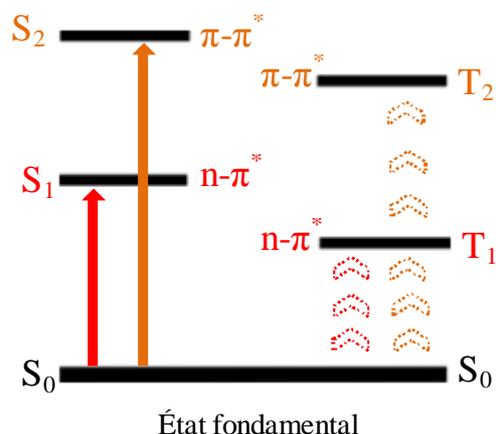


Figure 30. Diagramme de Jablonski pour l'acétone.

Les transitions permises sont donc de S_0 vers S_1 et S_2 . Les transitions S_0 vers T_1 et T_2 sont très peu efficaces (règle de spin). Le terme de transition « interdite » est alors employé. L'état excité généré est un état instable de la molécule. Plus ou moins rapidement, la molécule reviendra à son état fondamental.

- **Les modes de désactivation de l'état excité.**

- i) Les transitions permises.

L'absorption du photon et la génération de l'état excité est le premier pas d'une réaction photochimique. Un électron d'une orbitale moléculaire s'est donc élevé vers un niveau d'énergie plus haut via une transition permise. La désactivation de cet état s'opère ensuite. Pour rendre compte des informations, les diagrammes d'orbitales moléculaires ou de Jablonski ne sont plus suffisants. En effet, les niveaux d'énergie, quantifiés dans ces cas-là, ne rendent pas compte des vibrations moléculaires qui perturbent ces niveaux. En effet, à température ambiante, les atomes d'une molécule se déplacent les uns par rapport aux autres. Il en résulte des variations dans la force de liaison et donc des variations dans l'énergie de celle-ci.

Une transition $S_0 \rightarrow S_1$ peut être schématisée avec un diagramme des puits de potentiel pour ces états. Ces diagrammes tracent l'énergie de l'état électronique considéré en fonction des coordonnées des atomes afin de rendre compte des variations d'énergie lors du mouvement des atomes.

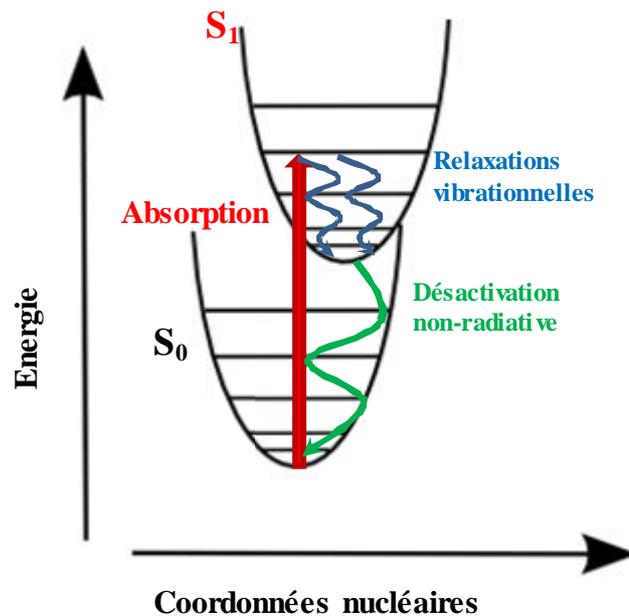


Figure 31. Désactivation non-radiative de l'état excité.

Dans ce cas (**figure 31**), l'absorption d'un photon mène à l'état excité, les relaxations vibrationnelles s'opèrent jusqu'au niveau S_1 de plus basse énergie. Cette relaxation est extrêmement rapide et favorable avec des constantes de désactivation k_{vib} de l'ordre de 10^{11} à 10^{12} s^{-1} . La molécule continue ensuite sa relaxation de façon non-radiative.

Cette désactivation est due au croisement des puits de potentiels qui autorise, à certaines coordonnées nucléaires, de passer par conversion interne de l'état S_1 à S_0 . Physiquement la molécule rend de l'énergie à son milieu par une perte de chaleur.

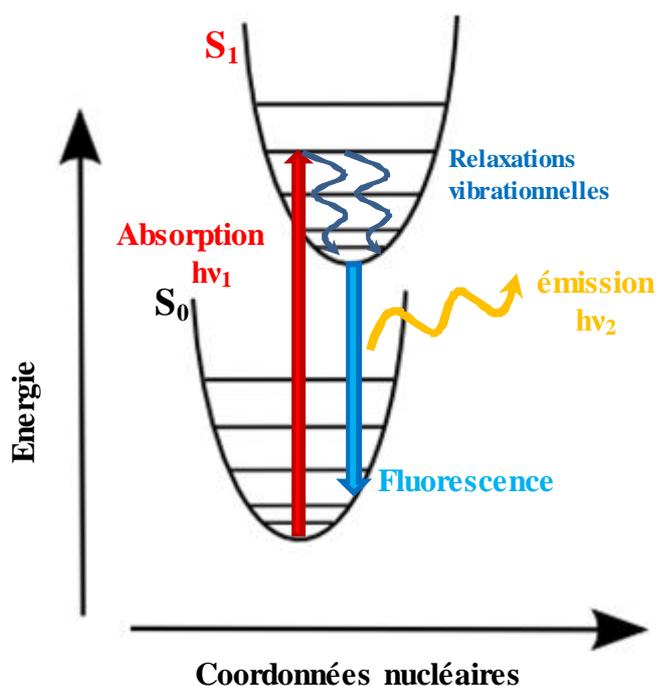


Figure 32. Fluorescence à partir de l'état excité.

Dans ce deuxième cas (**figure 32**), le « saut » de l'électron après relaxation vibrationnelles est accompagné de l'émission d'un photon $h\nu_2$ de moindre énergie que le photon $h\nu_1$ absorbé. Suivant le principe de Franck-Condon, ce passage de S_1 à S_0 s'effectue en conservant la géométrie de la molécule (flèche verticale). Le phénomène est appelé fluorescence. L'énergie rendue par le système sous la forme de ce photon est quantifiée, c'est-à-dire qu'elle correspond exactement à la différence d'énergie entre les niveaux des puits de potentiels. Ce phénomène est moins rapide que la relaxation vibrationnelle avec une constante de désactivation k_F de l'ordre de 10^9 s^{-1} . En termes de vitesse de processus, la fluorescence se trouve donc en compétition avec les phénomènes de conversion interne.

ii) Les transitions interdites.

D'un point de vue théorique, les transitions de type singulet S vers triplet T sont interdites. D'un point de vue expérimental, il est possible d'accéder à un état triplet à partir d'un état singulet. La probabilité de ces transitions est augmentée dans le cas des atomes lourds (groupe d du tableau périodique). En effet, pour ces atomes lourds, un couplage dit spin-orbite aide ces transitions.

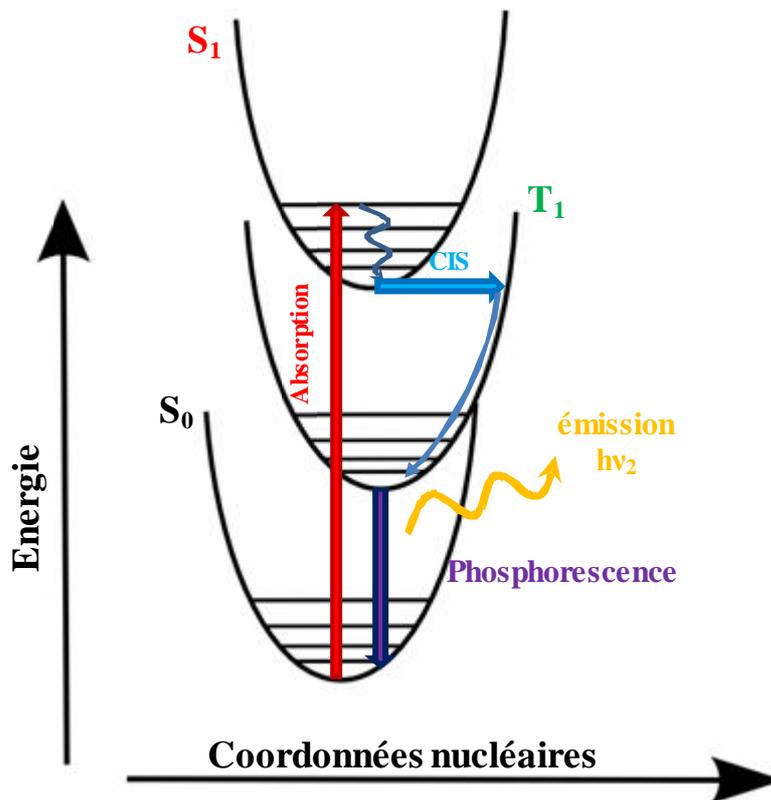


Figure 33. Principe de la phosphorescence.

Dans ce cas-ci, un croisement inter-système (**CIS**) est opéré pour accéder à l'état triplet (**S₁** vers **T₁**). Ce croisement suit la loi de conservation de l'énergie (flèche horizontale). Le système relaxe ensuite vers l'état vibrationnel de **T₁** de plus basse énergie. Un photon ν_2 de plus faible énergie que le photon absorbé est ensuite émis (phénomène de phosphorescence de l'état **T₁** vers **S₀**). La vitesse de ce processus est nettement inférieure à celui de la fluorescence avec une constante de désactivation k_p de l'ordre de 10^3 - 10^5 s⁻¹. Ce phénomène est relativement peu fréquent comparé à la fluorescence car la transition **T₁** vers **S₀** qui émet un photon est en compétition avec la même transition mais non-radiative. Seuls les systèmes dont la désactivation non-radiative est très longue permettent d'observer une phosphorescence.

iii) Durée de vie.

Ces différentes transitions se passent donc sur des échelles de temps relativement différentes. La détermination des différentes constantes des voies de désactivation k permettent donc de préciser le mécanisme (fluorescence ou phosphorescence). La durée de vie τ d'un état excité donné est l'inverse de la somme des constantes de vitesse de désactivation k :

$$\tau = \frac{1}{\sum k_i}$$

τ : durée de vie [s] ; k_i : constante de vitesse du processus i [s^{-1}].

Par exemple la durée de vie de l'état excité S_1 :

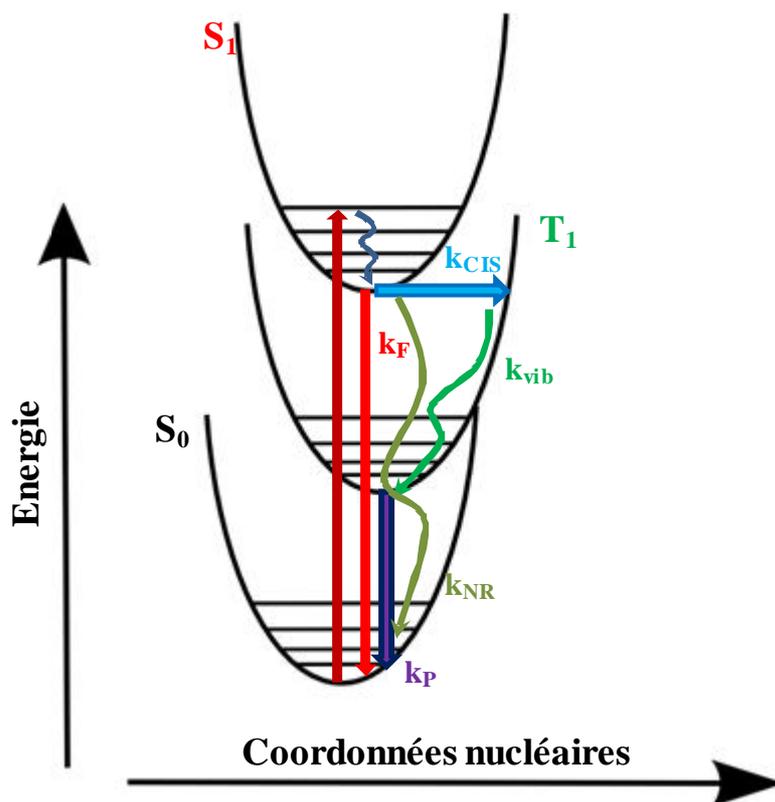


Figure 34. Constantes de vitesse dans le cas d'une phosphorescence.

$$\tau_{S_1} [s] = \frac{1}{\sum k_i} = (k_{NR} + k_{CIS} + k_F)^{-1}$$

La durée de vie a également une signification physique. Dans ce cas, la mesure de l'émission d'un échantillon en fonction du temps permet d'accéder à la cinétique de la désactivation. Dans le cas idéal, cette courbe présente une allure exponentielle. La durée de vie est alors donnée par le temps mis pour désactiver jusque $1/e$ (soit 36.7 %) de la population initiale.

iv) Les transferts de l'état excité.

Les principes développés jusqu'ici sont valables pour toutes les molécules. Toutes sont capables d'absorber un photon d'énergie approprié et de rendre cette énergie absorbée, soit sous la forme d'un autre photon, soit sous forme de chaleur par désactivation non-radiative. L'intérêt de la photochimie est d'utiliser le contenu énergétique de ces molécules provenant de l'absorption d'énergie. Un certain nombre de limitations interviennent donc dans le choix des molécules.

Le point essentiel est justement la possibilité d'utiliser l'énergie contenue dans la molécule. Dans ce but, cette énergie doit perdurer un certain temps au niveau de l'état excité. Cette durée varie suivant les systèmes et les moyens d'études. Les processus dit ultrarapide, de vitesse supérieure à la nanoseconde (10^{-9} s), peuvent être mesurés uniquement dans les systèmes dont le donneur et l'accepteur d'énergie sont liés entre eux. Banerji^[1] *et al.*, par exemple, ont étudié un système naphthalènediimide-porphyrine dont les durées de vie des différents processus sont de l'ordre de la pico-seconde (10^{-12} s).

Ces échelles de temps demandent toutefois des contraintes expérimentales très fortes, en plus de la nécessité de lier fortement l'accepteur et le donneur.

L'échelle de temps acceptable pour des systèmes dans lesquels le donneur et l'accepteur ne sont pas liés et/ou les conditions d'expérimentations ne sont pas extrêmes est celle de la nanoseconde. Cette échelle permet notamment d'observer des systèmes en solution puisque l'énergie reste stockée plus longtemps que la limite de diffusion des molécules (10^{11} s⁻¹). Les molécules ont donc le temps de rentrer en contact puis d'interagir.

Ce contenu énergétique peut être utilisé de différentes manières, par un transfert d'électron, un transfert d'énergie ou d'autres réactions chimiques (expulsion d'un ligand, rupture de liaison). Les transferts d'électrons sont effectués entre un chromophore, une molécule pouvant accéder à son état excité, et une molécule appelée piègeur, pouvant accepter ce transfert (**Figure 35**).

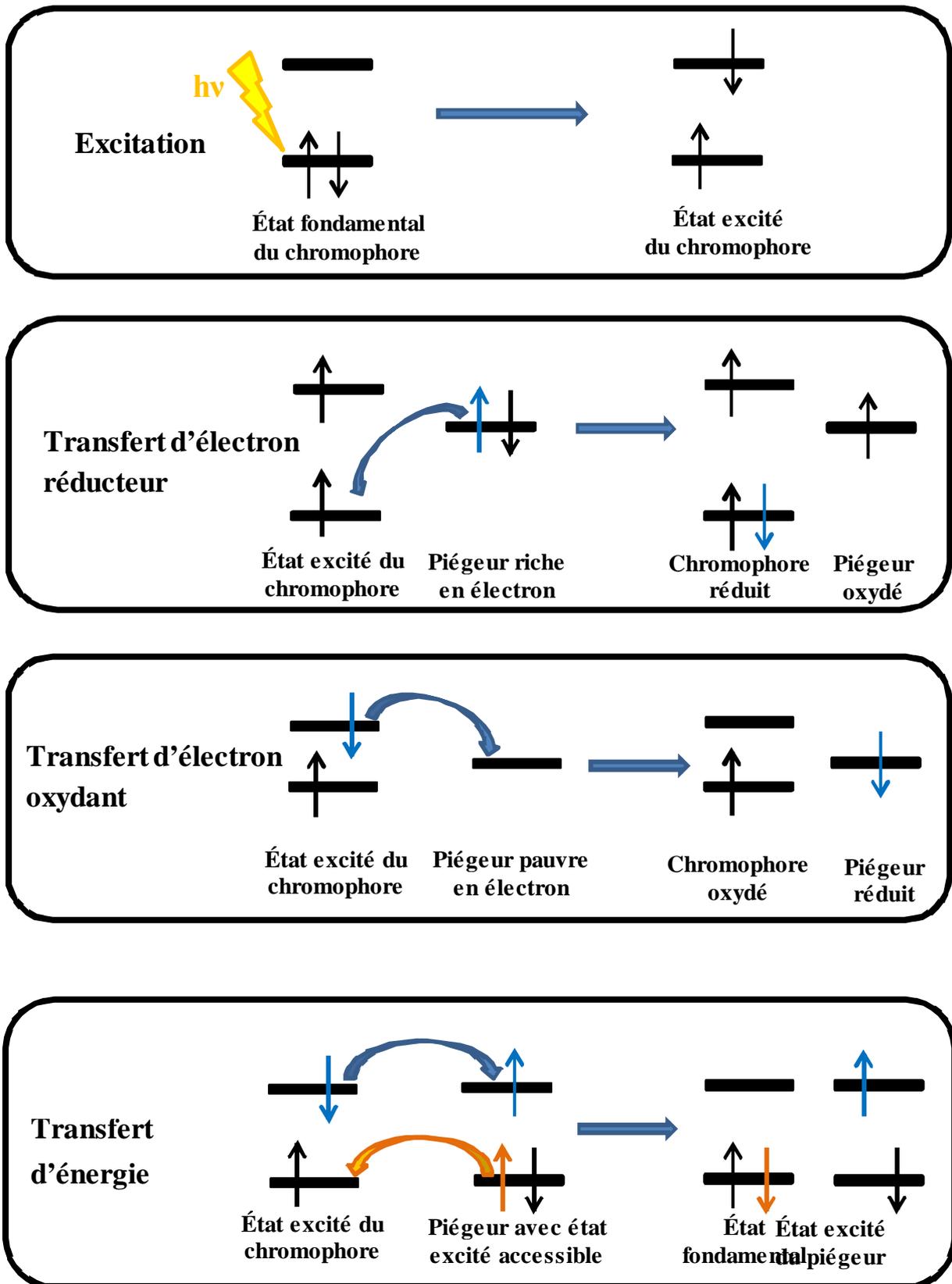


Figure 35. Mécanisme de transfert du contenu énergétique.

v) États excités centrés.

Deux autres catégories de systèmes utilisant les états excités existent. Ces systèmes diffèrent des couples « chromophore-désactivateur » car les transferts sont opérés au sein d'une même molécule. Ces mécanismes, par leur nature, concernent essentiellement les complexes de métaux de transition (contenant un centre métallique de la série d du tableau périodique et un ou plusieurs ligands autour de lui).

Le premier type est centré sur le ligand (**LC**) transférant un électron de la dernière orbitale liante occupée π_{ligand} vers la première orbitale antiliante π^*_{ligand} . Le deuxième type est centré sur le métal (**MC**), la transition s'opérant entre l'orbitale π du métal ($\pi_{\text{métal}}$) vers l'orbitale δ ($\delta_{\text{métal}}$).

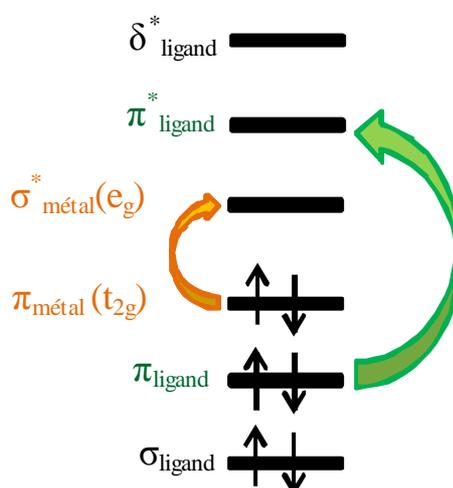


Figure 36. Diagramme d'orbitale moléculaire pour des transitions $\pi_{\text{ligand}} \rightarrow \pi^*_{\text{ligand}}$ et $\pi_{\text{métal}} \rightarrow \sigma^*_{\text{métal}}$.

Un dernier type est le transfert de charge du métal vers le ligand (**MLCT** : Metal to Ligand Charge Transfer). Ce transfert de charge correspond à la première excitation disponible au sein du complexe. Les niveaux d'énergie impliqués sont donc différents suivant le couple métal-ligand étudié, $d-d^*$ pour les complexes de Fer-bipyridine^[2] ou $\pi-\pi^*$ dans les complexes de platine cyclométalés^[3] par exemple.

La transition d'une orbitale liante à une orbitale antiliante provoque d'importants changements au niveau de la molécule. En effet, suivant la transition, les distances de liaisons entre certains atomes varient, provoquant des changements de géométrie. Dans certains cas, ces changements permettent même l'expulsion d'un ligand. Des machines moléculaires exploitent

notamment cette possibilité. Dans cette étude de Bonnet S^[4] *et al.*, deux macrocycles sont imbriqués l'un dans l'autre à l'aide de la coordination d'un atome de ruthénium. Lors de la photoexcitation, l'anneau horizontal (bipyridine) est expulsé, cependant l'imbrication des macrocycles permet de garder ce ligand enchainé à l'autre. Cet état « anneau libéré » est un état stable tout comme l'état initial (par chauffage le système peut revenir à son état initial). Ce système possède donc deux états stables complètement différents, chimiquement et physiquement, qu'un stimulus permet d'interchanger. Ce type de système pose donc les bases d'une ingénierie photomoléculaire, permettant la création de moteur ou de muscles dont l'action est contrôlée par la lumière.

vi) Composés photoactifs utilisés.

• **L'archétype [Ru(bpy)₃]²⁺.**

Le [Ru(bpy)₃]²⁺, composé d'un centre métallique (ruthénium) entouré de 3 ligands bipyridine, est une molécule phare de la photochimie. La première utilisation de cette molécule dans un transfert d'électron remonte à 1972 par Gaffney et Adamson^[5].

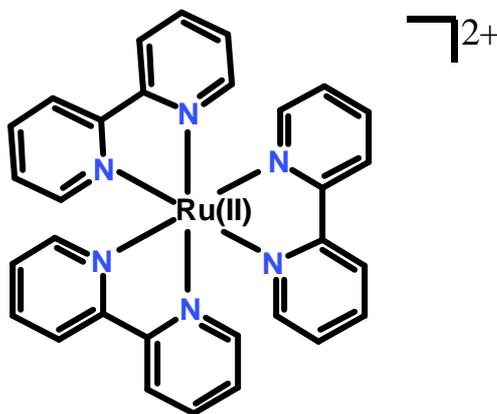


Figure 38. Le complexe [Ru(bpy)₃]²⁺^[6].

Ce complexe métallique présente des propriétés très intéressantes pour la photochimie. Son état fondamental présente des énergies d'oxydation et de réduction très élevées ($E_{OX} = 1.26$ V et $E_{RED} = -1.28$ V vs NHE dans l'eau). Dans cet état, la molécule n'est ni un bon réducteur, ni un bon oxydant. Il en résulte une grande stabilité chimique. A l'opposé, son état excité est à la fois un très bon oxydant et un très bon réducteur ($E_{ox} = -0.86$ V et $E_{red} = 0.84$ V vs NHE

dans l'eau). Le fort caractère oxydant provient de l'orbitale laissée vacante par l'électron promu alors que le caractère réducteur vient de la facilité avec laquelle cet électron promu peut être transféré.

L'état excité de cette molécule possède donc un caractère $^3\text{MLCT}^*$, facilement accessible par absorption de photon UV-visible (autour de 450 nm). Cette absorption est relativement efficace avec un coefficient d'extinction molaire maximum ϵ_{max} égal à $14\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ^[5].

Formellement, l'absorption de photon UV mène à un état de type $^1\text{MLCT}$. Un croisement intersystème de $^1\text{MLCT}^*$ vers $^3\text{MLCT}^*$ est ensuite effectuée de manière rapide et complète (rendement de 100 %)^[6].

L'état excité formé, $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{bpy}^{\bullet-}]^{2+}$ est donc de type MLCT (un électron est passé du centre métallique à un ligand bipyridine). Cet état excité est particulièrement stable, sa durée de vie étant comprise entre 0.6 μs dans l'eau à 1 μs dans les solvants organiques. Cette différence est due à la présence d'oxygène dans l'eau. L'oxygène triplet induit un mécanisme plus compétitif que la désactivation ordinaire de l'état excité, ce qui mène à des durées de vie plus courte de l'état excité.

La désactivation de cet état excité se traduit par une émission autour de 600 nm dont le rendement quantique Φ_{em} est assez élevé, environ 4% dans l'eau^[6].

Ces différentes caractéristiques sont rassemblées dans la **figure 39**.

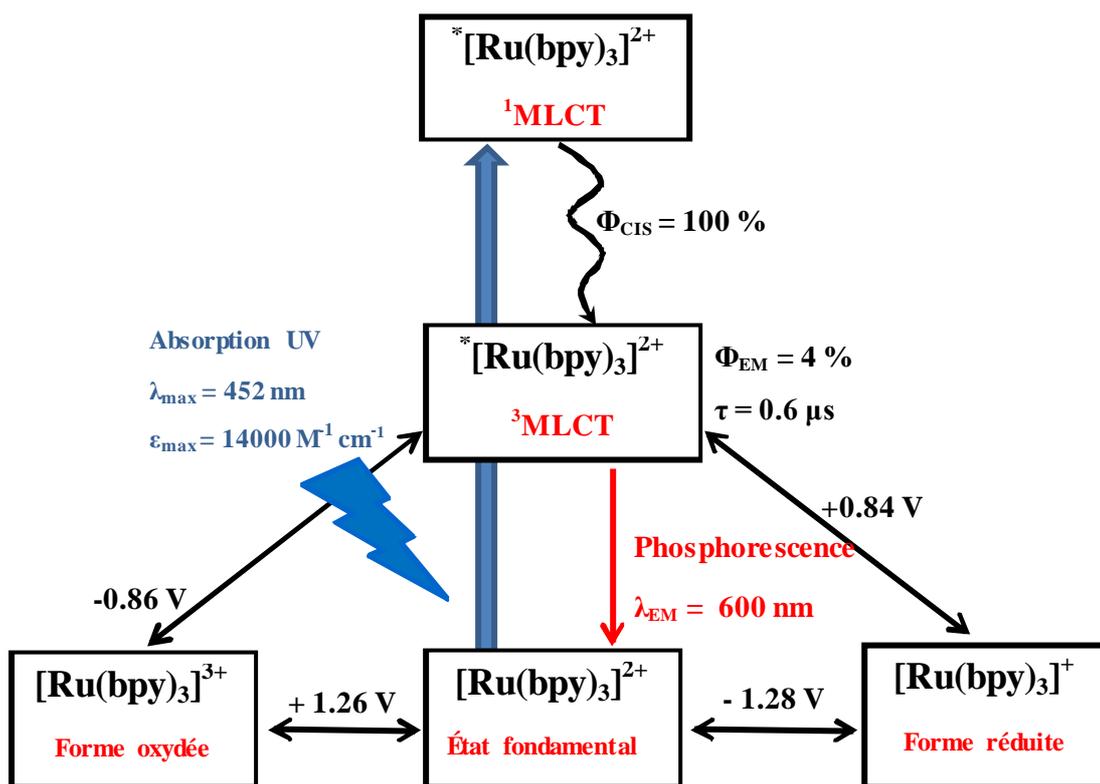


Figure 39. Propriétés électrochimiques et photophysique du $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [6].

La dernière propriété essentielle du $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est sa grande versatilité chimique. En effet, il est possible de manipuler relativement facilement ses propriétés photochimiques par des fonctionnalisations des ligands bipyridine. Ainsi, une variété importante de systèmes basés sur ce complexe a pu voir le jour.

- **Les complexes de rhénium.**

Suivant la percée effectuée par les complexes polypyridile de ruthénium ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$), des systèmes basés sur d'autres centres métalliques ont vu le jour. Notamment le rhénium a été largement utilisé. La structure généralement utilisée n'est pas de type polypyridile comme pour le ruthénium mais tricarbonyl diimine^[7].

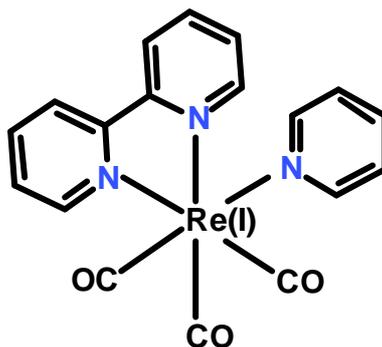


Figure 40. Structure du complexe de rhénium $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{Py})]^+$ (bpy = 2,2' bipyridine, Py = Pyridine)^[71].

$[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{Py})]^+$ fonctionne sur le même principe que $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Les états oxydés et réduits sont aussi accessibles par l'électrochimie ($E_{\text{ox}} = +1.74\text{V}$ vs NHE ; $E_{\text{red}} = -1.09\text{ V}$ dans l'eau)^[71].

L'absorption d'un photon mène aussi à l'état excité $^1\text{MLCT}$. Cet état effectue ensuite un croisement intersystème complet (rendement 100 % également) vers l'état $^3\text{MLCT}$ ^[81]. Cependant plusieurs différences existent entre les deux composés.

En premier, la capacité d'absorption^[81] de $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{Py})]^+$ est inférieure à celle de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\epsilon_{\text{max,Re}} = 2400\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ contre $\epsilon_{\text{max,Ru}} = 14000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). La longueur d'onde maximale d'absorption de la bande MLCT varie également, 366 nm pour le complexe de rhénium contre 450 nm pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

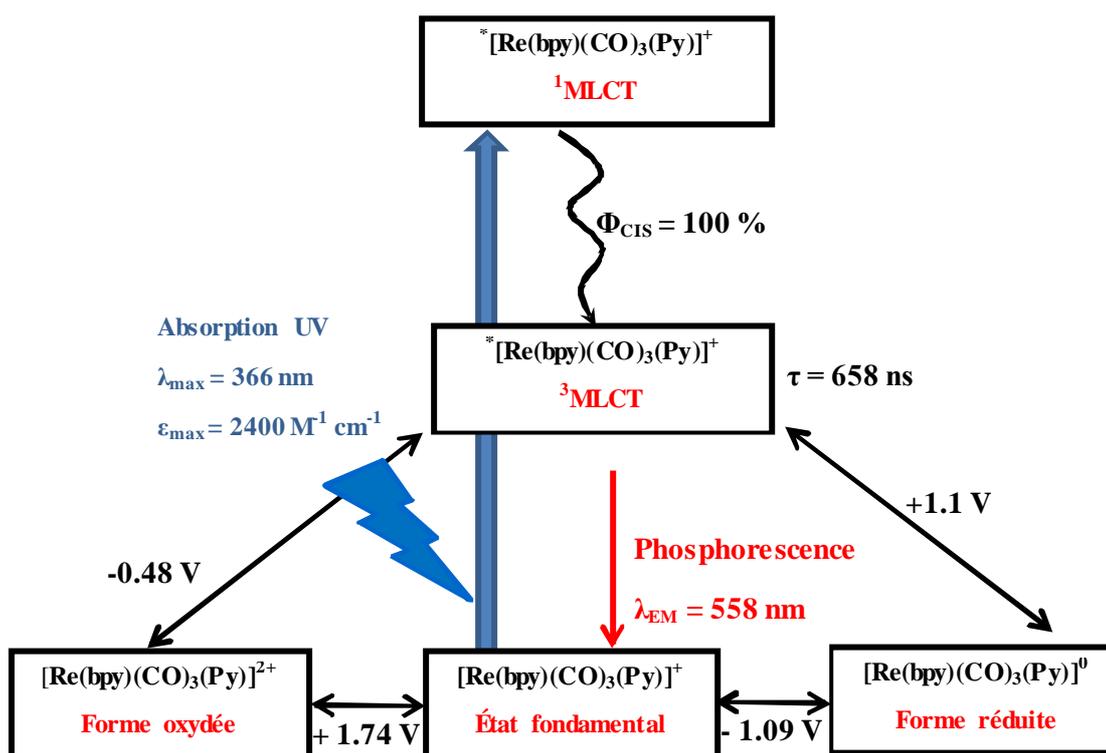


Figure 41. Propriétés électrochimiques et photophysiques du $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{Py})]^+$.

Ce type de système a suivi la même évolution au niveau de la diversité avec nombre de nouvelles molécules synthétisés ces dernières années.

vii) Systemes étudiés.

Dans le but d'effectuer des réactions chimiques, les complexes de rhénium et ruthénium sont donc des molécules de choix. En effet, ces molécules sont capables de stocker de l'énergie dans leur état excité pendant un temps relativement important (de l'ordre de 0.5 à 1 μs). Egalement ils sont capables d'utiliser ce contenu énergétique pour interagir avec d'autres molécules, notamment par des transferts d'électron.

D'un autre côté, les molécules de type phénol-pyridine sont des composés de choix pour la modélisation des transferts d'électron au sein du photosystème II.

Ce travail s'inscrit donc dans ce cadre en proposant la synthèse et la caractérisation de molécule de type phénol-pyridine dont la structure est proche du couple His-Tyr_z du photosystème II.

Leurs interactions avec des complexes métalliques photoexcités de rhénium et ruthénium afin de réaliser des transferts couplés d'électron et de proton seront observées. L'impact de la liaison hydrogène entre phénol et pyridine sera également explorée avec l'utilisation de phénols non liés à des pyridines.

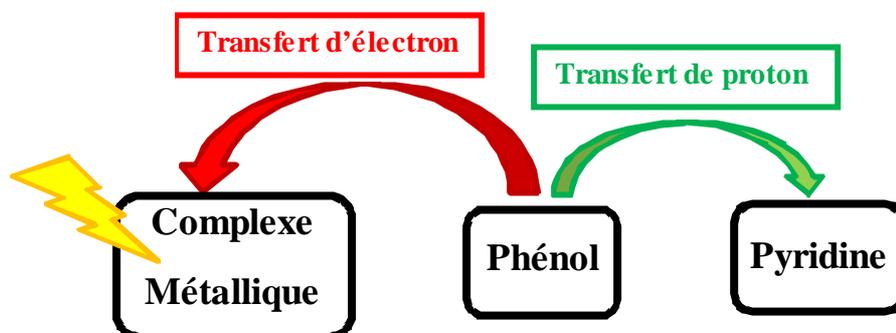


Figure 42. Schéma des réactions étudiées.

Références.

1. Banerji N., Bhosale S.V., Petkova I., Langford S.J., Vauthey E., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 1019-1029.
2. Daku L. M. L., Vargas A., Hauser A., Fouqueau A., Casida M.E., *ChemPhysChem*, **2005**, *6*, 1393-1410.
3. Liu X-G., Sun W., *Inorg. Chem. Acta*, **2012**, *388*, 140-147.
4. Bonnet S., Collin J-P., Koizumi M., Mobian P., Sauvage J-P., *Adv.Mat.*, **2006**, *18*, 1239-1250.
5. Gaffney H., Adamson A.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 8238.
6. Watts R.J., *J. Chem. Ed.*, **1982**, *60*, 834.
7. ref. Lo K., Hui W-K, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*,1992-2002.
8. Sacksteder L.A., Zipp A.P., Brown E.A., Streich J., Demas J.N., DeGraff B.A., *Inorg Chem.*, **1990**, *29*, 4335.

Chapitre 1. Stratégie et méthodologie utilisées.

A) Stratégie.

• Désactivateurs.

Pour ce travail, deux différents types de systèmes ont été étudiés. Une partie de ces systèmes est composée de deux molécules en interaction : un complexe de métal de transition dans son état excité et un désactivateur de cet état excité. Ces désactivateurs ont été de différentes natures, évoluant au gré des améliorations nécessaires à apporter sur la structure. Ces différentes améliorations ont permis d'affiner et de comprendre plus précisément les phénomènes mis en jeu (**Figure 1.1**).

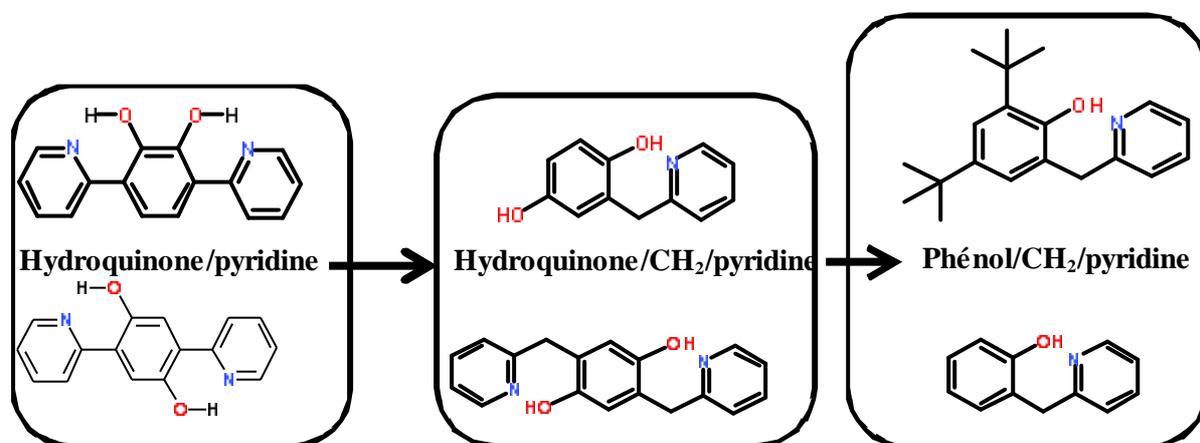


Figure 1.1. Stratégie employée.

Rétrospectivement, le modèle de départ comprenait des désactivateurs de type hydroquinone/pyridine liés directement au niveau des cycles. Les expériences menées ont montré que ces molécules ne permettaient pas d'atteindre correctement les objectifs fixés. La première évolution de ces systèmes consistait ensuite à découpler électriquement les deux sous-unités en intercalant un pont méthylène (CH₂). Finalement l'abandon des cœurs hydroquinones a permis d'obtenir de meilleurs résultats tout en conservant les contraintes imposées pour ce modèle du photosystème II (liaison hydrogène et contraintes géométriques entre donneur et accepteur de proton). Cette étude s'est donc déroulée en plusieurs phases en fonction des améliorations portées successivement aux désactivateurs.

Parallèlement, un nouveau type de système, basé sur trois composants, a été développé. Ce concept suit l'idée d'associer uniquement par liaison hydrogène -et donc sans aucun pont- le donneur et l'accepteur de proton.

Plusieurs combinaisons de donneur et d'accepteur de proton ont été explorées dans ce sens (**Figure 1.2**).

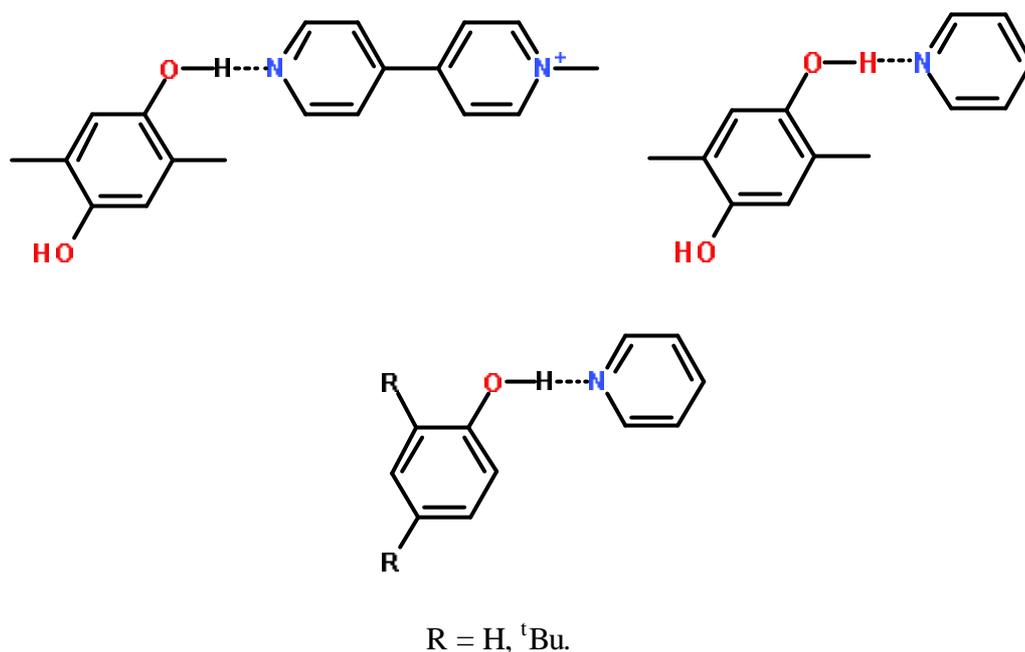


Figure 1.2. Modèles à trois composants étudiés.

- **Accepteurs d'électron.**

Ces différents désactivateurs ont évidemment été étudiés en présence de molécules capable de d'initier le transfert couplé d'électron et de proton. Dans ce cas, ce sont des complexes de métaux de transition d⁶, ruthénium et rhénium, qui ont été utilisés (**Figure 1.3**).

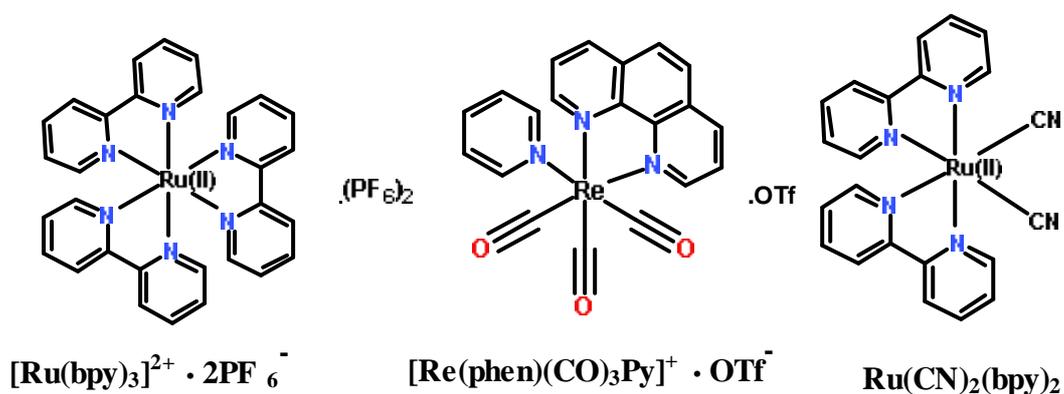


Figure 1.3. Complexes métalliques choisis.

Ces différents complexes proposent des propriétés physiques différentes, notamment au niveau de leur absorption et luminescence. Selon les situations un choix intelligent parmi ces trois molécules a permis d'augmenter la qualité des résultats.

B) Méthodologie.

La philosophie de ce travail a suivi un principe de conception globale incluant synthèses, caractérisations et expériences de spectroscopies afin d'atteindre nos buts : la mise en place et la compréhension d'un modèle de la réaction du photosystème II prenant en place entre la Tyr_Z, l'His¹⁹⁰ et le photochrome P₆₈₀.

L'ensemble des synthèses et caractérisations des molécules ont suivies les bonnes pratiques de laboratoire. La qualité et la pureté de chaque produit de départ et solvants ont été choisies de façon à correspondre aux impératifs de la réaction mis en place. Les molécules déjà connus dans la littérature ont vu leur mode de synthèse respecté ou adapté afin de convenir au matériel disponible. Chaque produit de réaction a également été purifié selon nécessité et caractérisé selon les méthodes adéquates.

Dans le même sens, chaque produit de réaction a été purifié en suivant les méthodes fournies dans la littérature. Les expériences de spectroscopies réclament généralement des conditions de pureté très sérieuses, qui ont été respectées dans les expériences présentées. Les possibles luminescences d'impuretés (au sein des molécules et solvants) ont également été contrôlées lors d'expériences préliminaires.

Les expériences de spectroscopies optiques ont ensuite été réalisées avec la rigueur nécessaire à leur bon déroulement. Les quantités de produits utilisés ont été pesées sur des balances à 0.1 mg de précision. Les volumes de solvant ont été mesurés avec la verrerie adéquate suivant les volumes. Les volumes utilisés lors des titrations ont été prélevés avec des micropipettes. Les solvants utilisés pour ces expériences étaient de qualité spectroscopique (99+%) ou de pureré 99.9+ % sur tamis moléculaire suivant disponibilité.

La verrerie usuelle (béchers, erlenmeyer, seringues) a été préalablement placée sous étuve avant chaque préparation d'échantillon. Les cuvettes utilisées sont des cuvettes en quartz de 1 cm de côté et d'environ 3 ml de contenance. Avant chaque titration, chaque cuvette est lavée dans l'acide sulfurique, rincée à

l'eau distillée puis à l'acétone et séchée en étuve. Dans la mesure des disponibilités de matériel, chaque cuve n'était destinée qu'à une mesure par titration.

Les expériences d'absorption optique ont été réalisées sur une machine de type Varian Carry 5000 à double faisceau. Les titrations en émission ont été faites sur un Fluorolog monochromateur de marque Jobin Yvon couplé à photomultiplicateur.

Les expériences de durée de vie ont été réalisées sur une table optique comportant un laser de type Nd-YAG à longueur d'onde ajustable (marque Quantic Brillant). Le monochromateur était un Spex 270M couplé à un photomultiplicateur Hamamatsu Typ H957-08 refroidi par air. Ce détecteur a été associé à un oscilloscope Tektronix TDS 540B pour l'acquisition des données. Les différents modules du setup, monochromateurs, fentes, détecteur, ont été commandés par un logiciel créé spécifiquement à l'Université de Genève par U. Oetliker puis mis à jour par D. Lovy.

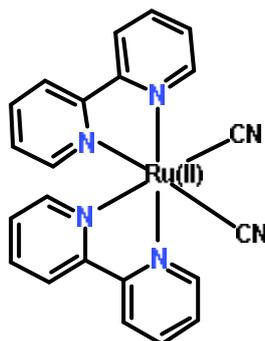
Les expériences d'électrochimie ont été réalisées dans des conditions standards. Avant chaque mesure, les électrodes et la verrerie utilisée sont lavées avec précaution et rincés avec le solvant utilisé pour l'expérience suivante. La préparation d'une mesure consistait à dégazer sous azote le solvant afin d'éliminer l'oxygène présent, d'ajouter la molécule à analyser ainsi qu'une quantité faible de la référence interne, le ferrocène (couple Fc^+/Fc). Egalement une quantité adéquate pour atteindre 0.1 M d'électrolyte TBAPF_6 étaient ajoutée. Les différentes électrodes étaient ensuite placées dans la cuve de façon appropriée, sans contact entre elles. Les mesures étaient ensuite effectuées, d'abord sur une large fenêtre de courant puis sur des échelles plus réduite afin d'affiner les résultats et de limiter certains phénomènes indésirables (oxydation du solvant notamment ou sur-oxydation et destruction des molécules). Les électrodes utilisées étaient une électrode de carbone vitreux en travail, une contre-électrode en fil de platine ainsi qu'une électrode de référence en fil d'argent (couple Ag/Ag^+).

Chapitre 2. Complexes métalliques

Trois différents complexes métalliques ont été utilisés dans cette étude : $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} \cdot 2\text{PF}_6^-$, $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ \cdot \text{Otf}^-$.

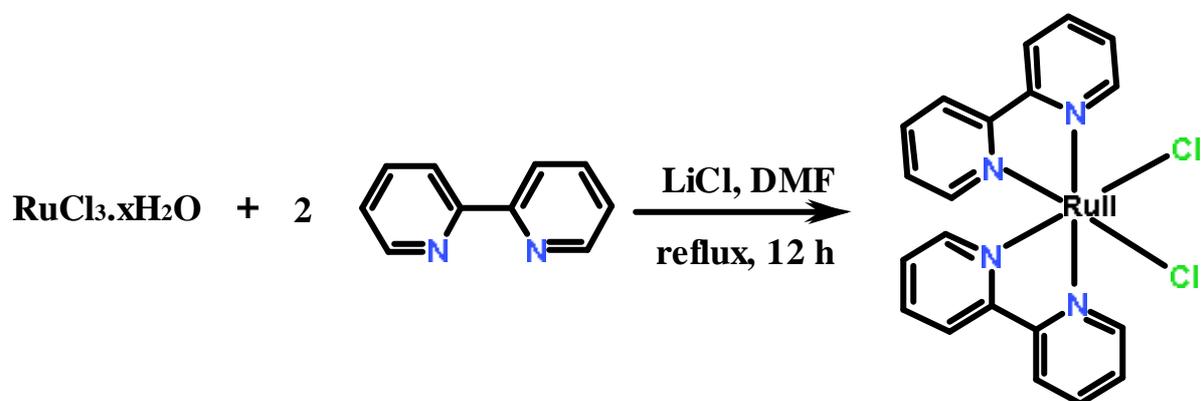
A) Synthèses.

$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$.



• $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$.

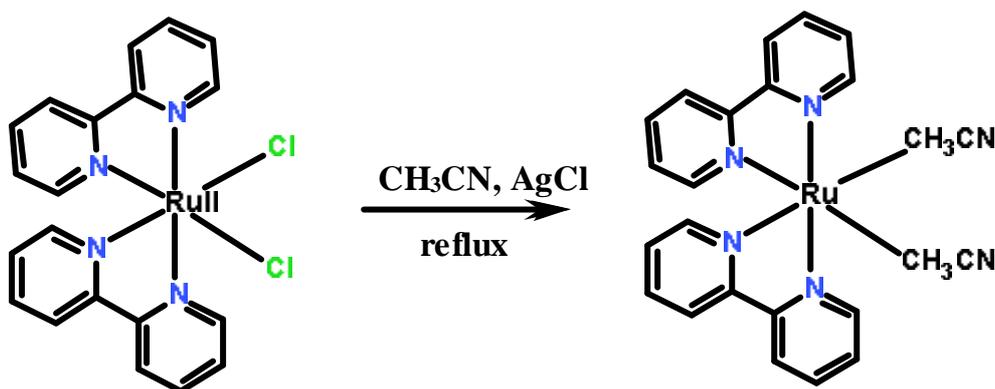
Le mode de synthèse de cet intermédiaire est issu de la littérature^[1]



Un équivalent de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (500 mg, 1.91 mmol), 6.7 équivalents de chlorure de lithium (542 mg, 12.8 mmol) et 2.2 équivalents de 4,4'-bipyridine (908 mg, 4.20 mmol) sont mis en solution dans 15 ml de DMF. La solution est laissée à reflux 12 heures. A température ambiante, 50 ml d'acétone sont ajoutés puis le ballon est placé au congélateur pour une durée de 24 heures. Le résidu noir est ensuite filtré et lavé abondamment avec de l'acétone pour éliminer toute trace de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. La poudre noire obtenue est utilisable sans purification supplémentaires.

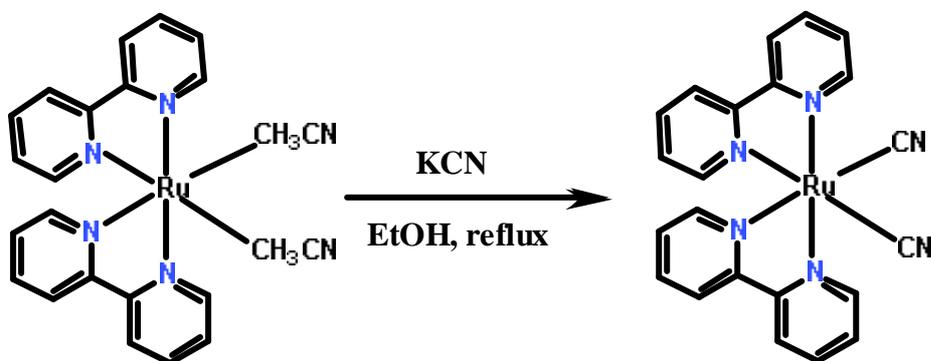
- **[Ru(bpy)₂(CH₃CN)₂] Cl₂.**

Cette synthèse a été adaptée de la littérature^[2] en utilisant AgCl à la place de AgPF₆.



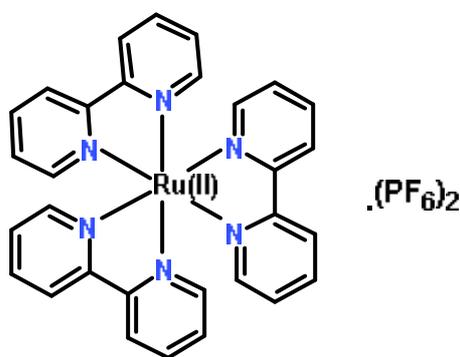
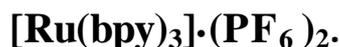
Un équivalent de Ru(bpy)₂Cl₂ (0.46 g, 0.95 mmol) et 5.2 équivalents de chlorure d'argent (0.713 g, 4.97 mmol) sont dissous dans l'acétonitrile. Le mélange est placé à reflux pendant 48 heures, protégé de la lumière. A température ambiante, la solution est filtrée. La phase organique récupérée est évaporée donnant 0.49 g du solide orange recherché (R = 100 %).

- **Ru(bpy)₂(CN)₂.**



Cette méthode de synthèse a été légèrement modifiée par rapport à la littérature^[3] en utilisant l'eau oxygénée pour détruire l'acide cyanhydrique. Un équivalent de [Ru(bpy)₂(CH₃CN)₂]·Cl₂ (0.32 g, 0.41 mmol) et 5 équivalents de

cyanure de potassium (0.130 g, 2 mmol) sont dissous dans 20 ml d'éthanol. Le mélange est placé 10 heures à reflux. A température ambiante 10 ml d'eau oxygénée sont ajoutés afin de détruire l'excès d'acide cyanhydrique. Une extraction au dichlorométhane (3×20 ml) est ensuite réalisée. Les phases organiques sont récupérées, séchées sur MgSO₄ puis évaporées donnant un solide orange. 143 mg du produit sont récupérés (0.39 mmol, R = 80 %).

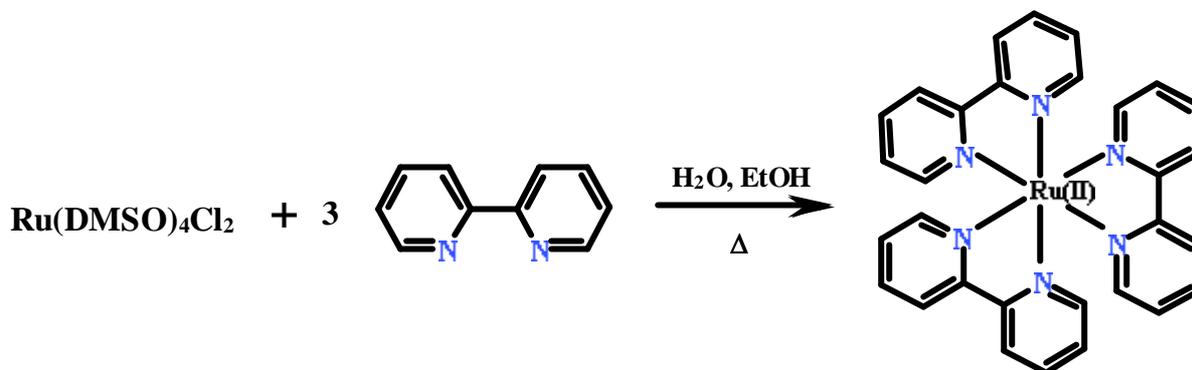


- **Ru(DMSO)₄Cl₂.**



La méthode de synthèse utilisée ici est relativement classique dans le but d'obtenir des complexes de ruthenium homoleptiques^[4]. 1.5g de RuCl₃·xH₂O est dissous dans 15 ml de dimethyl sulfoxyde. Le mélange est porté à reflux 15 minutes. A température ambiante 15 ml d'acétone sont ajoutés. Le précipité jaune obtenu est filtré puis séché à la rampe. 1.11 g (2.29 mmoles) de produit est obtenu.

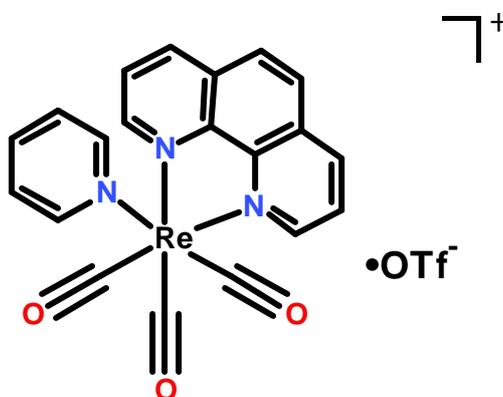
- **[Ru(bpy)₃] (PF₆)₂.**



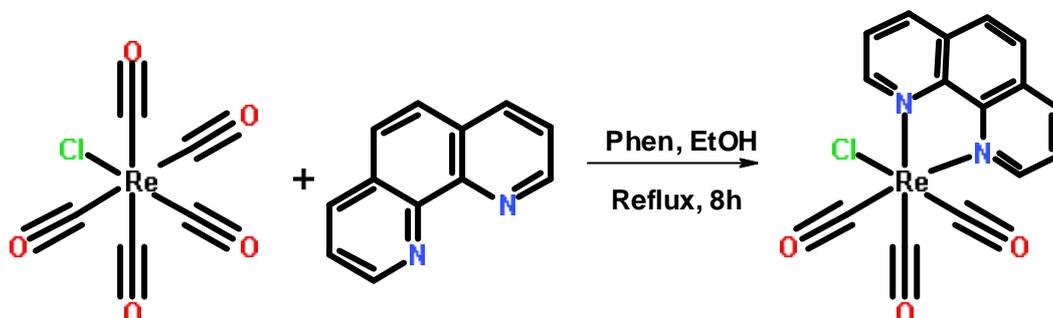
La méthode de synthèse de ce composé, initialement donnée dans la littérature^[5], a été légèrement modifiée ici. Un équivalent de Ru(DMSO)₄Cl₂ (1.26 g, 2.6 mmol) et trois équivalents de 2,2'-bipyridine (1.22 grammes, 7.8 mmol) sont placés dans 20 ml d'un mélange 50 : 50 d'eau et d'éthanol. Le mélange est chauffé à reflux 8 heures. Le solvant est ensuite évaporé. Une solution saturée de KPF₆ dans l'eau est ajoutée à la solution restante. Les cristaux rouges obtenus sont ensuite rincés à l'éther pour donner 1.72 g de [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ (2 mmol, R = 77 %).

- **[Re(phen)(CO)₃py](OTf).**

La synthèse de ce composé a été effectuée en suivant un mode de synthèse connu^[6]. De légères modifications au niveau des solvants et de l'agent permettant le changement d'anion ont cependant eu lieu.

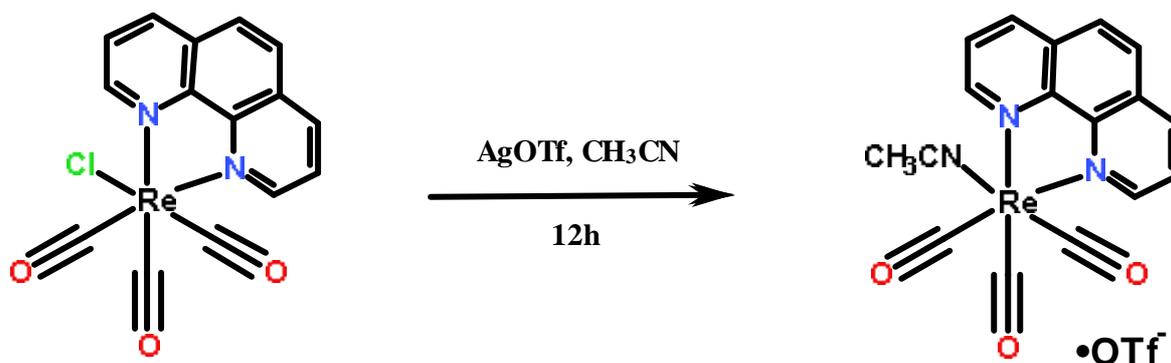


- **Re(phen)(CO)₃Cl.**



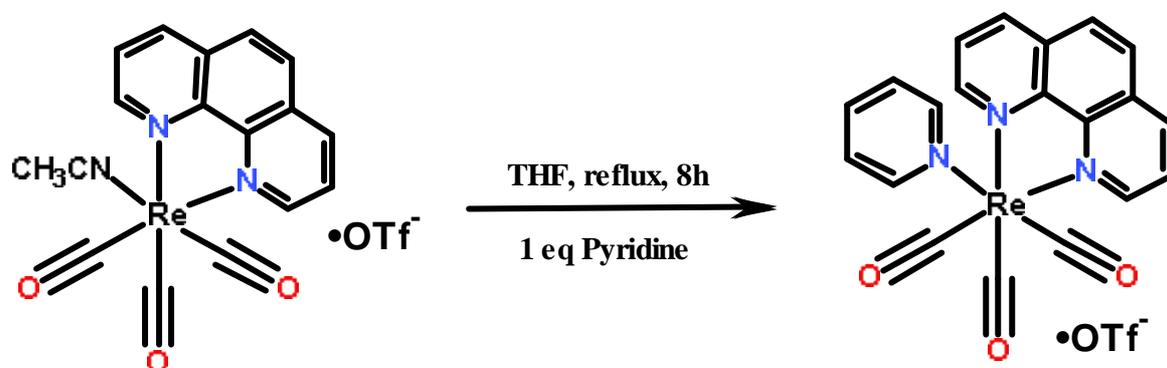
Un équivalent de $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (0.5 g, 1.38 mmol) et un équivalent de phénantroline (0.25 g, 1.38 mmol) sont dissous dans 15 ml d'éthanol. Le mélange est placé à reflux pendant 8 heures. Le précipité obtenu est filtré puis lavé avec de l'éthanol puis diethylether (3×30 ml). 0.65g de $\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Cl}$ (1.33 mmol) sont obtenus (R = 96 %).

- **[Re(phen)(CO)₃(CH₃CN)](OTf).**



Un équivalent de $\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Cl}$ (0.65 g, 1.33 mmol) et deux équivalents de triflate d'argent (0.69 g) sont mis en solution dans 15 ml d'acétonitrile. Le mélange est laissé à reflux pendant 12h dans le noir. À température ambiante, le précipité blanc est filtré. La solution recueillie est évaporée pour donner une huile orange. L'ajout d'éther provoque la précipitation du composé jaune qui est ensuite filtré puis lavé avec de l'éther. 0.71g (1.151 mmol) est obtenu du produit pour un rendement de 87 %.

- **[Re(phen)(CO)₃Py](OTf).**



0.71g (1.151 mmol) de $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CH}_3\text{CN})]^+\cdot\text{OTf}^-$ sont mis en solution dans 15 ml de THF. Un équivalent de pyridine (90 mg, 60.1 μL) sont ajoutés. La solution est ensuite mise à reflux 48h. Le précipité jaune est filtré, lavé avec de l'éther (3 \times 30 ml) puis séché sous rampe et chauffage. Une chromatographie sur colonne de silice est effectuée.

$^1\text{H-RMN}$ (400MHz, CDCl_3). : δ (ppm) = 7.32 (td, $J = 1.011, 6.56$ Hz, 2H), 7.72 (tt, $J = 1.52, 7.76$ Hz, 1H), 8.16 (d, $J = 5.05$ Hz, 1H), 8.19 (d, $J = 5.56$ Hz, 1H), 8.19 (s, 2H), 8.27 (dt, $J = 1.01, 1.516, 3.54, 5.05$ Hz, 2H), 8.84 (dd, $J = 1.263, 6.82$ Hz, 2H, Py), 9.56 (dd, $J = 1.26, 3.79$ Hz, 2H, Py).

B) Absorption optique.

Des expériences d'absorption optiques ont été menées sur ces trois complexes dans les conditions suivantes (**Tableau 2.1**).

Tableau 2.1. Conditions expérimentales en spectroscopie d'absorption.

Composé	solvant	concentration [mol L ⁻¹]
$[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+$	CH_2Cl_2	6×10^{-5}
$[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+$	DMF	10^{-4}
$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$	CH_3CN	5×10^{-5}
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	CH_3CN	5×10^{-5}

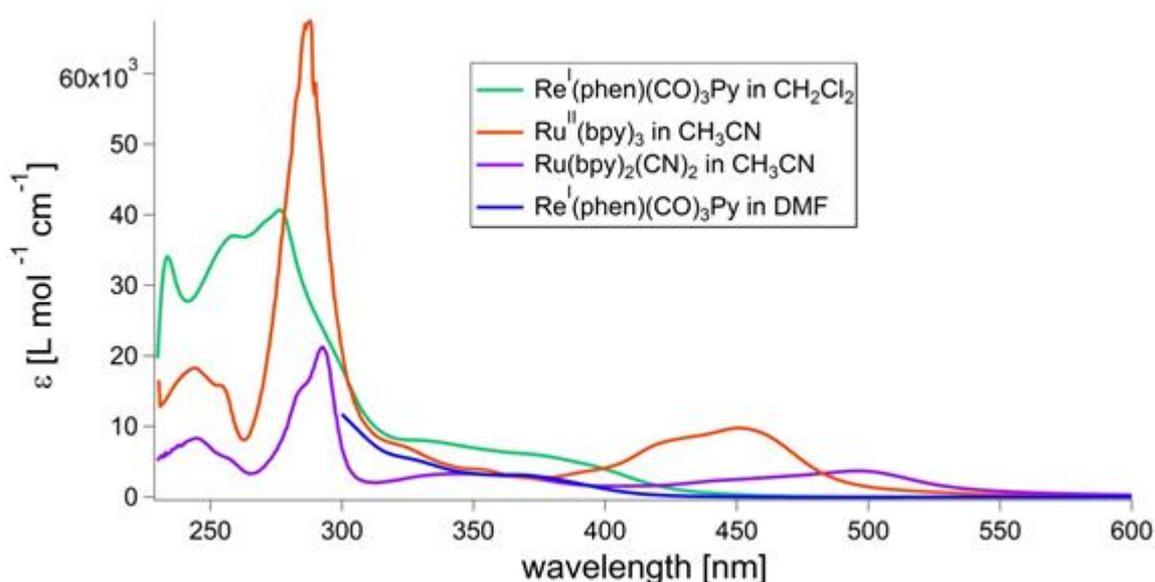


Figure 2.1. Spectres d'absorption des trois complexes utilisés.

La capacité d'absorption des différents complexes a été mesurée entre 230 et 900 nm. Toutefois, aucune absorption significative n'est à noter entre 600 et 900 nm pour les différentes espèces (**Figure 2.1**).

La **Figure 2.1** permet d'accéder à des informations sur les transitions existantes au sein des complexes et sur leurs niveaux d'énergies respectifs. Dans le cadre du transfert d'électron couplé proton photoinduit, l'intérêt est porté sur la bande MLCT de ces complexes. Pour ces trois molécules, ces bandes sont localisées dans l'UV-visible.

La **Figure 2.1** permet donc d'accéder de façon qualitative à la localisation des bandes pour les transitions dans les molécules. D'autre part, la capacité d'absorption de chaque molécule est mesurée quantitativement (**Tableau 2.2**). Les valeurs trouvées sont cohérentes avec de précédentes études de ces complexes^[1-4].

Tableau 2.2. Résumé des données de spectroscopie d'absorption.

Composé	Solvant	Bande MLCT [nm]	λ_{MLCT} [nm]	$\epsilon_{\lambda,MLCT}$ [molL ⁻¹ cm ⁻¹]
[Re(phen)(CO) ₃ Py] ⁺	CH ₂ Cl ₂	350-450	410	2670
[Re(phen)(CO) ₃ Py] ⁺	DMF	360-450	410	580
Ru(bpy) ₂ (CN) ₂	CH ₃ CN	450-550	500	3620
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	CH ₃ CN	400-500	450	9760

λ_{MLCT} : longueur d'onde optimisée pour les différentes spectroscopies.

L'observation principale de ces données est la baisse de la capacité d'absorption induite par le solvant pour le complexe de rhénium en passant du dichlorométhane au DMF. Cet effet, appelé hypochrome, est dépendant de plusieurs facteurs. En effet, un complexe métallique, comme toute molécule, n'est pas figé dans son état. Les atomes constituant la molécule bougent les uns par rapport aux autres et peuvent donc être assimilés à des oscillateurs harmoniques. Les interactions entre deux atomes peuvent ainsi être décrites par une force d'oscillateur. La capacité d'absorption d'une molécule est, par ailleurs, sensible à cette force d'oscillateur. Les facteurs pouvant influencer les oscillations des atomes sont donc nombreux : polarité et viscosité du solvant, ajout de co-solvant, moment dipolaire de la molécule, interaction inter- et intramoléculaires, pression, température, interaction avec une autre molécule, interactions solvant-molécule type liaisons hydrogène.

Les expériences, dans notre cas, se sont déroulées à température et pression constante, avec une seule molécule, un seul solvant et dans des conditions relativement diluées. Les facteurs pouvant influencer la force d'oscillateur sont donc restreint : la viscosité et la polarité du solvant.

La viscosité μ et le moment dipolaire d sont pour les deux solvants : $\mu_{\text{DMF}} = 0.92 \text{ mPa.s}$ et $d_{\text{DMF}} = 3.86 \text{ D}$ pour le DMF et $\mu_{\text{DCM}} = 0.44 \text{ mPa.s}$ et $d_{\text{DCM}} = 1.14 \text{ D}$.

En passant du dichlorométhane au DMF, la viscosité augmente. Cette augmentation de viscosité rend donc les vibrations des atomes du complexe plus difficile. Il peut donc en résulter une baisse de la force d'oscillateur.

De même, le moment dipolaire augmente de manière importante en passant du dichlorométhane au DMF. Le complexe dans son état fondamental est peu polaire. Le complexe peu polaire est donc soit dans un solvant non polaire (le dichlorométhane) soit polaire (le DMF). Les distances de liaisons et donc la force d'oscillateur en seront donc affectées.

C) Spectroscopie d'émission.

Des expériences de spectroscopie d'émission ont été réalisées sur ces complexes dans les conditions suivantes (**Tableau 2.3**). Les données collectées sont là aussi concordantes avec des études précédentes ^[1-4].

Tableau 2.3. Conditions expérimentales des expériences d'émission.

	solvant	Concentration [molL ⁻¹]	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]
[Re(phen)(CO) ₃ Py] ⁺	CH ₂ Cl ₂	6.10 ⁻⁵	410	530
[Re(phen)(CO) ₃ Py] ⁺	DMF	10 ⁻⁴	410	552
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	CH ₃ CN	5.10 ⁻⁵	450	604
Ru(bpy) ₂ (CN) ₂	CH ₃ CN	5.10 ⁻⁵	530	674

La concentration de [Re(phen)(CO)₃Py]⁺ dans le DMF est plus importante que dans le dichlorométhane car sa capacité d'absorption est moindre à la longueur d'onde d'excitation utilisée. Afin d'obtenir un nombre suffisant de complexes dans l'état excité pour les expériences, une augmentation de la concentration était donc nécessaire.

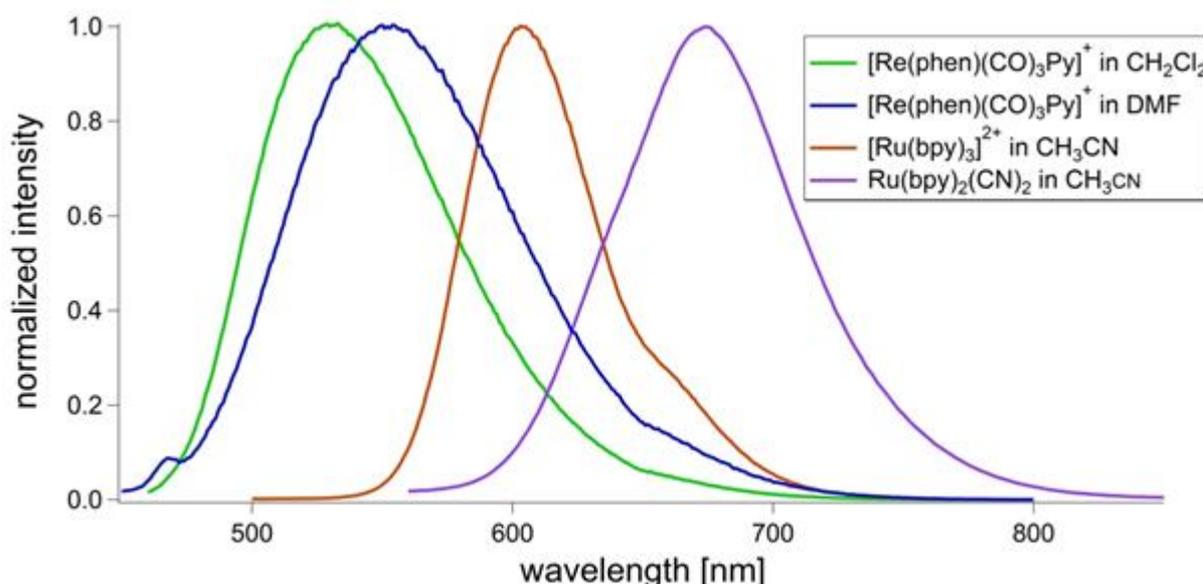


Figure 2.2. Spectres d'émission des trois complexes.

Les trois complexes présentent une luminescence importante après irradiation dans la bande MLCT correspondante. Chacun des complexes présentent une bande d'émission d'énergie différente.

- **[Re(phen)(CO)₃Py]⁺.**

Ce complexe présente un maximum d'émission à 530 nm dans le dichlorométhane et 552 nm dans le DMF. L'état excité de ces complexes possède un moment dipolaire plus important que dans leur état fondamental. Cet état excité polaire est donc stabilisé dans les solvants polaires. Le niveau d'énergie de l'état excité diminue donc. Il en résulte une diminution de l'énergie

du photon rendu lors de l'émission et donc un déplacement (décalage de Stokes) de la longueur d'onde d'émission.

- **[Ru(bpy)₃]²⁺ et Ru(bpy)₂(CN)₂.**

[Ru(bpy)₃]²⁺, après excitation à 450 nm, présente une bande d'émission dont le maximum est à 600 nm. La bande d'émission de Ru(bpy)₂(CN)₂ est largement décalée vers le rouge, avec une valeur maximale à une longueur d'onde de 674 nm (pour une excitation à 530 nm).

D) Durée de vie.

- **[Re(phen)(CO)₃Py]⁺.**

La durée de vie du complexe [Re(phen)(CO)₃Py]⁺ a été mesurée dans le dichlorométhane et le DMF (**Figure 2.3**).

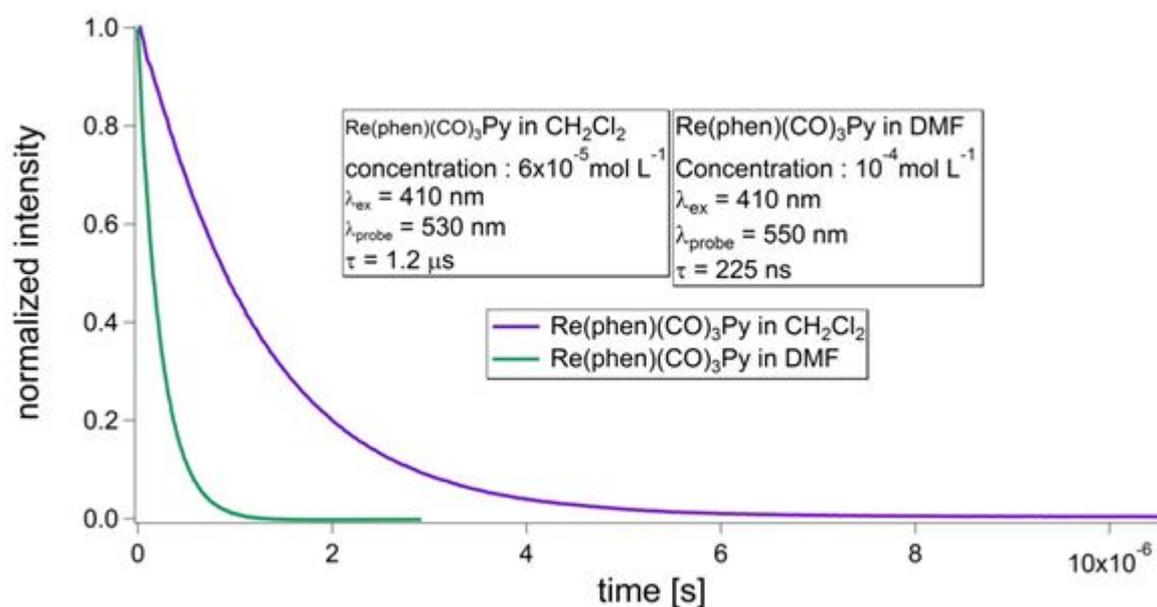


Figure 2.3. Durée de vie de [Re(phen)(CO)₃Py]⁺ (CH₂Cl₂ et DMF).

Un fit exponentiel permet d'accéder à la durée de vie de l'état excité. Ces fits donnent des valeurs de 1.2 μs dans le dichlorométhane et 225 ns dans le DMF. Ces valeurs sont concordantes avec de précédentes études de ces complexes en solvants non-désoxygénés^[1-4]. La durée de vie le DMF est donc diminuée d'un facteur de 5 environ. Cet effet peut être attribué à la nature polaire du solvant. De même que dans le cas de la luminescence, l'état excité stabilisé dans le solvant le plus polaire va désactiver plus rapidement.

- **Ru(bpy)₂(CN)₂.**

La durée de vie du complexe Ru(bpy)₂(CN)₂ a été mesurée dans le méthanol, l'acétone et l'acétonitrile (**Figure 2.4**). L'excitation a été effectuée à 500 nm et la luminescence mesurée à 680 nm dans les trois cas.

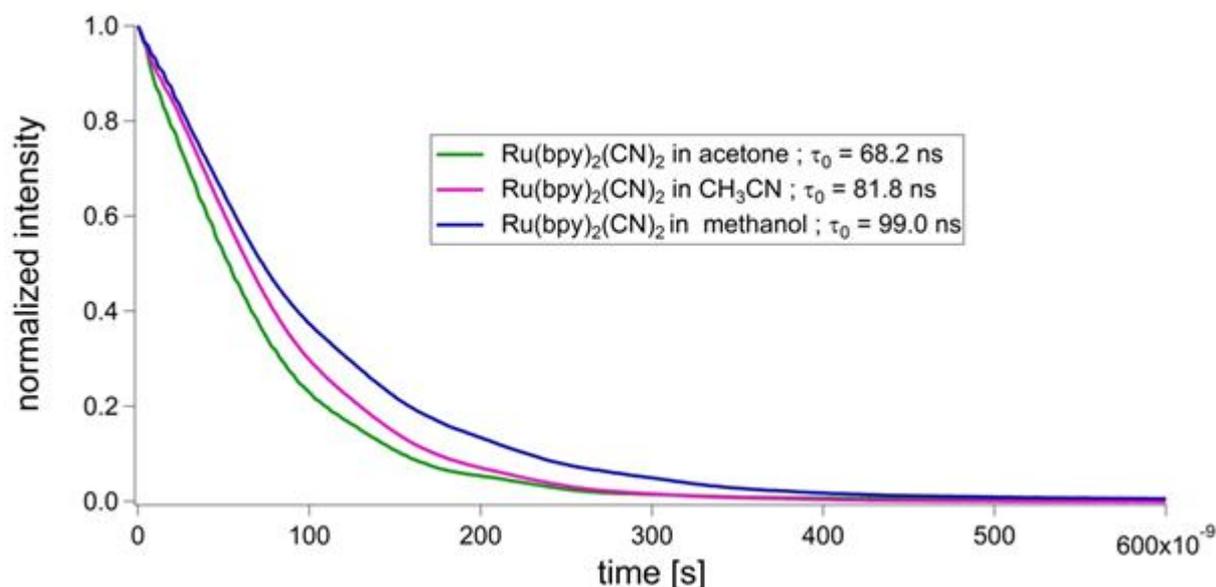


Figure 2.4. Expérience de durée de vie du complexe Ru(bpy)₂(CN)₂.

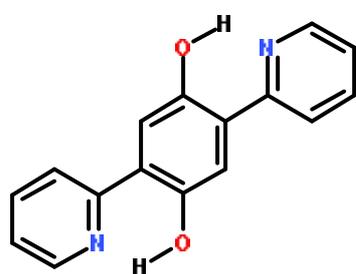
Les valeurs obtenues sont 99.0 ns dans le méthanol, 81.8 ns dans l'acétonitrile et 68.2 ns dans l'acétone. Pour ce complexe neutre, la durée de vie de l'état excité exploré augmente donc avec la polarité du solvant, soit l'inverse d'un complexe non neutre comme [Re(phen)(CO)₃Py]⁺.

Références.

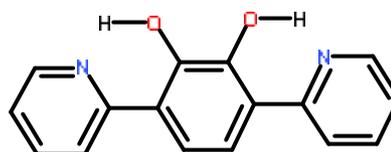
1. Marmion M.E., Takeushi K.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 1472-1480.
2. Concepcion J., Just O., Leiva A.M., Loeb B., Rees Jr. W.S., *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 5937-5939.
3. Yanagida M., Singh L. P., Sayama K., Hara K., Katoh R., Islam A., Sugihara H., Arakawa H., Nazeeruddin M. K., Grätzel M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, *0*, 2817-2822.
4. Dixon E.D., Snow M.Z., Bon J.L., Whitehurst A.M., DeGraff B., Trindle C., Demas J.N., *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 3355-3365.
5. Hong J., Shores M.P., Elliott C.M., *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 11378-11385.
6. Sacksteder L., Zipp A.P., Brown, Streich J., Demas J.N., DeGraff B.A., *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4335-4340.
7. L. Wallace L., Rillema D.P., *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3836-3843.
8. Watts R.J., *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 10.
9. A. Yu A., Ershov A., Litke S.V., Litke A.S., Mezentseva T.V., Lyalin G.N., *Rus. J. Coord. Chem.*, **2001**, *27*, 10.

Chapitre 3. Systèmes hydroquinone-pyridine.

Ce chapitre se focalise sur deux molécules de type « hydroquinone-pyridine » pour le transfert couplé d'électron et de proton. Plus particulièrement, ces hydroquinones présentent une structure similaire avec un cœur benzène-di-ol auquel sont liées deux groupements pyridine. Chaque molécule comprend donc deux liaisons hydrogènes situées en position *para* ou *ortho* suivant le système. Une autre particularité de ces systèmes est la présence d'un système π étendu sur les trois cycles aromatiques.

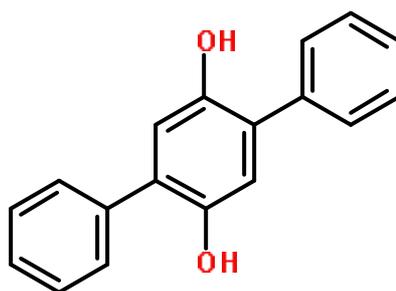


Py-*p*H₂Q-Py



Py-*o*H₂Q-Py

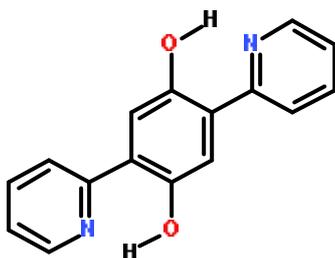
Une molécule de référence ne comportant pas de liaison hydrogène a également été synthétisée.



Ph-H₂Q-Ph

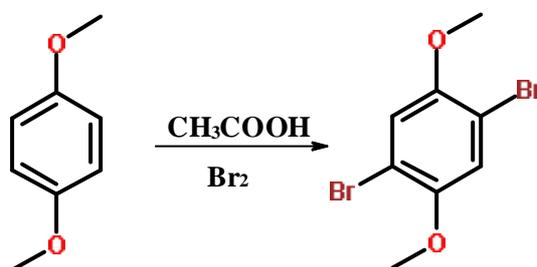
Dans le cadre de cette étude, l'énergie fournie par l'état excité d'un complexe de ruthénium devrait permettre aux molécules contenant des liaisons hydrogène d'effectuer un transfert couplé d'électron et de proton.

Py-pH₂Q-Py.



A) Synthèses.

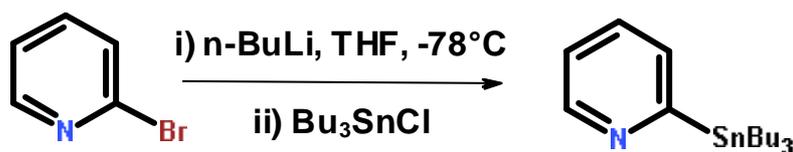
- **2,5-dibromo-1,4-dimethoxybenzene.**



Cette molécule a précédemment été synthétisée^[1]. Toutefois la stratégie a été modifiée ici en modifiant le couplage entre le cœur hydroquinone et la pyridine.

Un équivalent de 1,4-diméthoxybenzène (20 g, 0.145 moles) est placé dans un ballon avec 50 ml d'acide acétique. Trois équivalents (70g, 22.9 ml, 0.435 moles) de Br₂ sont ajoutés lentement à température ambiante. Le mélange est ensuite agité pendant deux heures à cette température. Le solide blanc obtenu est filtré puis rincé avec de l'éther (3×75 ml). 27 g (58 mmol) du produit sont obtenus (rendement 40%) et sont utilisables sans purification supplémentaire.

- **2-*tert*-butylstanane-pyridine.**

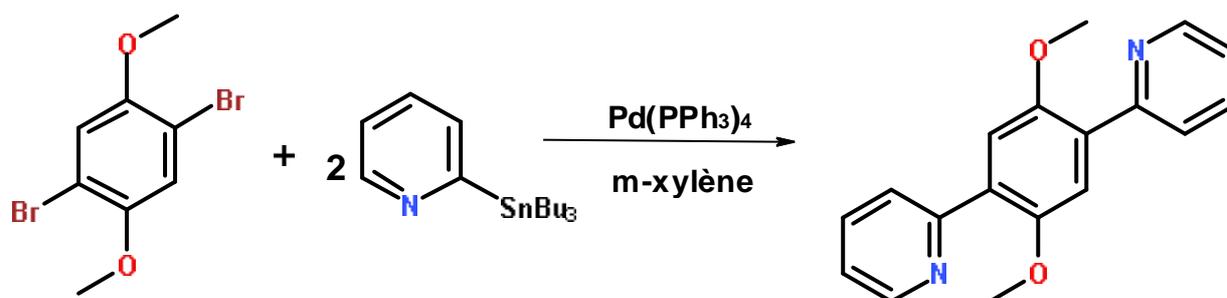


Un équivalent (2.8 g, 18.3 mmol) de 2-bromopyridine est dissous dans un mélange de 14 ml de THF sec et 36 ml de toluène sec. La solution est ensuite placée à -78°C. 1.1 équivalent de *n*-buthyllithium (13.7 ml, 20.1 mmol) est

ajouté goutte à goutte. Au bout de deux heures d'agitation à -78°C , un équivalent de Bu_3SnCl (5.5 ml, 18.3 mmol) est ajouté goutte à goutte. Le bain de glace est retiré au bout d'une heure. Le mélange réactionnel est ensuite laissé à température ambiante pendant 10 heures. 25 ml d'une solution de NH_4Cl saturée sont ensuite ajoutés au mélange. Après une extraction au dichlorométhane, les phases organiques obtenues sont séchées sur MgSO_4 anhydre puis évaporés.

Une chromatographie sur silice 90 (CH_2Cl_2 , $R_f = 0.9$) permet d'obtenir le produit sous forme d'une huile jaune. 4.5g de 2-*tert*-butylstanane-pyridine sont obtenus pour un rendement de 66 %.

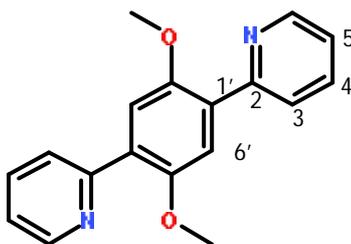
- **2,5-dipyridine-1,4-dimethoxybenzene.**



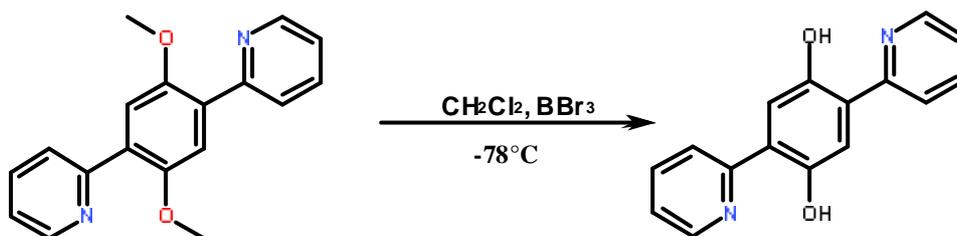
Un équivalent de dibromo-dimethoxybenzene (0.8g, 2.7 mmol) et 2.2 équivalents de pyridine-stanane (2.39g, 5.94 mmol) sont placés dans un ballon avec 50 ml de *m*-xylène. La solution est dégazée pendant une heure. 270 mg é de palladium *tetrakis*-triphenylphosphine (0.432 mmol, 0.05 eq.) sont ajoutés au mélange. Le ballon est laissé 48 heures à 140°C sous atmosphère d'azote. À température ambiante, 50 ml d'eau sont ajoutés et une extraction au CH_2Cl_2 effectuée. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO_4 puis évaporées.

Une chromatographie sur silice 90 (CH_2Cl_2 : acétone 1:1, $R_f = 0.3$) permet de purifier le produit. 126 mg (0.43mmol) du produit pur sont obtenus ($R = 16$ %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 3.91 (s, O- CH_3 , 6H), 7.22 (dd, 2-*H*, 5-*H*), 7.56 (s, 6'-*H*, 2H), 7.71 (dd, 4-*H*, 2H), 7.95 (d, 3-*H*, 2H), 8.72 (d, 6-*H*, 2H).



- **2,5-dipyridine-1,4-dihydroxybenzene.**



Un équivalent du précurseur diméthoxybenzène-dipyridine (200 mg, 0.68 mmol) est mis en solution dans 20 ml de dichlorométhane. Le mélange est placé à -78°C sous azote. Quatre équivalents de BBr_3 (2.74 mmol, 2.74 ml solution 1 M dans CH_2Cl_2) sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est agité une heure à -78°C . A 0°C , 10 ml d'eau sont ajoutés avec précaution. Une extraction avec 3×20 ml de CH_2Cl_2 est ensuite réalisée.

Une colonne de chromatographie sur silice 90 (100 % CH_2Cl_2 , $R_F = 0.5$) est ensuite réalisée. Le produit jaune récupéré est dissous dans le méthanol puis recristallisé à l'aide d'éther.

100 mg du produit sont obtenus pour un rendement de 55 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7.29 (td, 5-*H*, 2H), 7.48 (s, 6'-*H*, 2H), 7.88 (dd, 4-*H*, 2H), 7.96 (d, 3-*H*, 2H), 8.56 (dd, 6-*H*, 2H).

B) Structure.

Une cristallisation du produit est réalisée. La molécule est dissoute dans le minimum de méthanol puis la solution est placée dans des vapeurs d'éther. Cette méthode permet d'obtenir des cristaux hexagonaux de couleur rouge-orange. Ces cristaux ont été analysés à l'Université de Genève par Céline Besnard.

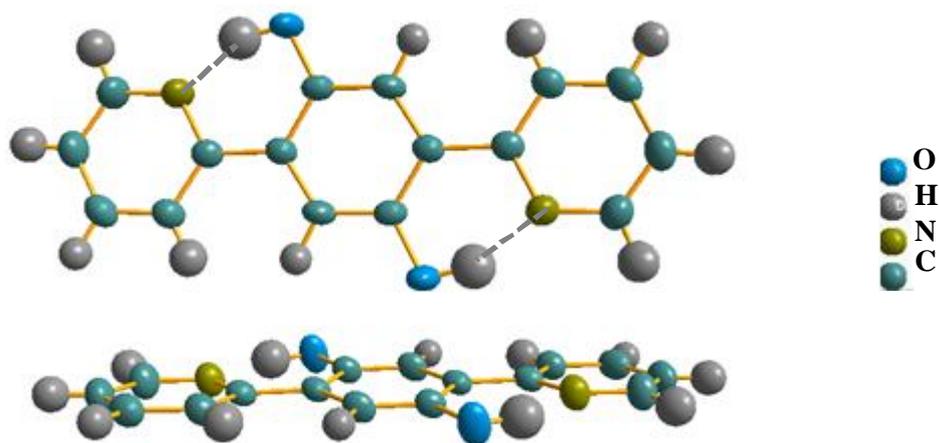


Figure 3.1. Structure cristalline de Py-*p*H₂Q-Py.

Py-*p*H₂Q-Py cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ avec deux molécules dans l'unité asymétrique (**Figure 3.1**). Ce composé présente une structure plane, caractéristique d'un système π étendu. La molécule comprend deux liaisons hydrogènes intramoléculaire dans le plan de la molécule entre les atomes d'oxygène et d'azote. La distance d'interaction est caractéristique pour une liaison hydrogène avec $d_{O-N} = 2.56 \text{ \AA}$. L'angle d'interaction OHN de cette liaison est de 154° .

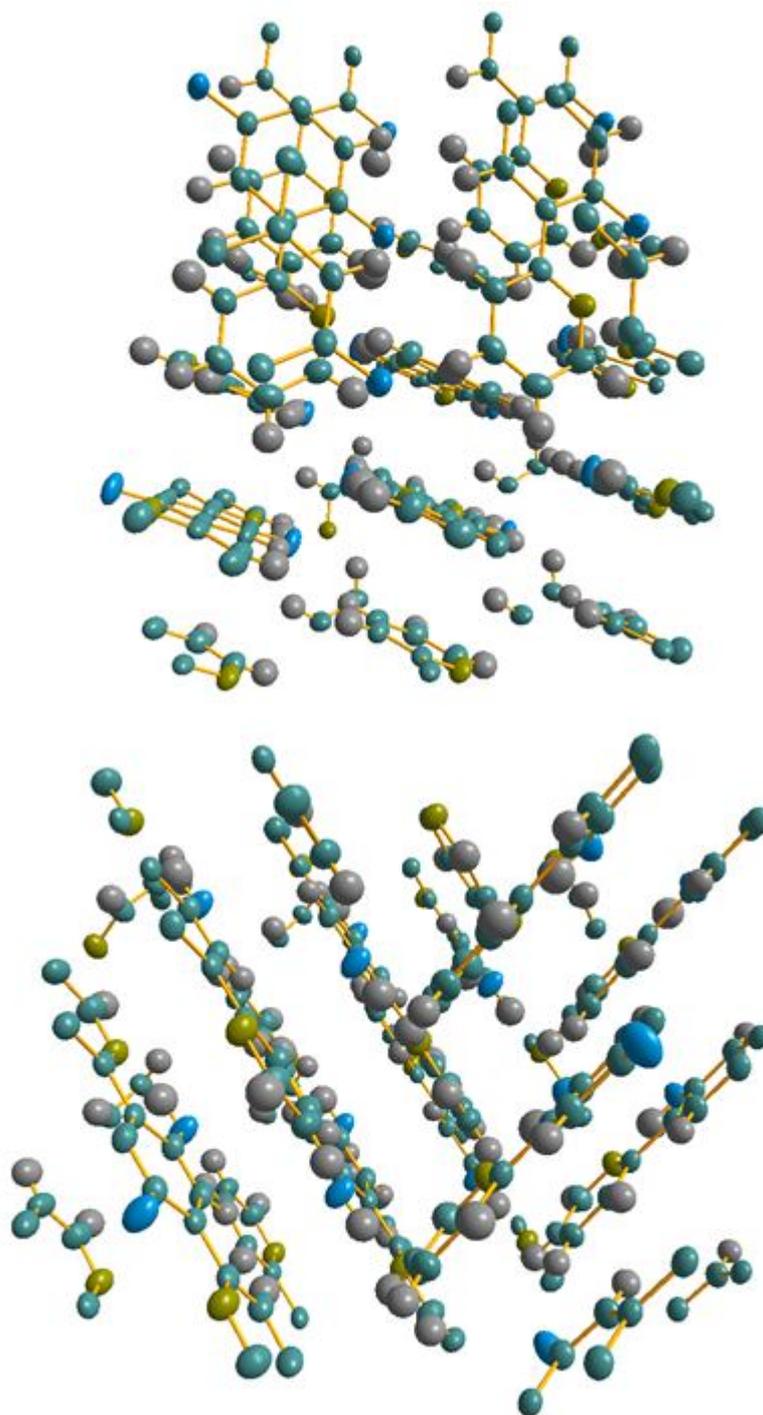


Figure 3.2. Organisation du cristal de Py-*p*H₂Q-Py.

Le cristal (**Figure 3.2**) est caractérisé par un empilement en « escalier » des molécules. Ces colonnes forment entre elles un angle d'environ 80°. Chacune de ces colonnes est constituée d'une superposition de la molécule à ses voisines avec un décalage d'environ 3.7 Å dans le sens de la longueur. La distance entre molécules au sein de la colonne est d'environ 3.6 Å. L'ensemble des données cristallographiques sont disponibles dans l'**annexe 3.1**.

C) Electrochimie.

La **figure 3.3** montre le voltammogramme cyclique obtenu avec Py-pH₂Q-Py dans le dichlorométhane en présence de 0.1 M de TBAPF₆ comme électrolyte. La vague réversible à 0.0 V est due au ferrocène, ajouté en petite quantité comme référence interne.

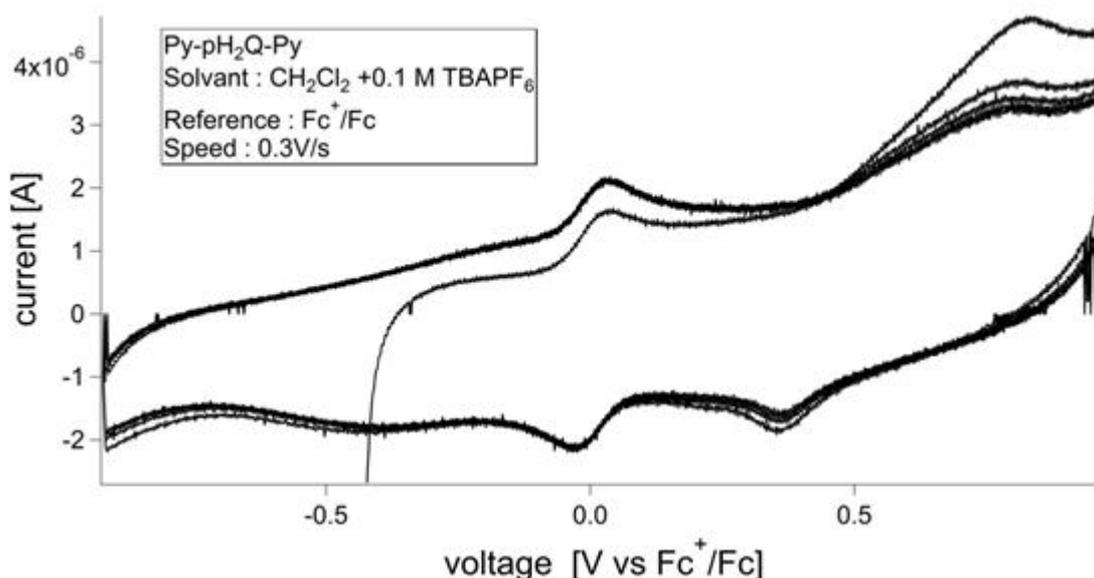


Figure 3.3. Voltammogramme de Py-pH₂Q-Py.

La **figure 3.3** montre une oxydation irréversible à 0.81 V vs Fc⁺/Fc et une réduction à 0.36 V vs Fc⁺/Fc.

Lors de l'oxydation d'une hydroquinone ne comportant pas de pyridine, on peut supposer que l'électron est arraché au niveau de l'électrode tandis que le proton est perdu dans le solvant. Aucune vague de réduction n'est alors visible en cyclovoltamétrie, le processus étant irréversible.

Dans le cas d'une hydroquinone-pyridine, le proton devrait être capté par le groupement pyridine lors de l'oxydation puis rendu à l'hydroquinone lors de la réduction. Au niveau de l'électrode, l'électron est arraché puis rendu à l'hydroquinone. Une vague de réduction proche de celle d'oxydation devrait alors être observée car le processus est réversible (ou quasi-réversible), ce qui n'est pas le cas ici.

D) Absorption optique.

La figure 4 montre l'absorption optique de Py-*p*H₂Q-Py de 230 nm à 700 nm dans l'acétonitrile pour des concentrations de 4.2×10^{-4} et 10^{-2} mol L⁻¹. L'expérience avec une concentration de 10^{-2} mol L⁻¹ permet d'accéder aux valeurs précises des coefficients d'extinction molaires ϵ aux longueurs d'onde supérieures à 460 nm (**Figure 3.4**). Des valeurs du coefficient d'extinction molaire ϵ sont données à des longueurs d'onde significatives dans le **tableau 3.1**.

Tableau 3.1. Coefficient d'extinction molaire à différentes longueurs d'onde.

	460 nm	530 nm	550 nm
ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]	493	70	53

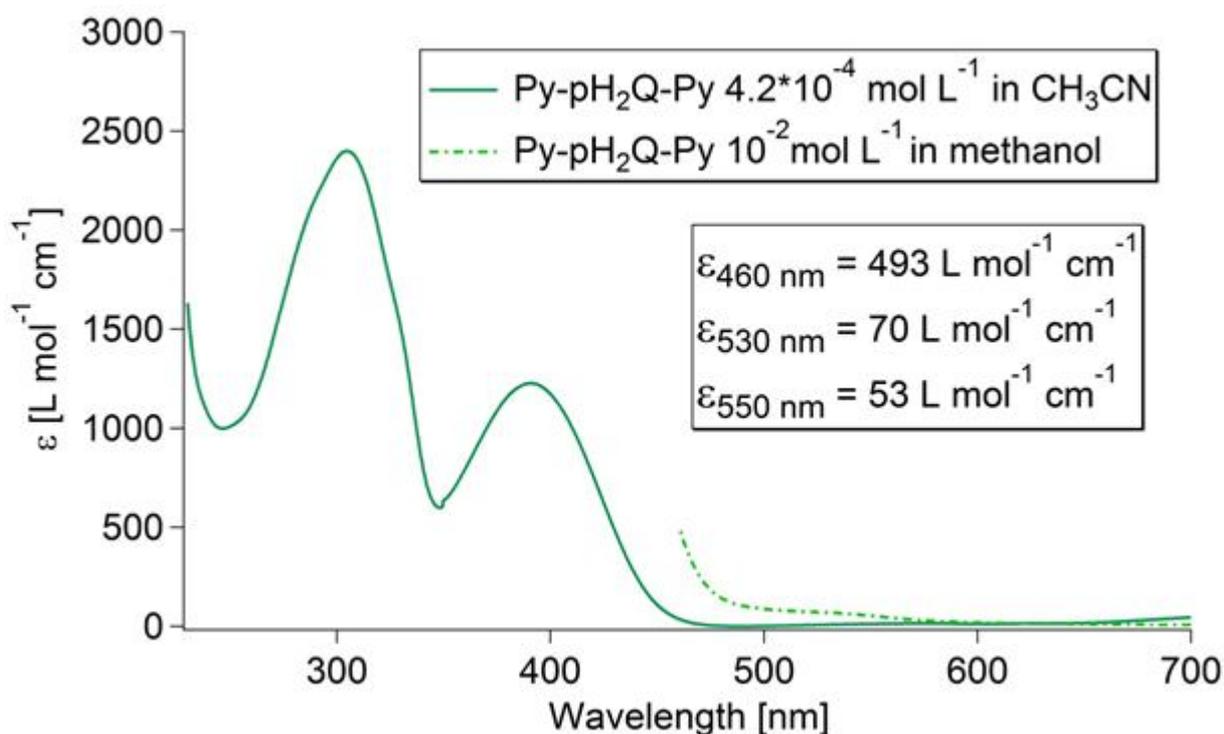


Figure 3.4. Spectres d'absorption de Py-H₂Q-Py dans l'acétonitrile et le méthanol.

Un premier point ici est l'absorption importante du désactivateur autour de 460 nm. L'utilisation du [Ru(bpy)₃]²⁺ est donc un problème. En effet, la bande MLCT de ce complexe se situe dans la même zone. Plusieurs phénomènes vont donc intervenir lors de l'excitation. Comme les deux molécules vont absorber des photons de mêmes longueurs d'onde, l'excitation du complexe sera diminuée en conséquence. Egalement l'absorption de photon par le quencher

pourra mener à un état excité de celui-ci. Cet état excité, par différents processus, va interagir avec l'état excité du complexe.

Dans cet optique, le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$ a été choisi. Celui-ci présente une bande MLCT décalée d'environ 50 nm vers le rouge, comparativement au $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. La **figure 3.5** montre le spectre d'absorption des deux molécules ainsi que le spectre d'émission du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$.

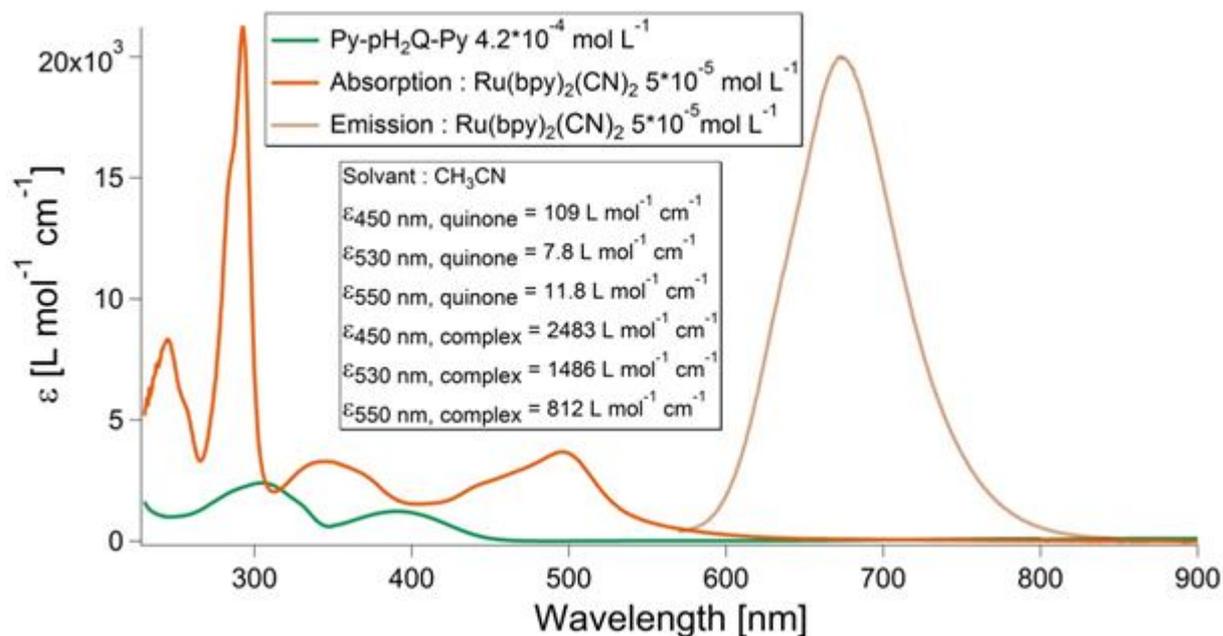


Figure 3.5. Spectre d'absorption de Py-pH₂Q-Py et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$ dans l'acétonitrile.

Le complexe présente une bande MLCT dont le maximum d'absorption est situé vers 500 nm. Toutefois une excitation à 530 nm et 550 nm est possible avec des coefficients d'extinction molaires suffisants. Dans le même temps, le quencher présente une absorption nettement moindre à 530 et 550 nm comparativement à 450 nm (70 et 53 L mol⁻¹ cm⁻¹ respectivement contre 493 L mol⁻¹ cm⁻¹). Afin de s'assurer de la faisabilité des expériences en spectroscopie d'émission, une titration du complexe par le quencher est réalisée (**Figure 3.6**).

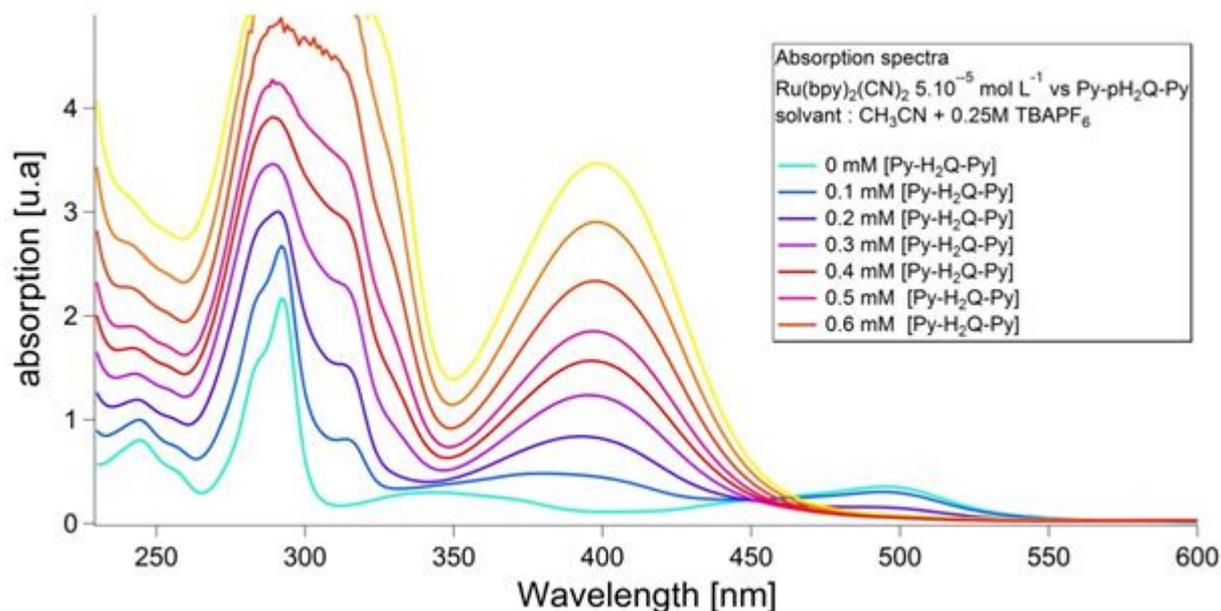


Figure 3.6. Titration en absorption de $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$ par $\text{Py-pH}_2\text{Q-Py}$.

Cette titration confirme les précédentes mesures avec une absorption importante pour le complexe et une absorption faible mais non nulle pour le quencher. Différentes titrations en émission seront donc effectuées afin d'obtenir des résultats optimaux.

E) Spectroscopie d'émission – Titrations Stern-Volmer.

Quatre titrations en émission de $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$ par $\text{Py-pH}_2\text{Q-Py}$ ont été effectuées dans différents solvants, concentrations et longueurs d'onde d'excitation (**Tableau 3.2**). Une expérience avec le quencher deutéré $\text{Py-pD}_2\text{Q-Py}$ a également été effectuée. L'ensemble de ces expériences ont été réalisées en solution contenant 0.25 mol L^{-1} d'électrolyte (TBAPF_6).

Tableau 3.2. Conditions expérimentales des titrations d'émission.

		solvant	λ_{ex} [nm]	Concentration complexe [mol L^{-1}]	Concentration Quencher [mmol L^{-1}]
1	Py-pH₂Q-Py	acétone	510	10^{-5}	0-100
2	Py-pH₂Q-Py	méthanol	550	5×10^{-5}	0-100
3	Py-pH₂Q-Py	CH_3CN	530	5×10^{-5}	0-100
4	Py-pH₂Q-Py	CH_3CN	550	5×10^{-5}	0-100
5	Py-pD₂Q-Py	CH_3CN	530	5×10^{-5}	0-100

Les données de titration sont ensuite traitées selon l'équation de Stern-Volmer. Cette équation permet d'accéder aux valeurs des constantes de vitesse de désactivation pour chaque système.

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_Q \tau_0 [Q]$$

I_0 [u.a.] : valeur de l'intensité d'émission pour la bande d'émission considérée sans désactivateur ; I [u.a.] : valeur de l'intensité d'émission de la bande considérée à concentration $[Q]$ de désactivateur ; k_Q [$M^{-1} s^{-1}$] : constante de vitesse de désactivation ; τ_0 [s] : durée de vie de l'état excité considéré.

A partir des données obtenues, un graphique du rapport entre l'intensité d'émission du complexe seul (I_0) à une longueur d'onde donnée et l'intensité d'émission I à une concentration de quencher donné en fonction de la concentration de quencher est tracé. Un fit linéaire est ensuite appliqué à la courbe obtenue afin d'accéder à la valeur de la pente $k_Q \tau_0$ (l'ordonnée à l'origine étant forcée à 1). A partir de cette pente, appelée K_{SV} , la valeur de la constante de désactivation k_Q est calculée.

Cette équation est également applicable pour les titrations en durée de vie. Dans ces expériences, c'est le rapport des durées de vie avec et sans désactivateur qui est étudié.

- **Expérience 1.**

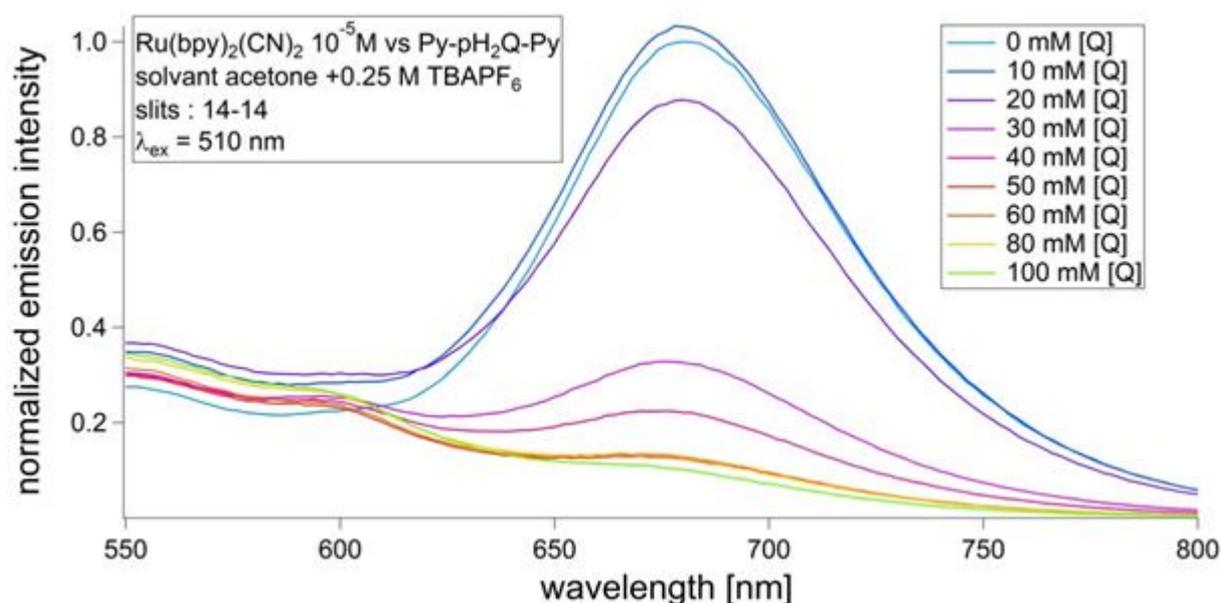


Figure 3.7-a. Titration de Ru(bpy)₂(CN)₂ par Py-pH₂Q-Py dans l'acétone.

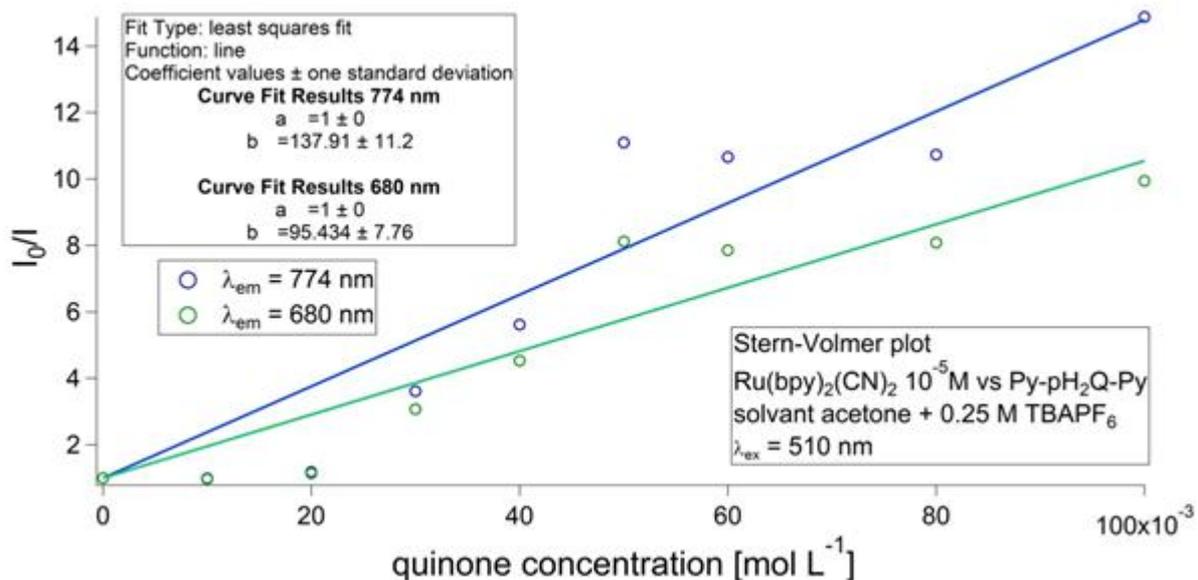


Figure 3.7-b. Tracés de Stern-Volmer de Ru(bpy)₂(CN)₂ par Py-pH₂Q-Py dans l'acétone.

- **Expérience 2.**

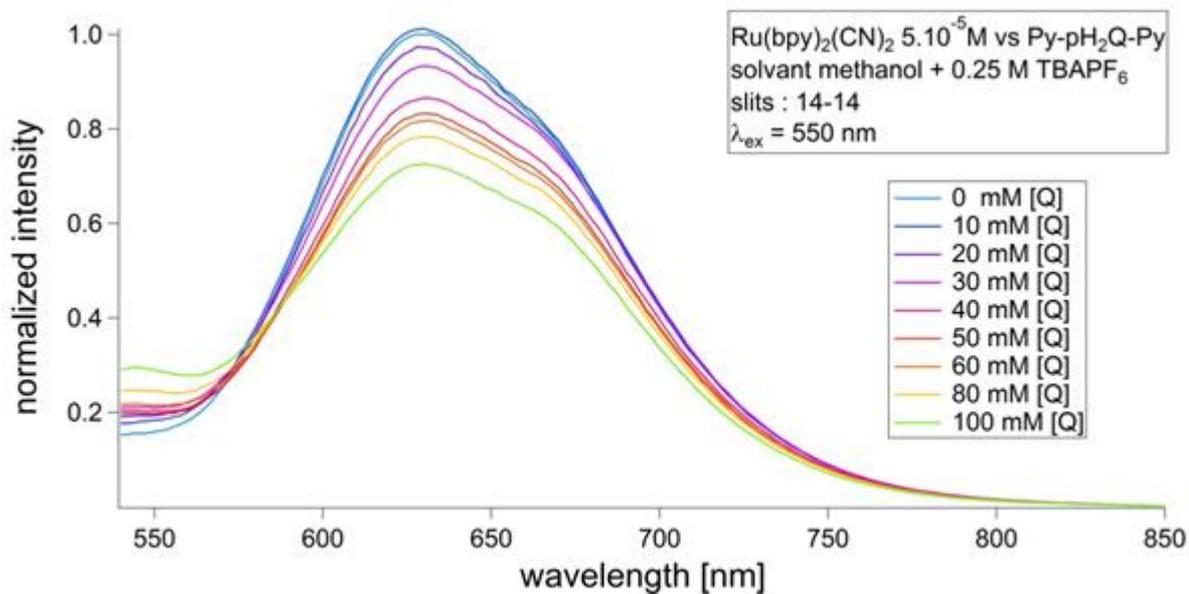


Figure 3.8-a. Titration de Ru(bpy)₂(CN)₂ par Py-pH₂Q-Py dans le méthanol.

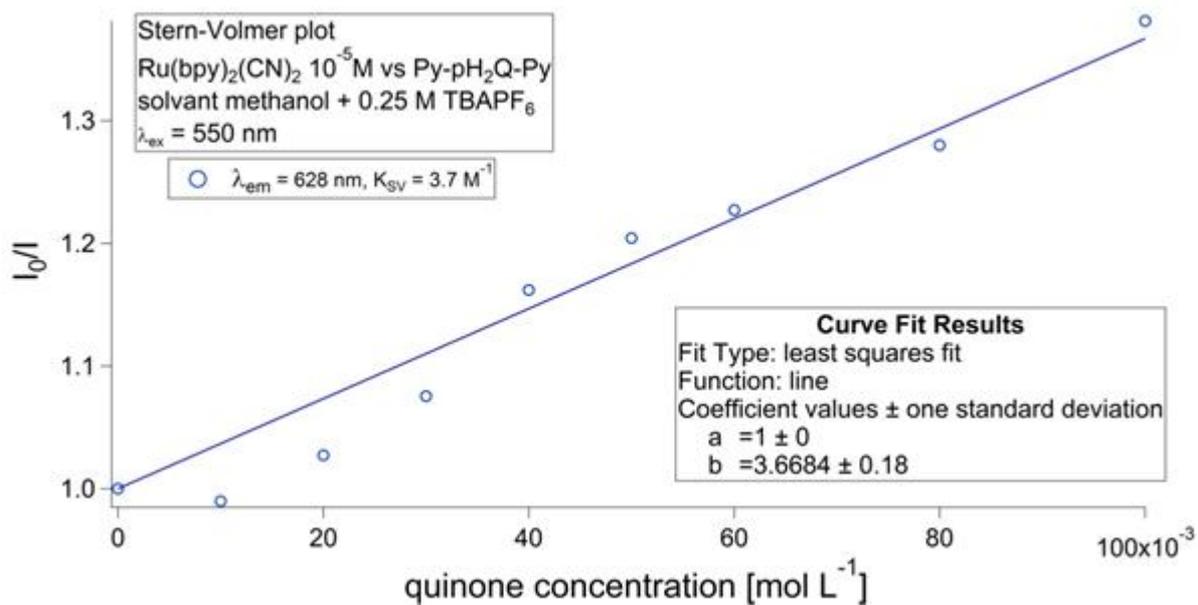


Figure 3.8-b. Tracé de Stern-Volmer de Ru(bpy)₂(CN)₂ par Py-pH₂Q-Py dans le méthanol.

- **Expérience 3.**

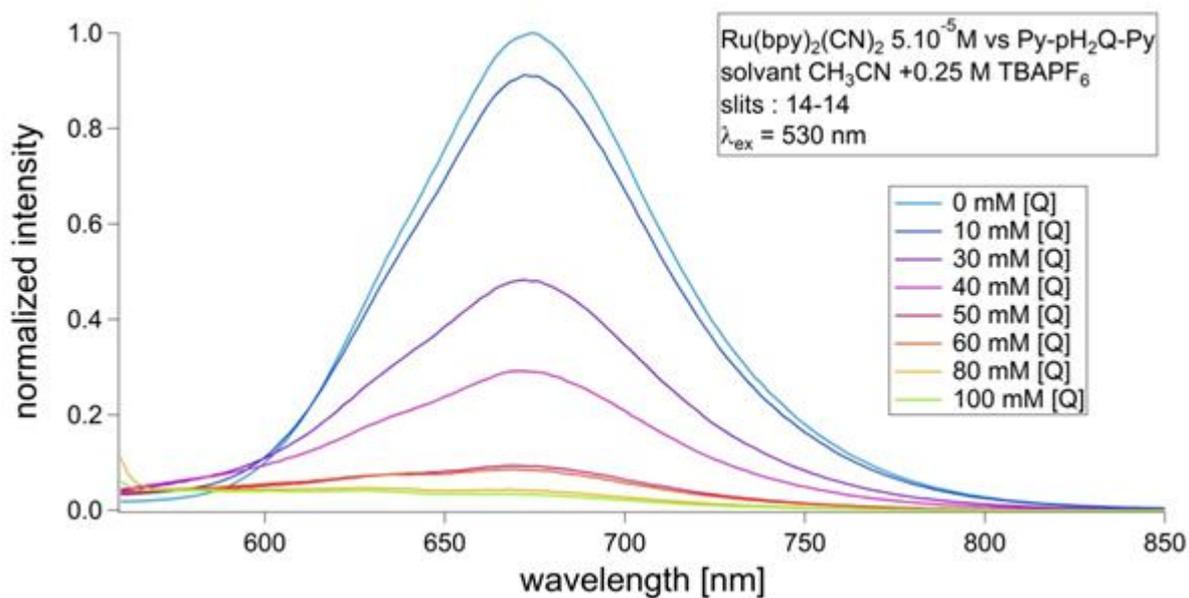


Figure 3.9-a. Titration de Ru(bpy)₂(CN)₂ par Py-pH₂Q-Py dans l'acétonitrile à λ_{ex} = 530 nm.

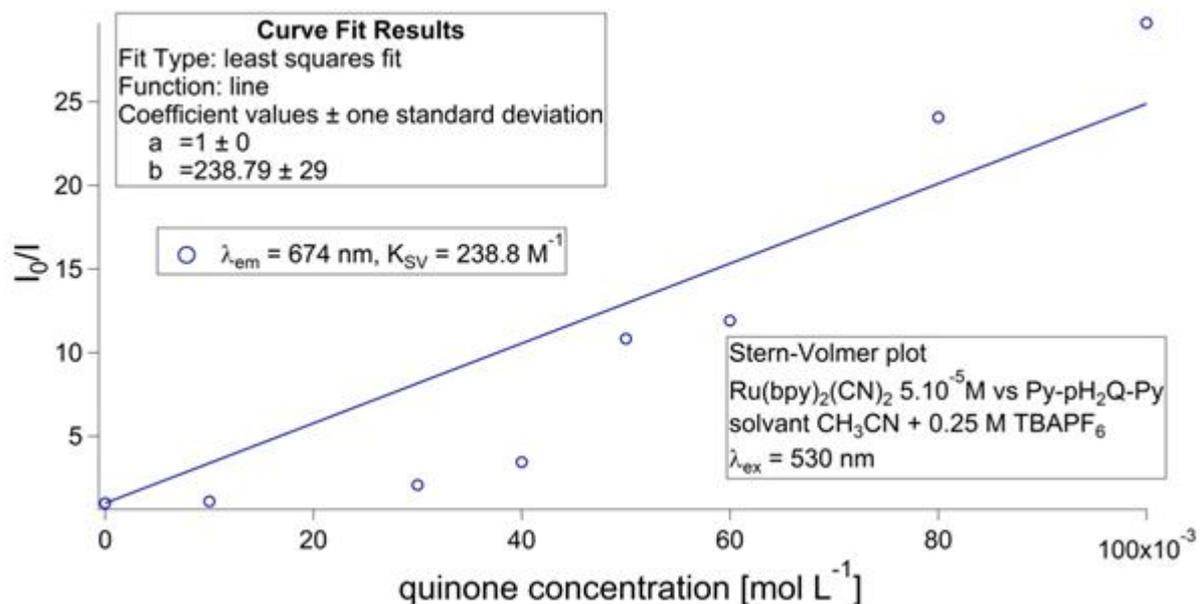


Figure 3.9-b. Tracé de Stern-Volmer de Ru(bpy)₂(CN)₂ par Py-pH₂Q-Py dans l'acétonitrile à $\lambda_{ex} = 530 \text{ nm}$.

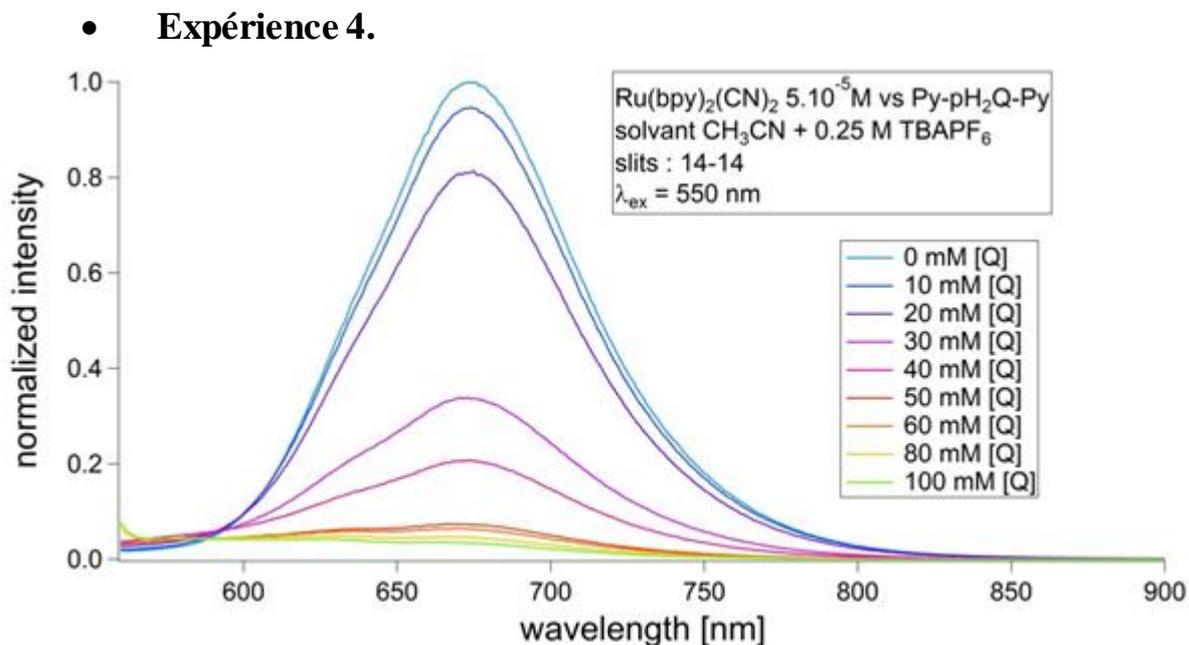


Figure 3.10-a. Titration de Ru(bpy)₂(CN)₂ par Py-pH₂Q-Py dans l'acétonitrile à $\lambda_{ex} = 550 \text{ nm}$.

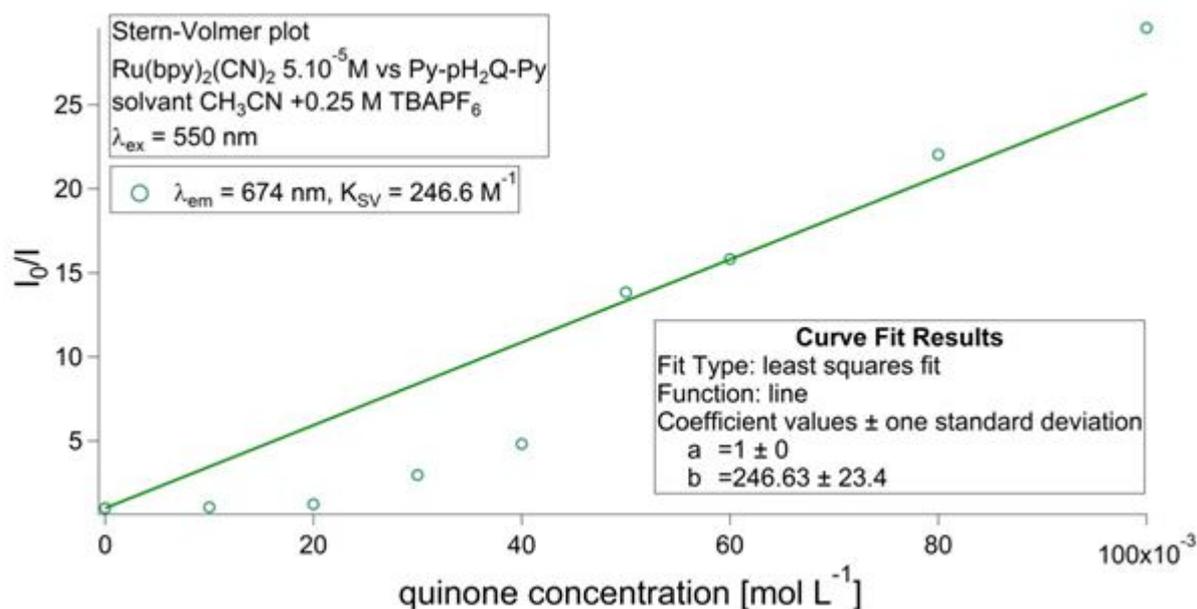


Figure 3.10-b. Tracé de Stern-Volmer de Ru(bpy)₂(CN)₂ par Py-pH₂Q-Py dans l'acétonitrile à λ_{ex} = 550 nm.

- **Expérience 5.**

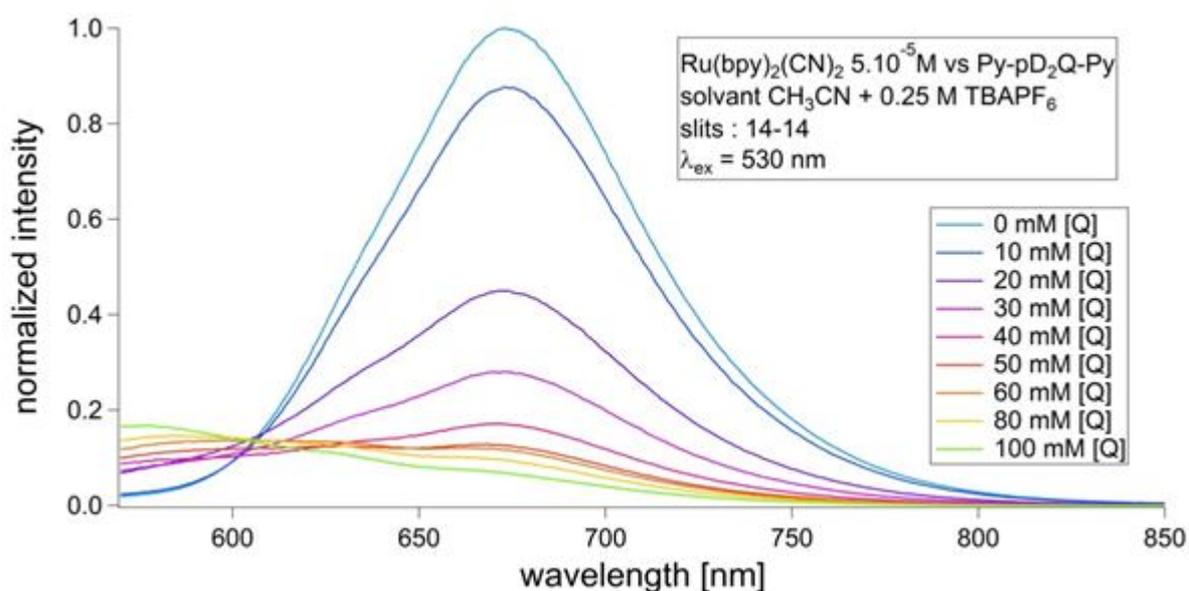


Figure 3.11-a. Titration de Ru(bpy)₂(CN)₂ par Py-pD₂Q-Py dans l'acétonitrile à λ_{ex} = 530 nm.

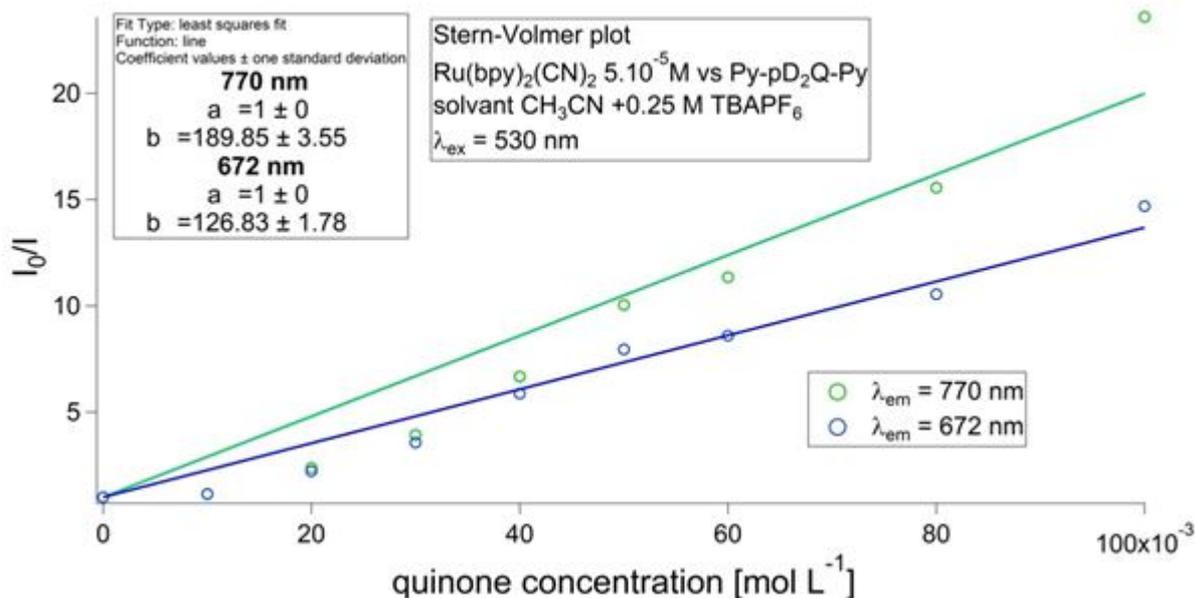


Figure 3.11-b. Tracé de Stern-Volmer de $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$ par $\text{Py-pD}_2\text{Q-Py}$ dans l'acétonitrile.

A l'aide des temps de vie de $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$ (**Tableau 3.3**) dans différents solvants (chapitre 2, p.78), un fit linéaire $y = a + bx$ avec a forcé à 1 est ensuite réalisé afin d'accéder au coefficient du taux de désactivation k_Q .

Tableau 3.3. Temps de vie du complexe dans différents solvants.

$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$	Solvant	Durée de vie (ns)
	acétonitrile	82
	acétone	68
	méthanol	99

La valeur de k_Q a été déterminée deux fois dans les expériences 1 et 5 à des longueurs d'onde différentes. Les résultats de ces différentes expériences sont donnés dans le **tableau 3.4**.

Tableau 3.4. Valeurs des constantes de taux de désactivation k par expérience.

		solvant	λ_{ex} [nm]	λ_{max} [nm]	λ_{sonde} [nm]	K_{SV} [M ⁻¹]	k_{Q} [M ⁻¹ s ⁻¹]
1	Py-pH2Q-Py	acétone	510	680	680	95 ± 8	$1.40 \times 10^9 \pm 1.2 \times 10^8$
1'	Py-pH2Q-Py	acétone	510	680	774	138 ± 11	$2.02 \times 10^9 \pm 1.6 \times 10^8$
2	Py-pH2Q-Py	méthanol	550	630	628	3.7 ± 0.2	$3.74 \times 10^7 \pm 2.02 \times 10^6$
3	Py-pH2Q-Py	CH ₃ CN	530	674	674	239 ± 29	$2.92 \times 10^9 \pm 3.6 \times 10^8$
4	Py-pH2Q-Py	CH ₃ CN	550	674	674	247 ± 23	$3.01 \times 10^9 \pm 2.8 \times 10^8$
5	Py-pD2Q-Py	CH ₃ CN	530	674	673	127 ± 2	$1.55 \times 10^9 \pm 2.4 \times 10^7$
5'	Py-pD2Q-Py	CH ₃ CN	530	674	770	190 ± 4	$2.32 \times 10^9 \pm 4.9 \times 10^7$

λ_{ex} : longueur d'onde d'excitation du complexe ; λ_{max} : longueur d'onde pour laquelle l'émission du complexe est maximum ; λ_{sonde} : longueur d'onde à laquelle l'émission est sondée dans l'équation de Stern-Volmer ; K_{SV} : paramètre obtenue par l'équation de Stern-Volmer ; k_{Q} : coefficient du taux de désactivation.

F) Interprétation des résultats.

- **Quenching de la luminescence.**

Dans toutes les expériences, un quenching important de l'état excité du complexe est présent. Ce quenching montre que la désactivation de l'état excité du complexe se fait différemment suivant la présence ou non du quencher. En d'autres termes, l'électron qui se trouvait dans l'orbitale de l'état excité du complexe ne revient pas à son orbitale d'origine, au niveau fondamental, de la même manière. Un mécanisme de quenching par réduction du sensibilisateur (le complexe) est donc mis en place.

Les expériences 3 et 5 (avec le quencher deutéré) nous permettent de calculer l'effet isotopique cinétique $k_{\text{Q,H}}/k_{\text{Q,D}}$ qui est ici égal à 1.9. Cette valeur montre clairement que l'étape cinétiquement déterminante de cette réaction implique un mouvement de proton.

Ces deux observations montrent qu'un transfert d'électron et un transfert de proton sont opérés lors de la réaction et que le transfert de proton a un impact sur la vitesse de transfert de l'électron.

Cependant l'électrochimie du désactivateur ne permet pas de conclure complètement sur le mécanisme. La présence d'une vague d'oxydation réversible va à l'encontre semble indiquer que le proton n'est pas échangé lors de l'oxydation de la molécule.

Par ailleurs, les valeurs déterminées de la constante de vitesse de désactivation k_Q , environ $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sont proche de la limite de diffusion. Cette valeur nous indique que la désactivation est rapide, ce qui, pour ce type de système caractérise plutôt les processus non concertés avec transfert d'électron en premier.

- **Effet de solvant.**

Lors de cette réaction, le solvant a un effet notable sur les longueurs d'onde pour laquelle l'émission de photon du complexe est maximale. $\lambda_{\text{max,acétone}}$ et $\lambda_{\text{max,CH}_3\text{CN}}$ sont relativement proche, respectivement 680 nm et 674 nm. Un shift important, d'environ 50 nm de cette longueur d'onde est observée dans le méthanol avec $\lambda_{\text{max,méthanol}} = 630 \text{ nm}$. En d'autre terme, l'énergie rendue sous la forme d'un photon est plus importante dans le cas où la réaction se déroule dans le méthanol. Cet effet est dû à la réorganisation des molécules de solvant autour du complexe lors de l'excitation. La molécule non polaire devient, en effet, beaucoup plus polaire. La présence d'un solvant polaire autour de la molécule coûte donc moins d'énergie en termes de réorganisation qu'un solvant apolaire. La désactivation du complexe en sera donc d'autant plus énergétique.

Egalement, les valeurs de k_Q suivant les solvants varient. Pour ce système, les valeurs de k_Q sont comprises entre 1.40 et $2.02 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dans l'acétone, entre 1.5 et $3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dans l'acétonitrile mais seulement $3.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dans le méthanol ($k_{Q, \text{CH}_3\text{CN}} \geq k_{Q, \text{acétone}} \gg k_{Q, \text{méthanol}}$). La réaction se déroule donc nettement moins bien dans le méthanol.

Ces deux observations peuvent être reliées à la capacité de ces solvants de former des liaisons hydrogènes. L'acétonitrile et l'acétone sont considérés comme des solvants aprotiques (faisant difficilement des liaisons hydrogènes). Le méthanol est, par contre, un solvant protique, capable de former facilement des liaisons hydrogène. Dans le système $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2/\text{Py}-p\text{H}_2\text{Q}-\text{Py}$, le méthanol peut donc perturber la liaison hydrogène entre l'oxygène et l'azote. Du fait de l'affaiblissement de cette liaison $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$, le potentiel redox de $\text{Py}-p\text{H}_2\text{Q}-\text{Py}$ augmente. Il en résulte une force motrice diminuée d'autant pour la réaction avec l'état excité du complexe et donc, une constante du taux de désactivation k plus faible dans ce solvant^[2,3].

De même, les ligands cyano (CN) sur le complexe peuvent également former des liaisons hydrogènes avec le méthanol. Il en résulterait une redistribution des charges au sein du complexe, et donc, un comportement fortement perturbé dans ce solvant.

- **Qualité des courbes.**

Globalement, la qualité des courbes de Stern-Volmer obtenues est faible. Typiquement, ces courbes, pour un quenching bi-moléculaire sans perturbation, devraient être des droites. Les allures obtenues pour ce système sont sigmoïdales avec un quenching plus faible qu'attendu entre 0 et 30-40 mmolL⁻¹ de quencher suivant les expériences. Le quenching devient ensuite important puis un plateau est observé entre 40 et 80 mmolL⁻¹ avant une remontée autour de 100 mmolL⁻¹.

Plusieurs processus de désactivation sont donc en compétition ici et plusieurs hypothèses sur la nature de ces processus peuvent être avancées.

Une cause connue de perturbation est la non-homogénéité du champ électrique autour des molécules lors de la réaction. Cette non-uniformité peut entraîner des inflexions dans les courbes de Stern-Volmer. L'ajout d'un électrolyte permet d'augmenter, dans certains cas, la qualité des courbes. Cet effet a été étudié mais est dépendant des systèmes et de la concentration de l'électrolyte^[4]. Les systèmes de cette étude ont été testés avec et sans la présence de TBAPF₆ (tetrabutyl-amonium hexafluorophosphate) un électrolyte courant pour les solvants organiques. La qualité des courbes a légèrement augmenté avec cet électrolyte sans toutefois modifier l'allure général des courbes. D'autres processus sont donc en action ici.

La capacité d'absorption du quencher à la longueur d'onde d'excitation du complexe ($\epsilon_{\text{Py-H}_2\text{Q-Py}, 530\text{nm}} = 70 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) joue certainement un rôle ici. De fait, la quantité de photon que peut absorber le complexe de ruthénium diminue quand la concentration de quencher augmente. Le résultat est une baisse apparente du quenching car le nombre d'état excité du complexe diminue.

Par ailleurs, un état excité triplet des hydroquinones est connu et leur désactivation a été étudiée^[5]. L'absorption de photon par le quencher peut donc mener à cet état excité triplet du quencher. Une désactivation par transfert d'énergie triplet-triplet entre ³MLCT du complexe et Py-*p*H₂Q-Py est donc envisageable.

Un autre point qui peut être soulevé est la durée de vie des radicaux produits par les molécules de type hydroquinone. Ces radicaux sont produits lors de l'oxydation des hydroquinones et ont une durée de vie excessivement longue^[6]. L'électrochimie de Py-*p*H₂Q-Py montre une oxydation irréversible, ce qui veut dire qu'une partie des molécules se trouvent sous forme oxydée. Dans notre cas, le radical produit sera de type [Py-*p*HQ-H⁺Py][•] en prenant en compte le mouvement du proton. D'une part, ce radical aura la possibilité de désactiver l'état excité du complexe. Comme sa durée de vie est longue, ce processus vient s'ajouter au quenching de Py-*p*H₂Q-Py. D'autre part, cette durée de vie longue permet aux radicaux de réagir entre eux et de former des oligomères ou des polymères^[5]. Ces nouveaux produits seront à leur tour générateur de perturbations par leurs capacités d'absorption ou par leur inactivité et leur présence dans le milieu.

Une dernière hypothèse provient de la structure particulière de Py-*p*H₂Q-Py, un système π étendu accompagné de la possibilité de liaison hydrogène. Les molécules aromatiques ayant un système π étendu comme le benzène^[7] ou l'hydroquinone^[8] sont connus pour former des liaisons faibles appelées interactions π - π (ou π -stacking). Ces interactions ont une énergie d'environ 10 kJ mol⁻¹ pour le benzène. Py-*p*H₂Q-Py possède un système π capable de telles interactions. Un argument en faveur de cette hypothèse est la structure cristalline de la molécule dans laquelle les molécules sont empilées les unes sur les autres, empilement caractéristique des interactions π - π .

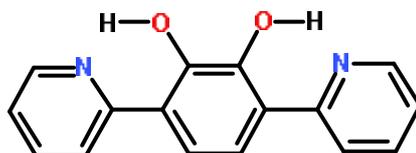
Dans le même sens, la possibilité de liaisons hydrogène intermoléculaires est également à prendre en compte^[8]. Un argument dans ce sens est donné par l'électrochimie de Py-*p*H₂Q-Py. L'oxydation irréversible indique que la liaison hydrogène n'est potentiellement pas impliquée dans le processus de transfert d'électron. Les interactions molécule/molécule et molécule/solvant sont donc à prendre en compte.

- **Conclusion.**

Le système $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2/\text{Py-}p\text{H}_2\text{Q-Py}$ a montré son intérêt dans le cadre du transfert d'électron couplé proton. Les expériences d'électrochimie et de titration de la luminescence de l'état excité du complexe ont donné de bonnes indications sur la réaction entre les deux molécules. La quasi-réversibilité de l'oxydation de $\text{Py-}p\text{H}_2\text{Q-Py}$ ainsi que l'effet isotopique cinétique indiquent clairement que le mouvement du proton a un impact sur le transfert d'électron. Cette réaction procéderait donc en une seule étape suivant un mécanisme concerté de transfert d'électron et de proton (CPET). Toutefois, l'allure des courbes obtenues suggère que d'autres processus sont en compétition avec le CPET.

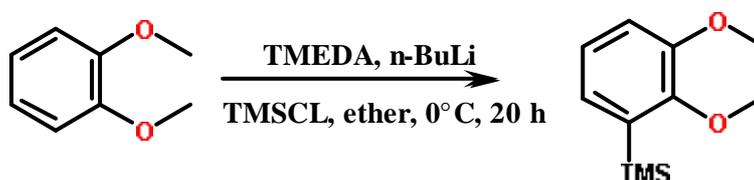
Py-*o*H₂Q-Py.

La synthèse et la cristallisation de cette molécule ont été réalisées par le docteur Akram Hijazi, les différentes études électrochimiques et photophysiques par moi-même.



A) Synthèses.

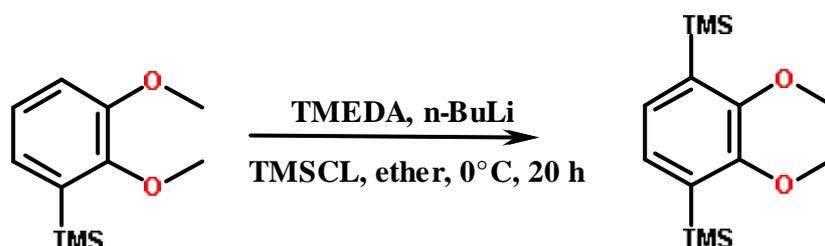
- **2,3-dimethoxyphenyl-trimethyl-silane.**



La synthèse de cette molécule originale est basée sur le stratégie de $\text{Py-}p\text{H}_2\text{Q-Py}$ avec les mêmes types de fonctionnalisation et de couplage. Cependant, la double bromation et le double couplage se sont révélés impossible à réaliser. Une stratégie comprenant les doubles bromations et couplages effectués de manière séquencée a ensuite été mise en place pour obtenir cette nouvelle molécule

Un équivalent de 1,2-diméthoxybenzène (5g, 4.62 ml, 36 mmol) est dissous dans 80 ml d'éther sec. Le ballon est placé à 0°C. 1.2 équivalent de TMEDA (5 g, 6.47 ml, 42 mmol) et 1.2 équivalent de n-BuLi (1.6 M dans l'hexane, 27 ml, 43 mmol) sont ajoutés goutte à goutte au mélange. La solution est ensuite agitée une heure à température ambiante. À 0°C, 1.2 équivalent de TMSCl (4.7 g, 5.5 ml, 43 mmol) est ajouté goutte à goutte. Le mélange est laissé à l'agitation 30 minutes à cette température.

- **1,4-di-triméthyl-silane-2,3-diméthoxybenzène.**

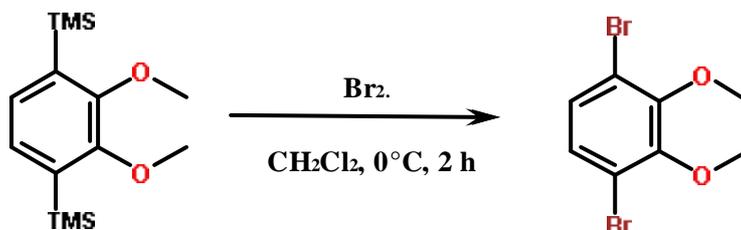


Les mêmes opérations sont exécutées sur le brut de réaction précédant. 1.2 équivalent de TMEDA et de n-BuLi sont ajoutés à 0°C puis 1.2 équivalent de TMSCl après une heure d'agitation. Le mélange est ensuite laissé 30 minutes à 0°C puis 20 heures à température ambiante.

500 ml d'eau sont ensuite ajoutés puis une extraction au dichlorométhane est effectuée. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄ puis évaporées. Une chromatographie sur silice 60 (100 % pentane) est ensuite réalisée permettant d'obtenir 8.1 g de produit pur (rendement 81 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 0.32 (s, 18H), 3.86 (s, 6H), 7.14 (s, 2H).

- **1,4-dibromo-2,3-diméthoxybenzène.**

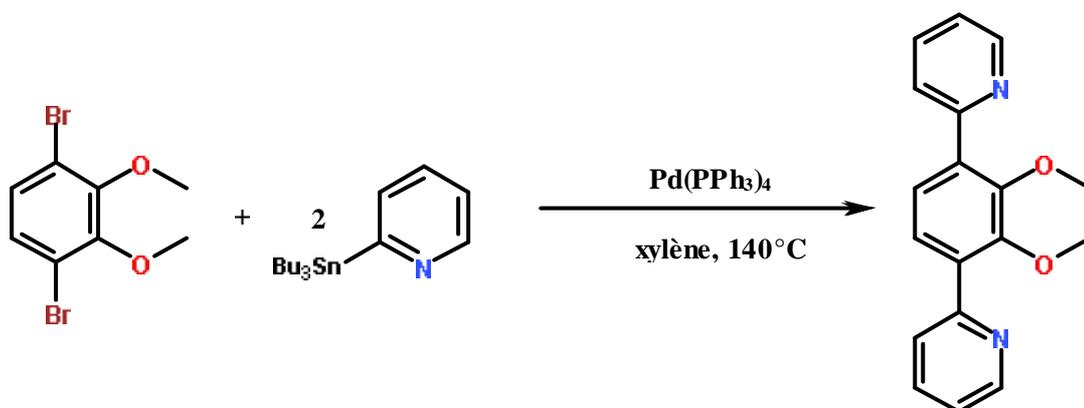


Un équivalent du dérivé bis-triméthyl-silane (2g, 7mmol) est dissous dans le dichlorométhane. À 0°C, deux équivalents d'acétate de sodium (1.16 g, 14

mmol) sont ajoutés puis une solution de quatre équivalents de Br₂ (1.46 ml, 28 mmol) dans 5 ml de dichlorométhane est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est laissé une heure à température ambiante. Neuf équivalents de triéthylamine (8.87 ml, 64 mmol) sont ensuite ajoutés. Une chromatographie sur colonne de silice 60 (pentane : acétate d'éthyle 8 : 2) est ensuite exécutée. 1.76 g du produit est obtenu (6.3 mmol, R = 90 %).

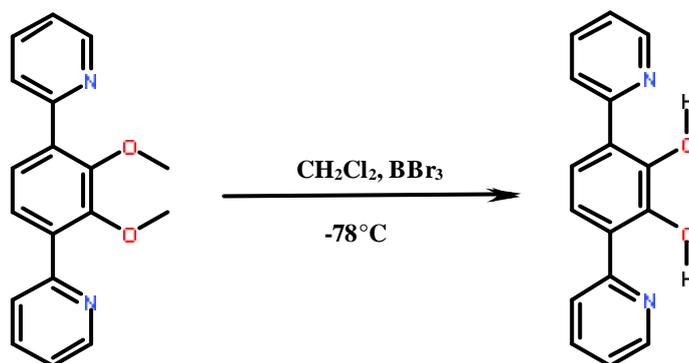
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 3.91 (s, 6H), 7.18 (s, 2H).

- **1,4-dipyridine-2,3-dimethoxybenzene.**



Un équivalent de 1,4-dibromo-2,3-diméthoxybenzène (1g, 3.38 mmol) et 2.2 équivalents de pyridine-stanane (2.99 g, 7.43 mmol) sont dissous dans 60 ml de xylène. La solution est ensuite dégazée pendant une heure. 0.1 équivalent de Pd(PPh₃)₄ (338 mg, 0.54 mmol) est ajouté à la solution. Le mélange est ensuite placé sous atmosphère d'azote à 140 °C pendant 48 heures. A température ambiante, 60 ml d'eau sont rajoutés suivi d'une extraction au dichlorométhane (3×50 ml). Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄ puis évaporées. Une chromatographie sur colonne de silice 90 (CH₂Cl₂) permet de purifier le produit.

- **1,4-dipyridine-2,3-dihydroxybenzene.**



Un équivalent du précurseur diméthoxy-dipyridine-benzène (0.5 g, 1.7 mmol) est solubilisé dans 30 ml de dichlorométhane. La solution est ensuite placée à -78°C sous azote. Quatre équivalents de BBr_3 (6.85 ml d'une solution 1M dans CH_2Cl_2 , 6.85 mmol) sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est laissé à l'agitation pendant 1 heure à -78°C . A 0°C , 20 ml d'eau sont ajoutés avec précaution à la solution. Une extraction est ensuite réalisée avec 3x30 ml de dichlorométhane.

Une colonne de chromatographie sur silice 90 (100 % CH_2Cl_2) permet de récupérer le produit de couleur jaune. Une recristallisation en tube est opérée en utilisant comme solvant le méthanol et l'éther en contre-solvant. 250 mg de cristaux sont obtenus pour un rendement de 55 %.

B) Structure.

Une cristallisation du produit est réalisée. La molécule est dissoute dans le minimum de méthanol puis la solution est placée dans des vapeurs d'éther. Cette méthode permet d'obtenir des cristaux de couleur jaune dont la structure est donnée en **figure 3.12**.

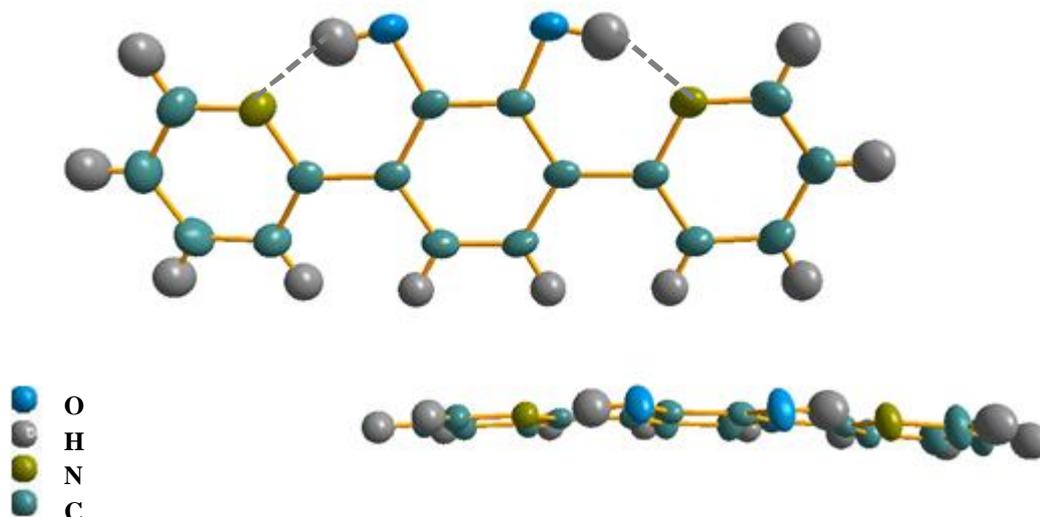
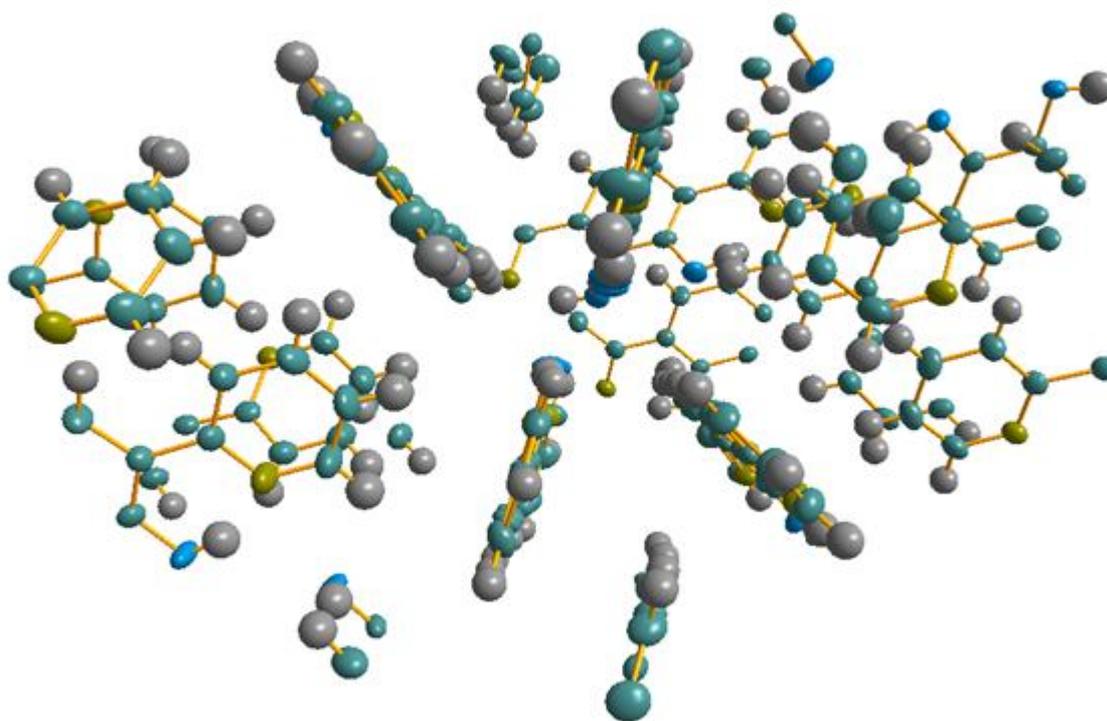


Figure 3.12. Structure cristalline de Py-*o*H₂Q-Py.

Py-*o*H₂Q-Py cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P_{12_1/n}$ avec deux molécules dans l'unité asymétrique. La molécule présente une structure plane comme Py-*p*H₂Q-Py, caractéristique d'un système π étendu aux trois cycles aromatiques. Deux liaisons hydrogènes intramoléculaires sont présentes entre les atomes d'azote et d'oxygènes. Les distances entre ces atomes sont standard pour ce type d'interaction avec $d_{O-N} = 2.57 \text{ \AA}$. L'angle OHN d'interaction de cette liaison est de 154° . Ces valeurs sont comparables avec Py-*p*H₂Q-Py ($d_{O-N} = 2.56 \text{ \AA}$, $OHN = 154^\circ$).



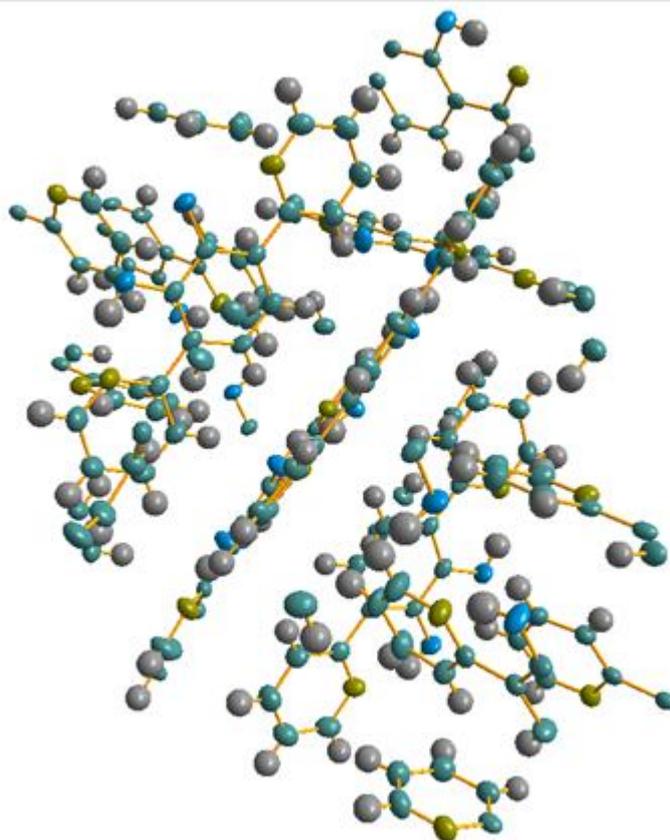


Figure 3.13. Organisation du cristal de Py-*o*H₂Q-Py.

Les molécules dans le cristal sont organisées en trois différents plans (**Figure 3.13**). Deux de ces plans comportent la molécule empilée dans sa longueur et font entre elles un angle d'environ 50°. Une troisième feuille de molécule est orthogonale aux deux premières. L'ensemble des données cristallographiques sont données en **annexe 3.2**.

C) Electrochimie.

La **figure 3.14** montre le voltammogramme obtenu lors de l'expérience d'électrochimie avec Py-*o*H₂Q-Py dans le dichlorométhane. La référence interne est le couple Fc⁺/Fc (vague à 0 V) et l'électrolyte est TBAPF₆ (concentration 0.1 mol L⁻¹). L'expérience a été réalisée avec un dégazage préalable de l'échantillon à l'azote afin d'éliminer l'oxygène présent.

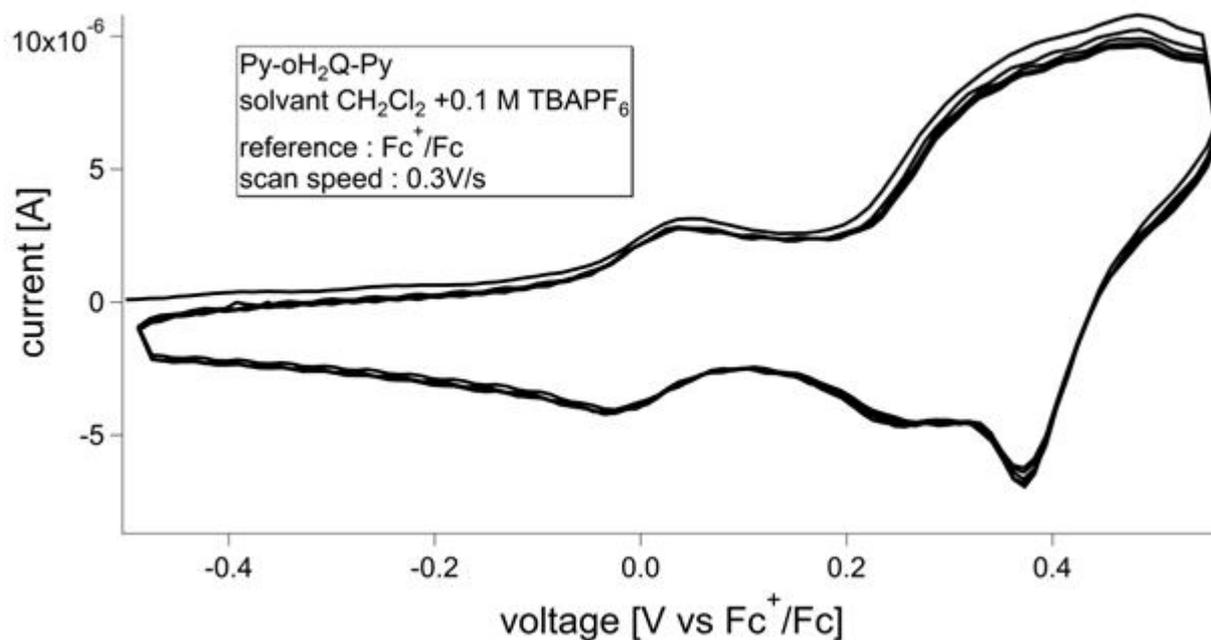


Figure 3.14. Voltammogramme de Py-*o*H₂Q-Py.

La **figure 3.14** montre plusieurs vagues d'oxydation rapprochées dont la résolution est faible entre 0.3 et 0.5 V vs Fc⁺/Fc. Deux vagues de réduction dont la définition est meilleure sont visibles à 0.25 et 0.37 V vs Fc⁺/Fc. Ces deux vagues de réduction correspondent aux réductions possibles du cœur catéchol. Ces données peuvent être comparée au catéchol (1,2-dihydroxybenzène), la même molécule mais ne portant pas de groupement pyridine. Cette molécule présente une vague d'oxydation unique à 0.19 V vs SCE soit 0.57 V vs Fc⁺/Fc qui correspond à la double oxydation^[9] et le passage à l'*o*-quinone (**Figure 3.15**).

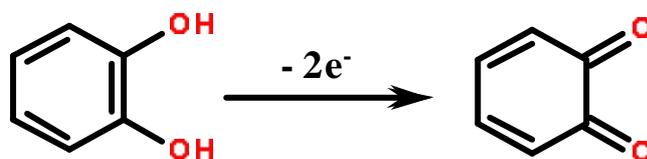


Figure 3.15. Double oxydation du catéchol menant à l'*o*-quinone.

L'ajout de groupement pyridine permet donc d'abaisser d'environ 0.25 V le potentiel d'oxydation du catéchol. D'autre part, la double oxydation ne se fait en une étape mais à des potentiels d'oxydation différents. Egalement ce passage à la forme quinone ne semble pas totalement réversible comme le souligne la présence de deux vagues de réduction de hauteur différentes. De fait, lors d'une

oxydation déclenchée par l'état excité d'un complexe métallique, plusieurs processus risquent de se produire.

Py-*o*H₂Q-Py et Py-*p*H₂Q-Py peuvent également être comparée. Ces deux molécules présentent un comportement sensiblement différent en subissant une oxydation. Dans le cas de Py-*o*H₂Q-Py l'oxydation se fait à une tension nettement plus basse (0.3 V contre 0.81 V vs Fc⁺/Fc). De même, aucune double oxydation à des tensions différentes n'est à noter pour le dérivé *para*. Il en résulte une électrochimie plus complexe avec le dérivé *orto* et donc la possibilité de processus non-voulus dans le cadre des expériences.

D) Spectroscopie d'absorption.

La **figure 3.16** montre l'absorption optique du composé dans le dichlorométhane. Le spectre a été enregistré entre 230 et 900 nm mais ne montre aucune absorption au-delà de 550 nm.

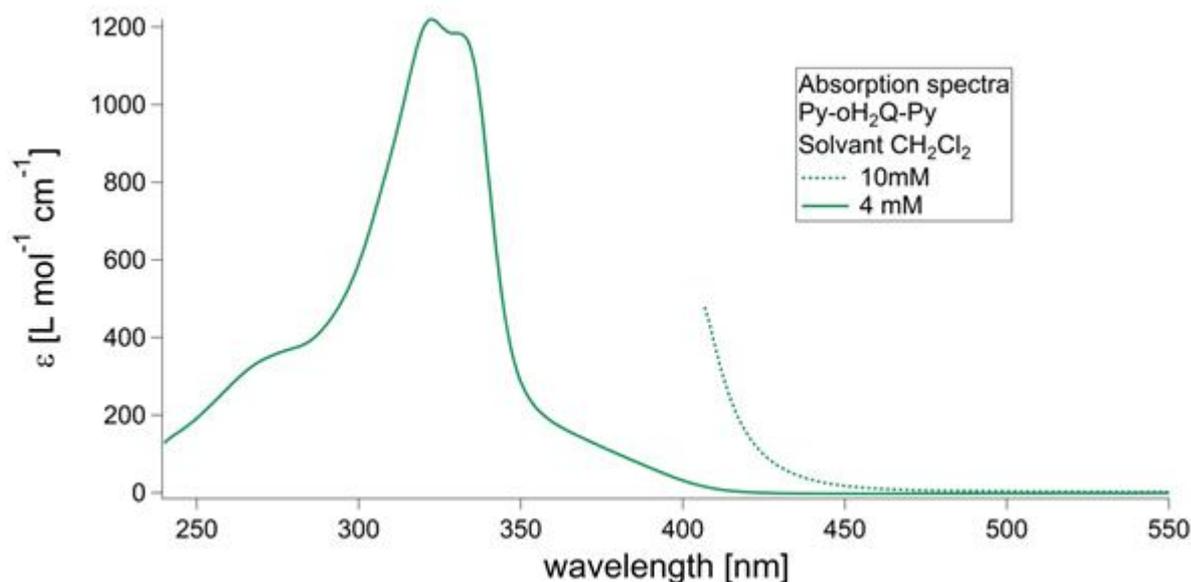


Figure 3.16. Spectre d'absorption de Py-*o*H₂Q-Py.

Py-*o*H₂Q-Py présente une absorption relativement importante entre 300 et 420 nm ($\epsilon_{410 \text{ nm}} = 376 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). En conséquence, le complexe Ru(bpy)₂(CN)₂ ($\lambda_{\text{max MLCT}} = 500 \text{ nm}$) a été retenu pour les expériences de quenching de la luminescence et de durée de vie.

E) Spectroscopie d'émission.

Une titration de la luminescence du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$ par $\text{Py-}o\text{H}_2\text{Q-Py}$ a été réalisée. L'excitation du complexe a été effectuée à 510 nm dans le dichlorométhane en présence de différentes concentrations de $\text{Py-}o\text{H}_2\text{Q-Py}$. Les résultats sont donnés en **figure 17**.

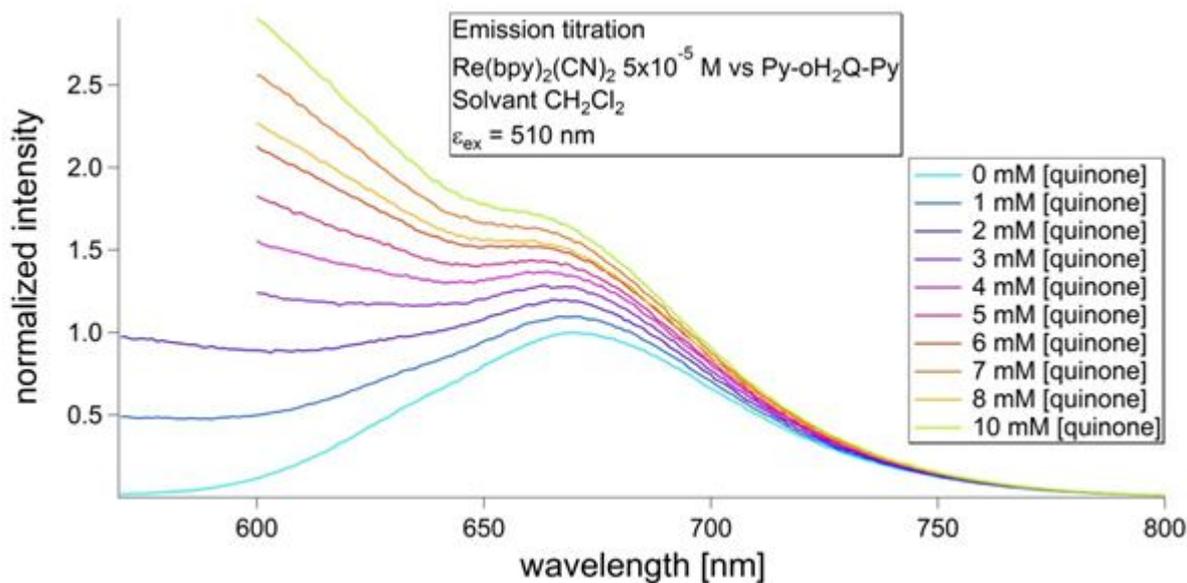


Figure 3.17. titration en émission de $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$ par $\text{Py-}o\text{H}_2\text{Q-Py}$.

Au cours de l'expérience, la fenêtre de spectre a été diminuée de 550-800 nm à 600-800 nm à cause de la forte émission de l'échantillon. Cette opération a été effectuée afin de protéger le détecteur du setup. Cette forte émission avant 625 nm rendent les résultats non exploitables avec l'équation de Stern-Volmer. Aucun quenching de l'état excité du complexe ne peut, en effet, être constaté. La bande d'émission beaucoup plus intense vient s'ajouter à la luminescence.

Etant donné la capacité d'absorption à la longueur d'onde d'excitation, il est probable que cette forte luminescence soit due à un état excité de $\text{Py-}o\text{H}_2\text{Q-Py}$. A partir de cet état excité, il est alors possible d'assister à un transfert de proton intramoléculaire appelé ESIPT (Excited-State Intramolecular Proton Transfer)^[10,11]. Ce type de mécanisme pourrait mener à une augmentation de l'intensité d'émission constatée avant 600 nm.

F) Durée de vie.

Afin de confirmer la présence de plusieurs processus lors de l'expérience, une titration de la durée de vie de l'état excité du complexe a été effectuée.

L'excitation s'est déroulée à la même longueur d'onde de 510 nm et dans le même solvant que pour les expériences de quenching de la luminescence. L'intensité de luminescence a, elle, été mesurée à 680 nm en fonction de la concentration de quencher.

Les résultats de la titration du complexe par le quencher sont donnés en **figure 3.18-a** et le tracé de Stern-Volmer correspondant en **figure 3.18-b**.

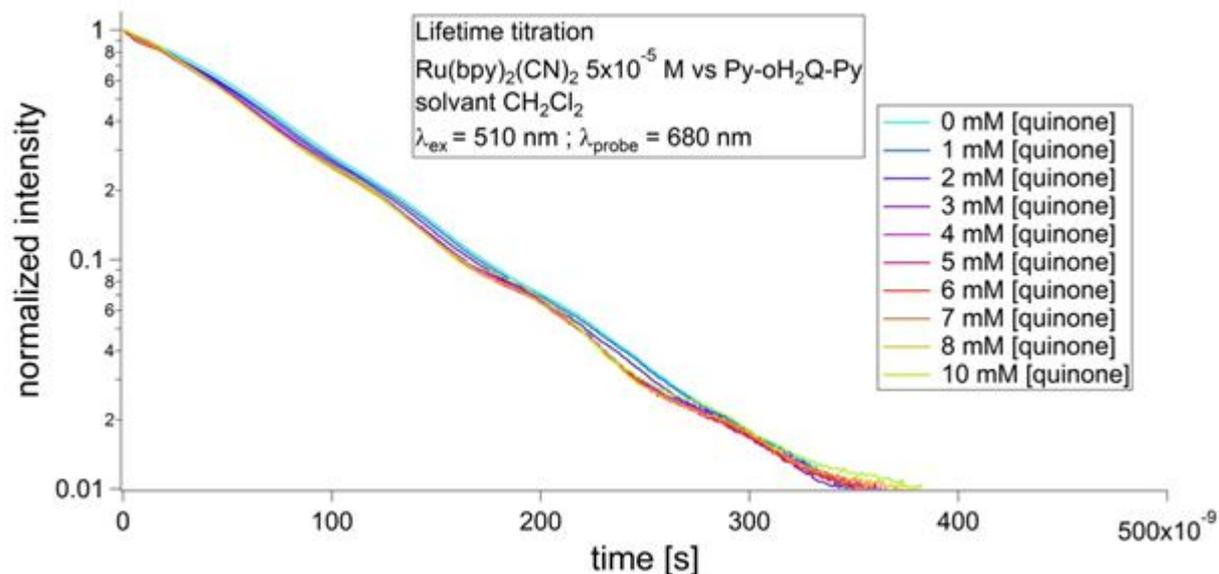


Figure 3.18-a. Titration en durée de vie de $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$ par Py-*o*H₂Q-Py.

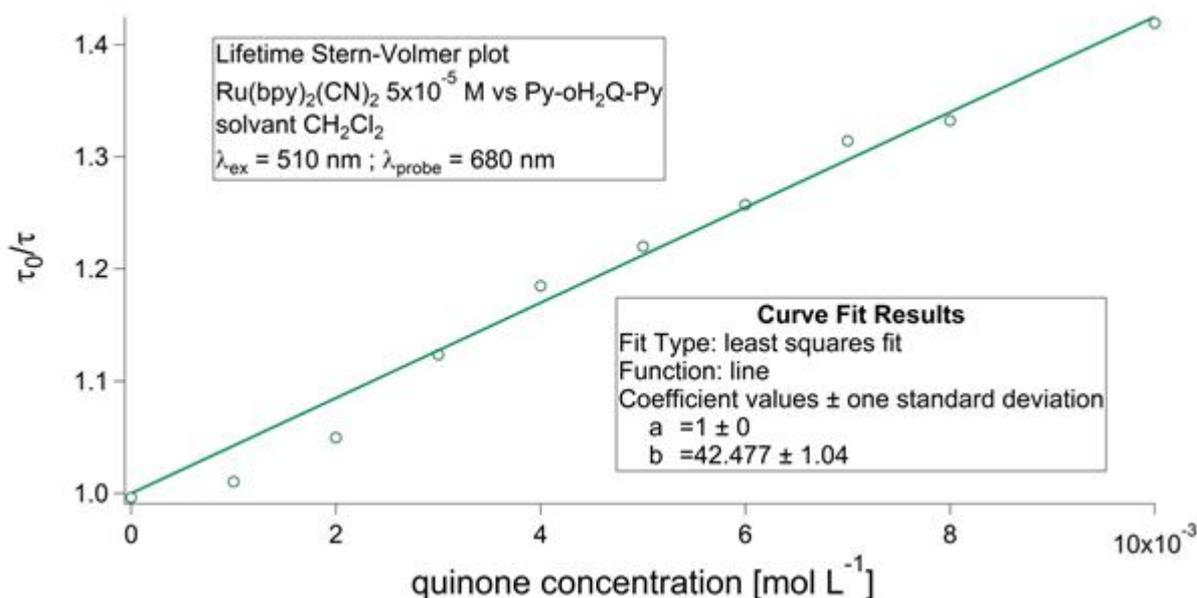


Figure 3.18-b. Tracé de Stern-Volmer pour la titration $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$ par Py-*o*H₂Q-Py.

Une valeur approximative de la constante de vitesse de désactivation k_Q a pu être obtenue. Selon le fit de la figure 18-b, $K_{SV} \approx 42,5 \text{ M}^{-1}$, la durée de vie de l'état excité de $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$ étant 78 ns, $k_Q \approx 5.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est environ 2 à 3 fois moins importante que pour $\text{Py-pH}_2\text{Q-Py}$.

G) Discussion des résultats.

Les différentes expériences effectuées montrent que le processus de désactivation de l'état excité du complexe n'est pas un processus simple. La voltammétrie cyclique montre tout d'abord deux vagues d'oxydo-réduction (quasi-réversibles) proches, ce qui peut conduire le système à deux différents types de transfert d'électron : de la forme hydroquinone pour donner une semi-quinone (**Figure 3.19**) et de la forme semi-quinone vers une quinone (**Figure 3.20**).

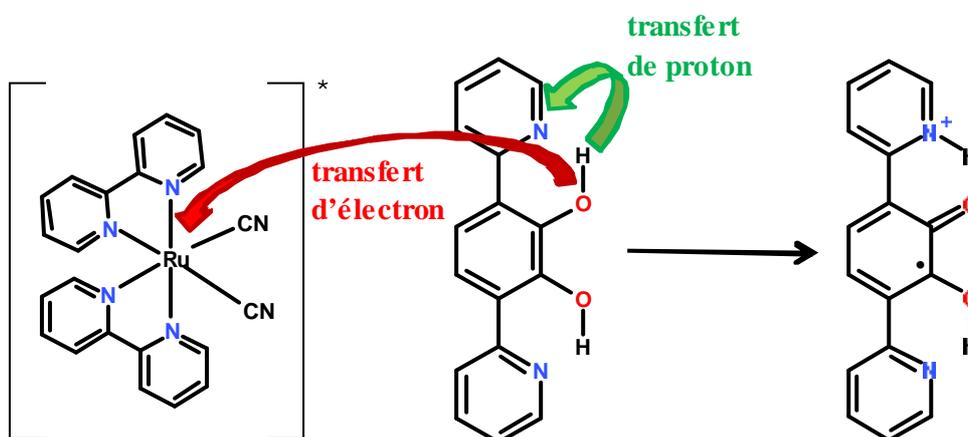


Figure 3.19. Désactivation de l'état excité par la forme hydroquinone.

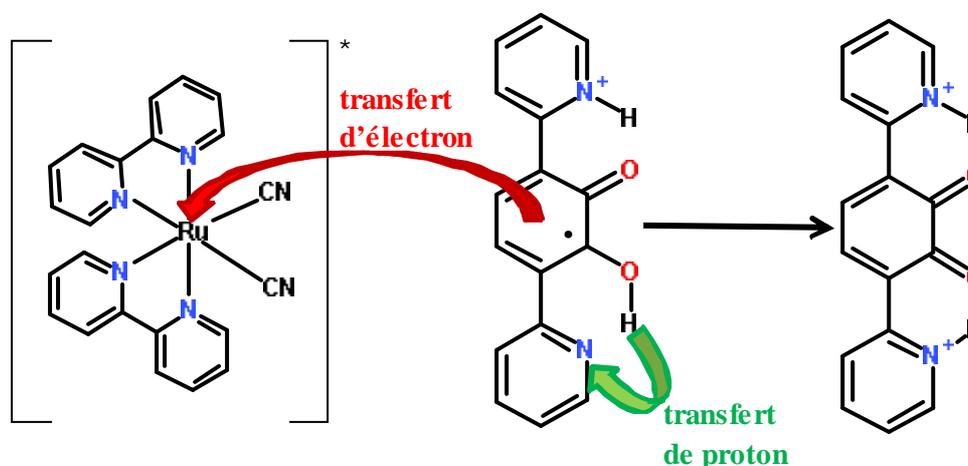


Figure 3.20. Désactivation de l'état excité par la forme semi-quinone.

Tout comme Py-*p*H₂Q-Py, ces formes oxydées présentent une durée de vie longue et peuvent ainsi réagir entre elles pour former des oligomères. Ces nouvelles molécules sont alors potentiellement capables d'interagir avec l'état excité du complexe.

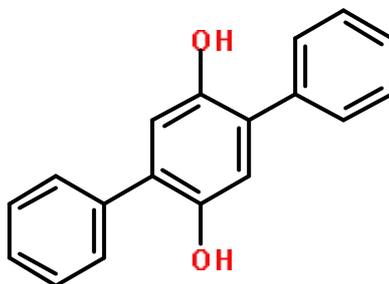
La titration en émission montre l'apparition d'une ou plusieurs molécules fortement émissives au cours de l'expérience. Cette forte luminescence vient fortement perturber l'expérience de quenching de la luminescence du complexe.

La titration en durée de vie vient confirmer la présence de plusieurs processus en compétition lors de cette réaction. Les tracés obtenus présentent globalement une allure exponentielle mais comportent un fort éparpillement des valeurs autour de la courbe idéale. Ce comportement se retrouve dans le tracé de Stern-Volmer avec, pour résultat, une courbe sigmoïdale traduisant la présence de plusieurs processus. L'allure de cette courbe ressemble fortement à celles obtenues pour Py-*p*H₂Q-Py.

H) Conclusion.

Du à la nature de la molécule et de ses propriétés trop peu définies (potentiel redox notamment), il est difficile d'attribuer un mécanisme pour le processus rencontré. Un quenching de la durée de vie de l'état excité du complexe a été constaté, accompagné d'autres événements dont la nature est difficile à appréhender. Notamment un mécanisme de type ESIPT avec un transfert de proton intramoléculaire à partir de l'état excité n'est pas à exclure.

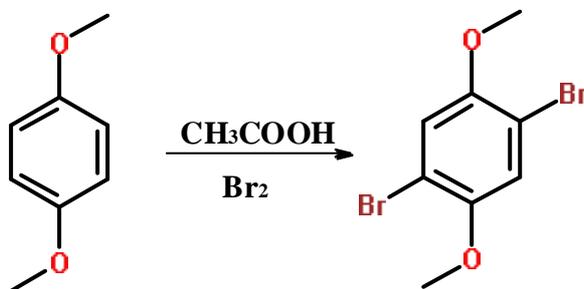
Ph-H₂Q-Ph.



Une molécule de référence, Ph-H₂Q-Ph, a également été synthétisé dans le but d'apporter un argument en faveur d'un PCET. Cette molécule présente la particularité de posséder des groupements benzène en lieu et place des groupements pyridine.

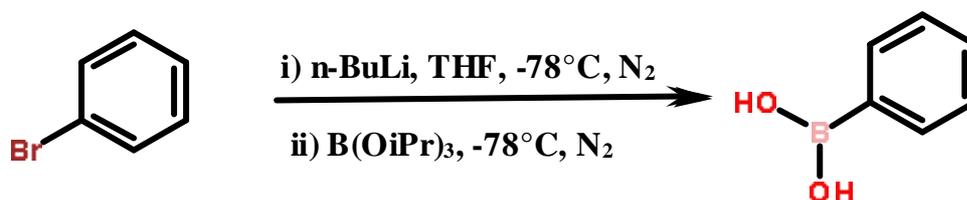
A) Synthèse.

- 2,5-dibromo-1,4-diméthoxybenzène.



Un équivalent de 1,4-diméthoxybenzène (20 g, 0.145 moles) est placé dans un ballon avec 50 ml d'acide acétique. Trois équivalents (70g, 22.9 ml, 0.435 moles) de Br₂ sont ajoutés lentement à température ambiante. Le mélange est ensuite agité pendant deux heures à température ambiante. Le solide blanc obtenu est filtré puis rincé avec de l'éther (3×75 ml). 27 g du produit sont obtenus (R = 40%) et sont utilisables sans purification supplémentaire.

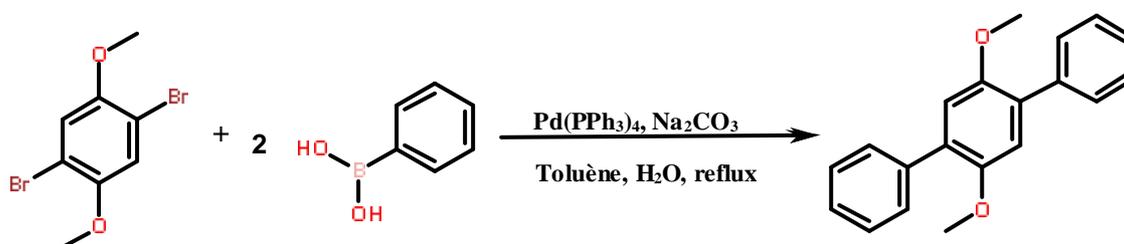
- **Acide phenylboronique.**



Un équivalent de bromobenzène (1g, 6.4 mmol) est dissout dans 25 ml de THF. À -78°C sous atmosphère d'azote, 1.1 équivalent de n-buthyllithium (4.4 ml d'une solution 1.6 mol L^{-1} dans l'hexane, 7.04 mmol) est ajouté goutte à goutte. Après 30 minutes d'agitation, 1.1 équivalent de l'acide triisopropylether-borique (1.13 ml, 1.32 g, 7.04 mmol) est ajouté goutte à goutte, sous atmosphère d'azote, à -78°C . Le bain de glace est ensuite retiré et le mélange laissé à l'agitation pendant 8 heures. 20 ml d'une solution 2 mol L^{-1} d'acide chlorhydrique sont ajoutés au mélange. La solution est ensuite neutralisée avec une solution aqueuse de soude 2 mol L^{-1} . Une extraction est ensuite réalisée avec 3×25 ml de dichlorométhane puis 25 ml de THF. Les phases organiques sont rassemblées puis évaporées. Le solide obtenu est ensuite lavé avec de l'hexane. 0.39 g d'acide phenylboronique sont obtenus (3.2 mmol, $R = 50\%$).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7.40-7.53 (m, 3H), 7.60 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 1H), 7.74 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 1H), 8.24 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 2H).

- **2,5-diphenyl-1,4-dimethoxybenzene.**



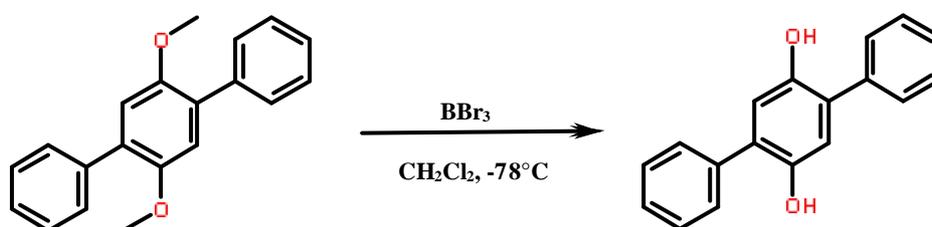
Un équivalent de dibromo-diméthoxybenzène (0.8 g, 2.70 mmol) et 2.4 équivalents d'acide phenylboronique (0.791 g, 6.48 mmol) sont dissous dans 10 ml de toluène. Une solution de 1.9 g de Na_2CO_3 dans 5 ml d'eau est ensuite ajoutée. Le mélange est dégazé avec de l'azote pendant une heure. 270 mg de

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10 mol%, 0.27 mmol) sont ajoutés. Le mélange est laissé à reflux pendant 48 heures. À température ambiante, une extraction est réalisée avec 3×20 ml de dichlorométhane. Les phases organiques sont récupérées, séchées sur MgSO_4 puis évaporées.

Une chromatographie sur colonne de silice 90 (CH_2Cl_2 : pentane 1 : 1) est ensuite réalisée. 0.125 g de 2,5-diphényl-1,4-diméthoxybenzène (0.432 mmol, R = 16%) sont obtenus.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 3.80 (s, O- CH_3 , 6H), 7.004 (s, 2H), 7.371 (t, 2H), 7.442-7.480 (m, 4H), 7.608-7.629 (m, 4H).

- **2,5-diphényl-1,4-hydroxybenzène.**



Un équivalent de 2,5-diphényl-1,4-diméthoxybenzène (100 mg, 0.34 mmol) est dissous dans 15 ml de dichlorométhane. À -78°C sous atmosphère d'azote, quatre équivalents de BBr_3 (1.37 ml d'une solution 1 mol L^{-1} dans CH_2Cl_2 , 1.37 mmol) sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est agité une heure à -78°C puis laissé 8 heures à température ambiante. A 0°C , 10 ml d'eau sont ajoutés avec précaution. Une extraction avec 3×20 ml de CH_2Cl_2 est ensuite réalisée.

Une colonne de chromatographie sur silice 90 (100 % CH_2Cl_2) est ensuite réalisée.

44.5 mg (0.17 mmol) du produit sont obtenus pour un rendement de 50 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 6.91 (s, 2H), 7.406-7.436 (m, 2H), 7.48-7.53 (m, 8H).

B) Structure et instabilité.

Le composé obtenu présente la structure voulue, déterminée par RMN. Cependant, la molécule se révèle être particulièrement instable avec une dégradation rapide (moins de 30 minutes) après la déprotection des groupements

methoxy. De fait, aucune étude supplémentaire n'a pu être menée avec ce composé. L'étude de cette molécule aurait été intéressante en comparaison des hydroquinone-pyridines de par l'absence de liaison hydrogène intramoléculaire.

Conclusion du chapitre.

Cette étude a permis de mettre en évidence les propriétés pour le transfert couplé d'électron et de proton de molécules basées sur les hydroquinones. Les deux molécules synthétisées, Py-*o*H₂Q-Py et Py-*p*H₂Q-Py présentent une structure similaire comportant des liaisons hydrogène entre le cœur hydroquinone et deux groupements pyridine. La présence d'un système π étendu, rendant les molécules planes, a également été souligné.

Un système bimoléculaire composé d'une de ces molécules accompagnées d'un complexe métallique dans son état excité permet d'opérer un transfert couplé d'électron et de proton. Dans le cas de Py-*p*H₂Q-Py, des arguments portent en faveur d'un mécanisme concerté avec la présence d'un effet isotopique appréciable.

Ces molécules ont toutefois montrée leurs limites. Leur système π étendu provoque une absorption non négligeable pendant les expériences ainsi que des interactions intermoléculaires. Le cœur hydroquinone présente lui aussi des désavantages avec la création de radicaux stables pouvant interférer lors de la réaction (par oligomérisation ou quenching).

La suite de l'étude aura donc pour but de créer des systèmes qui éviteront ces ecueils, notamment en découplant les groupements pyridine du cœur hydroquinone et en remplaçant ce cœur biphenolique par un cœur phénolique.

Références.

- 1) Shu W., Valiyaveetil S., *Chem. Comm.*, **2002**, 1350-1351.
- 2) Hang M., Huynh V., Meyer T.J., *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 5004-5064.
- 3) Costentin C., Robert M., Savéant J-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4552-4553
- 4) Lavalley R.J., Zimmt M.B., *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 4254-4260.
- 5) Cooper R.H., *Trans. Faraday Soc.*, **1966**, *62*, 2865-2875.

- 6) Kung K.-H., McBride M.B., *Clays and Clay Minerals*, **1988**, 36, 4, 297-302.
- 7) Sinnokrot M.O., Valeev E.F., Sherrill C.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10887-10893
- 8) Kwang S. K., Seung B. S., Jong C. K., Byung H. H., Eun C. L., Sunggoo Yun, P. Tarakeshwar, Jin Yong Lee, Yukyung Kim, Hyejae I., Heon G. K., Jung W. L., Jung K. K., Han M. L., Dongwook K., Chunzhi C., Suk J. Y., Hae Y. C., Hyuck S. C., Chi-Wan L., Seung J. C., § Sukmin J., Jun-Hyung C., *JACS*, **2002**, 124, 47, 14268-14279.
- 9) Nematollahi D., Alimoradi M., Husain S.W., *Electroanalysis*, **2004**, 16, 1359-1365.
- 10) Mitra S., Chandra A.K., Gashnga P.M., Jenkins S., Kirk S.R., *J. Mol. Model*, **2012**, 18:4225-4237.
- 11) Stasyuk A.J., Banasiewicz M., Cyranski M.K., Gryko D.T., *JOC*, **2012**, 77, 5552-5558.

Chapitre 4. Hydroquinones avec pont CH₂.

Les différentes observations réalisées sur les systèmes Py-*o*H₂Q-Py et Py-*p*H₂Q-Py ont permis de mettre à jour certaines des difficultés à utiliser ce type de composé. Notamment, des problèmes dus au système π étendu ont été relevés.

Dans le but de proposer des systèmes dont les processus sont clairement identifiables, deux nouvelles molécules ont été synthétisées puis étudiées. Ces molécules sont toujours basées sur des hydroquinones possédant un groupement pyridine. Cependant, ces deux sous-unités seront découplées pour ne plus former un seul système π . En effet, un pont méthylène CH₂ sera introduit entre les deux unités (**Figure 4.1**).

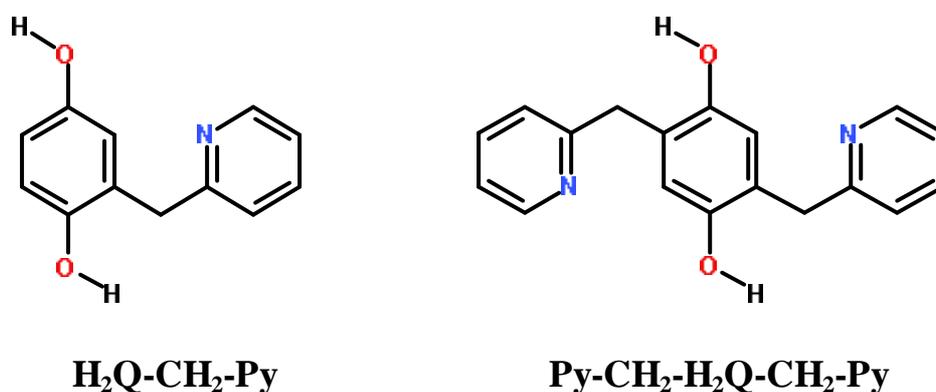


Figure 4.1. Nouveaux systèmes étudiés.

Ces deux molécules seront également comparées à une molécule de référence, l'hydroquinone simple H₂Q (**Figure 4.2**).

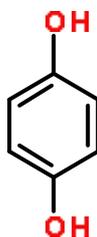


Figure 4.2. La référence hydroquinone H₂Q.

A) Synthèses.

La principale difficulté synthétique est la création d'un pont CH₂ entre deux sous-unités, hydroquinone et pyridine. H₂Q-CH₂-Py est une molécule qui a précédemment été synthétisée dans un autre groupe^[1] en utilisant comme produit de départ des cyclohexane-di-ones. De notre côté, différentes voies comprenant des couplages au palladium ont été explorées.

Une première option est le couplage entre l'hydroquinone et l'aldéhyde de la pyridine pour former la molécule avec un pont comportant un groupement hydroxyle. Une hydrogénation au palladium sur charbon permet ensuite de déprotéger la molécule au niveau des groupements méthoxy et d'éliminer sélectivement le groupement hydroxyle du pont CH₂. Deux différentes voies ont été testées dans ce sens. L'une comportait un couplage entre l'hydroquinone simple et la pyridine (**Figure 4.3**), l'autre avec un dérivé halogéné de l'hydroquinone dans des conditions différentes (**Figure 4.4**). Cette option n'a pas été retenue, au vu des faibles rendements obtenus lors de la première étape.

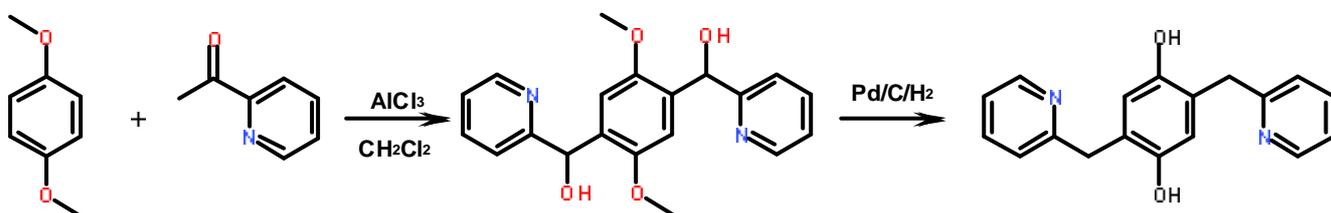


Figure 4.3. Première voie de synthèse.

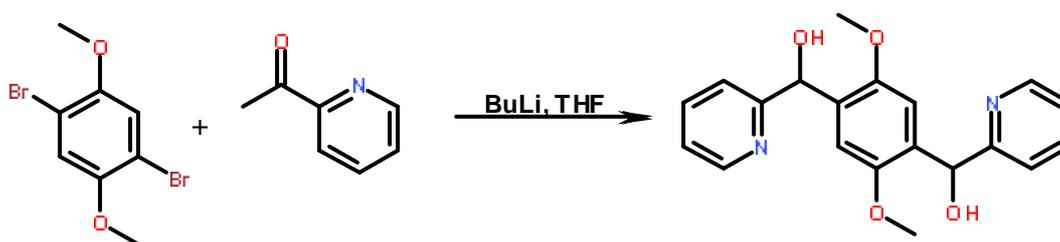


Figure 4.4. Deuxième voie impliquant une bromoquinone.

La deuxième voie explorée comporte une création de ponts CH₂ portant un brome ou un chlore avant un couplage au palladium (**Figure 4.5**). La déprotection des groupements méthoxy serait ensuite assurée dans des conditions standards (avec HBr ou BBr₃).

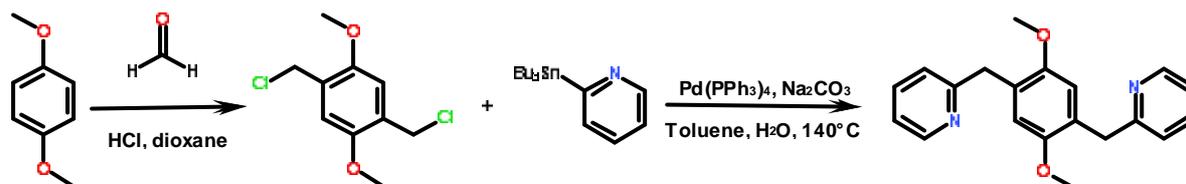


Figure 4.5. Deuxième voie de synthèse.

A partir du composé para-dichlorométhyl-diméthoxybenzène d'autres voies ont également été testées. Le but était d'accéder à l'aldéhyde à la place du chlore ou du brome. L'étape suivante consiste à additionner un dérivé de la pyridine dans différentes conditions (**Figure 4.6**).

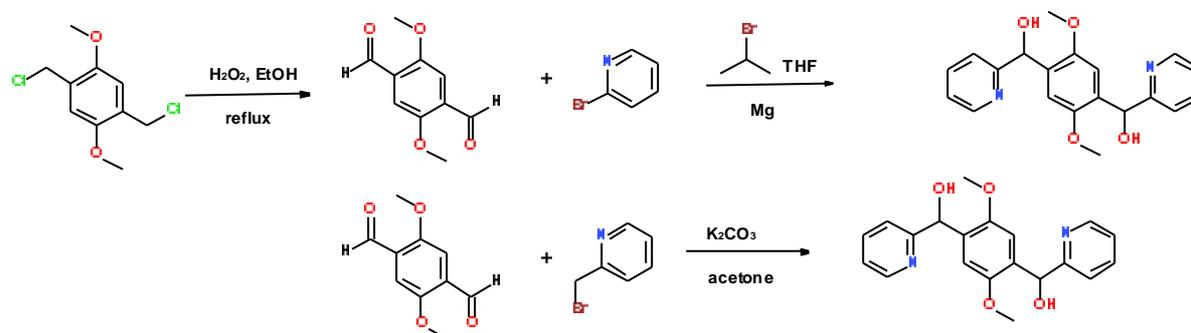


Figure 4.6. Voies de synthèse à partir de l'hydroquinone-aldéhyde.

Ces différents méthodes ont échouées à produire les molécules voulues. Dans certains cas, les réactions ne fonctionnaient pas. Dans d'autres, les rendements étaient trop faibles pour obtenir les quantités requises pour les différentes études (entre 1 et 2 grammes au minimum).

Une méthode fonctionnant avec des rendements conséquents a été développée par le Dr Bice He (groupe du Pr. Oliver Wenger, Université de Göttingen). Les molécules en quantités appréciables ont ensuite synthétisées par Anna-Jorina Wicht de l'Université de Göttingen.

Cette méthode utilise une hydroquinone halogénée (**Figure 4.7**). Cette molécule permet un couplage au palladium avec un alcool de la pyridine portant le pont CH₂. Cette voie présente l'avantage de ne pas apporter de groupement hydroxyle au niveau du pont et donc ne nécessite pas une opération supplémentaire d'hydrogénation. D'autre part, les rendements obtenus sont corrects et ont permis d'obtenir des quantités suffisantes des produits.

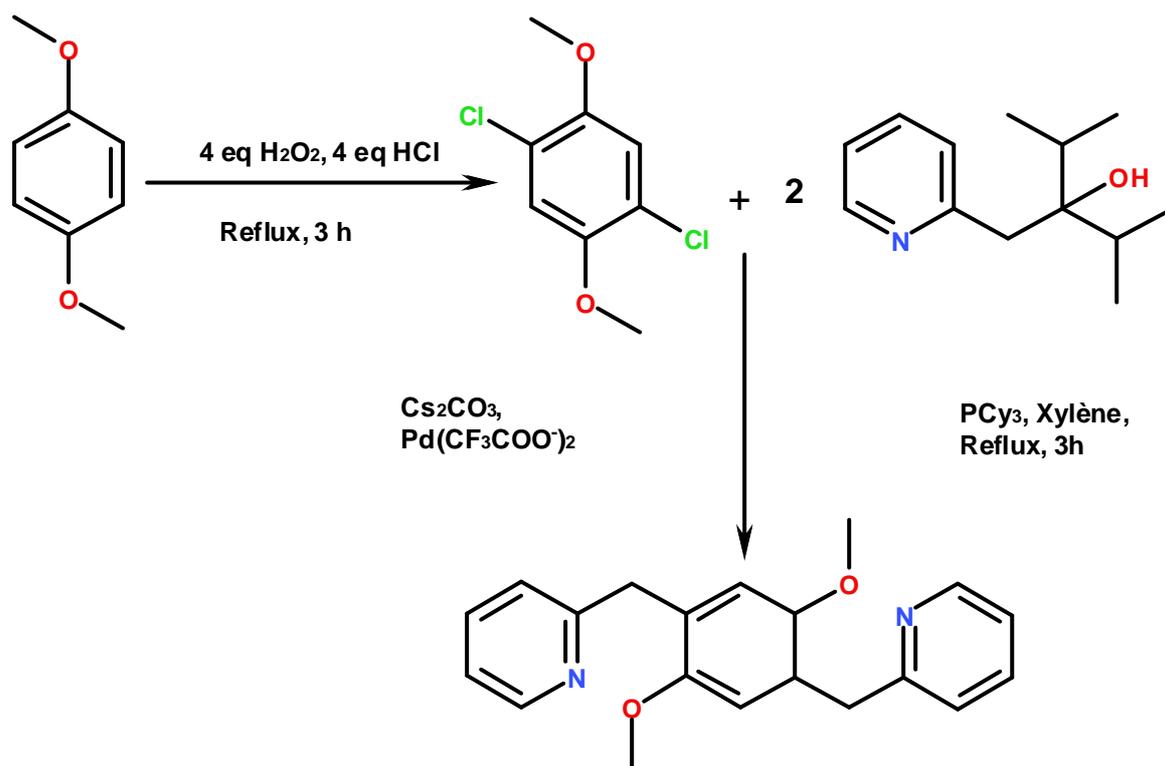
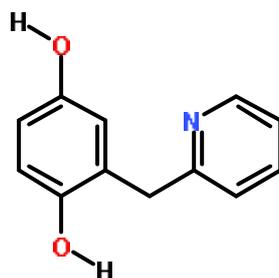
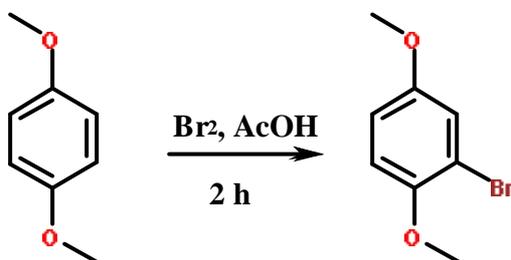


Figure 4.7. Voie de synthèse utilisée.

H₂Q-CH₂-Py.



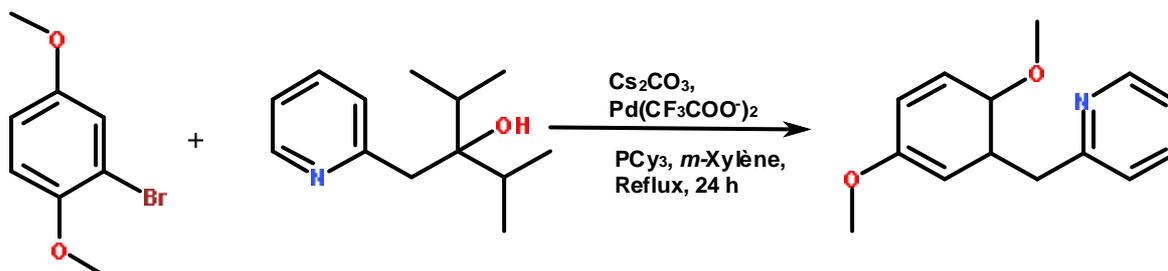
- 2-bromo-1,4-dimethoxybenzene.



Un équivalent de 1,4-diméthoxybenzène (5 g, 36 mmol) est placé dans un ballon de 100 ml avec 50 ml d'acide acétique glacial. Un équivalent (5.75g, 36 mmol) de Br₂ dilué dans 10 ml d'acide acétique est ajouté goutte à goutte au mélange à température ambiante. La solution est laissée à l'agitation une heure puis 30 ml d'H₂O sont ajoutés. La solution est agitée une heure supplémentaire puis une extraction est réalisée avec CH₂Cl₂. La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis évaporée. Le liquide rouge obtenu est ensuite distillé sous vide à une température de 100°C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7.28 (d, 1H), 6.98 (t, 2H), 3.95 (d, J = 6H).

- **2-methyl-(2-pyridine)-1,4-dimethoxybenzene.**

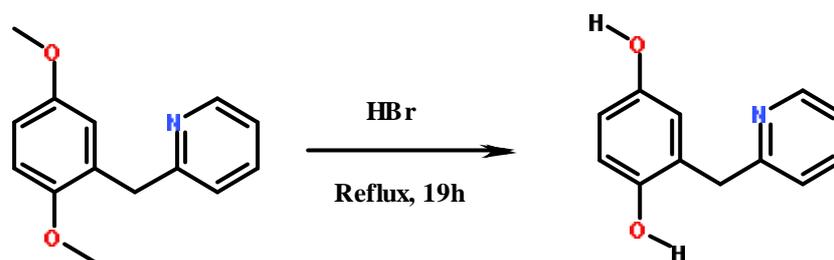


La méthode de T. Niwa^[2] *et al.* a été employée. Le carbonate de césium (1.8 g, 5.5 mmol, 1.0 eq.) est séché sous vide pendant 5 minutes. Sous atmosphère d'azote, le trifluoroacétate de palladium (0.052 g, 0.16 mmol, 0.03 eq.), tricyclohexylphosphine (0.104 g, 0.32 mmol, 0.06 eq.), *m*-xylène sec (20 ml), le précurseur bromo-di-methoxybenzene (1.2 g, 5.6 mmol, 1.0 eq.) et le précurseur « pyridine-alcool » (1.2 g, 9.9 mmol, 1.8 eq.) sont ajoutés l'un après l'autre à température ambiante. Le mélange est ensuite chauffé à reflux 24 heures. De retour à température ambiante, de l'eau (50 ml) est ajoutée au mélange puis la solution est extraite avec de l'acétate d'éthyle (3×50 ml). Les phases organiques sont séchées sur MgSO_4 puis évaporées.

Une chromatographie sur colonne de silice 60 (acétate d'éthyle : pentane 1 :1), est ensuite effectuée, donnant le produit sous forme d'un liquide jaune.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 3.76 (d, $J = 7.6$ Hz, 6H), 4.16 (s, 2H), 6.74-6.84 (m, 3H, 1H), 7.07-7.13 (m, 2H), 7.55 (td, $J = 1.9, 7.7$ Hz, 1H), 8.55 (ddd, $J = 0.9, 1.8, 4.9$ Hz, 1H).

- **2-methyl-(2-pyridine)-1,4-dihydroxybenzene.**



Un équivalent du dérivé methoxybenzene-pyridine (0.437 g, 1.9 mmol) est placé à reflux avec 9.7 ml de HBr (47 % dans l'eau). Au bout de 19 h, l'excès de HBr est évaporé. La solution restante est ensuite neutralisée avec une solution saturée de K_2CO_3 dans l'eau. La solution est extraite avec 3x30 ml d'un mélange CH_2Cl_2 : méthanol (9:1). Les différentes phases organiques sont ensuite séchées sur $MgSO_4$ puis évaporées. Le produit obtenu est ensuite laissé à cristalliser dans le méthanol.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 4.05 (s, 2H), 6.64 (dd, $J = 3.1, 8.5$ Hz, 1H), 6.70 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H), 6.88 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.21 (ddd, $J = 1.1, 5.1, 7.6$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.71 (td, $J = 1.8, 7.8$ Hz, 1H), 8.48 (ddd, $J = 0.8, 1.7, 5.1$ Hz, 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 39.6 (C^6H_2), 114.4 ($C^{10}H$), 116.8 (C^9H), 117.5 ($C^{12}H$), 121.6 (C^2H), 123.0 (C^4H), 126.7 (C^7), 137.8 (C^3H), 147.4 ($C^{11}OH$), 148.2 (C^8OH), 149.8 (C^1H), 160.6 (C^5H).

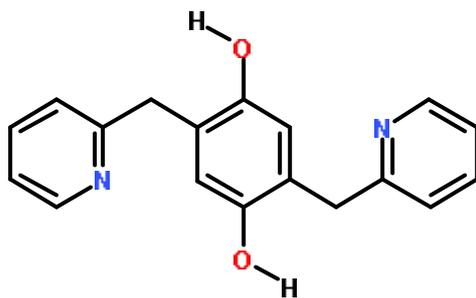
Spectroscopie de masse

MS^+Q^1 (ESI) : m/z (%) = 441.1 (14), 224.1 (43) $[M+Na]^+$, 203.1 (13), 202.1 (100) $[MH]^+$, 93.1 $[Py-CH_2]^+$.

MS^-Q_1 (ESI) : m/z (%) = 255.1 (27), 201.1 (9), 200.1 (100) $[M]^-$, 96.9 (25).

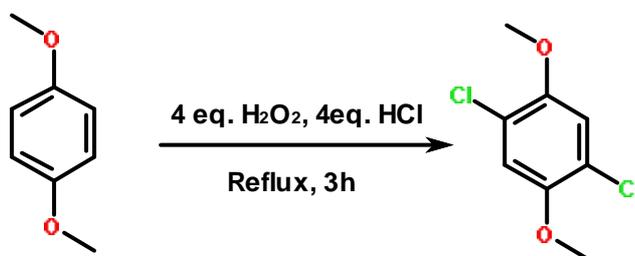
Rendement : 0.128 g, 0.64 mmol, 34 %.

Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py.



Afin de synthétiser cette molécule originale, plusieurs réactions, connues dans la littérature, ont été utilisées dans une stratégie cohérente.

- **1,4-dichloro-2,5-diméthoxybenzol.**

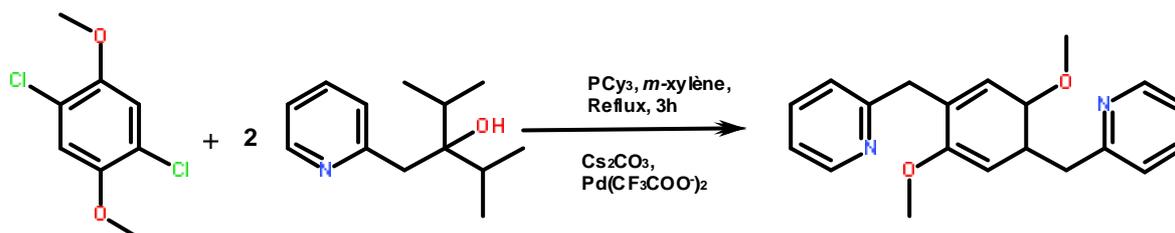


La méthode de Barhate^[3] *et al.* a été employée. Une solution de méthanol (100 ml), HCl (37 %, 12.1 ml, 145 mmol, 4 eq.) et eau oxygénée (35 %, 12.4 ml, 145 mmol, 4 eq.) est placée dans un bain de glace. À ce mélange est ajouté 1,4-diméthoxybenzol (5 g, 36.2 mmol, 1 eq.). La solution est ensuite agitée 30 minutes à température ambiante puis 2h30 à reflux.

De retour à température ambiante, le précipité brun est filtré puis recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂ (40 ml) et méthanol (100 ml). 3.03 g (15 mmol) du solide jaune sont obtenus (R = 40 %).

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 3.85 (s, 6H), 7.98 (s, 2H).

- **2,5-bisméthylène-(2-pyridyl)-1,4-diméthoxybenzol.**



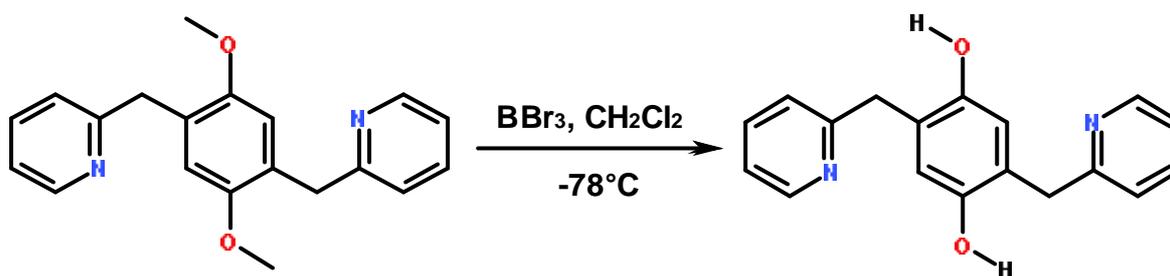
La méthode de T. Niwa^[2] *et al.* a également été employée. Le carbonate de césium (3.2 g, 19.7 mmol, 2.00 eq.) est séché sous vide pendant 5 minutes. Sous atmosphère d'azote, le trifluoroacétate de palladium (0.18 g, 0.53 mmol, 0.05 eq.), tricyclohexylphosphine (0.36 g, 0.83 mmol, 0.10 eq.), *m*-xylène sec (20ml), le précurseur dichloro-diméthoxybenzene (2.0 g, 9.70 mmol, 1.00 eq.) et le précurseur « pyridine-alcool » (3.7 g, 30 mmol, 3.00 eq.) sont ajoutés l'un après l'autre à température ambiante. Le mélange est ensuite chauffé à reflux une nuit.

De retour à température ambiante, 100 ml d'eau sont ajoutés au mélange puis la solution est extraite avec de l'acétate d'éthyle (3×100 ml). Les phases organiques sont séchées sur MgSO₄ puis évaporées.

Une chromatographie sur colonne de silice 60 (CH₂Cl₂-méthanol 99 : 1), est ensuite effectuée, donnant 0.86 g (2.7 mmol) du produit sous forme d'un liquide jaune (R = 14 %).

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 3.73 (s, 6H, OCH₃), 4.15 (s, 4H, CH₂), 6.80 (s, 2H, CH), 7.09-7.15 (m, 4H, CH), 7.56 (td, J = 1.8, 7.7 Hz, 1H, CH), 8.54 (d, J = 4.4 Hz, 1H, CH)

- **2,5-bisméthylène-(2-pyridyl)-1,4-dihydroxybenzol.**



La méthode de Mongin^[3] *et al.* a été employée. Une solution du précurseur diméthoxy-dipyridine (0.20 g, 0.62 mmol) dans l'acide hydrobromique (47 %, 3.2 ml) est mise à reflux pendant 20 heures. L'excès d'acide est ensuite évaporé. Le résidu est dilué dans l'eau et le pH ajusté à 7 par une solution de carbonate de potassium. La solution est ensuite extraite avec CH₂Cl₂ (3x30 ml), séchée sur du sulfate de magnésium et évaporée. Le produit est ensuite cristallisé lentement dans un mélange 1 :1 méthanol/CH₂Cl₂. 0.15 g (0.51 mmol) du produit pur est obtenu (R = 82 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 4.03 (s, 4H, CH₂), 6.83 (s, 2H, CH), 7.17 (ddd, J = 1.05, 5.02, 7.57 Hz, 2H, CH), 7.31 (d, J = 7.88 Hz, 1H, CH), 7.68 (td, J = 1.80, 7.70, 1H, CH), 8.44 (ddd, J = 0.86, 1.73, 5.01, Hz, 1H, CH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 39.9 (C⁶H₂), 118.74 (C⁹H), 121.85 (C²H), 123.28 (C⁴H), 125.39 (C⁷), 138.46 (C³H), 146.95 (C⁸H), 148.46 (C¹H), 160.35 (C⁵H).

Spectroscopie de masse.

MS – ⁺Q1 (ESI) : m/z (%) = 315.1 (29) [M+Na]⁺, 292.2 (26), 293.2 (100) [MH]⁺, 200.2 (12) [M-Py-CH₂]⁺.

MS – ⁻Q1 (ESI) : m/z (%) = 291.1 (100) [M]⁻, 281 (18), 255.1 (50), 96.9 (35), 89.1 (24).

Analyse élémentaire.

CHN, exp (calc.) [%] : C₁₈H₁₆N₂O₂ · $\frac{1}{2}$ H₂O : C 71.75 (71.74), H 5.28 (5.69), N 9.15 (9.30).

Rendement : 0.15 g, 0.51 mmol, 82 %

- **Deutération.**

Dans le but de déterminer l'effet isotopique cinétique sur ces systèmes, les protons des groupements hydroxyles ont été échangés avec des deutérons. La procédure utilisée pour ces molécules est standard avec la dissolution des composés dans le méthanol deutéré. La solution est ensuite agitée pendant plusieurs heures puis le solvant est évaporé, donnant la molécule deutérée.

B) Structures.

- **H₂Q-CH₂-Py.**

Suite à l'obtention de cristaux par Anna-Jorina Wicht, la structure aux rayons X de H₂Q-CH₂-Py a pu être obtenue par le Dr. D. Kratzer, cristallographe à l'Université de Göttingen. La molécule cristallise dans le groupe d'espace monoclinique C₁2/c 1(15) avec huit molécules dans la maille (**Figure 4.8**).

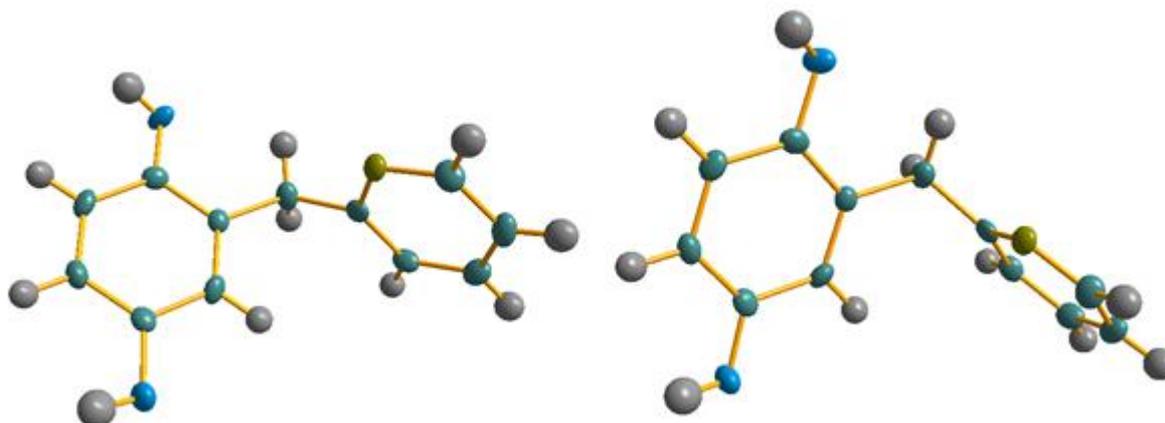


Figure 4.8. Structure cristallographique de H₂Q-CH₂-Py

H₂Q-CH₂-Py ne présente pas une structure plane comme ces homologues sans pont CH₂. En effet, les plans des deux cycles aromatiques sont orthogonaux l'un à l'autre. L'introduction du pont CH₂ a donc permis la déconnexion des deux systèmes π .

L'autre caractéristique importante est l'absence de liaisons hydrogène entre un des atomes d'oxygène et de l'atome d'azote de la pyridine dans l'état solide. L'absence de liaison hydrogène intramoléculaire dans l'état solide ne signifie cependant pas l'absence de liaison hydrogène en solution. Le pont CH₂,

justement, permet assez de flexibilité à la molécule pour permettre de telles interactions.

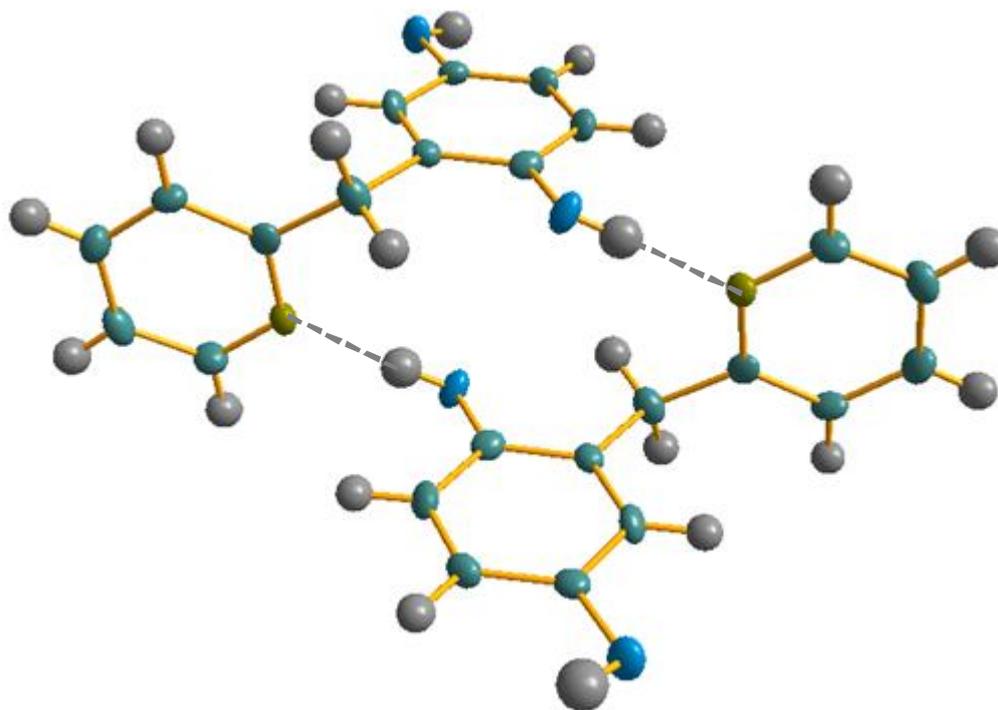


Figure 4.9. Interactions bi-moléculaires de H₂Q-CH₂-Py.

La figure 4.9 permet dans un premier temps, d'identifier des interactions bi-moléculaires dans l'état solide. Deux liaisons hydrogènes sont ainsi constatées par paire de molécules. La distance d'interaction est caractéristique avec $d_{O-N} = 2.66 \text{ \AA}$ avec un angle de liaison de 175° .

La géométrie de la molécule ainsi que ses interactions avec ses proches voisines s'arrangent de façon relativement complexe au sein du cristal (**Figures 4.10a** et **4.10b**).

Au sein du cristal, les couples de molécules formant des liaisons hydrogène s'arrangent en laissant leurs groupements pyridine face à face à une distance d'environ 3.6 \AA . Cette interaction se fait suivant différentes géométries. Différents décalages entre cycle ont été constatés, rendant la description de la structure difficile.

L'ensemble des données cristallographiques concernant cette molécule sont disponibles en **Annexe 4.1**.

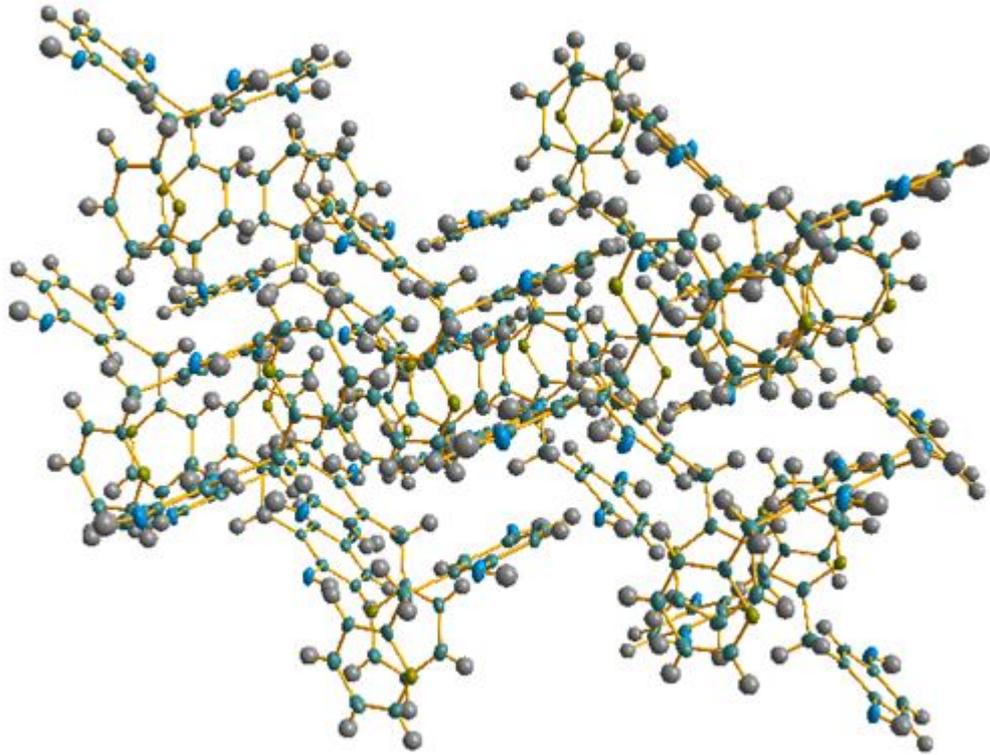


Figure 4.10a. Première vue de l'arrangement de H₂Q-CH₂-Py dans le cristal.

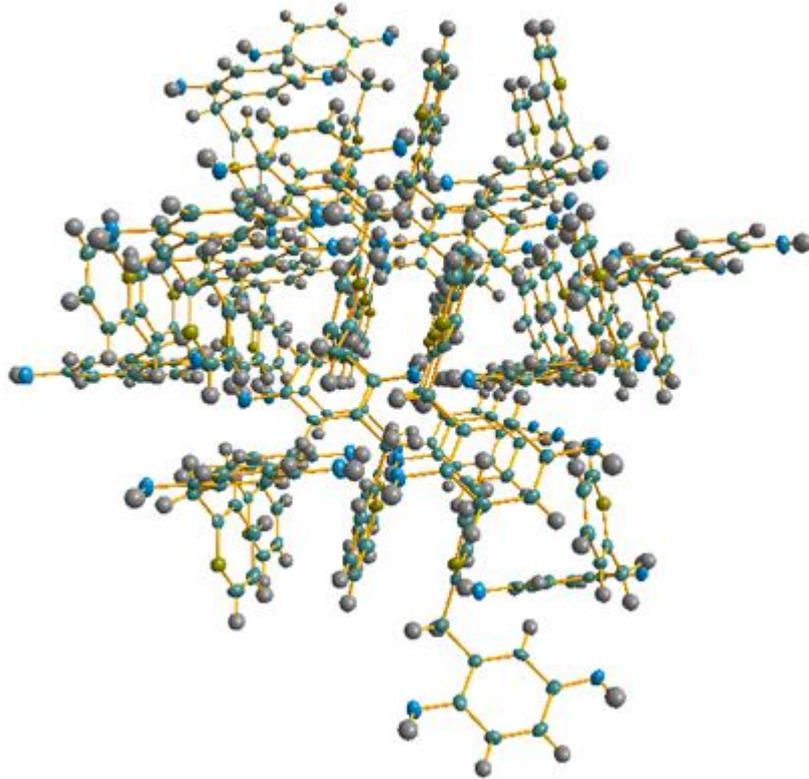


Figure 4.10b. Deuxième vue de l'arrangement de H₂Q-CH₂-Py dans le cristal.

- **Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py.**

La structure cristallographique de Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py a également été obtenue (**Figure 4.11**).

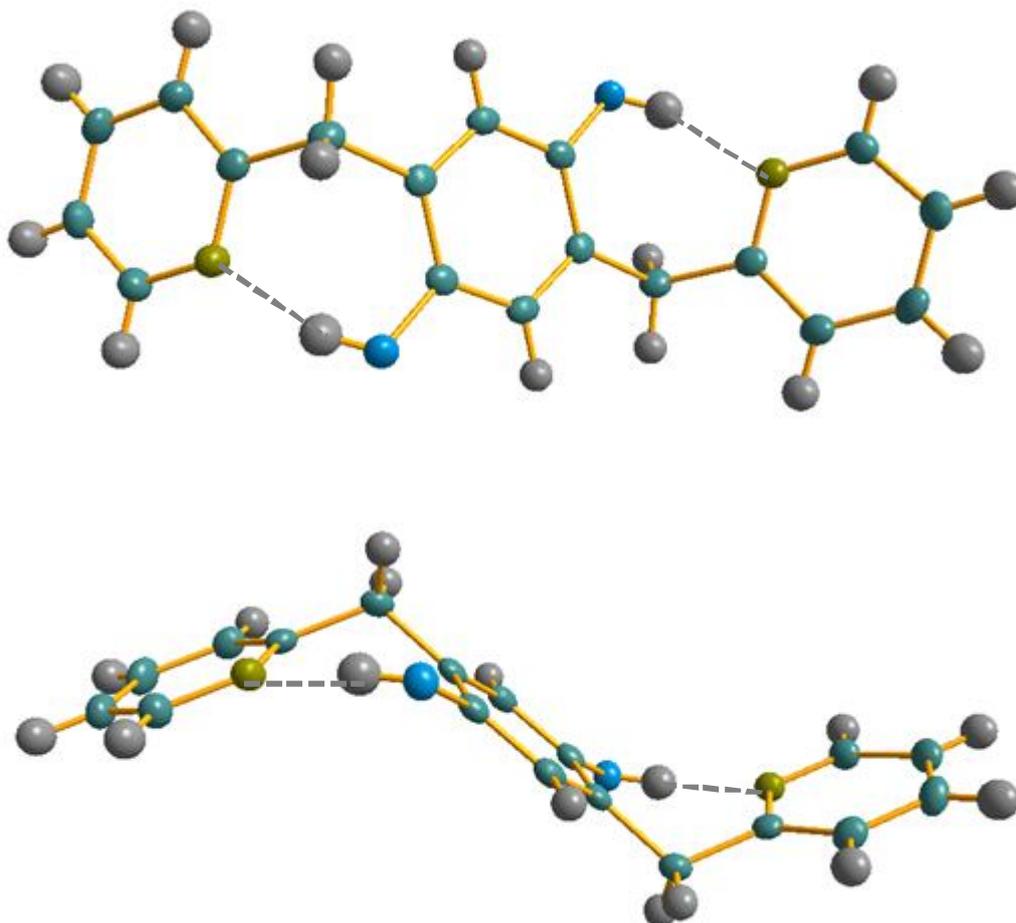


Figure 4.11. Structure cristallographique de Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py.

Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py cristallise dans le groupe d'espace monoclinique P₁21/n avec deux molécules dans la maille élémentaire. La molécule présente une structure en escalier, les deux groupements pyridine faisant un angle de 114° avec la partie hydroquinone. Cette distorsion montre la déconnexion des différents systèmes π , également constatée pour H₂Q-CH₂-Py. L'angle de 114° au niveau du pont méthylène est très proche de l'angle central d'un tétraèdre parfait (environ 109°). Cette valeur particulière montre qu'il y a peu de gêne stérique entre l'hydroquinone et la pyridine.

Contrairement à H₂Q-CH₂-Py, la molécule présente des liaisons hydrogène intra-moléculaires ($d_{O-N} = 2.70 \text{ \AA}$ avec un angle d'environ 159°).

Au niveau de l'arrangement au sein du cristal, les molécules s'arrangent de façon mono-dimensionnelle, les groupements pyridine se faisant face à une distance de 3.7 Å environ. Les filaments de molécules constituent ensuite deux types de plans orthogonaux l'un à l'autre (**Figure 4.12a** et **4.12b**).

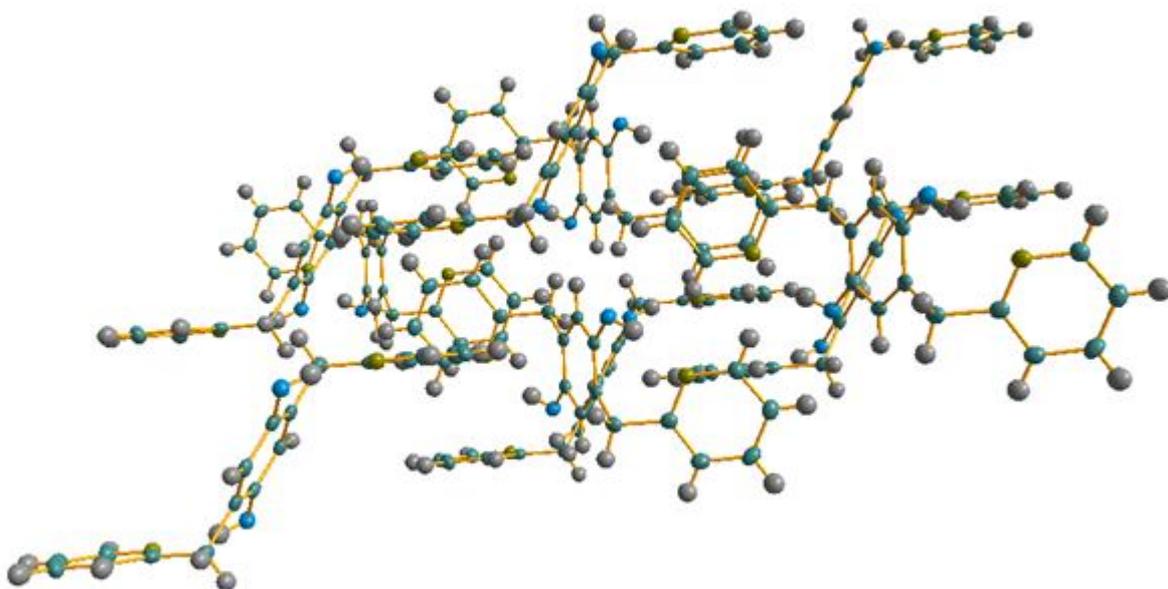


Figure 4.12a. Arrangement du cristal de Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py.

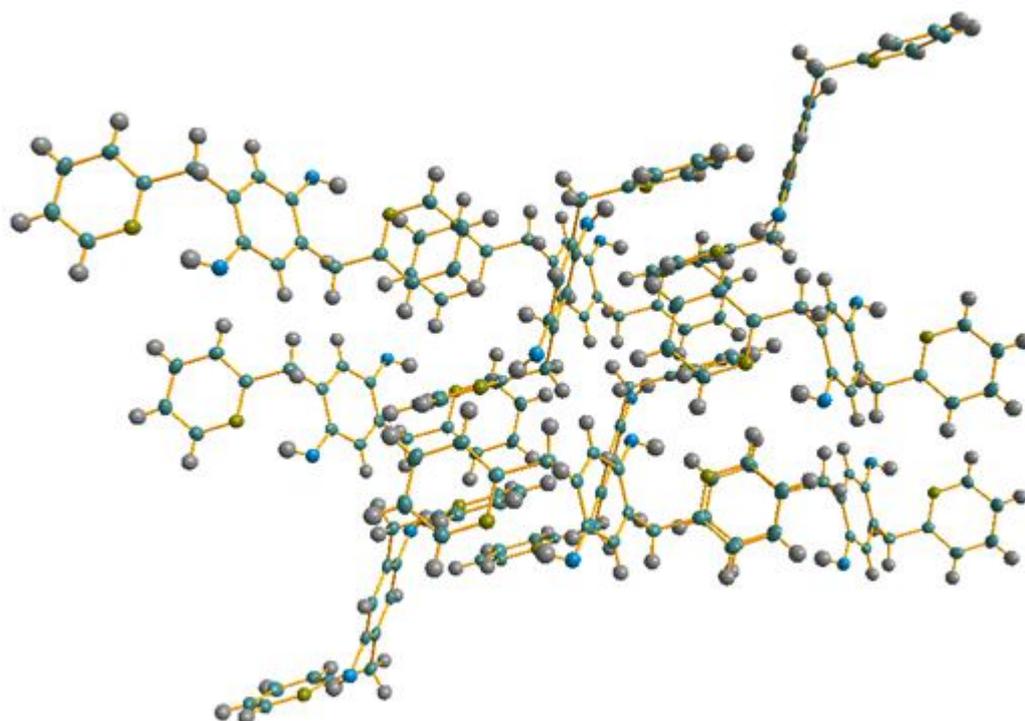


Figure 4.12b. Arrangement du cristal de Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py.

C) Electrochimie.

Des expériences de voltammétrie cyclique ont été menées sur les deux composés dans les mêmes conditions (en solution dans l'acétonitrile ; référence : Fc^+/Fc ; électrolyte TBAPF_6 0.1 mol L^{-1}). Les résultats sont donnés en **figure 4.13** et **4.14**.

- **$\text{H}_2\text{Q-CH}_2\text{-Py}$.**

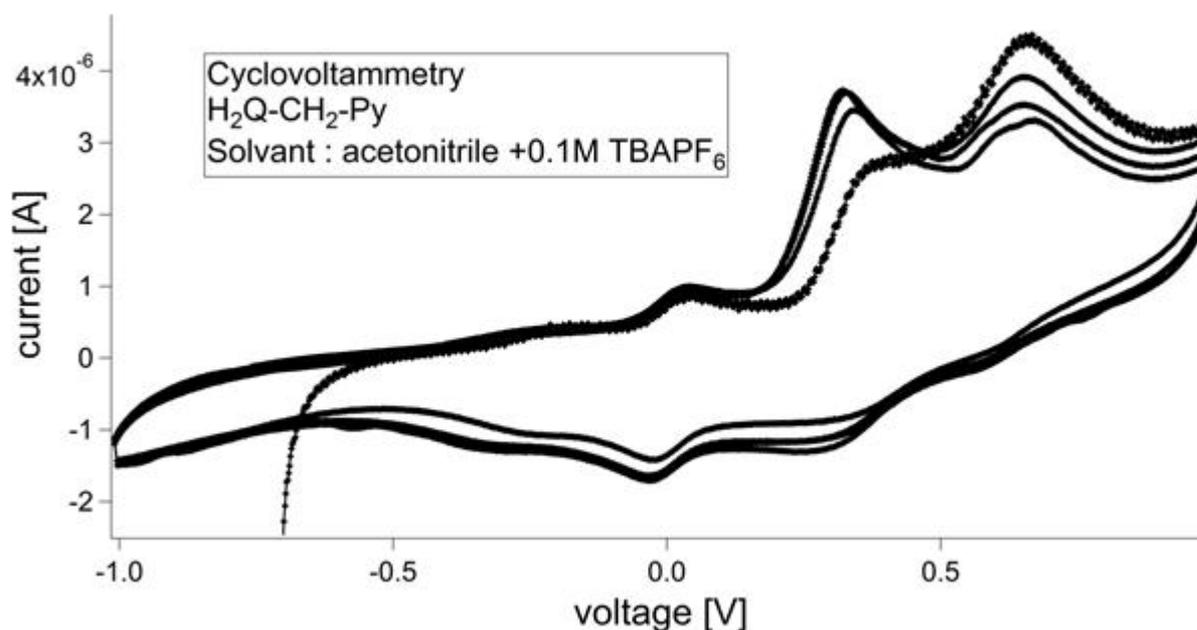


Figure 4.13. Voltammogramme cyclique de $\text{H}_2\text{Q-CH}_2\text{-Py}$.

Ce composé présente deux vagues d'oxydation à 0.32 V et 0.66 V vs Fc^+/Fc . Ces valeurs peuvent être comparées à celle de l'hydroquinone H_2Q ne portant pas de pyridine, 0.57 V vs Fc^+/Fc (chapitre 3, p. 27). Cette valeur correspond à la vague à 0.66 V vs Fc^+/Fc observée pendant l'expérience et suggère donc que c'est l'électron au niveau du groupement hydroxyle non voisin de la pyridine qui est impliqué.

La vague à 0.32 V vs Fc^+/Fc correspond alors à l'électron arraché au niveau du groupement hydroxyle proche de la pyridine. Un glissement de 0.34 V (de 0.66 V à 0.32 V vs Fc^+/Fc) est observé, ce qui est caractéristique pour ce type d'interaction^[5,6]. Ce comportement a également été reporté pour la molécule $\text{Py-}o\text{H}_2\text{Q-Py}$ (chapitre 3, p. 28).

Le voltammogramme présente également deux pics de réduction. Le premier, de faible intensité, se situe vers 0.57 V vs Fc^+/Fc et correspond à la vague d'oxydation à 0.66 V vs Fc^+/Fc . Ce faible pic traduit la quasi-non-réversibilité de l'oxydation au niveau du groupement hydroxyle libre. En effet, une fois l'électron arraché par l'électrode, le proton associé est perdu dans le solvant.

Le deuxième pic, plus intense, à 0.30 V vs Fc^+/Fc correspond à la réduction du groupement hydroxyle proche de la pyridine. Ce pic, mal défini et moins intense que la vague d'oxydation correspondante, traduit le fait que l'électron ne revient pas à son orbitale d'origine. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène.

La cristallographie a montré que, dans l'état solide, $\text{H}_2\text{Q-CH}_2\text{-Py}$ ne comportait pas de liaison hydrogène intra-moléculaire. Basé sur cette hypothèse, la voltammétrie cyclique du composé ne pourra donc pas présenter de vagues d'oxydo-réduction réversible, les protons étant irrémédiablement perdus dans le solvant lors de l'oxydation.

La deuxième hypothèse est la nature même des hydroquinones dont des aspects ont été discutés dans le chapitre 3. La stabilité et la réactivité des radicaux obtenus lors de l'oxydation peuvent suffire à expliquer le comportement de cette molécule.

Le voltammogramme de la molécule montre toutefois une faible vague de réduction à 0.30 V vs Fc^+/Fc . La présence de cette vague suppose donc la présence d'une quantité de molécule capable de transférer un électron et un proton de façon réversible dans cette expérience. Le fait que la vague de réduction est faible suggère donc que cette quantité est faible devant le nombre de molécule ne pouvant pas faire le transfert réversible de proton et d'électron.

Le mouvement possible des deux cycles l'un par rapport à l'autre, induite par le pont CH_2 , peut être la cause de cette variété d'état de la molécule. Typiquement, les barrières de rotation pour ce type de composé sont de l'ordre de 10-20 kJ mol^{-1} soit le même ordre d'énergie de stabilisation qu'induisent les liaisons hydrogènes. Si la barrière de rotation dans ce composé est faible, il est probable qu'une unique liaison hydrogène intramoléculaire ne suffise pas à stabiliser une conformation.

- **Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py.**

L'expérience de cyclovoltammetrie avec Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py a été effectuée dans les mêmes conditions. Les résultats sont donnés en **Figure 4.14**.

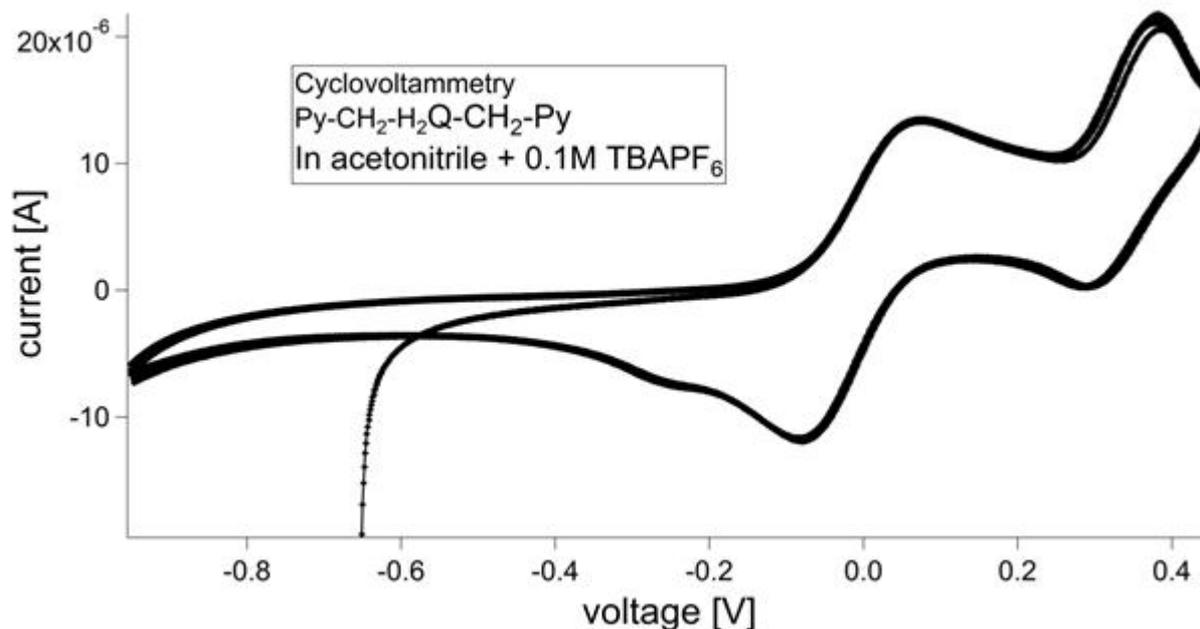


Figure 4.14. Voltammogramme cyclique de Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py.

Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py présente une unique vague d'oxydation réversible à 0.38 V vs Fc⁺/Fc. Cette vague d'oxydation est accompagnée d'une vague de réduction vers 0.29 V vs Fc⁺/Fc. Ces valeurs sont comparables à celle de H₂Q-CH₂-Py pour la première oxydo-réduction (autour de 0.31 V vs Fc⁺/Fc). Ce caractère unique et réversible peut être attribué aux deux liaisons hydrogène intramoléculaires aperçues dans la structure du composé.

La comparaison avec l'hydroquinone simple montre également un shift d'environ 0.20 V (0.57 V contre 0.38 V), shift présent pour d'autres composés de cette étude (chapitre 3, p. 28 et chapitre 4 p. 16).

D) Absorption optique.

Les spectres d'absorption de Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py et H₂Q-CH₂-Py ont été mesurés dans le méthanol entre 230 et 850 nm. Toutefois, les composés ne présentaient pas d'absorption significative au-delà de la fenêtre présentée en **figure 4.15a**. La **figure 4.15b** présente les spectres d'absorption des composés à des concentrations élevées dans le DMF afin d'accéder à des valeurs précises du coefficient d'absorption molaire ϵ à la longueur d'onde d'excitation du complexe (410 nm).

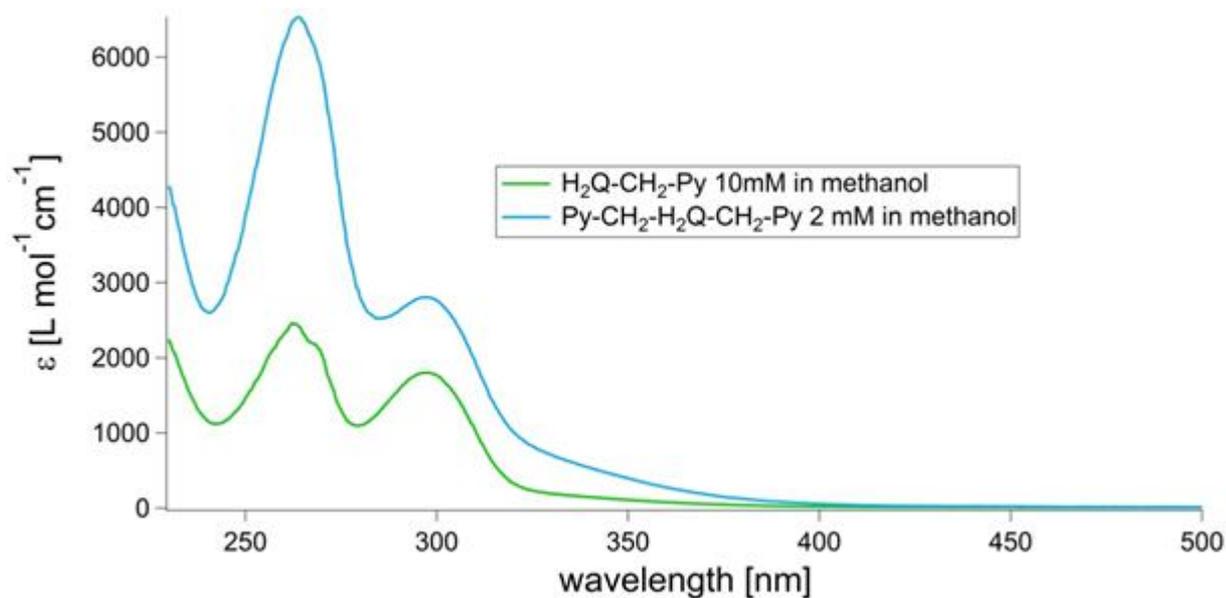


Figure 4.15a. Spectres d'absorption de Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py et H₂Q-CH₂-Py.

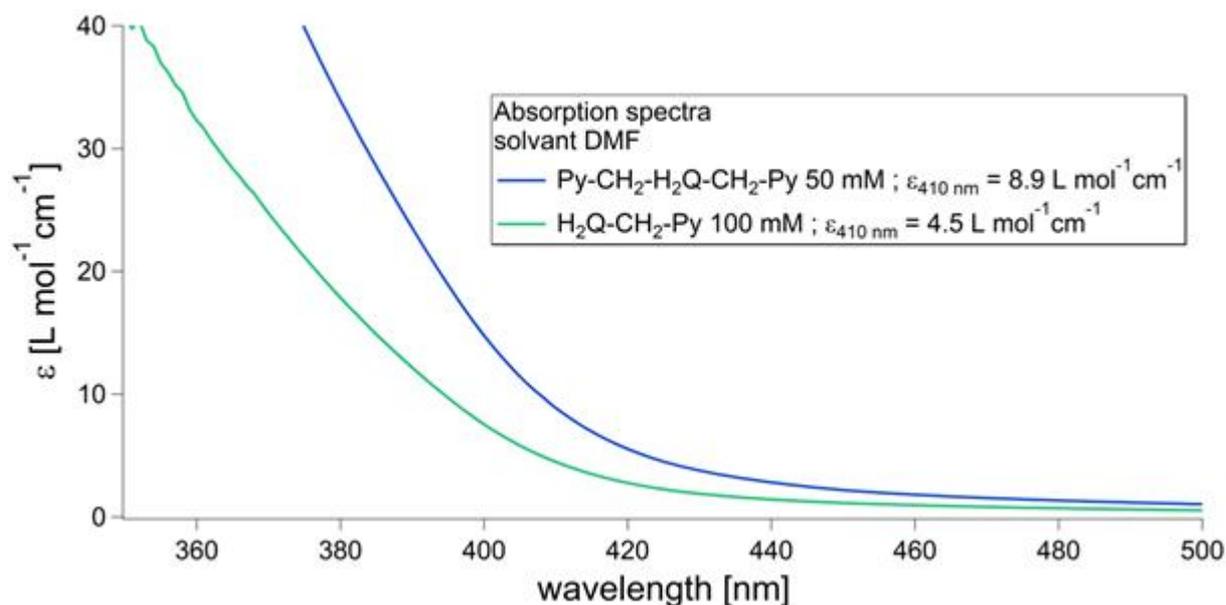


Figure 4.15b. Spectres d'absorption de Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py et H₂Q-CH₂-Py à concentration élevée.

Ces deux molécules présentent deux bandes d'absorption dans l'UV-visible, à 263 nm et 298 nm. Les coefficients d'absorption molaire associés à ces bandes sont donnés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1. Coefficients d'extinction molaire des deux composés.

Molécule	$\epsilon_{263 \text{ nm}}$ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]	$\epsilon_{298 \text{ nm}}$ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]
H ₂ Q-CH ₂ -Py	2450	1800
Py-CH ₂ -H ₂ Q-CH ₂ -Py	6500	2800

La présence de deux groupement pyridine au lieu d'un pour Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py implique une absorption plus importante pour les transitions considérées.

Le point important dans cette expérience est la faible absorption pour ces molécules au-delà de 400 nm ($\epsilon_{410 \text{ nm, H}_2\text{Q-CH}_2\text{-Py}} \approx 9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et $\epsilon_{410 \text{ nm, Py-CH}_2\text{-H}_2\text{Q-CH}_2\text{-Py}} \approx 5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Le fait de découpler les cycles aromatiques a donc permis de sensiblement diminuer les problèmes dus à l'absorption des systèmes π étendu comme Py-*p*H₂Q-Py et Py-*o*H₂Q-Py. Les tentatives de transfert couplé d'électron et de proton avec ces molécules ne nécessiteront donc plus un complexe métallique avec une absorption fortement décalée vers les longueurs d'onde plus longues (et donc avec une énergie moindre). Dans ce sens, c'est le complexe [Re(phen)(CO)₃Py]⁺(OTf), dont la synthèse et les caractéristiques optiques et physiques ont été présentées au chapitre 2, qui a été choisi.

E) Spectroscopie d'émission et titrations Stern-Volmer.

Des titrations en émission du complexe ont été effectuées à des concentrations variables de H₂Q-CH₂-Py (**Figure 4.17a**) et Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py (**Figure 4.18a**) ainsi qu'avec l'hydroquinone simple H₂Q en référence (**Figure 4.16a**). Un deuxième set d'expériences a été effectué avec les formes deutérées de ces molécules (**Figures 4.16b, 4.17b et 4.18b**). Les données ont ensuite été exploitées grâce à l'équation de Stern-Volmer (**Figures 4.16c, 4.17c et 4.18c**). A partir des tracés de Stern-Volmer, des fits linéaires dont l'origine est forcée à la valeur de 1 sont effectués. La pente de cette droite (K_{SV}) est extraite à

partir du fit. La valeur de la constante de vitesse de désactivation k_Q peut ensuite être calculée (**Tableau 4.2**).

Ces différentes expériences ont été réalisées dans la DMF, solvant capable de dissoudre ces composés. La concentration du complexe est de 10^{-4} mol L⁻¹, suffisante pour obtenir assez de molécules dans l'état excité. Les concentrations des désactivateurs sont comprises entre 0 et 100 mmol L⁻¹. La longueur d'excitation a été fixée à 410 nm. Dans certains cas, une fluorescence parasite est présente entre 400 et 500 nm, pouvant influencer la valeur de la bande d'émission du complexe. Pour ces expériences, la longueur d'onde pour laquelle l'intensité est sondée a été fixée à des valeurs supérieures, typiquement 650 nm.

- **H₂Q/D₂Q.**

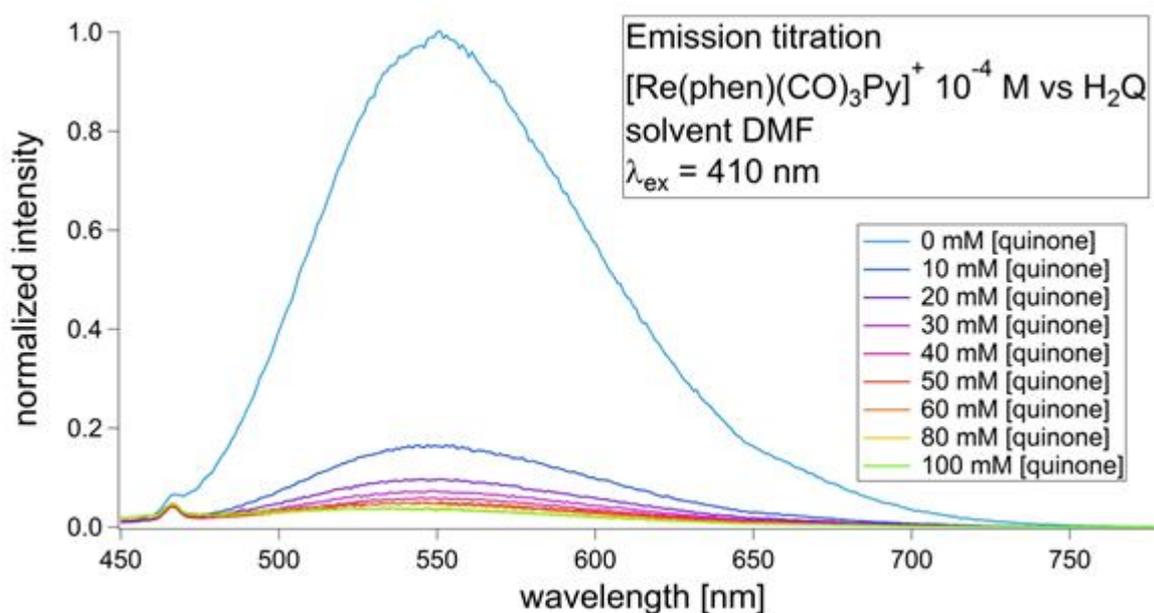


Figure 4.16a. Titration en émission de H₂Q.

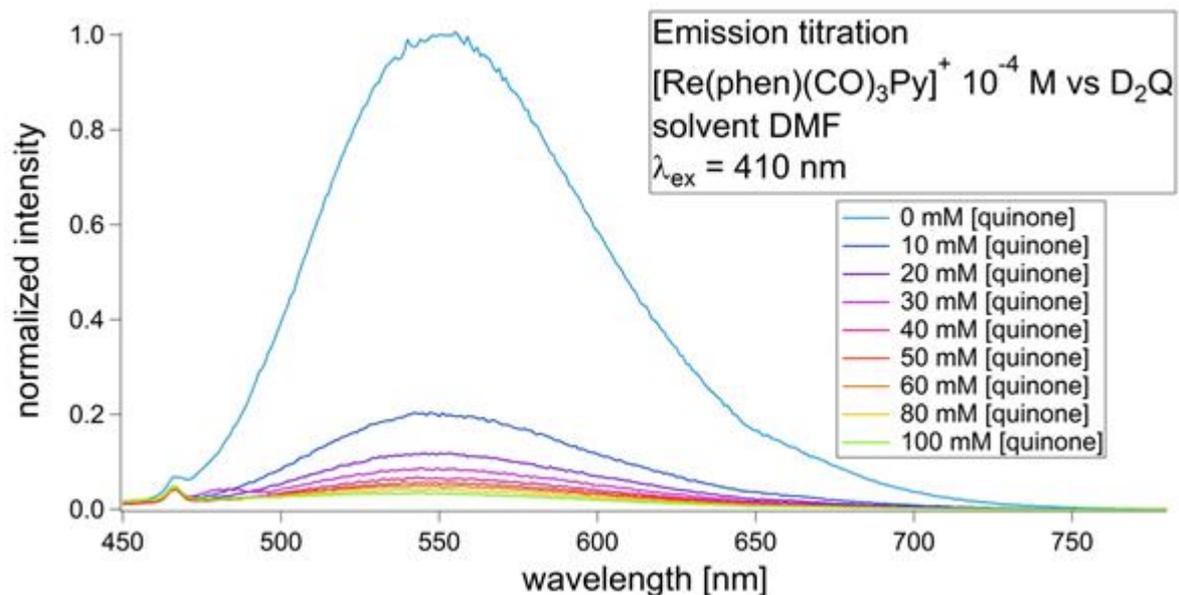


Figure 4.16b. Titration en émission de D_2Q .

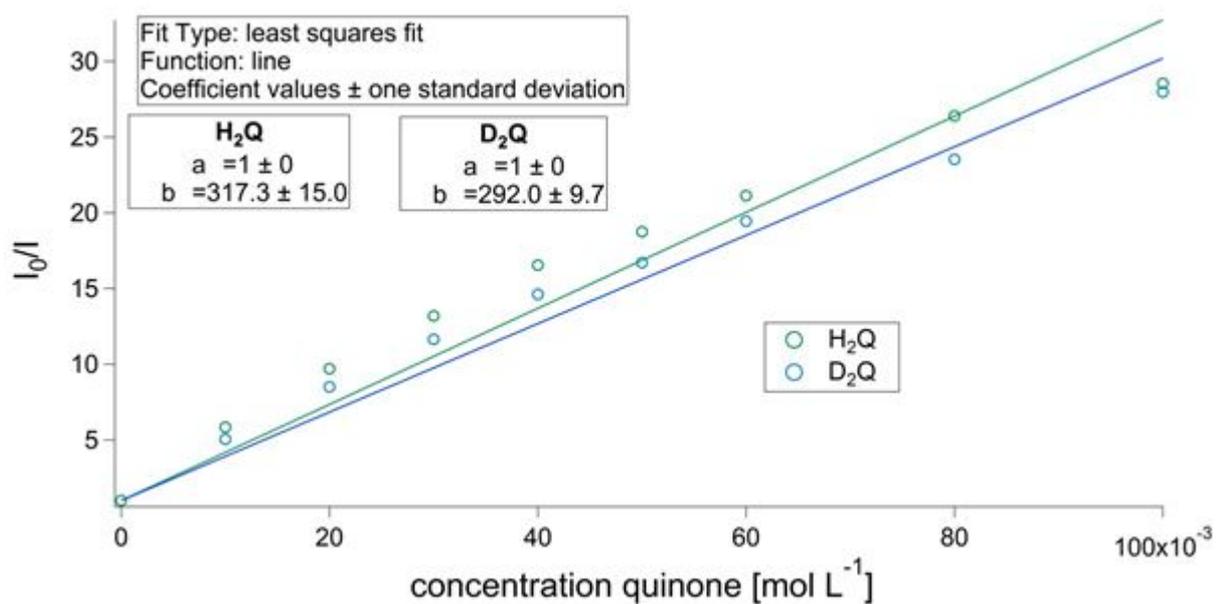


Figure 4.16c. Graphiques de Stern-Volmer de $\text{H}_2\text{Q}/\text{D}_2\text{Q}$.

- $\text{H}_2\text{Q-CH}_2\text{-Py} / \text{D}_2\text{Q-CH}_2\text{-Py}$.

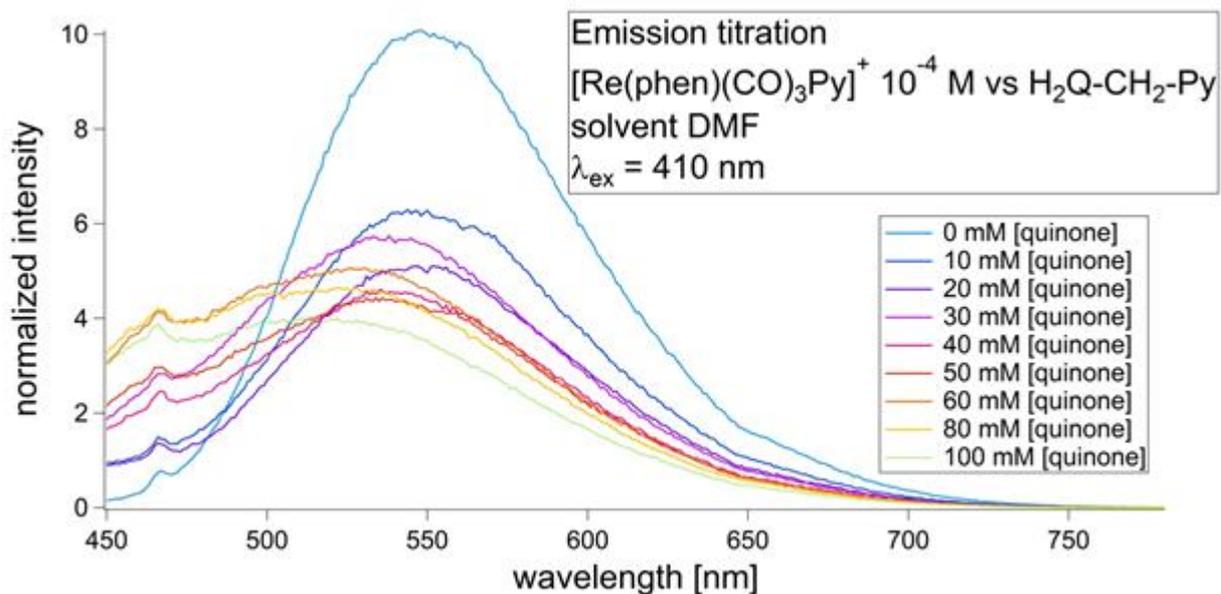


Figure 4.17a. Titration en émission de $\text{H}_2\text{Q-CH}_2\text{-Py}$.

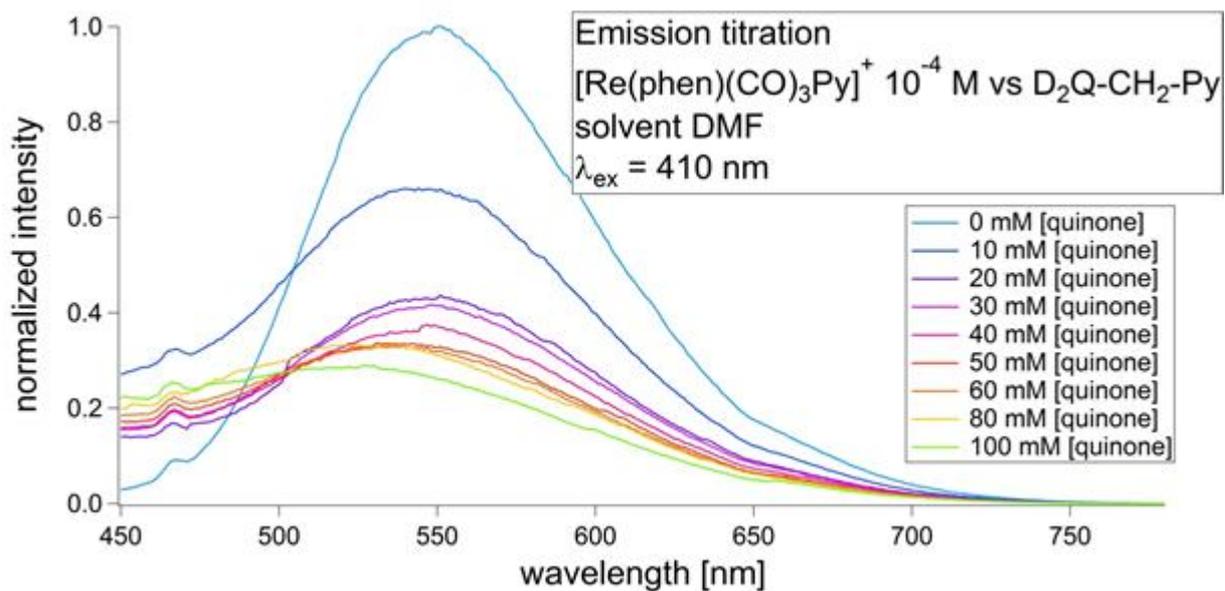


Figure 4.17b. Titration en émission de $\text{D}_2\text{Q-CH}_2\text{-Py}$.

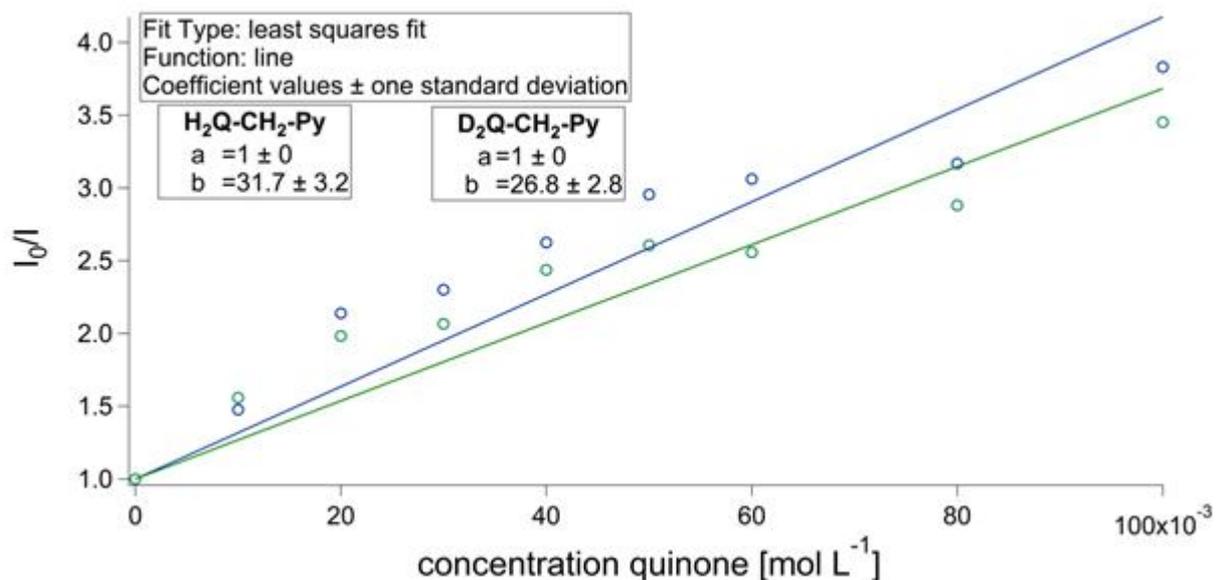


Figure 4.17c. Graphiques de Stern-Volmer de H/D₂Q-CH₂-Py.

- **Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py/Py-CH₂-D₂Q-CH₂-Py.**

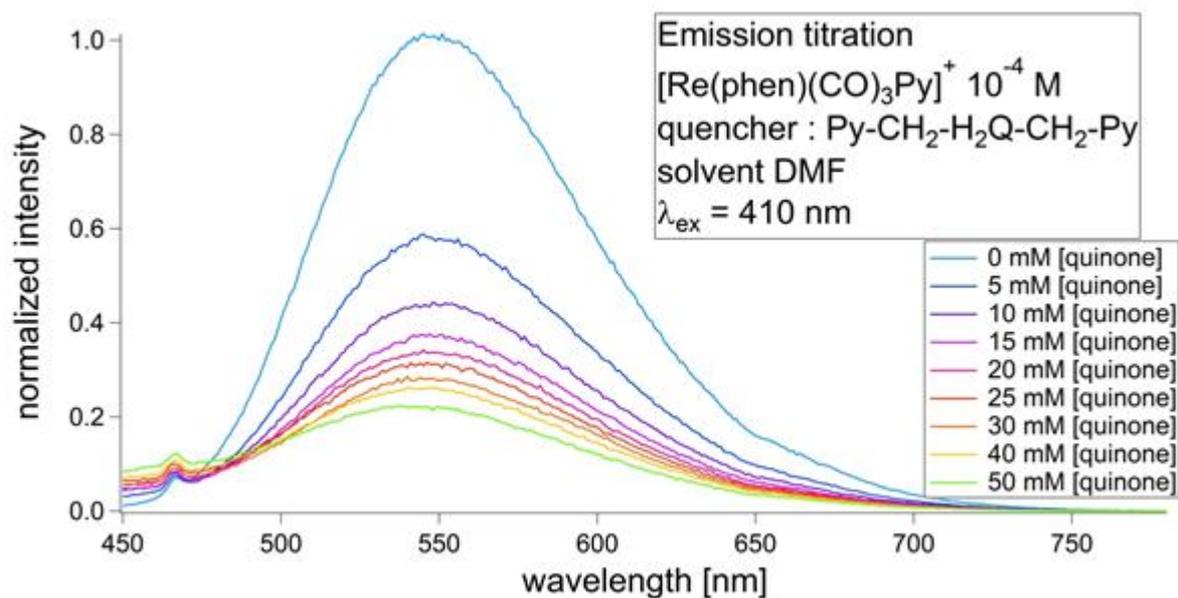


Figure 4.18a. Titration en émission de Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py.

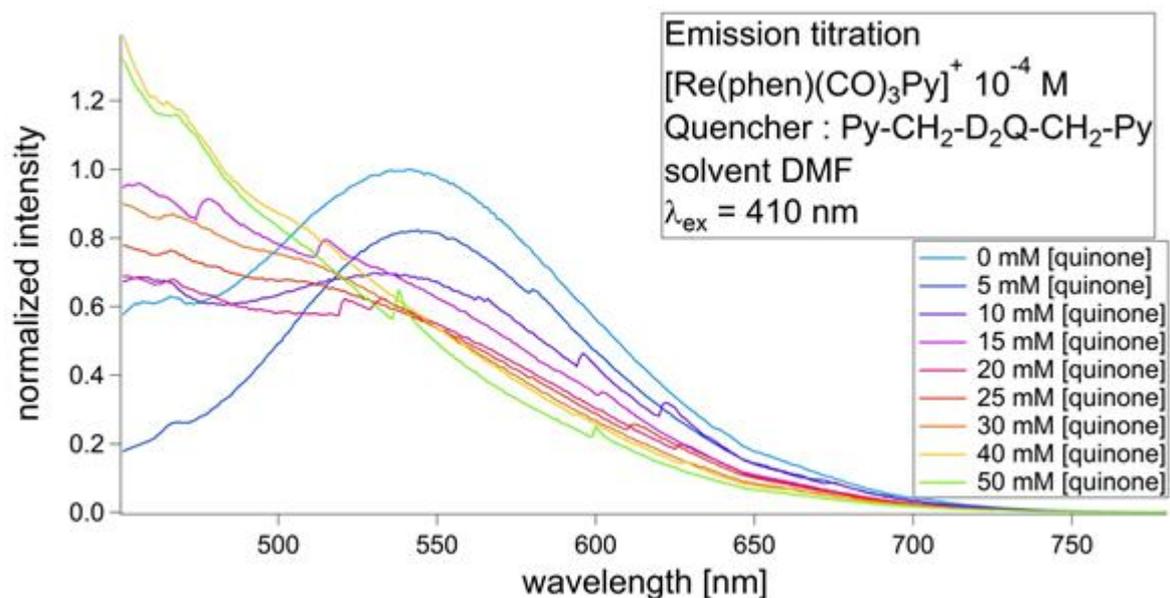


Figure 4.18b. Titration en émission de $\text{Py-CH}_2\text{-D}_2\text{Q-CH}_2\text{-Py}$.

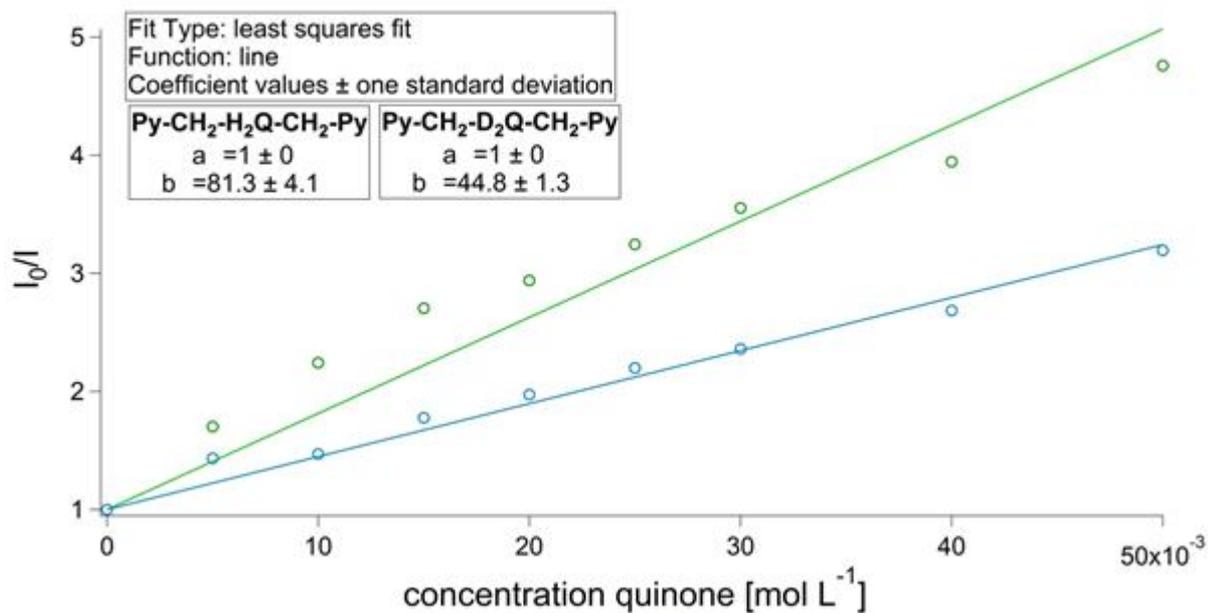


Figure 4.18c. Graphiques de Stern-Volmer de $\text{Py-CH}_2\text{-H/D}_2\text{Q-CH}_2\text{-Py}$.

F) Durée de vie et titrations Stern-Volmer.

Des titration en durée de vie des composés (**Figures 20a** et **21a**) et leur référence (**Figure 19a**) ont également été effectuées. Le solvant a également été le DMF. Les échelles de concentrations de quencher ont été 0-100 mmol L⁻¹ pour H₂Q et H₂Q-CH₂-Py et 0-50 mmol L⁻¹ pour Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py. Une diode laser à 384 nm a fourni les photons pour l'excitation du complexe. La longueur d'onde de mesure de la décroissance de la luminescence a été fixée à 550 nm, longueur d'onde qui correspond au maximum de la bande d'émission du complexe dans ce solvant (chapitre 3, p. 8).

Un deuxième set d'expérience a, de plus, été réalisé avec les composés sous leur forme deutérée (**Figures 19b**, **20b** et **21b**). L'ensemble des résultats a été traité avec l'équation de Stern-Volmer. Les données obtenues à partir des **Figures 19c**, **21c** et **21c** (K_{SV} et constante de vitesse de désactivation k) sont compilées dans le **tableau 4.3** (chapitre 4, discussion des résultats).

• H₂Q/D₂Q.

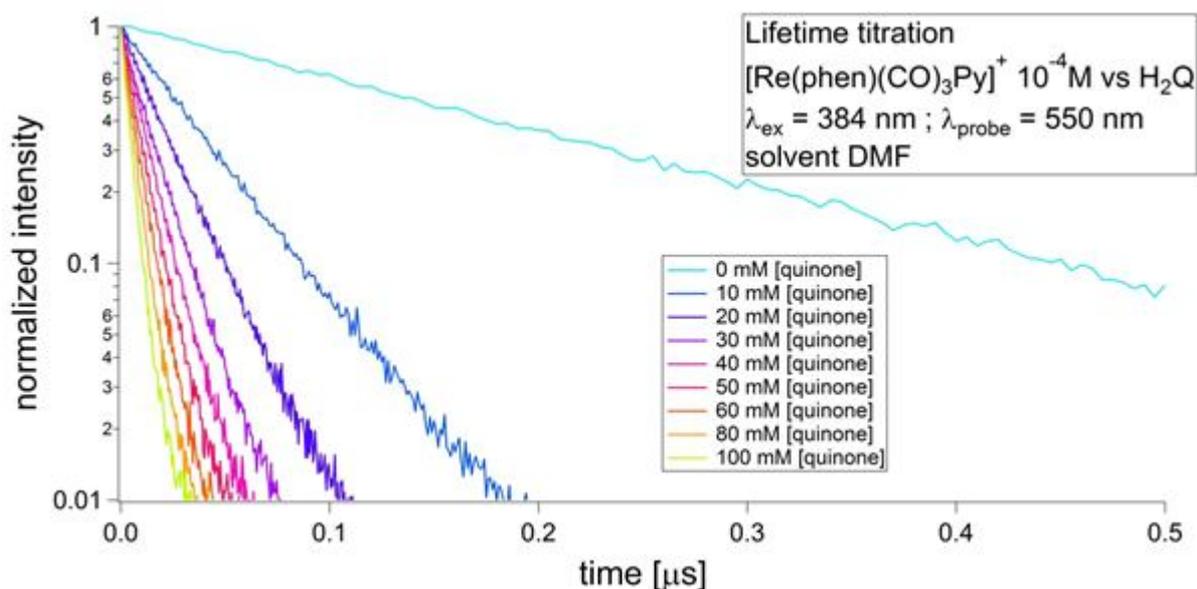


Figure 4.19a. Titrations en durée de vie de H₂Q.

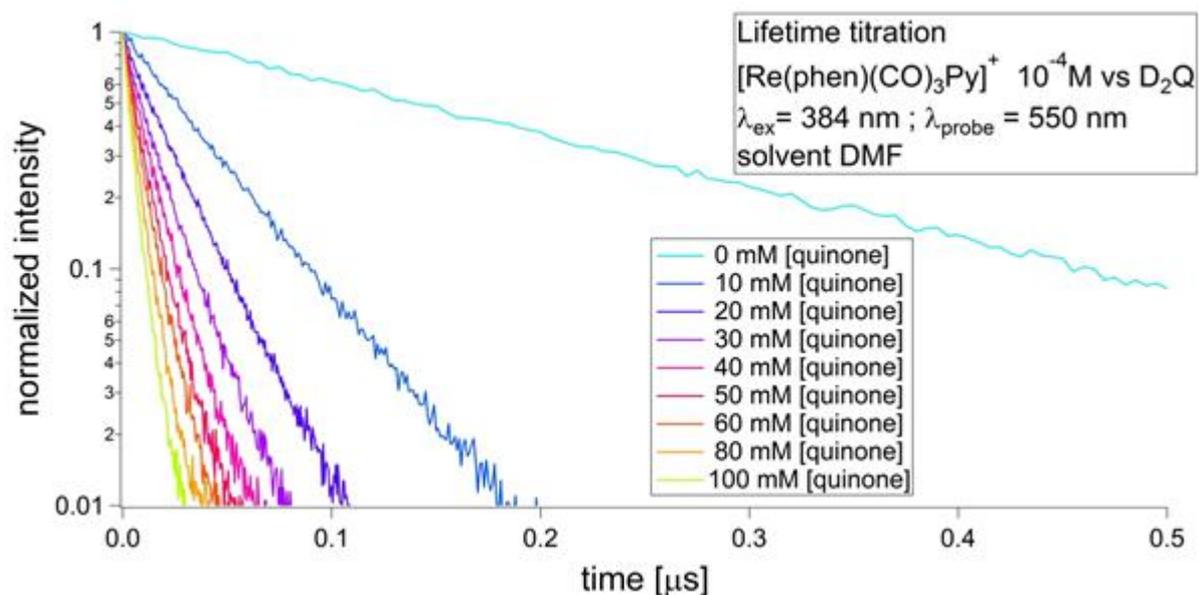


Figure 4.19b. Titrations en durée de vie de D_2Q .

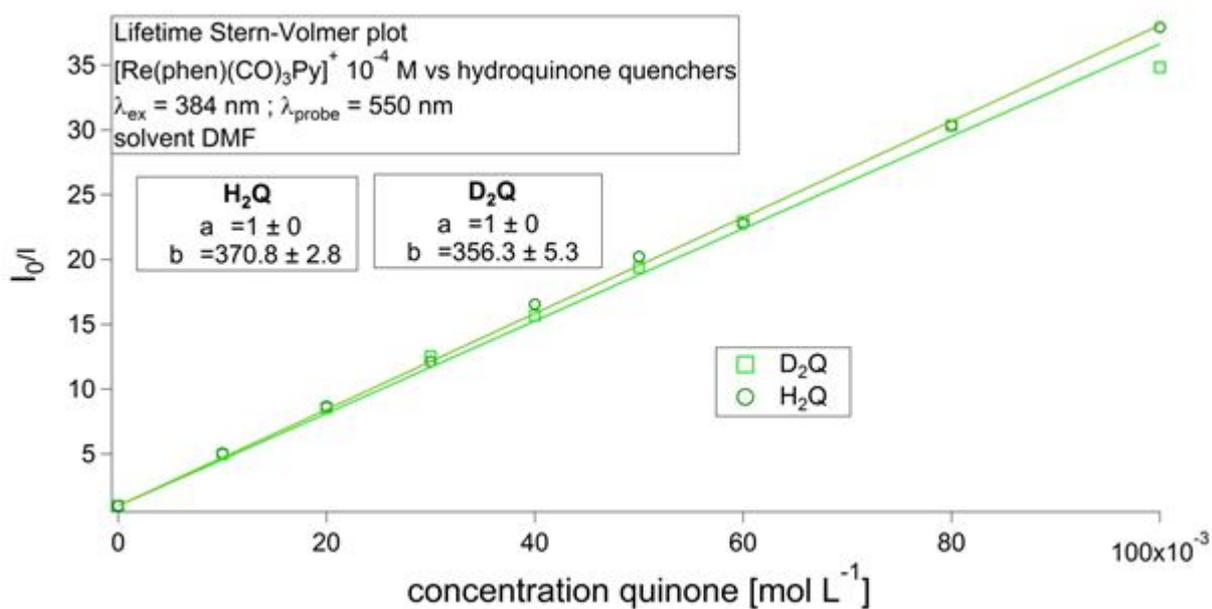


Figure 4.19c. Graphique de Stern-Volmer de H/ D_2Q .

- $\text{H}_2\text{Q-CH}_2\text{-Py}$ / $\text{D}_2\text{Q-CH}_2\text{-Py}$.

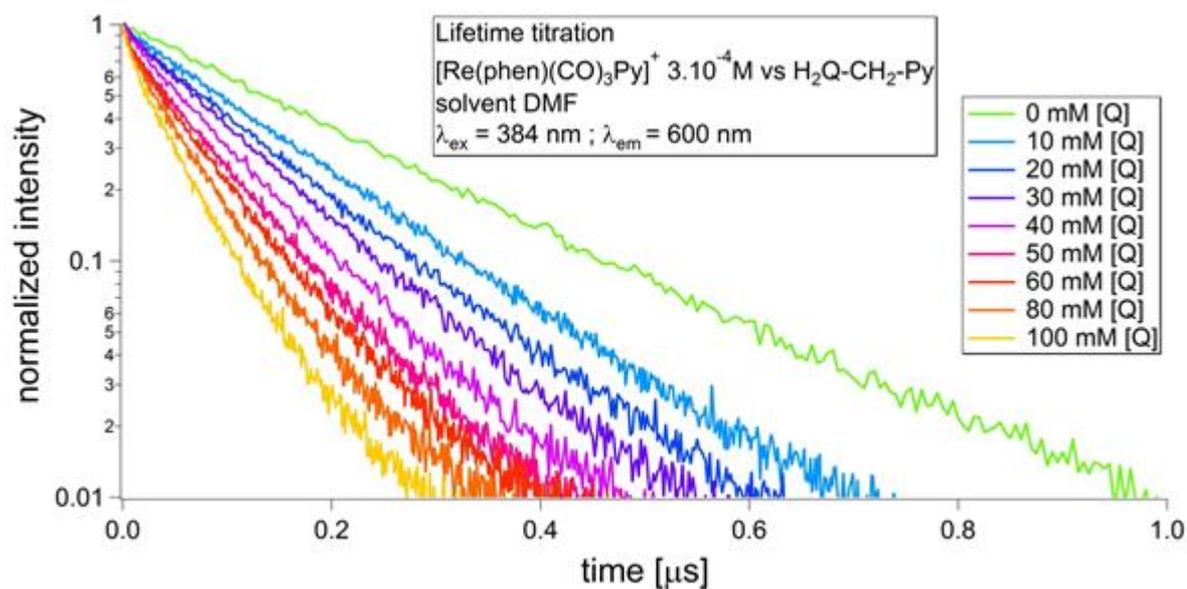


Figure 4.20a. Titrations en durée de vie de $\text{H}_2\text{Q-CH}_2\text{-Py}$.

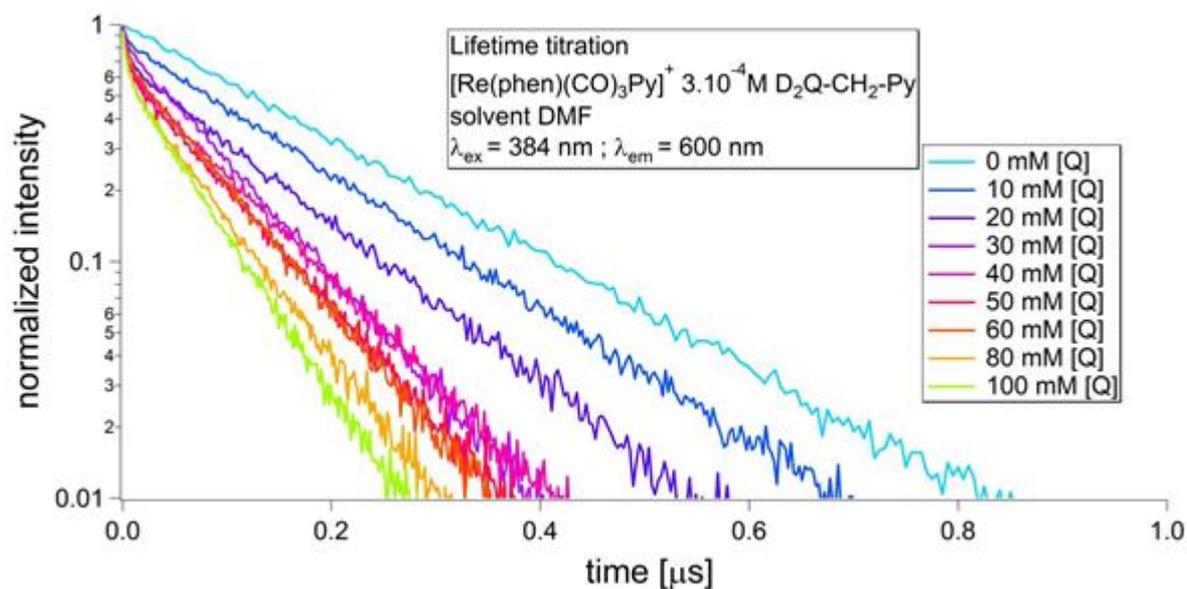


Figure 4.20b. Titrations en durée de vie de $\text{D}_2\text{Q-CH}_2\text{-Py}$.

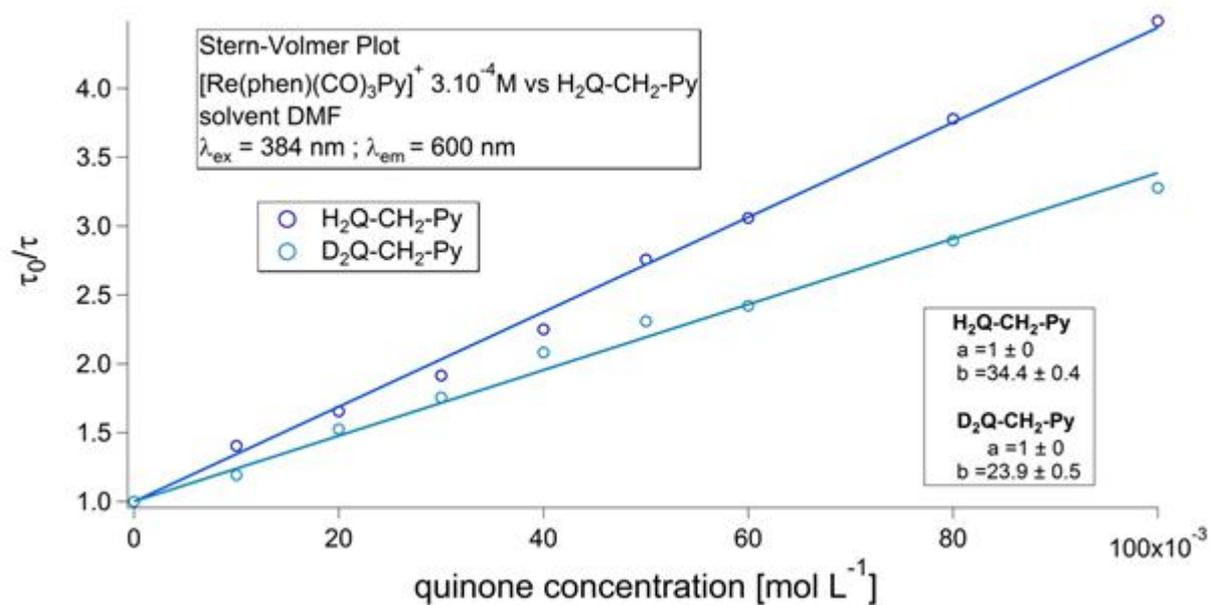


Figure 4.20c. Graphique de Stern-Volmer de H/D₂Q-CH₂-Py.

- **Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py/ Py-CH₂-D₂Q-CH₂-Py.**

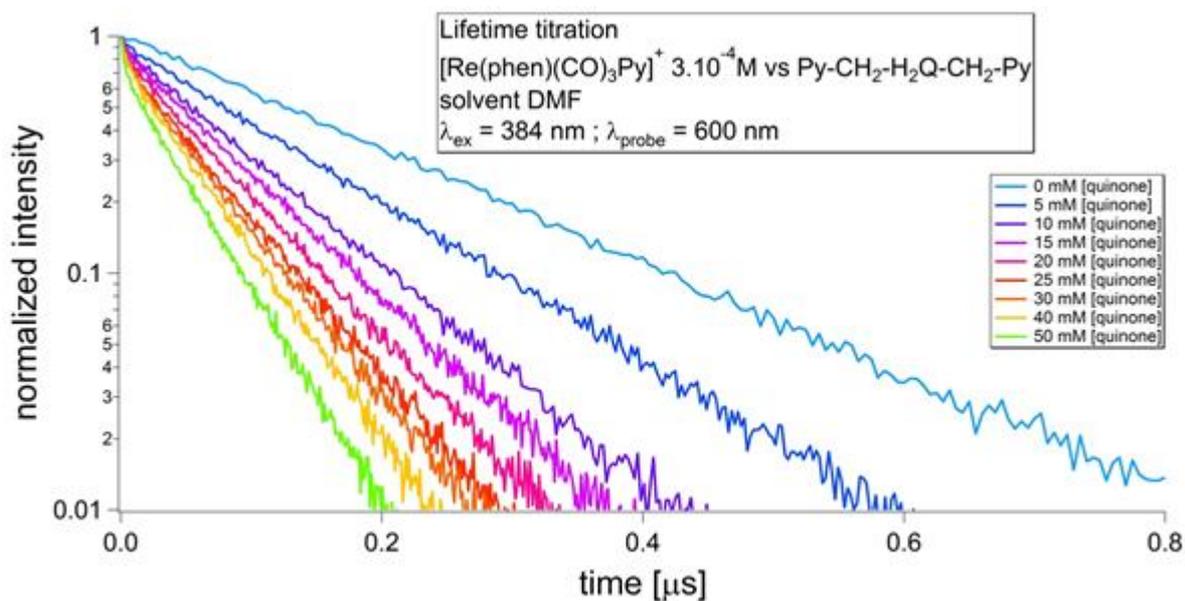


Figure 4.21a. Titrations en durée de vie de Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py.

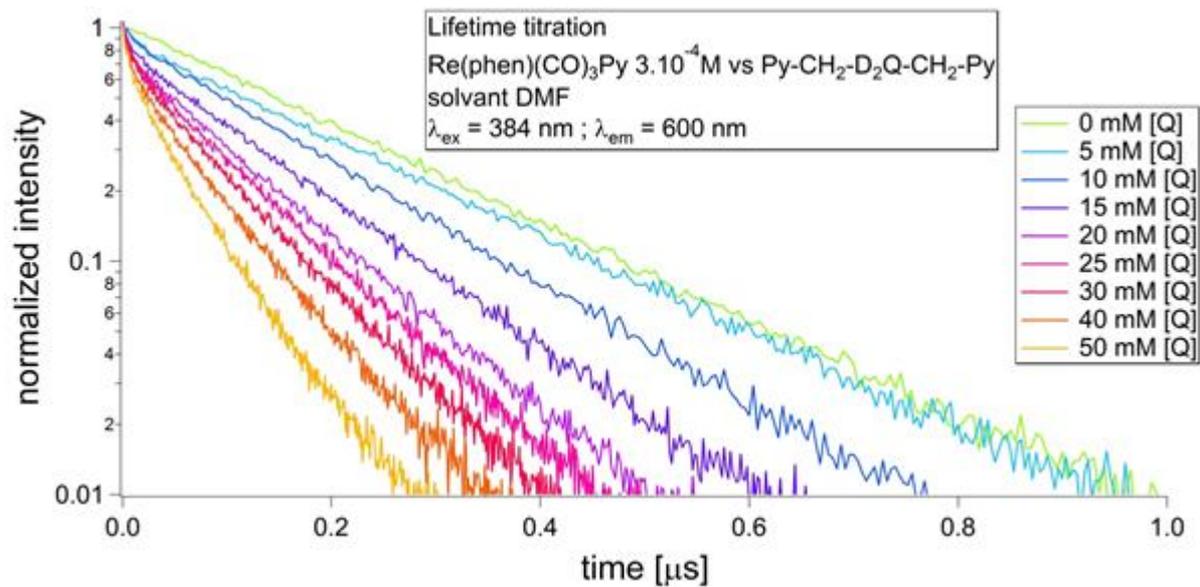


Figure 4.21b. Titrations en durée de vie de Py-CH₂-D₂Q-CH₂-Py.

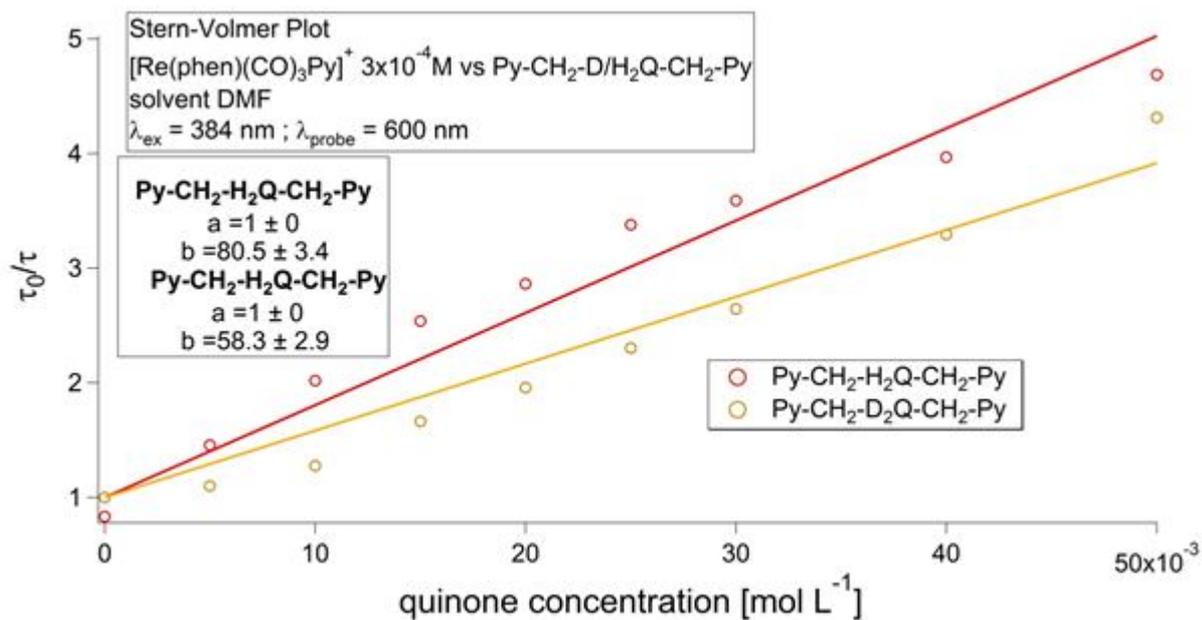


Figure 4.21c. Graphique de Stern-Volmer de Py-CH₂-H/D₂Q-CH₂-Py.

G) Discussion des résultats.

Les données de toutes les titrations sont compilées dans le **tableau 4.2** pour les titrations en luminescence et **tableau 4.3** pour les titrations en durée de vie. Les valeurs de la constante de vitesse de désactivation ont été obtenue en divisant la pente de l'équation de Stern-Volmer (K_{SV}) par la moyenne des durées de vie du complexe τ_0 obtenues.

- **Résultats.**

Tableau 4.2. Résultats des expériences de quenching de la luminescence.

	K_{SV} [M^{-1}]	erreur [M^{-1}]	k_Q [$M^{-1} s^{-1}$]	erreur [$M^{-1} s^{-1}$]
H₂Q	317.3	15.0	1,66E+09	7,83E+07
D₂Q	292.0	9.7	1,52E+09	5,22E+07
H₂Q-CH₂-Py	31.7	3.2	1,66E+08	1.10E+07
D₂Q-CH₂-Py	26.8	2.8	1,40E+08	9.40E+06
Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py	81,3	4.1	4,25E+08	2.14E+07
Py-CH₂-D₂Q-CH₂-Py	44.8	1.3	2.34E+08	6.79E+06

Tableau 4.3. Résultats des expériences de quenching de la durée de vie.

	τ_0 [ns]	K_{SV} [M^{-1}]	erreur [M^{-1}]	k [$M^{-1} s^{-1}$]	erreur [$M^{-1} s^{-1}$]
H₂Q	192	370.8	2.8	1,94E+09	1,57E+07
D₂Q	198	356.3	5.3	1,86E+09	2,61E+07
H₂Q-CH₂-Py	198	34.4	0.4	1,80E+08	2.09E+06
D₂Q-CH₂-Py	178	23.9	0.5	1.25E+08	2.61E+06
Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py	180	80.5	3.4	4.20E+08	1.78E+07
Py-CH₂-D₂Q-CH₂-Py	203	58.3	2.9	3.04E+08	2,18E+07

A partir des valeurs des constantes de vitesse de désactivation k obtenues, l'effet isotopique cinétique (k_H/k_D) est calculé. les résultats sont donnés dans le **tableau 4.4.**

Tableau 4.4. Effet isotopique cinétique (k_H/k_D) pour tout les systèmes.

	k_H/k_D luminescence	k_H/k_D durée de vie
H_2Q/D_2Q	1,1	1,0
$H_2Q-CH_2-Py/D_2Q-CH_2-Py$	1.2	1.4
$Py-CH_2-H_2Q-CH_2-Py/Py-CH_2-D_2Q-CH_2-Py$	1.8	1.4

- **Constante de vitesse de désactivation k et mécanisme.**

Les six systèmes quencher/complexe montrent tous des valeurs de k importantes, de l'ordre de 10^8 à 10^9 $M^{-1} s^{-1}$ en luminescence comme en durée de vie. Les systèmes avec l'hydroquinone simple sont de 5 à 10 fois plus rapides que les hydroquinone/pyridine.

Ces valeurs n'étaient pas attendues au vu des potentiels d'oxydation de ces molécules. H_2Q présente une vague à 0.57 V tandis que H_2Q-CH_2-Py a deux vagues à 0.32 V et 0.66 vs Fc^+/Fc et $Py-CH_2-H_2Q-CH_2-Py$ une vague à 0.38 V. En terme de force motrice, qui est essentiellement fonction de la différence des potentiels de réduction du complexe et des potentiels d'oxydation du quencher (Introduction, p. 13), H_2Q et H_2Q-CH_2-Py auraient du avoir des valeurs de k relativement proches et inférieures à celle de $Py-CH_2-H_2Q-CH_2-Py$.

Concernant H_2Q , la valeur de k est très grande, de l'ordre de 10^9 $M^{-1} s^{-1}$. Cette valeur indique que le transfert d'électron est très rapide. En terme de mécanisme, le transfert de proton associé à ce transfert d'électron sera donc extrêmement lent. Dans cette situation, le mécanisme généralement proposé est un transfert d'électron et de proton étape par étape, et donc, non concerté. Cette proposition est appuyée par les expériences d'effet isotopique cinétique, qui ne montre pas d'effet significatif ($k_H/k_D = 1.1$) en passant du proton au deutéron.

Concernant les systèmes portant des pyridines, H_2Q-CH_2-Py est environ deux fois moins rapide que $Py-CH_2-H_2Q-CH_2-Py$.

L'analyse des courbes de Stern-Volmer de H_2Q-CH_2-Py montre un éparpillement des valeurs autour de la droite idéale relativement important en luminescence. Cet effet est somme toute peu présent dans les courbes de Stern-Volmer associées aux titrations en durée de vie. Cet éparpillement présente la même structure pour les deux composés et se rapproche de celle observée pour $Py-oH_2Q-Py$ et $Py-pH_2Q-Py$. Ces inflexions de courbes traduisent la présence de

plusieurs processus lors de la désactivation de l'état excité du complexe de rhénium.

Pour H_2Q-CH_2-Py , le fait d'avoir deux potentiels d'oxydation distincts, et donc deux électrons accessibles pour un transfert, pose un problème supplémentaire. Les hypothèses soulevées dans le chapitre 3 au sujet de la réactivité des hydroquinones (oligomérisation et polymérisation) peuvent également entrer en jeu ici. Un autre point est la l'absence d'un processus réversible réellement identifiable en voltammetrie cyclique. Toutefois les effets isotopiques cinétiques de 1.18 et 1.44, en luminescence et durée de vie respectivement, suggèrent que le proton est impliqué dans un des processus.

$Py-CH_2-H_2Q-CH_2-Py$ montre un comportement similaire à H_2Q-CH_2-Py . Les courbes de Stern-Volmer présentent un éparpillement en luminescence et en durée de vie. Un effet isotopique est également présent ($k_H/k_D = 1.82$ en luminescence et 1.38 en durée de vie).

Il est à noter que le comportement de l'hydroquinone simple est sensiblement différent. La désactivation de l'état excité par cette molécule semble suivre un unique chemin, un processus non-concerté dont l'étape initiale est un transfert d'électron. L'effet de l'ajout de groupement pyridine peut être vu ici. Les effets isotopiques constatés montrent l'implication du proton dans un des processus. Autrement dit, lors de l'oxydation du cœur hydroquinone, le proton n'est pas perdu dans le solvant. Ceci conduit les systèmes portant les pyridine a proposé une autre voie de désactivation, par un processus concerté cete fois-ci.

Conclusion du chapitre.

En prenant en compte les résultats du chapitre 3, deux nouveaux systèmes ont été synthétisés. Ces deux nouvelles molécules, contrairement aux précédentes, présentent des systèmes π non couplés : une hydroquinone accompagnée d'un ou deux groupement pyridine liés par un pont méthylène CH_2 . La capacité d'absorption de ces molécules s'en en est trouvée très fortement diminuée dans le domaine d'excitation du complexe utilisé, contrairement à l'étude précédente où l'absorption était véritablement conséquente.

Les bénéfices de l'ajout des groupements pyridine a été mis à jour avec l'apparition d'un effet isotopique important, et ce, contrairement à

l'hydroquinone seule. Pour ces composés, le mouvement du proton semble donc impliqué dans l'ensemble du processus.

Cependant, l'éparpillement des mesures constaté dans les différentes expériences suggèrent la présence d'autres processus. Dans ce sens le mécanisme de désactivation de l'état excité semble être une compétition entre un processus concerté de transfert d'électron et de proton et un processus non-concerté débutant par un transfert d'électron.

Le découplage des deux sous-unités a donc eu un effet positif sur ces systèmes avec la quasi-disparition de l'absorption des molécules. Le deuxième effet positif a été la possibilité d'effectuer le transfert couplé d'électron et de proton de manière concerté, au moins partiellement. A ce niveau, une concurrence entre processus concerté et non-concerté est donc l'hypothèse la plus probable.

Egalement des mécanismes incluant la réactivité complexe des hydroquinones sont à prendre en compte. Une désactivation par un oligomère formé par réaction des radicaux est probable. De même, comme le montre la structure aux rayons X de H₂Q-CH₂-Py, une désactivation par deux molécules liées par des liaisons hydrogènes ne sont pas non plus à exclure.

L'étape suivante consiste donc à limiter ou annihiler la complexité de réactivité des hydroquinones. Ainsi, des systèmes basés sur des phénols-pyridine découplés apparaissent comme des molécules de choix pour des études approfondies.

Références.

- 1) Ozaki Y., Hosoya A., Okamura K., Kim S.-Y., *Synlett*, **1997**, 4, 365-366.
- 2) T.T. Niwa, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 2643-2645.
- 3) N.B. Barhate, A.S. Gajare, R. D. Warharkar, A. V. Bedekar, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 11127-11142.
- 4) O. Mongin, P. Rocca, L. Thomas-dit-Dumont, F. Trécourt, F. Marsais, A. Godard, G. Quéguiner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1995**, 2503-2508.
- 5) Rhile I.J., Mayer J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12718-12719.
- 6) Thomas F., Jarjays O., Jamet H., Hamman S., Saint-aman E., Duboc C., Pierre J.-L., *Angew. Chem. Ed.*, **2004**, 43, 594-597.

Chapitre 5. Systèmes phénol-pyridine avec pont CH₂.

Les résultats obtenus précédemment ont permis d'apprécier la réactivité de systèmes basés sur les hydroquinones. Ces molécules, associées à des pyridines par différents ponts, ont pu réagir avec les états excités de complexes métalliques sous la forme d'un transfert couplé d'électron et de proton. Cependant, certaines des hydroquinone-pyridines synthétisées présentaient une réactivité particulière dont les mécanismes n'ont pas pu être clairement identifiés. Un pas prometteur a été accompli en introduisant un pont CH₂ entre les deux sous-unités. Le système π qui couvrait ces deux sous-unités en a été brisé, diminuant fortement l'absorption de ces molécules à la longueur d'onde d'excitation des complexes utilisés. L'autre aspect de l'introduction de ce pont CH₂ est le découplage électronique du donneur et de l'accepteur de proton. Cette séparation permet alors de disposer de deux unités indépendantes dont l'interaction principale est celle imposée par la liaison hydrogène, et non par un système π étendu.

Un autre aspect de l'utilisation des hydroquinones est apparu avec la réactivité problématique de ces molécules (oligomérisation des radicaux, transferts de proton intramoléculaire au cours d'une excitation).

Dans ce sens, une nouvelle classe de molécule, basée sur des phénols et pyridine reliés par un pont CH₂, ont été synthétisés et étudiés (**Figure 5.1**). Ces molécules ont été obtenues en quantités suffisantes pour l'étude par Suzanne Löffler de l'Université de Göttingen en suivant la même stratégie que pour leurs homologues comportant une hydroquinone. Ces molécules ont également été comparée à leurs homologues ne comportant pas de groupement pyridine, le phénol simple et le 2,4-di-*tert*-butyl phénol (**Figure 5.2**).

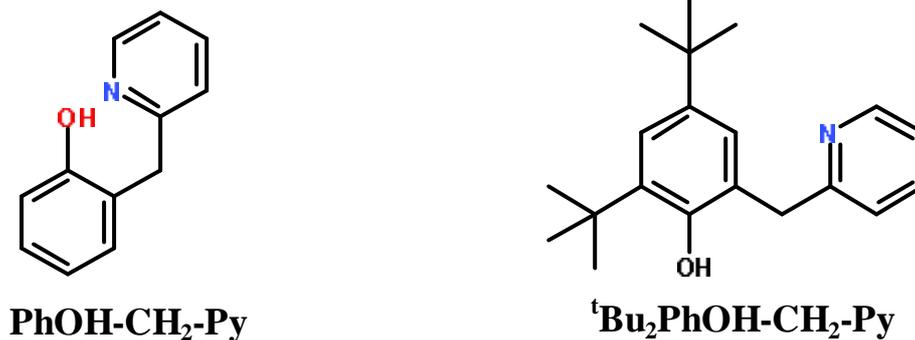


Figure 5.1. Nouveaux systèmes utilisés.

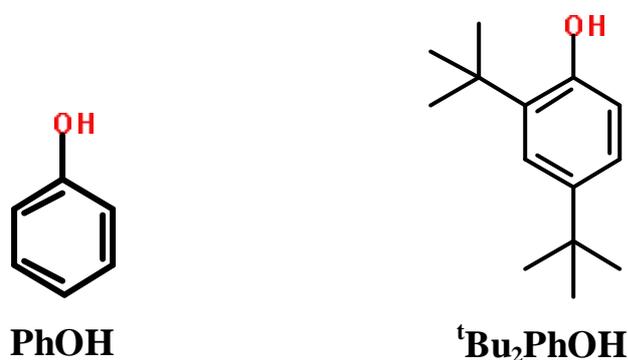
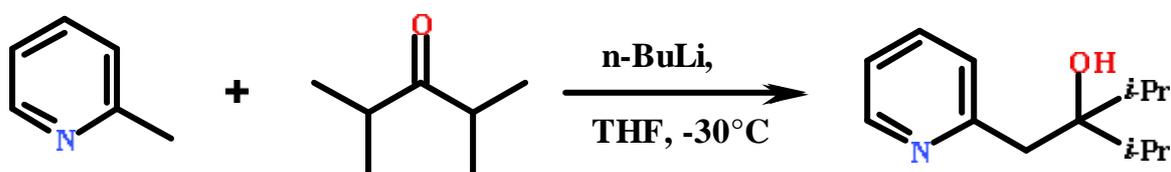


Figure 5.2. Les références utilisées : phénol et 2,5-di-*tert*-butyl-phénol.

A) Synthèses.

PhOH-CH₂-Py.

- Synthèse du le 2-4-dimethyl-3-pyridine-2-ylmethyl.

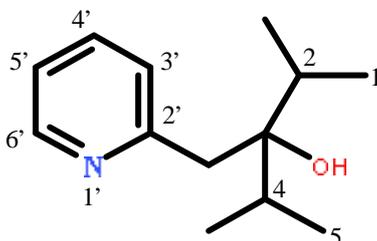


Un équivalent de *n*-BuLi (1.6 molL⁻¹ dans l'hexane, 130 ml, 200 mmol) est lentement ajouté à une solution d'un équivalent de 2-picoline (20ml, 200 mmol) dans le THF anhydre à -30°C. La solution est ensuite agitée 30 minutes. 1.2 équivalent de diisopropylcétone (34 ml, 240 mmol) est ajouté puis le mélange est agité deux heures à température ambiante. 300 ml d'eau sont ensuite ajoutés et une extraction à l'acétate d'éthyle (3×200ml) est effectuée. Les différentes

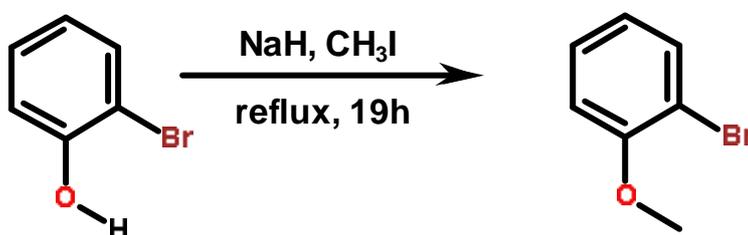
fractions organiques sont ensuite séchées sur sulfate de magnésium puis évaporées.

Une chromatographie sur colonne de silice 60 (pentane : acétate d'éthyle, 3-1, $R_f = 0.63$) est ensuite effectuée donnant le 2-(4-diméthyl-3-pyridin-2-ylméthyl)-penta-3-ol sous forme d'une huile jaune. 35.6 g (167 mmol) du produit sont récupérés ($R = 83\%$)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 0.88 (dd, $J = 6.9, 4.9$ Hz, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.90 (hept, $J = 6.9$ Hz, 2H ; 2-*H* ; 4-*H*), 2.98 (s, 2H, CH_2), 6.29 (s, 1H, *OH*), 7.13-7.08 (m, 1H, 5'-*H*), 7.15 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, 3'-*H*), 7.58 (td, $J = 7.7, 1.9, 1\text{H}$, 4-*H*), 8.43 (ddd, $J = 4.9, 1.8, 0.9$ Hz, 1H, 6'-*H*).



- **Synthèse du 1-bromo-2-méthoxybenzène.**



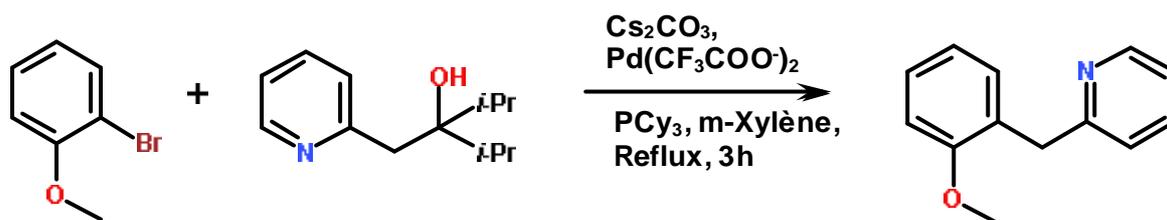
La méthode de J.T. Kendall^[1] a été employée. Un équivalent d'une solution de 2-bromophénol (3.44 g, 20 mmol) dans le THF anhydre (8 ml) est ajouté goutte à goutte sous atmosphère d'azote, pendant 1 heure, à une solution à 0°C d'hydrure de sodium (60% dans l'huile minérale, 1.20 g, 30 mmol, 1.5 eq.) dans le THF anhydre (6 ml). Le mélange est agité 10 minutes supplémentaires puis 3.5 équivalents d'iodométhane (9.2 g, 64.8 mmol) sont rapidement ajoutés. La solution est ramenée à température ambiante puis chauffée à reflux 19 heures.

À température ambiante 160 ml d'eau sont ajoutés au mélange. Une extraction au pentane (3×100 ml) est opérée. Les différentes fractions organiques sont ensuite séchées sur sulfate de magnésium puis évaporées.

Une chromatographie sur colonne de silice 60 (CH_2Cl_2 100%, R_f 0.28) est ensuite effectuée donnant le 1-bromo-2-méthoxybenzène sous forme d'un liquide jaune).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 3.89 (s, 3H, CH_3), 6.78-6.95 (m, 2H, 4-*H*, 6-*H*), 7.27 (td, $J = 8.2, 6.1$ Hz, 1H, 5-*H*), 7.54 (dd, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 1H, 3-*H*).

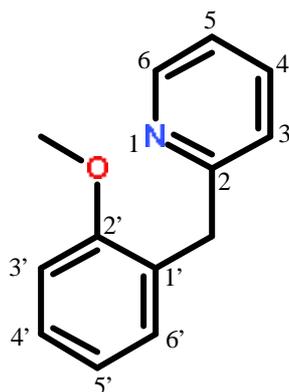
- **Synthèse du 2-(2-méthoxybenzyl)-pyridine.**



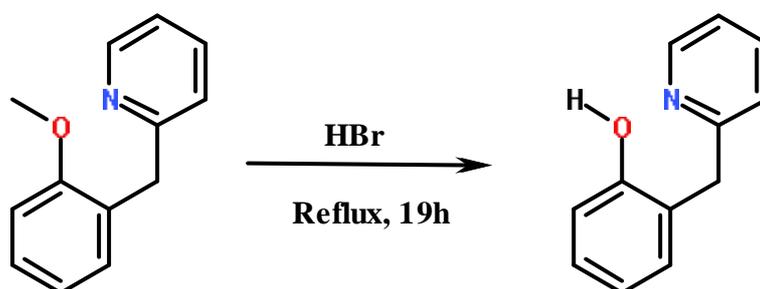
La méthode de T. Niwa *et al.* a été employée^[2]. 1.2 équivalent de carbonate de césium (1.17 g, 3.60 mmol) est chauffé sous vide pour séchage pendant 5 minutes. Sous atmosphère d'azote, le trifluoroacétate de palladium (0.05 g, 0.15 mmol, 0.05 eq.), tricyclohexylphosphine (0.08 g, 0.30 mmol, 0.10 eq.), *m*-xylène sec (10 ml), 1-bromo-2-méthoxybenzène (0.67 g, 3.60 mmol, 1.2 eq. et 2,4-diméthyl-3-(pyridine-2-ylmethyl)-pentan-3-ol (0.62 g, 0.30 mmol, 1 eq.) sont ajoutés l'un après l'autre à température ambiante. Le mélange est ensuite chauffé à reflux une nuit. La solution est ensuite filtrée à température ambiante et évaporée.

Une chromatographie sur colonne de silice 60 (pentane : acétate d'éthyle, 5-1, $R_f = 0.10$) est ensuite effectuée donnant le produit sous forme d'un liquide jaune. 0.34 g (1.70 mmol) du produit pur sont récupérés ($R = 57\%$).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 3.80 (s, 3H, CH_3), 4.17 (s, 2H, CH_2), 6.90 (ddd, $J = 8.1, 6.3, 2.6$ Hz, 2H, 3'-*H*, 5'-*H*), 7.03-7.14 (m, 2H, 4'-*H*, 5-*H*), 7.14-7.26 (m, 2H, 3-*H*, 6'-*H*), 7.54 (td, $J = 7.7, 1.9$ Hz, 1H, 4-*H*), 8.49-8.58 (m, 1H, 6-*H*)



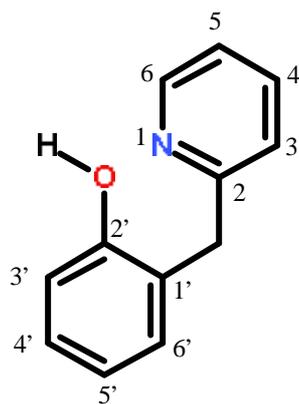
- **Synthèse du 2-(pyridine-2-ylmethyl)-phenol.**



La méthode de O. Mongin^[3] *et al.* a été employée. Une solution de 2-(2-methoxybenzyl)-pyridine (0.15 g, 0.78 mmol) dans l'acide hydrobromique (47 %, 4 ml) est mise à reflux pendant 19 heures. L'excès d'acide est ensuite évaporé. Le résidu est dilué dans l'eau et le pH ajusté à 7 en ajoutant une solution de carbonate de potassium. La solution est ensuite extraite avec du dichlorométhane, séchée sur du sulfate de magnésium et évaporée.

Une chromatographie sur colonne de silice 60 (CH₂Cl₂ 100%, R_f 0.43) est ensuite effectuée donnant le produit sous forme d'un solide blanc. 0.12 g (0.65 mmol) du produit sont obtenus (R = 83 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 4.10 (s, 2H, CH₂), 6.82 (td, J = 7.4, 1.3 Hz, 1H, 3'-H), 6.95-7.02 (m, 1H, 5'-H), 7.13-7.21 (m, 3H, 5-H, 4'-H, 6'-H), 7.2 (d, J = 7.8 Hz, 1H, 3-H), 7.69 (td, J = 7.7, 1.8 Hz, 1H, 4-H), 8.46 (ddd, J = 5.0, 1.8, 0.8 Hz, 1H, 6-H), 11.67 (s, 1H, OH).



Spectroscopie de masse.

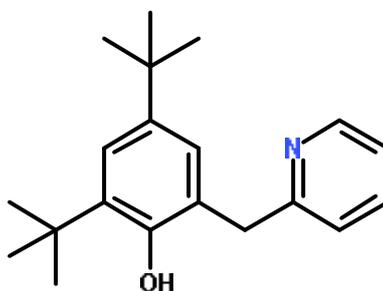
EI : m/z (%) 185 (48) [M]⁺, 168 (100) [M-OH]⁺.

Haute résolution : m/z (%) : 186.0921 (1) [M+H]

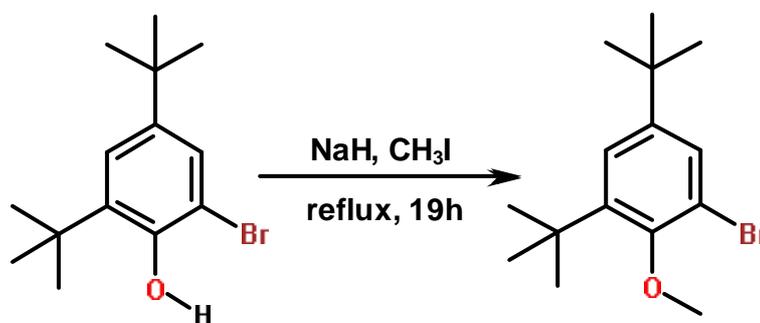
Analyse élémentaire.

CHN, exp (calc.) [%] : C₁₃H₁₃NO : C 77.63 (77.81), H 5.97 (5.99), N 7.47 (7.56).

^tBu₂PhOH-CH₂-Py.



- **Synthèse de 1-bromo-3,5-di-*tert*-butyl-2-methoxybenzene.**



La méthode de J.T. Kendall^[1] a également été utilisée. Une solution de 2-bromo-4,6-di-*tert*-butylphénol (5.7 g, 20.0 mmol, 1.0 eq) dans le THF anhydre

(8 ml) est ajoutée goutte à goutte, pendant 1 h, sous atmosphère d'azote, à une solution à 0°C d'hydrure de sodium (1.20 g, 30.00 mmol) dans le THF anhydre (6 ml). 3.5 équivalents d'iodométhane sont ensuite rajoutés (9.2 g, 64.8 mmol). Le mélange est porté à température ambiante puis mis à reflux pendant 19 heures.

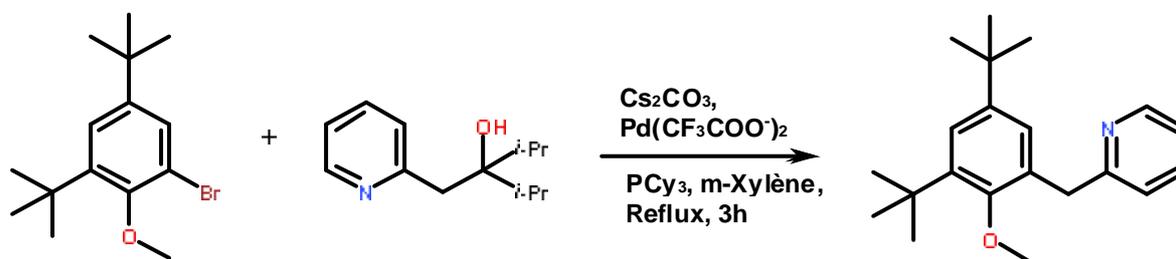
À température ambiante, 160 ml d'eau sont ajoutés à la solution qui est ensuite extraite avec du pentane (3x100 ml). Les phases organiques obtenues sont séchées sur sulfate de magnésium puis évaporées.

Une chromatographie sur colonne de silice 60 (100 % CH₂Cl₂) est ensuite effectuée donnant le 1-bromo-3,5-di-*tert*-butyl-2-methoxybenzene sous forme d'un liquide jaune. 5.5 g (19.4 mmol) du produit sont obtenus.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 1.30 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.40 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.91 (s, 3H, CH₃), 7.28 (d, J = 2.4 Hz, 1H, 4-*H*), 7.41 (d, J = 2.4 Hz, 1H, 6-*H*).

Rendement : 5.5 g, 19.4 mmol, 97 %.

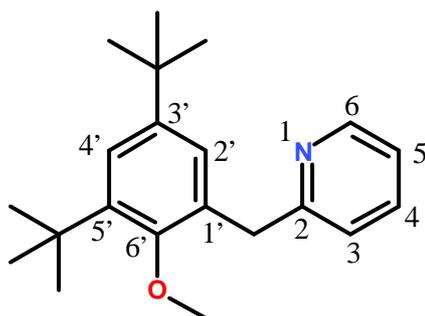
- **2-Synthèse du 2-(3,5-di-*tert*-butyl-2-methoxybenzyl)pyridine.**



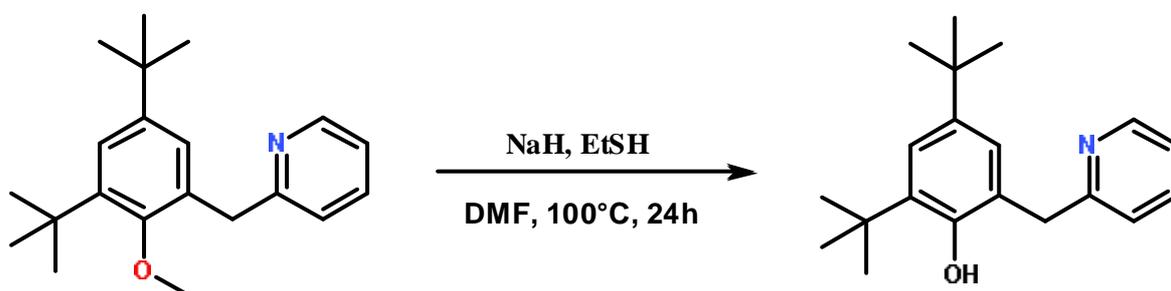
La méthode de T. Niwa^[2] *et al.* a été employée. Le carbonate de césium (2.34 g, 7.20 mmol, 1.20 eq.) est séché sous vide pendant 5 minutes. Sous atmosphère d'azote, le trifluoroacétate de palladium (0.10 g, 0.30 mmol, 0.05 eq.), tricyclohexylphosphine (0.17 g, 0.60 mmol, 0.10 eq.), xylène sec (30 ml), le précurseur bromo-methoxybenzene (1.45 g, 7.20 mmol, 1.20 eq.) et le précurseur 2-4-diméthyl-3-pyridine-2-ylmethyl (1.24 g, 0.60 mmol, 1.00 eq.) sont ajoutés l'un après l'autre à température ambiante. Le mélange est ensuite chauffé à reflux une nuit. La solution est ensuite filtrée à température ambiante et évaporée.

Une chromatographie sur colonne de silice 60 (pentane : acétate d'éthyle, 5-1, $R_f = 0.31$) est ensuite effectuée donnant le produit sous forme d'un liquide jaune. 1.10 g (3.53 mmol) du produit est obtenu ($R = 59\%$).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 1.26 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.43 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.75 (s, 3H, CH_3), 4.27 (s, 2H, CH_2), 6.98-7.17 (m, 3H, 5-H, 4'-H, 6'-H), 7.26-7.31 (m, 1H, 3-H), 7.56 (td, $J = 7.7, 1.9$ Hz, 1H, 4-H), 8.57 (ddd, $J = 4.9, 1.8, 0.9$ Hz, 1H, 6-H).



- **3-Synthèse du 2,4-di-tert-butyl-6-(pyridine-2-ylmethyl)phenol.**

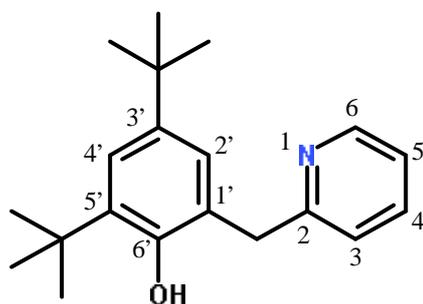


La méthode de V. Diemer^[4] *et al.* a été utilisée. Sous une atmosphère d'azote, sept équivalents d'éthanthiol (0.69 g, 11.2 mmol) sont ajoutés goutte à goutte à une suspension d'hydru de sodium (60% dans l'huile minérale, 0.31 g, 12.8 mmol, 8.0 eq.) dans le DMF (22 ml). Puis le précurseur methoxybenzene-pyridine (0.50 g, 1.6 mmol, 1.0 eq.) est ajouté au mélange. Après agitation à 100°C une nuit, H_2O (4 ml) et HCl (1mol L^{-1} , 13 ml) et un tampon de phosphate (0.5 mol L^{-1} , $\text{pH} = 7.0$) sont ajoutés. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther (2x50 ml). Les phases organiques sont séchées sur sulfate de magnésium et évaporées.

Une chromatographie sur colonne de silice 60 (pentane : CH_2Cl_2 , 7-3, $R_f = 0.53$) est ensuite effectuée donnant le produit sous forme d'un solide blanc. 0.31 g (1.04 mmol) du produit est obtenu pour un rendement de 65 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 1.31 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.47 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.10 (s, 2H, CH_2), 7.06 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H, 6'-H), 7.17 (ddd, $J = 7.6, 5.0, 1.1$ Hz, 1H, 5-H), 7.24 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, 4'-H), 7.34 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, 3-H), 7.67 (td, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 1H, 4-H), 8.45 (ddd, $J = 5.0, 1.7, 0.9$ Hz, 1H, 6-H), 11.40 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 28.82 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.66 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.14 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 41.15 (CH_2), 120.72 (1'-C), 121.72 (5-C), 121.98 (3-C), 123.85 (4'-C), 125.34 (6'-C), 136.90 (3'-C), 137.00 (4-C), 140.40 (5'-C), 146.40 (5'-C), 146.61 (6-C), 151.84 (2'-C), 160.53 (2-C).



Spectroscopie de masse.

El : m/z (%) : 297 (54) $[\text{M}]^+$, 282 (100) $[\text{M-OH}]^+$, 254 (18) $[\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}]$, 226 (20) $[\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}]$.

Haute résolution : m/z (%) : 298.2168(1) $[\text{M}+\text{H}]$

Analyse élémentaire.

CHN, exp. (calc.) [%] : $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$: C 79.90 (80.76), H 9.09 (9.15), N 4.52 (4.71).

B) Structures.

- **PhOH-CH₂-Py.**

Les cristaux obtenus par Suzanne Löffler ont été analysés par diffraction des rayons X à l'université de Göttingen par le Dr. D. Kratzer. PhOH-CH₂-Py cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $\text{C2}/c$ avec une molécule dans l'unité asymétrique. (**Figure 5.3**). Les molécules voisines sont connectés par liaison hydrogène intermoléculaire entre l'atome d'oxygène du groupement phénolique et l'atome d'azote de la pyridine. La distance d'interaction est

relativement longue, $d_{O-N} = 2.74 \text{ \AA}$. L'angle de cette interaction est d'environ 175° .

De cette liaison résulte un empilement en zig-zag des molécules dans le cristal avec un angle d'environ 113° entre les cycles (**Figures 5.4a à 5.4c**).

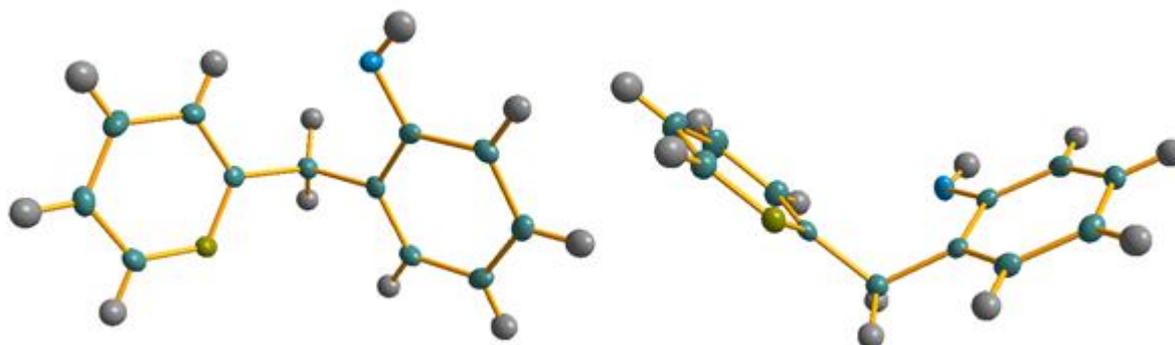


Figure 5.3. Structure cristalline de PhOH-CH₂-Py.

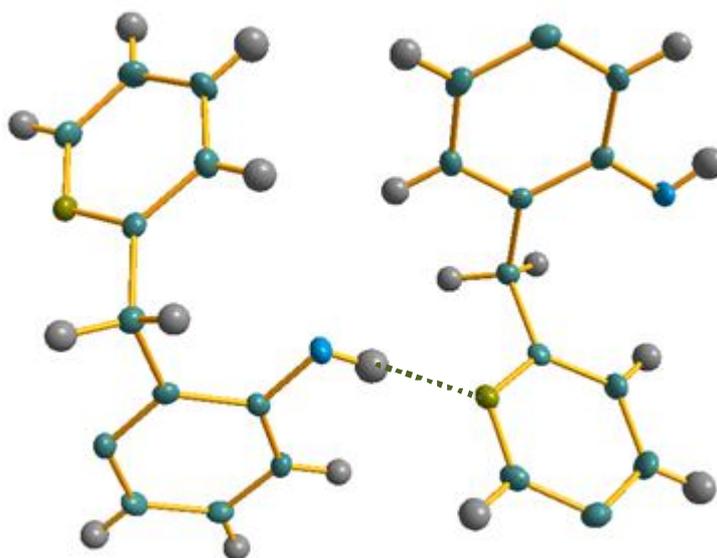


Figure 5.4a Empilement des molécules proches de PhOH-CH₂-Py.

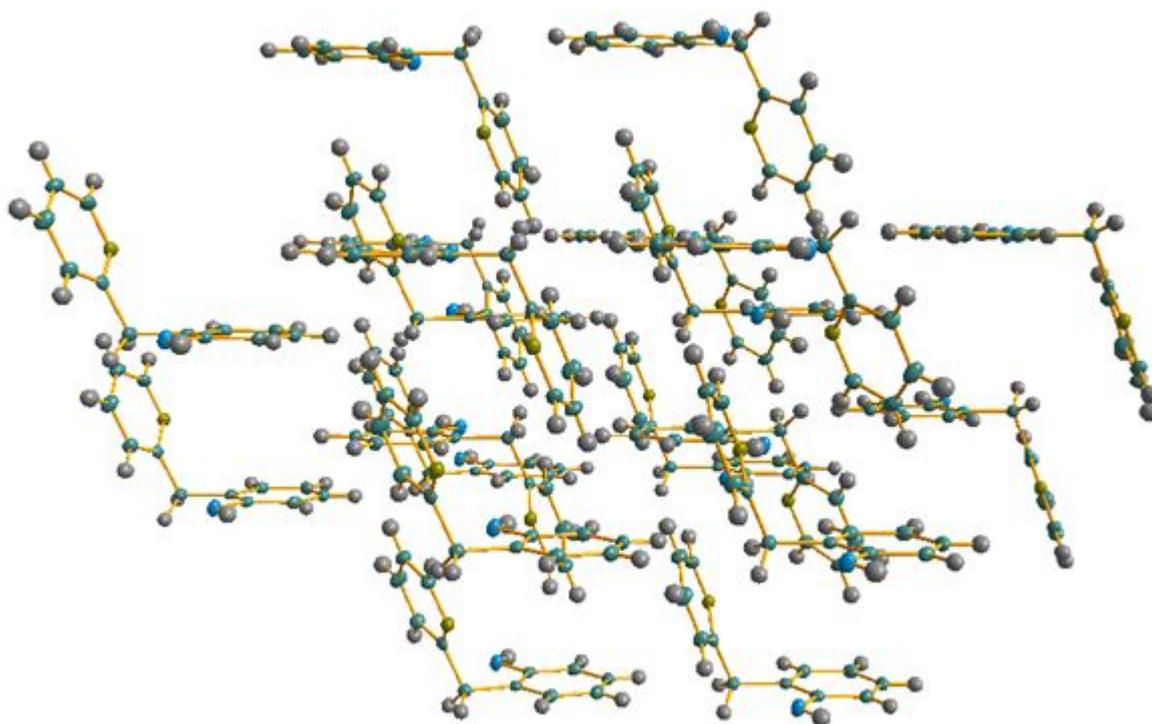


Figure 5.4b. Empilement des molécules proches de PhOH-CH₂-Py.

- **^tBu₂PhOH-CH₂-Py.**

^tBu₂PhOH-CH₂-Py cristallise dans le groupe d'espace P2₁/n avec une molécule dans l'unité asymétrique. Dans cette structure, un des groupements *tert*-butyl apparaît comme désordonné à hauteur de 5%. Contrairement à PhOH-CH₂-Py, une liaison hydrogène intramoléculaire est présente ($d_{\text{O-N}} = 2.70 \text{ \AA}$ avec un angle de 169°). L'angle d'interaction est, par contre, aussi important que pour PhOH-CH₂-Py (**Figure 5.5**).

Par ailleurs la molécule ne présente pas d'interaction intermoléculaire spécifique. L'empilement des molécules dans le cristal, également, ne dispose pas d'un agencement remarquable (**Figure 5.6**).

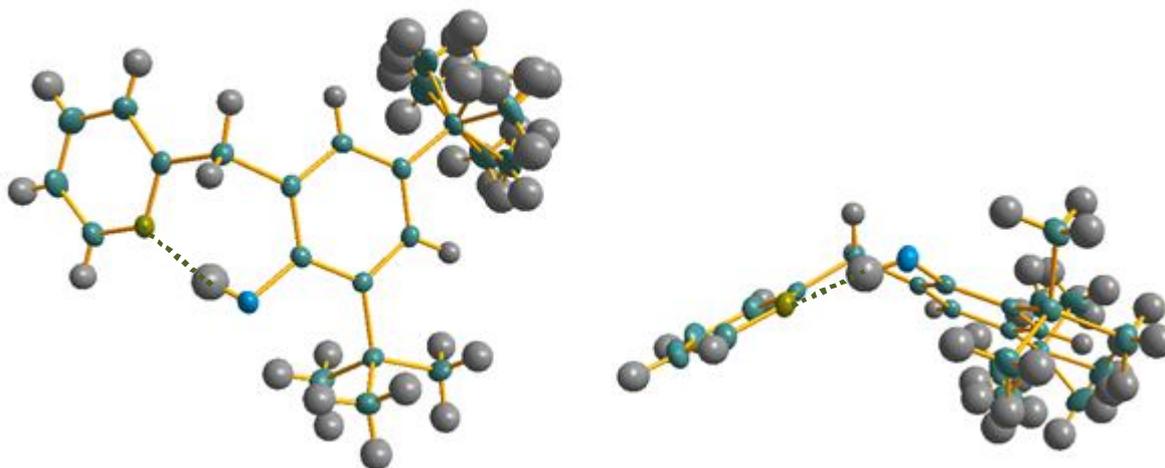


Figure 5.5. Structure cristalline de ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$.

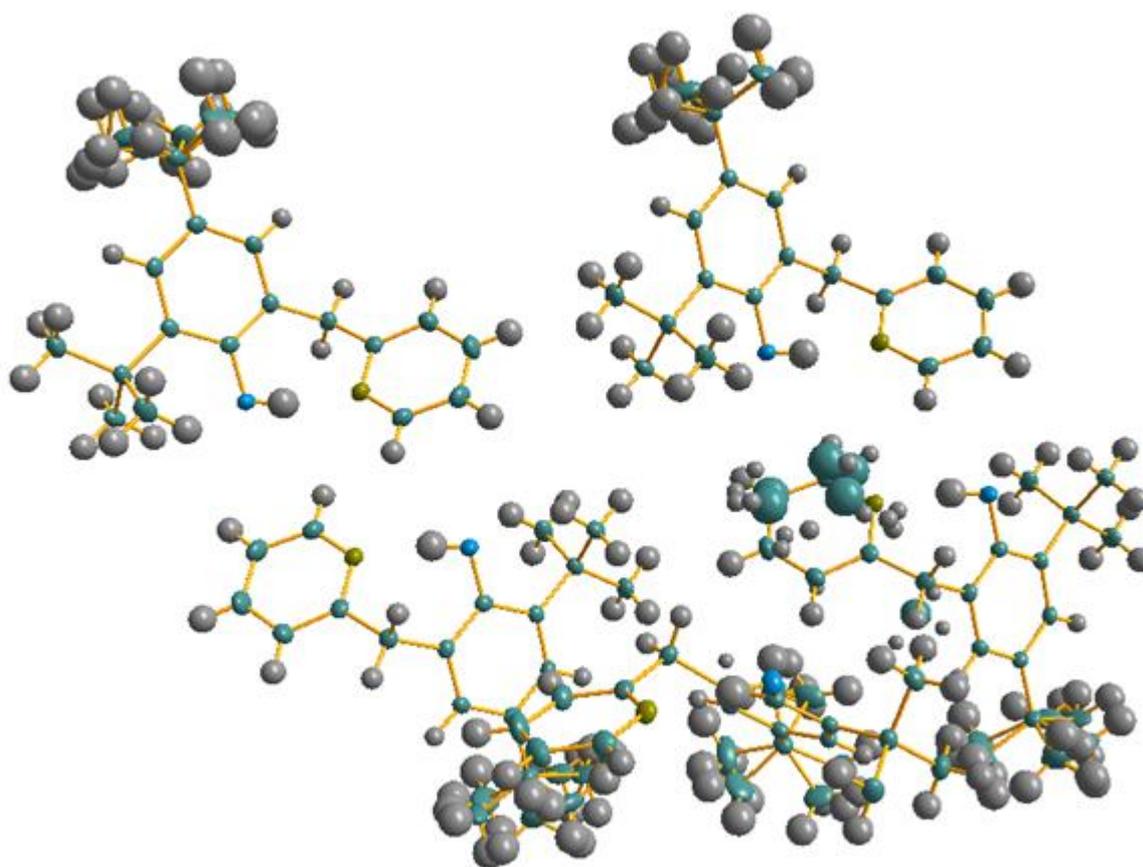


Figure 5.6. Empilement cristallin de ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$.

C) Electrochimie.

Des expériences de voltammétrie cyclique ont été menées sur les différents composés. La **Figure 5.7** présente les voltammogrammes de (a) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, (b) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$ et (c) $\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$ obtenus dans le dichlorométhane en présence de 0.1 mol L^{-1} de TBAPF_6 . Le couple Fc^+/Fc a été utilisée comme référence interne (vague à 0 V). Ces résultats sont commentés dans la partie Analyses des résultats de ce chapitre.

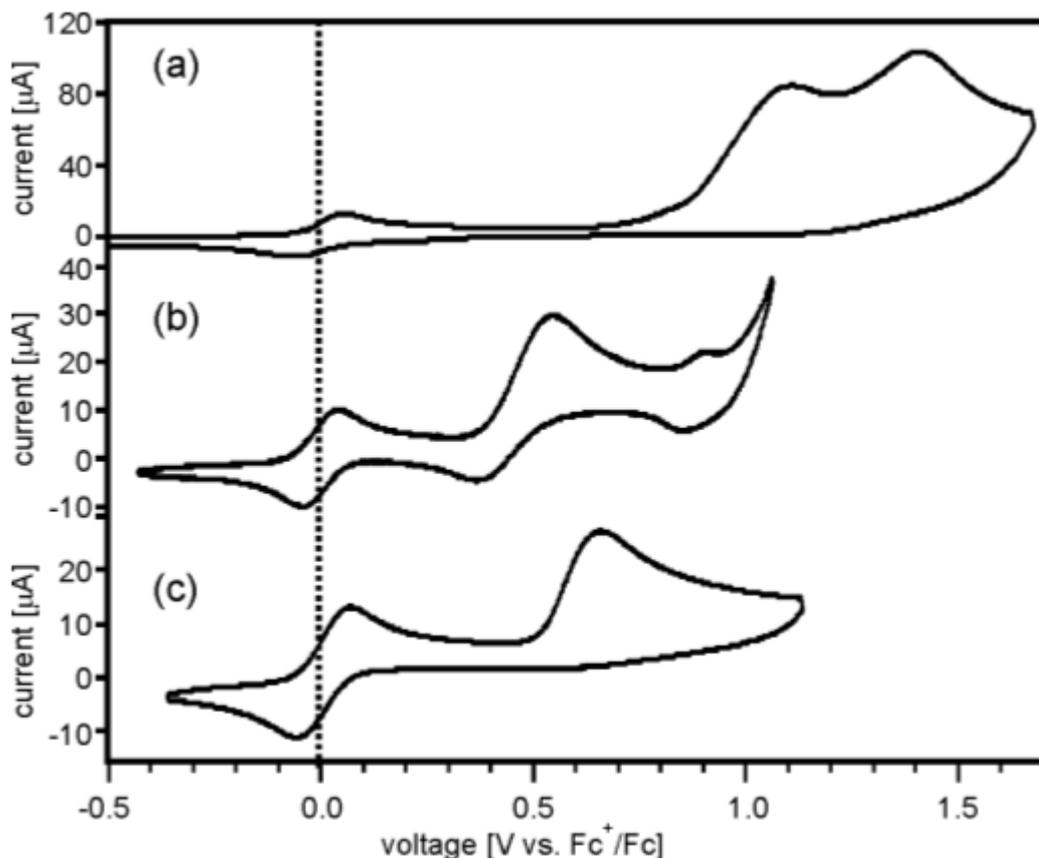


Figure 5.7. Voltammogrammes cycliques de (a) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, (b) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$ et (c) $\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$.

Couple redox	E° [V vs Fc^+/Fc]
$\text{PhOH}^+/\text{PhOH}^{[5]*}$	1,25
$\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}^+/\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$	0,66
${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}^+/\text{}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$	1,05
${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}^+/\text{}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$	0,54
$[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ / [\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]$	0,77

* La valeur est convertie de V vs SCE en V vs Fc^+/Fc en soustrayant 0.38 V.

D) Absorption optique.

Les spectres d'absorption optique des composés et leurs références ainsi que du complexe $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+$ ont été obtenus dans le dichlorométhane. La **Figure 5.8** montre la fenêtre 245-500 nm, l'ensemble des composés ne présentant pas d'absorption au-delà de 500 nm.

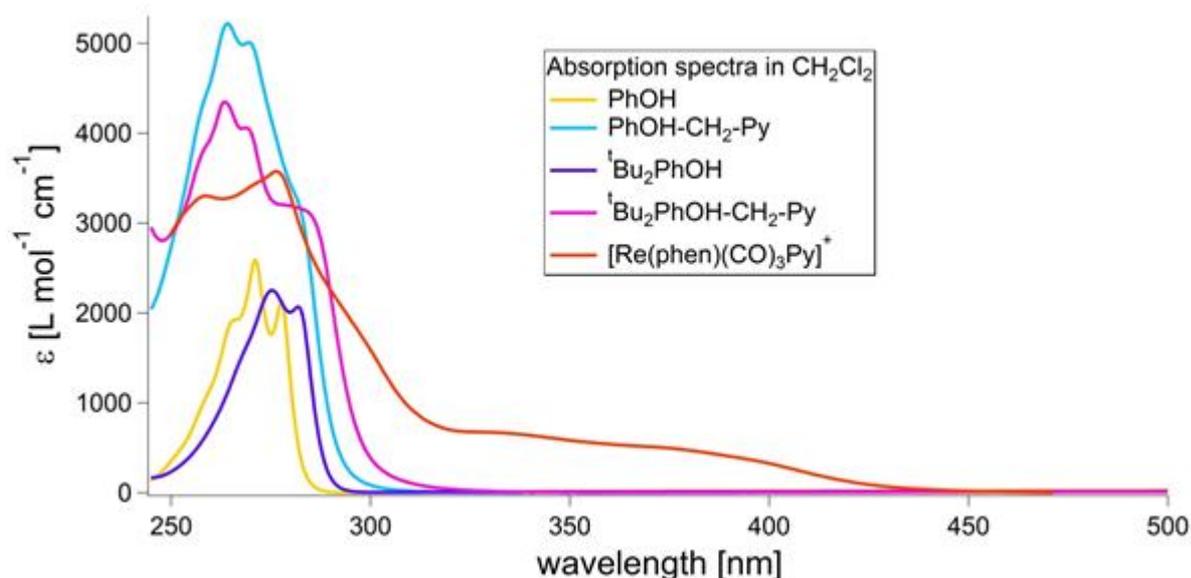


Figure 5.8. Spectres d'absorption optique des composés utilisés.

Du au découplage du cœur phénolique et de la pyridine, les composés ne présentent pas d'absorption significative au-delà de 350 nm. L'utilisation du complexe $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+$ (tracé orange) est donc possible ici avec une excitation à 410 nm.

E) Expériences d'émission et de durée de vie.

- **Méthodologie.**

Cinq sets d'expériences de titration en émission et durée de vie ont été menés sur chacun des composés. Le but de ces différents sets a été d'obtenir des résultats précis et complets sur ces systèmes en adaptant, au fur et à mesure, des paramètres comme la concentration des espèces, le solvant ou la substitution proton/deuteron. Les différents sets d'expériences sont décrits dans le **Tableau 5.1**.

Tableau 5-1. Description des expériences.

Set	phénol [mmol L ⁻¹]	Solvant des composés hydrogénés	Solvant des composants deutérés	émission	durée de vie	hydrogéné	deutééré
1	0-100	CH ₂ Cl ₂ , DMF	CH ₂ Cl ₂ , DMF	x	x	x	x
2	0-40	CH ₂ Cl ₂ , DMF	CH ₂ Cl ₂ , DMF	x	x	x	
3	0-10	CH ₂ Cl ₂ , DMF	CH ₂ Cl ₂ DMF	x	x	x	x
4	0-10	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂ +0.1 M CH ₃ OD*	x	x	x	x
5	0-10	CH ₂ Cl ₂ + 0.1 M CH ₃ OH	CH ₂ Cl ₂ +0.1 M CH ₃ OD*	x	x	x	x

* pureté isotopique 99 %

Les sets 3 à 5 comportent également des modifications sur la façon d'obtenir les molécules deutérées. Dans les sets 1 à 3, ces molécules ont été obtenues par dissolution dans le méthanol deutéré (CH₃OD*) puis évaporation du solvant après deux heures de mélange. Usuellement cette méthode permet d'obtenir les composés sous leur forme deutérée. Dans le cas de ces systèmes d'autres méthodes ont données de meilleurs résultats. Dans le set 4, les expériences de titration ont été menées en présence, dans la solution, d'une quantité de CH₃OD*. Dans le set 5, une dissolution préalable des produits dans un mélange acétonitrile/D₂O suivi d'une évaporation a été effectuée. Les expériences ont ensuite été menées en présence de CH₃OD*. L'ensemble des figures se reportant à ses expériences, excepté le set 5 présenté plus bas, a été porté en **Annexe 5.1**.

Une fois les titrations effectuées, les données ont été traitées avec l'équation de Stern-Volmer. K_{SV} , la pente de la droite obtenue sur ce graphique, a été extraite. La constante de vitesse de désactivation k_q a ensuite été calculée à l'aide de la valeur de la durée de vie de l'état excité sondé (sans désactivateur). L'ensemble de ces données ont été compilées en **Annexe 5.2**.

A partir de ces données, l'effet isotopique cinétique a été calculé pour chaque paire de molécule hydrogénée/deutérée (**Annexe 5.3**). Une appréhension de la qualité des courbes a également été effectuée en divisant la déviation de la pente obtenue dans les graphiques de Stern-Volmer par la valeur de cette pente (**Annexe 5.4**). Ce paramètre permet d'évaluer l'éparpillement moyen autour de la droite « idéale » de Stern-Volmer.

F) Résultats du set 5.

L'ensemble des expériences effectuées a permis d'accéder à des données particulièrement claires concernant ces systèmes. Plus précisément, le set 5, après évolution des conditions expérimentales, montre des résultats très intéressants en titration de l'émission, durée de vie et, également, en absorption transitoire.

- **Titration en émission.**

Des titrations en émission du complexe $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+$ dans son état excité ont été effectués pour tous les quatre composés hydrogénés puis deutérés. Les concentrations de désactivateur phénol-pyridine étaient comprises entre 0 et 10 mmol L^{-1} . La concentration du complexe de Re(I) était de $6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. La longueur d'onde d'excitation était 410 nm.

Prenant en compte l'ensemble des améliorations opérées au cours des sets 1 à 4, les composés deutérés ont été obtenue par dissolution du produit dans un mélange acétonitrile/eau lourde (D_2O) 5:1. Après deux heures de mélange, le solvant a été évaporé. Cette opération a été réalisée deux fois. Egalement les expériences se sont déroulées dans le dichlorométhane en présence de méthanol deutéré (99 % de pureté isotopique, 0.1 mol L^{-1}). Ces conditions nous ont permis d'obtenir le maximum de molécules deutérées comparé aux méthodes usuelles. Afin de prendre en compte les modifications dues au mélange de solvant, les titrations avec les molécules hydrogénées se sont déroulées dans le dichlorométhane en présence de 0.1 mol L^{-1} de méthanol.

Les **Figures 5.9a** à **5.9d** présentent les résultats obtenues pour a) PhOH, b) PhOD, c) PhOH-CH₂-Py et d) PhOD-CH₂-Py. Les **Figures 5.10a** à **5.10d** présentent, quant à elles, les données des composés avec substituants *tert*-butyl, a) ^tBu₂PhOH, b) ^tBu₂PhOD, c) ^tBu₂PhOH-CH₂-Py et d) ^tBu₂PhOD-CH₂-Py. Les graphiques de Stern-Volmer associés à ces deux catégories de composés sont présentés en **Figures 5.9e** et **5.10e**. Enfin les données extraites de ces expériences sont compilées dans le **Tableau 5.2**.

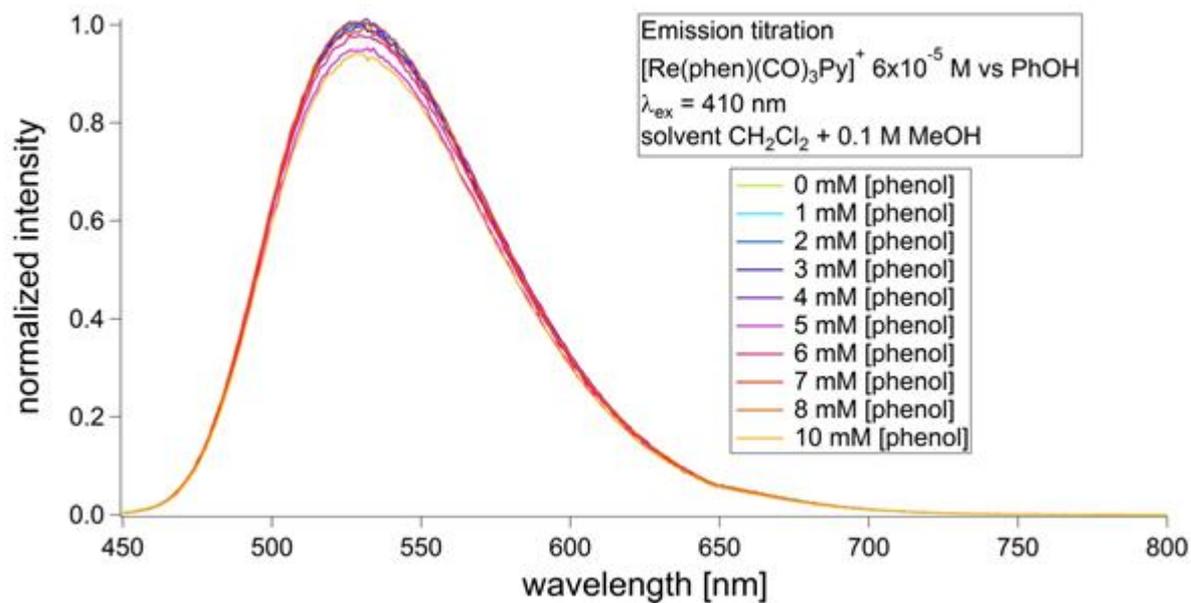


Figure 5.9a. Titration en émission avec PhOH.

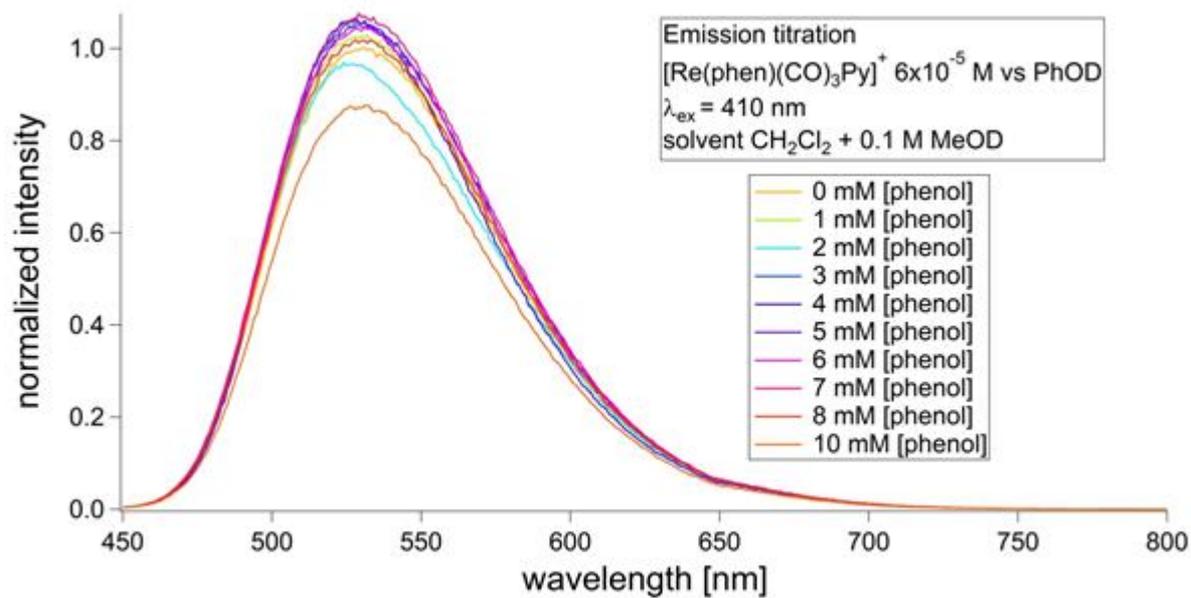


Figure 5.9b. Titration en émission avec PhOD.

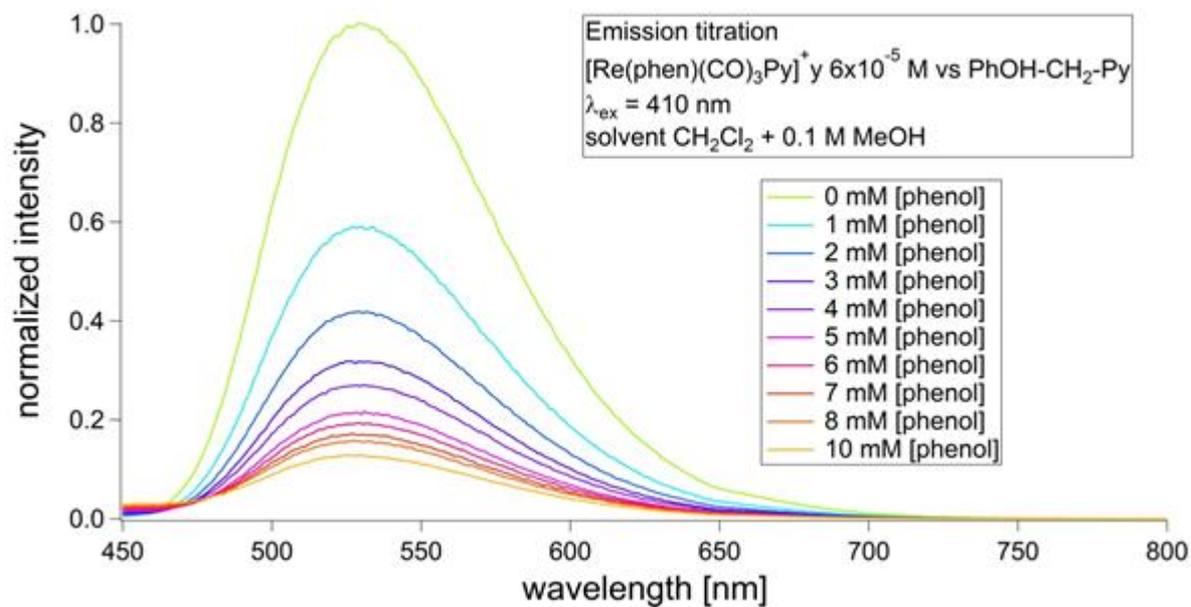


Figure 5.9c. Titration en émission avec PhOH-CH₂-Py.

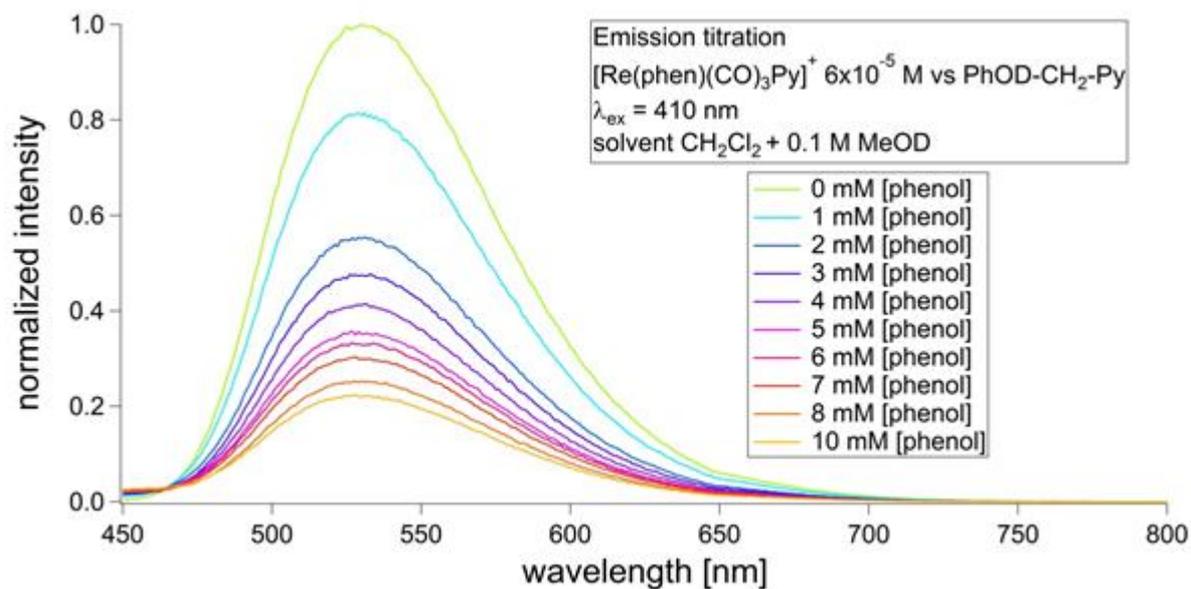


Figure 5.9d. Titration en émission avec PhOD-CH₂-Py.

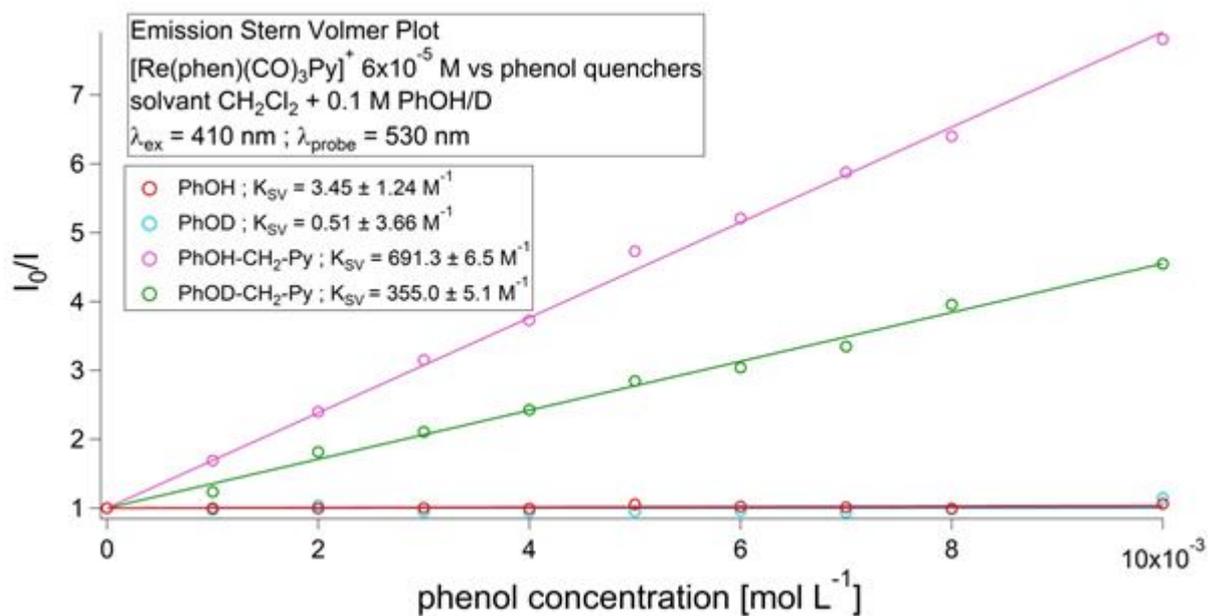


Figure 5.9e. Graphique de Stern-Volmer pour les composés type phénol.

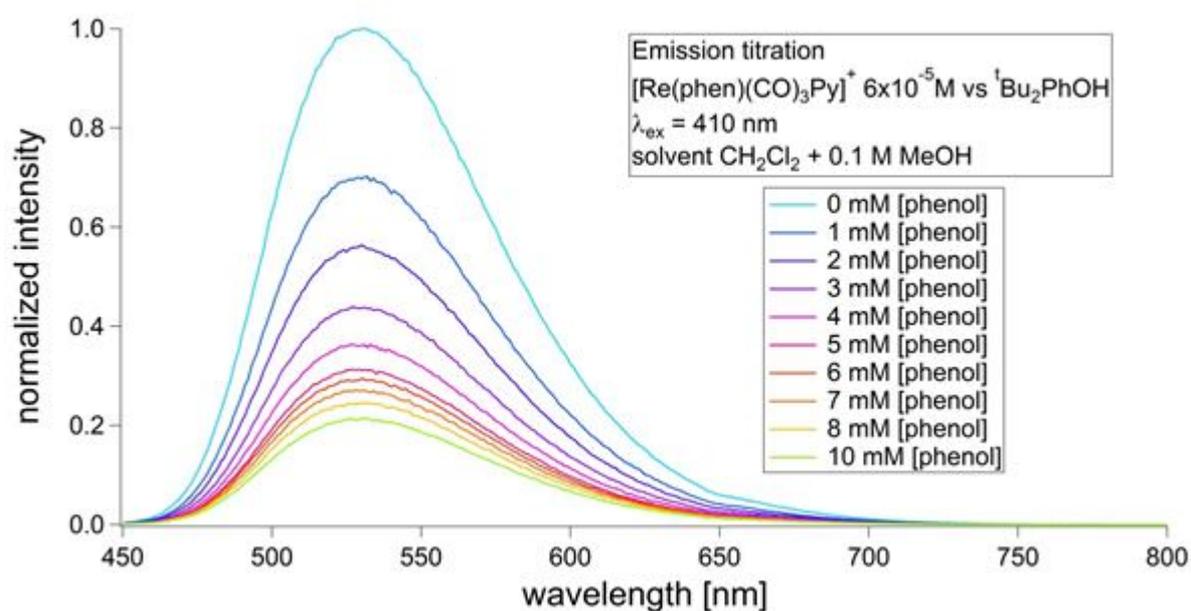


Figure 5.10a. Titration en émission avec ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$.

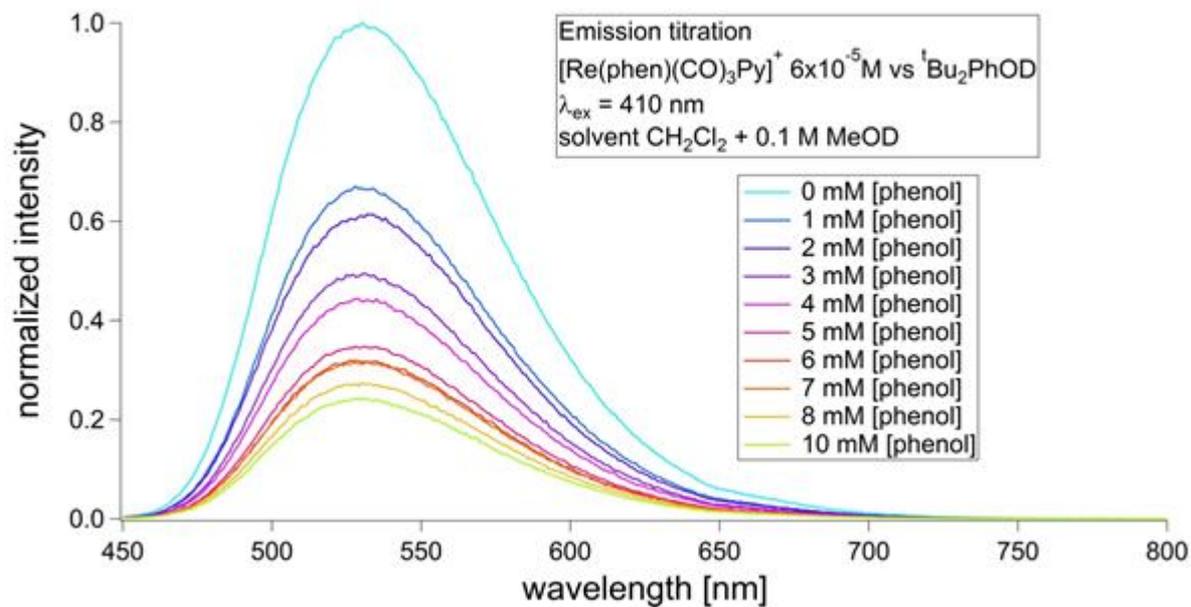


Figure 5.10b. Titration en émission avec ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD}$.

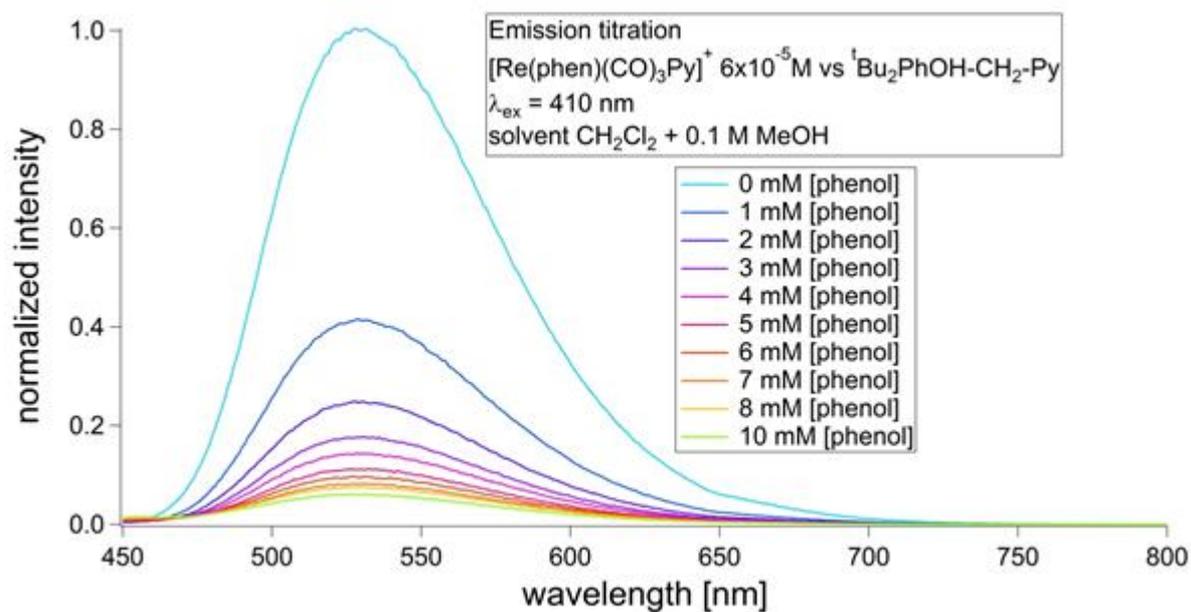


Figure 5.10c. Titration en émission avec ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$.

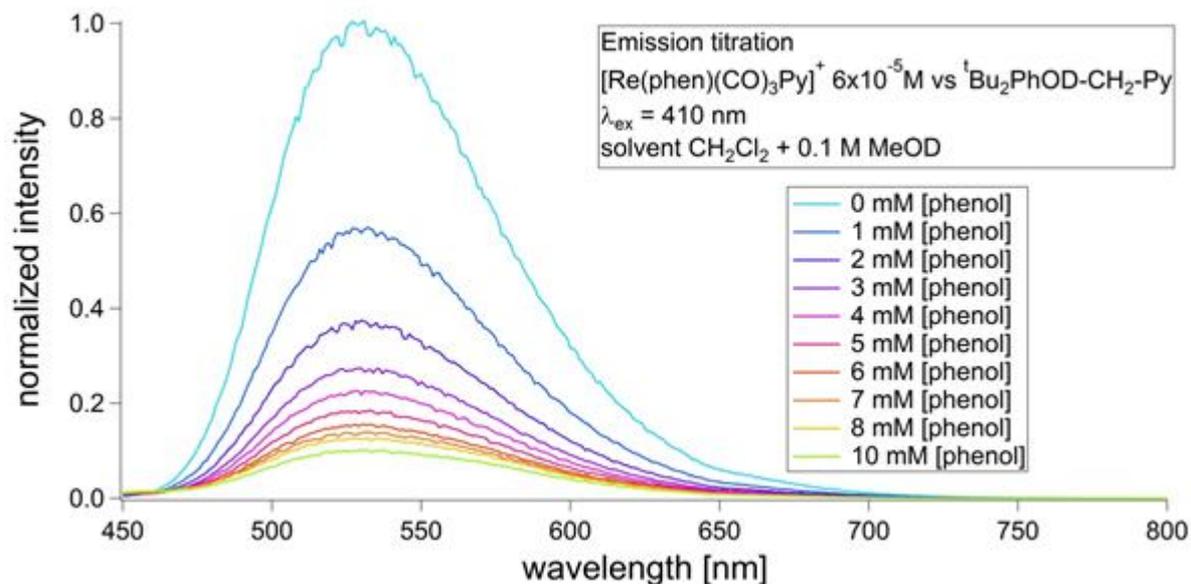


Figure 5.10d. Titration en émission avec ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD-CH}_2\text{-Py}$.

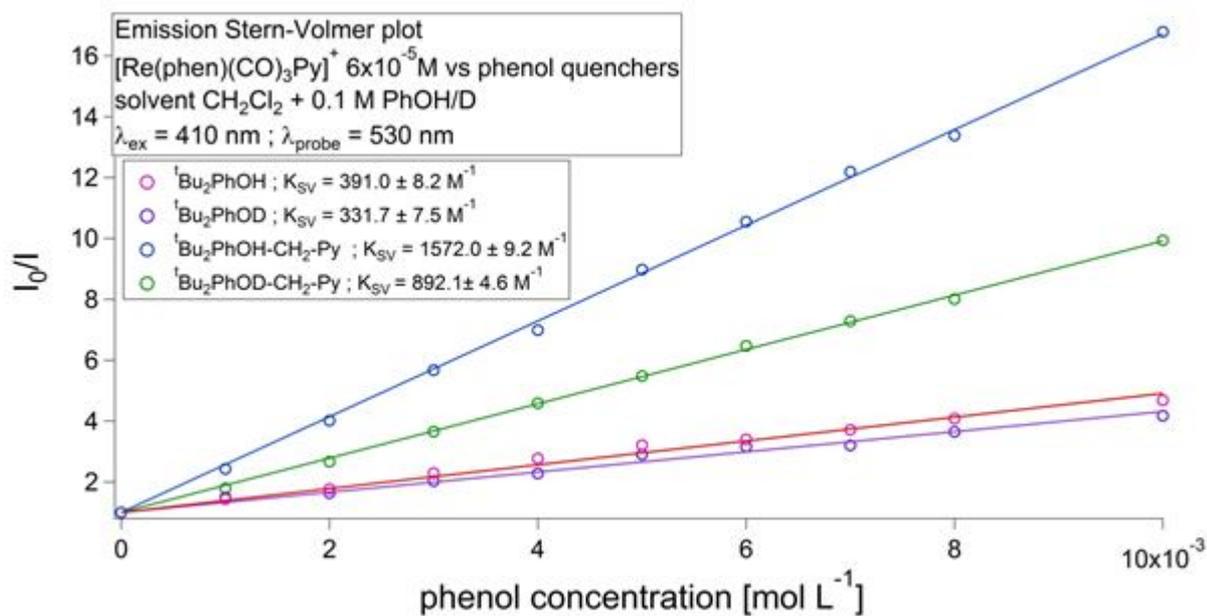


Figure 5.10e. Graphique de Stern-Volmer pour les composés type di-*tert*-butyl phénol.

- **Titration en durée de vie.**

Des titrations de la durée de vie de l'état excité du complexe ont également été réalisées avec ces phénol-pyridines. Les conditions de solvant et de longueur d'onde d'excitation étaient semblables. L'intensité de la fluorescence en fonction du temps a été mesurée à $\lambda_{\text{probe}} = 530 \text{ nm}$. Les mêmes expériences ont été effectuées avec les molécules deutérées.

Les résultats obtenus sont présentés en **Figures 5.11a** à **5.11d** pour les composés de type phénol, a) PhOH, b) PhOD, c) PhOH-CH₂-Py et d) PhOD-CH₂-Py. Les composés de type di-*tert*-butyl phénol sont présentés dans les **Figures 5.12a** à **5.12d**, a) ^tBu₂PhOH, b) ^tBu₂PhOD, c) ^tBu₂PhOH-CH₂-Py et d) ^tBu₂PhOD-CH₂-Py.

Les données ont ensuite été traitées et les graphiques de Stern-Volmer correspondant sont donnés en **Figures 5.11e** et **5.12e**.

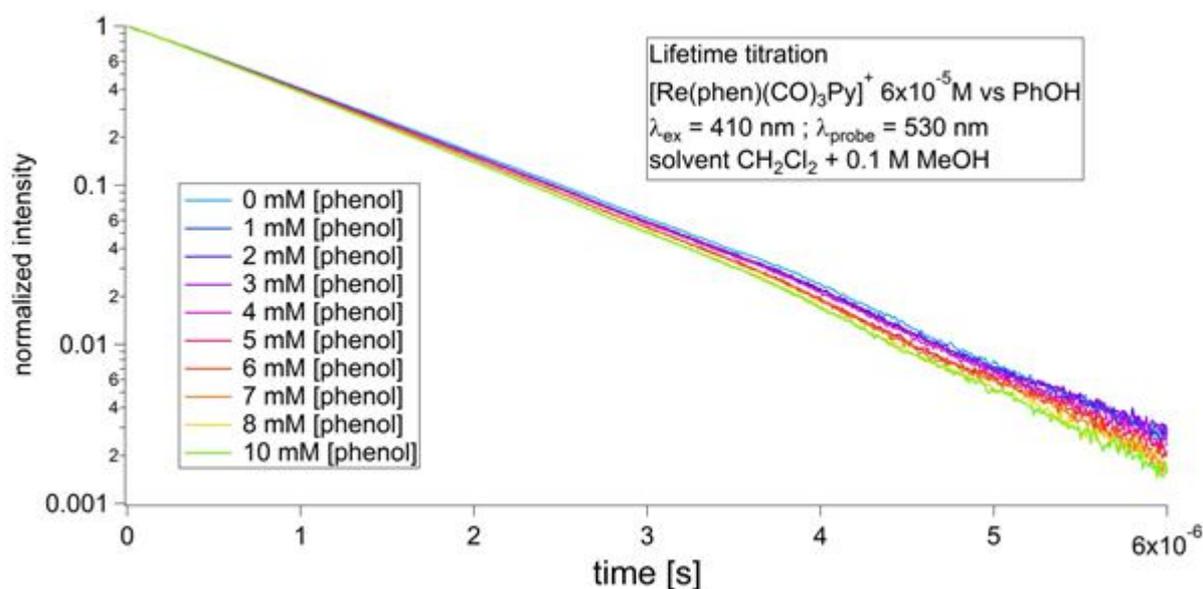


Figure 5.11a. Titration en durée de vie avec le désactivateur PhOH.

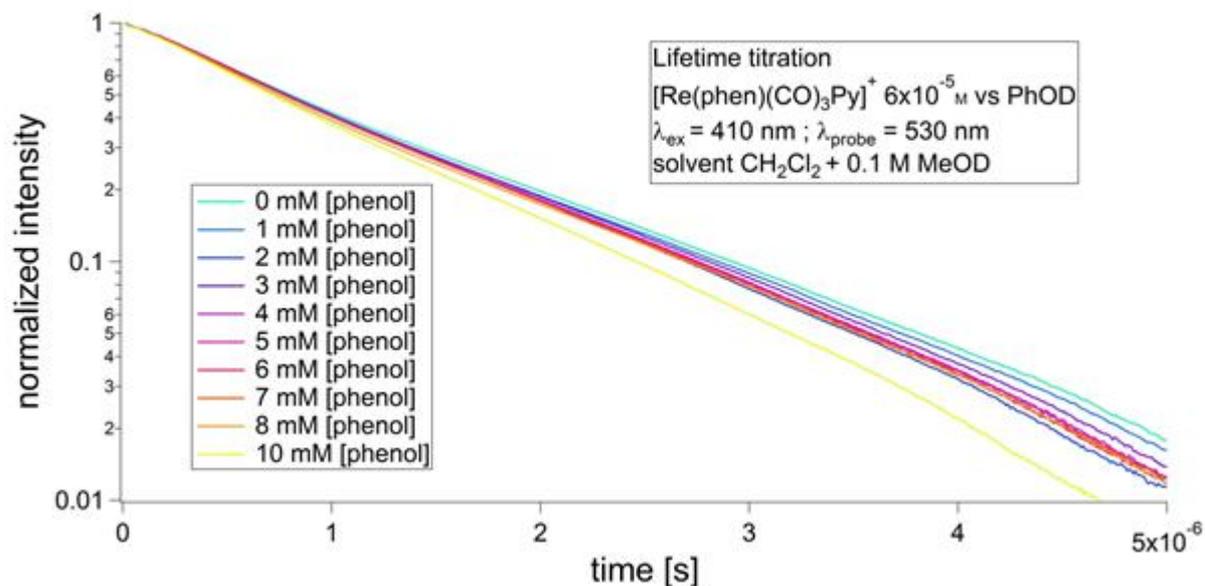


Figure 5.11b. Titration en durée de vie avec le désactivateur PhOD.

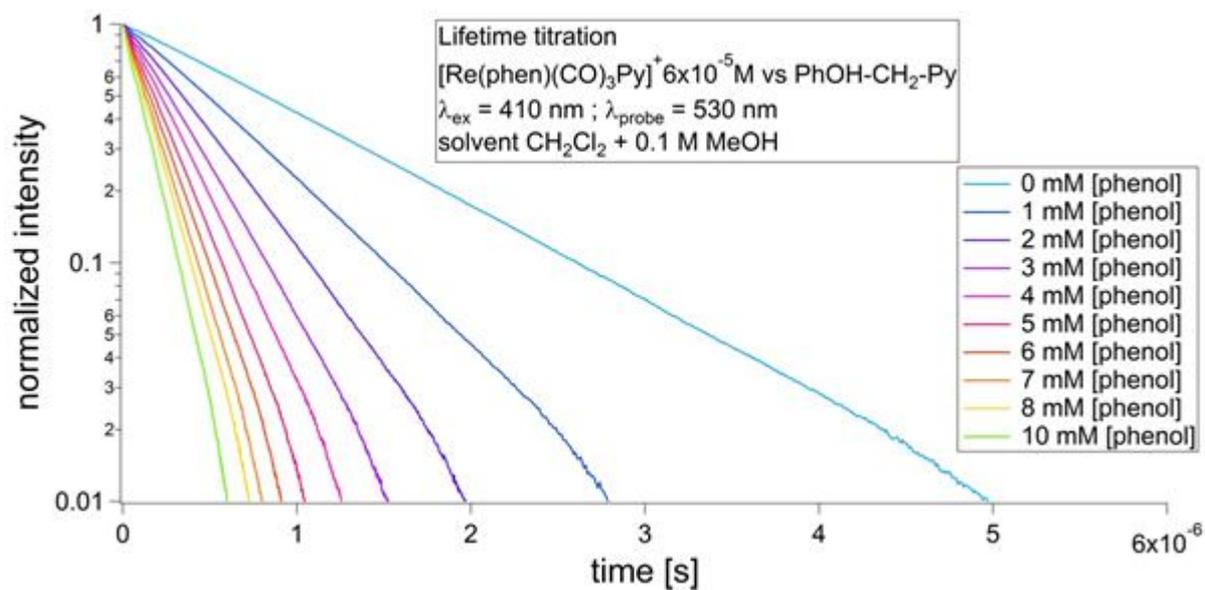


Figure 5.11c. Titration en durée de vie avec le désactivateur PhOH-CH₂-Py.

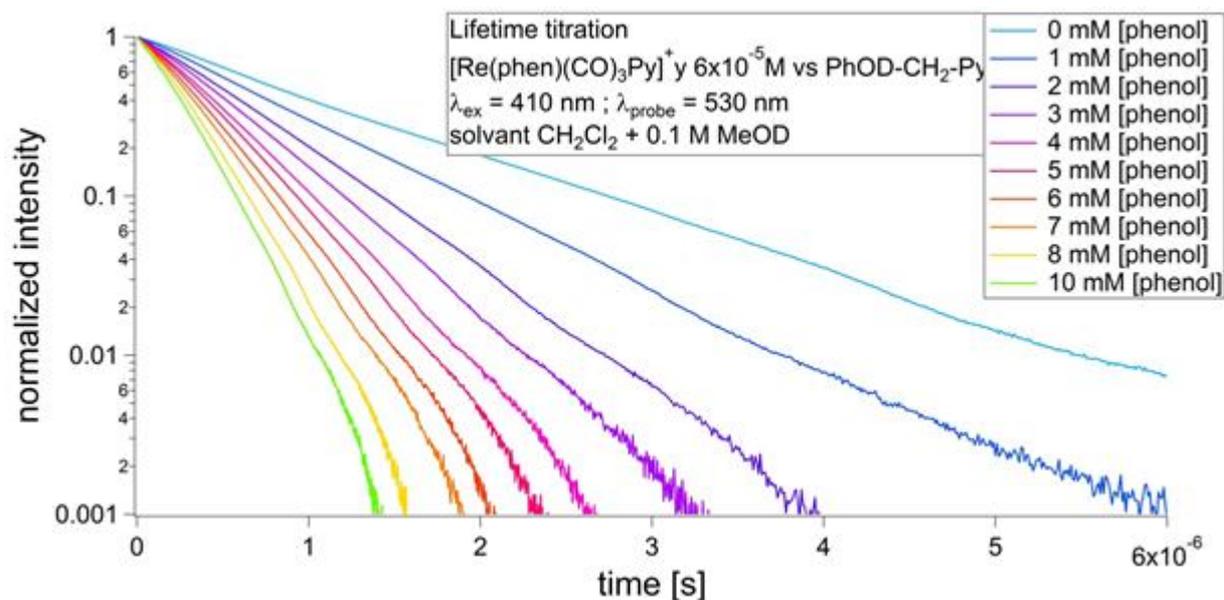


Figure 5.11d. Titration en durée de vie avec le désactivateur PhOD-CH₂-Py.

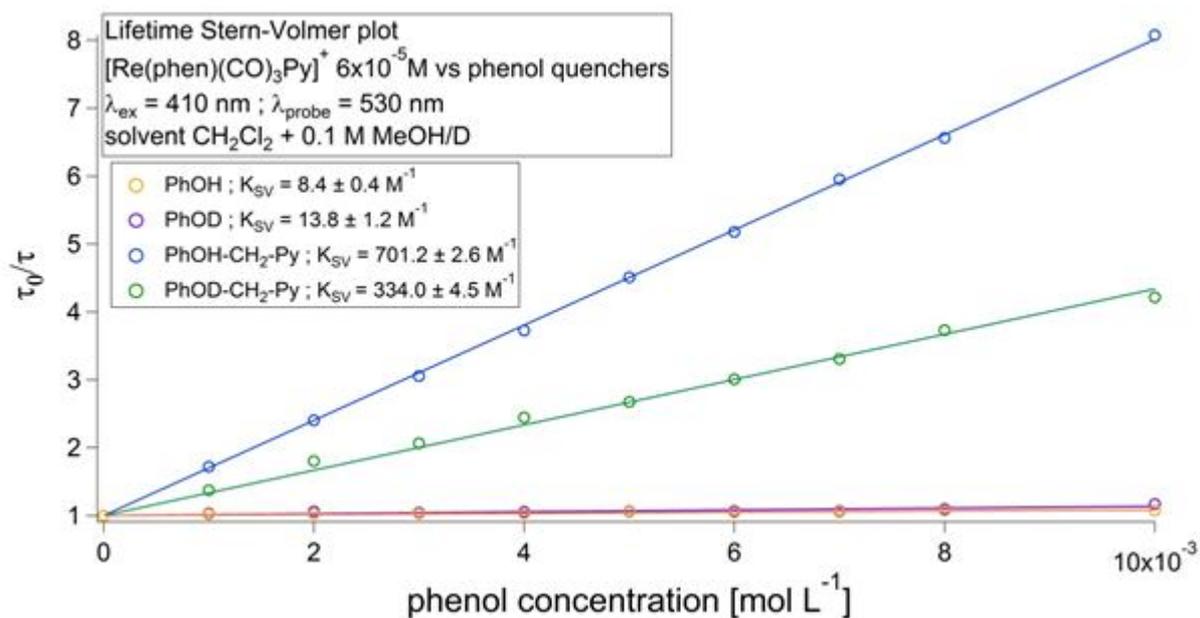


Figure 5.11e. Graphique de Stern-Volmer pour les composés de type phénol.

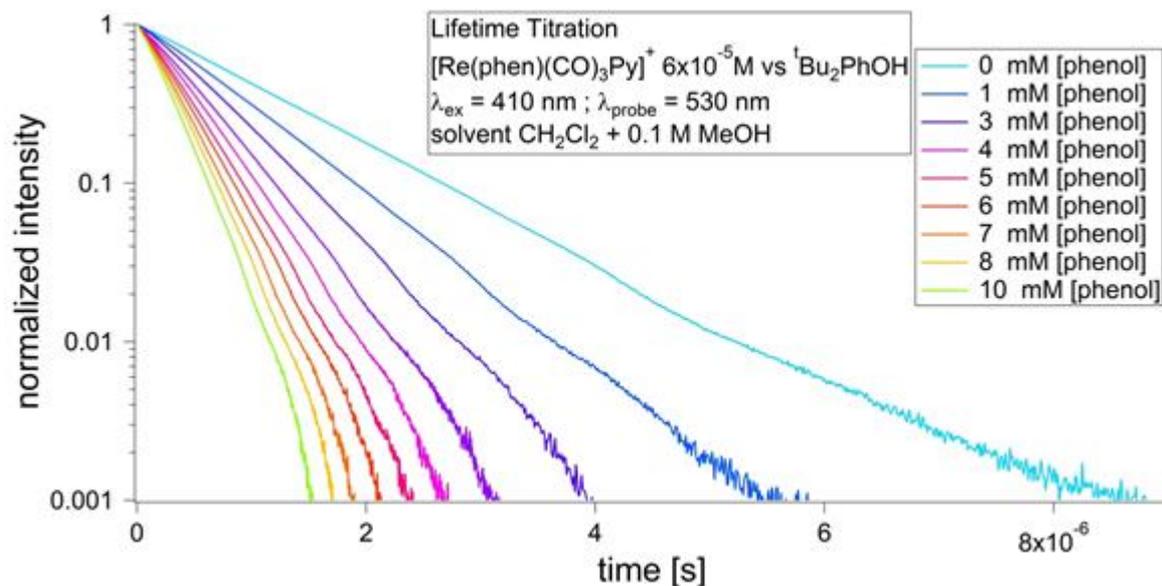


Figure 5.12a. Titration en durée de vie avec le désactivateur $t\text{Bu}_2\text{PhOH}$.

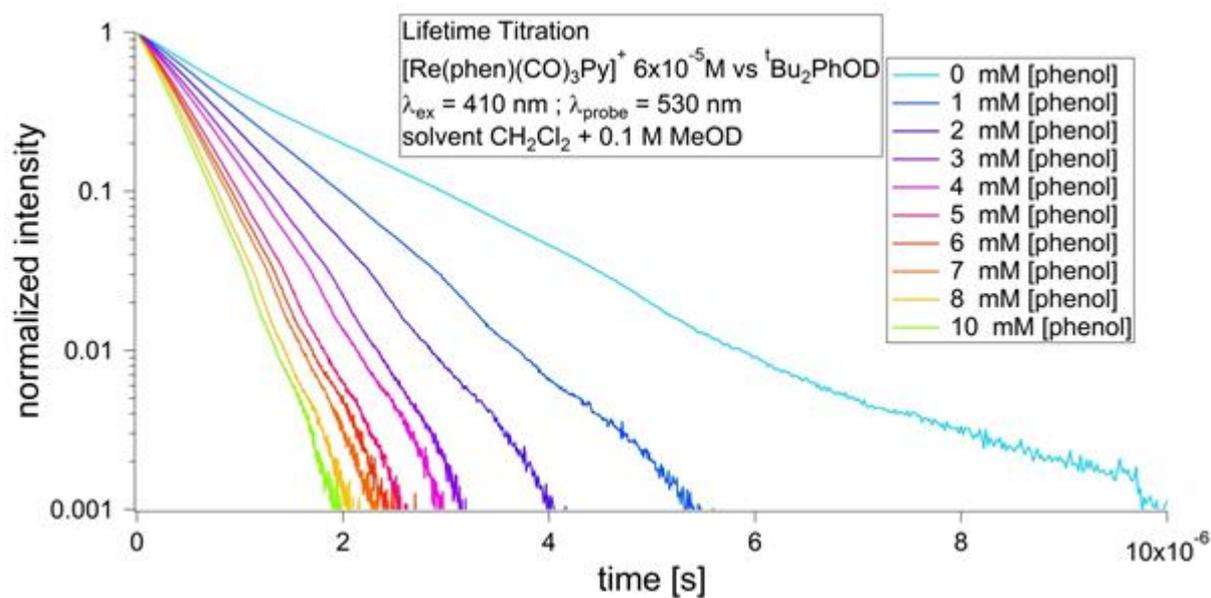


Figure 5.12b. Titration en durée de vie avec le désactivateur $t\text{Bu}_2\text{PhOD}$.

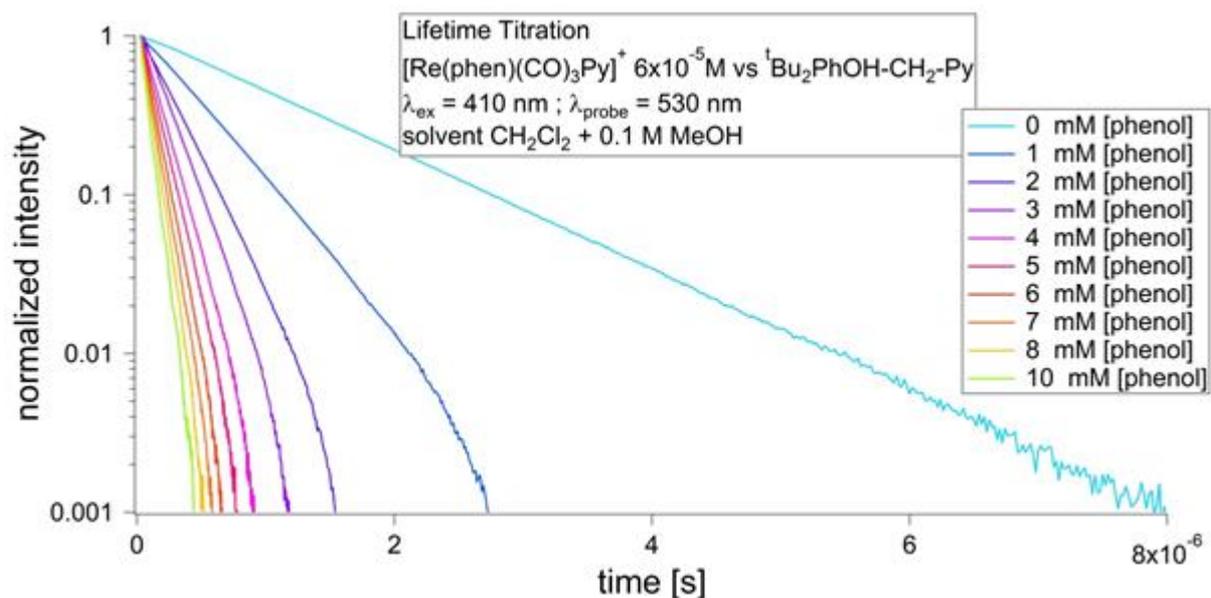


Figure 5.12c. Titration en durée de vie avec le désactivateur ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$.

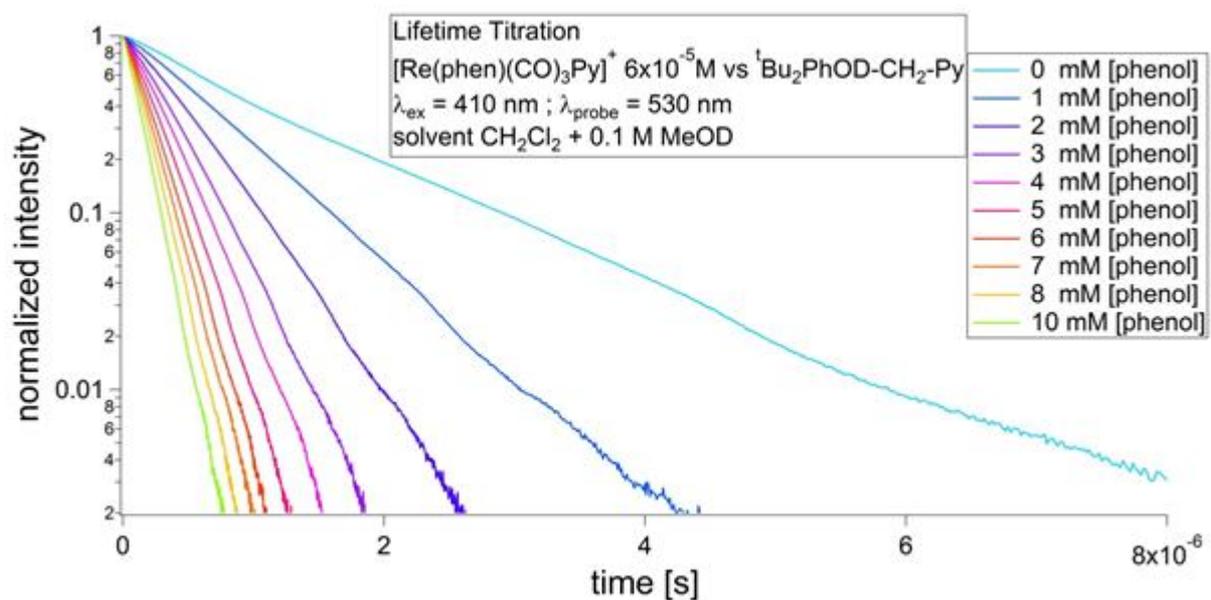


Figure 5.12d. Titration en durée de vie avec le désactivateur ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD-CH}_2\text{-Py}$.

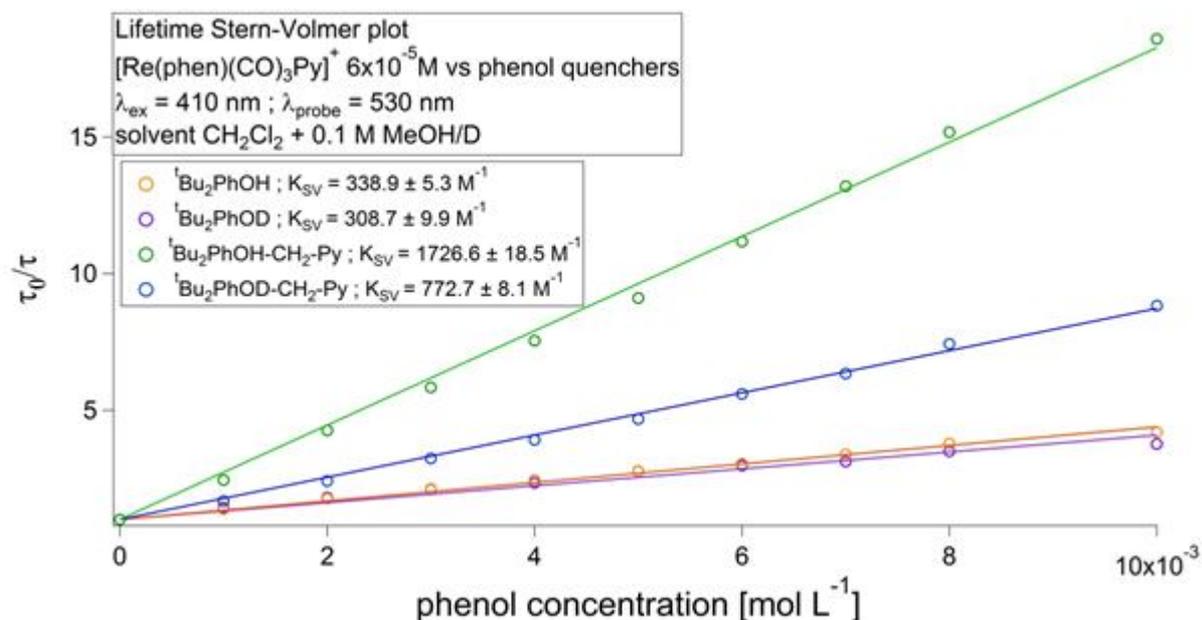


Figure 5.12e. Graphique de Stern-Volmer pour les composés de type di-*tert*-butyl phénol.

- **Absorption transitoire.**

Afin de sonder les produits de réactions de ces différentes réactions, des expériences d'absorption transitoire ont été menées. Dans un premier temps, ces expériences ont visé l'acquisition de données sur les radicaux déprotonés que peuvent produire ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$ et $\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$. Dans ce sens, un mélange de 5 mM de dicyanonaphtalène (DCN) et de 0.3 mol L^{-1} de biphenyl (BP) dans l'acétonitrile a été utilisé. Ce mélange permet la photogénération de radicaux neutre à partir des composés de départ^[7]. Afin d'identifier de potentiels intermédiaires, l'absorption des composés a été mesurée à différents temps après le pulse laser d'excitation. Les résultats sont donnés en **Figure 5.13a** pour DCN-BP seul, **5.13b** pour $\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$ et **5.13c** pour ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-py}$.

Dans un deuxième temps, l'absorption transitoire des composés a été mesurée en présence du complexe $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+$ dans le dichlorométhane et l'acétonitrile, $6.6 \mu\text{s}$ après le pulse laser, afin de détecter d'éventuels radicaux basés sur les phénol-pyridines. La **Figure 5.14a** présente les spectres obtenus dans le dichlorométhane pour le complexe seul et le complexe accompagné de ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$ et $\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$. La **Figure 5.14b** présente les mêmes systèmes dans l'acétonitrile. Les premières expériences d'absorption transitoires ont été réalisées à l'Université de Genève par moi-même, de meilleurs résultats

(présentés ici) ont été obtenues par le Dr. Catherine Bronner à l'Université de Göttingen.

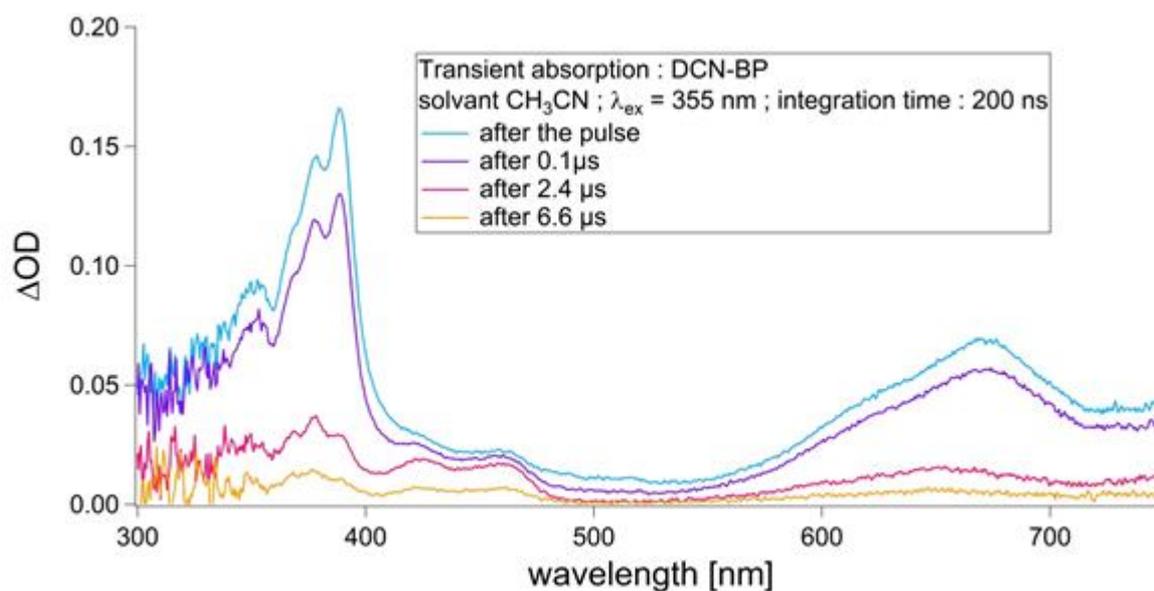


Figure 5.13a. Absorption transitoire de DCN-BP.

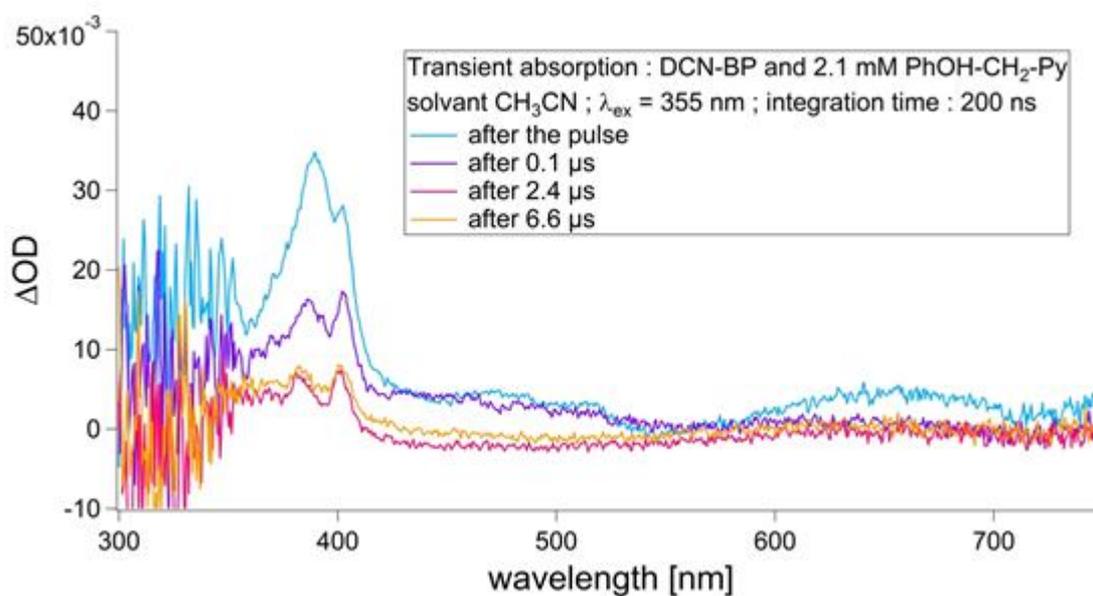


Figure 5.13b. Absorption transitoire de PhOH-CH₂-Py en présence de DCN-BP.

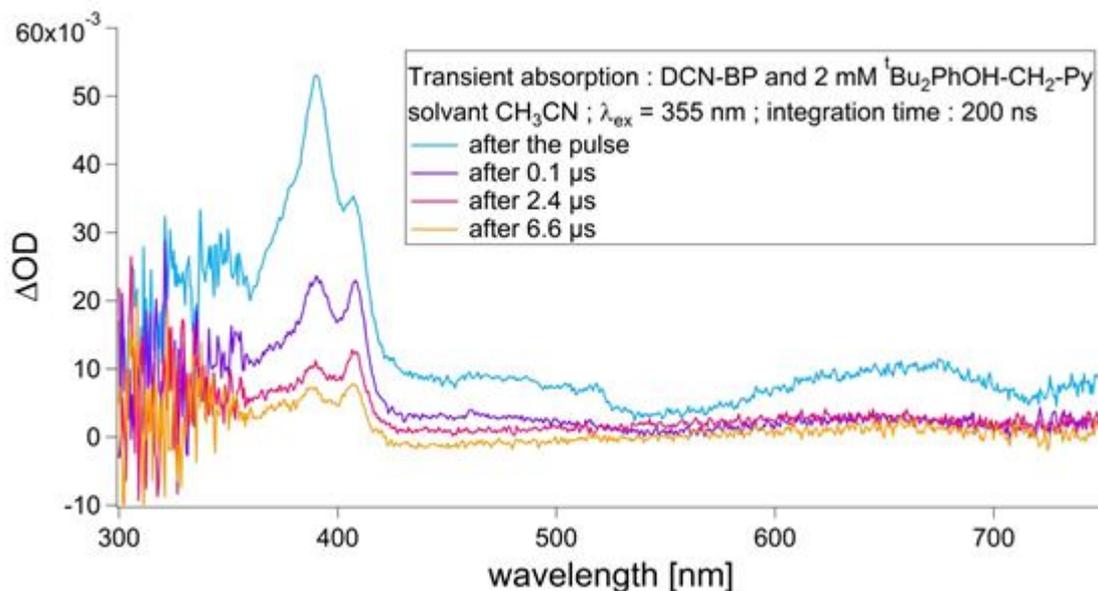


Figure 5.13c. Absorption transitoire de $t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$ en présence de DCN-BP.

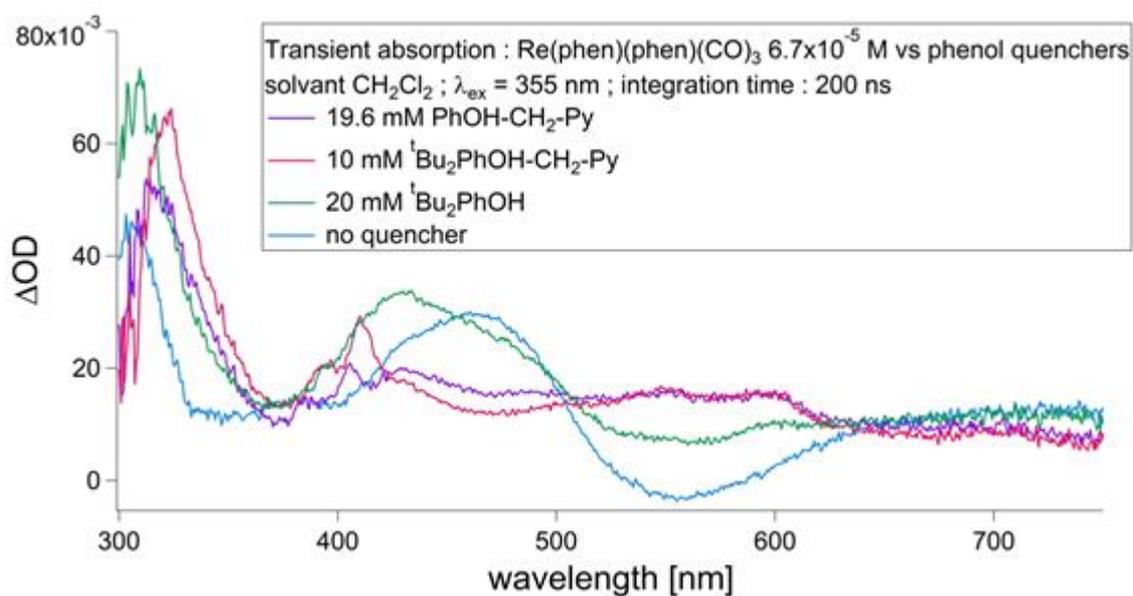


Figure 5.14a. Absorption transitoire des différents quencher en présence de $\text{Re(phen)(CO)}_3\text{Py}$ dans le dichlorométhane.

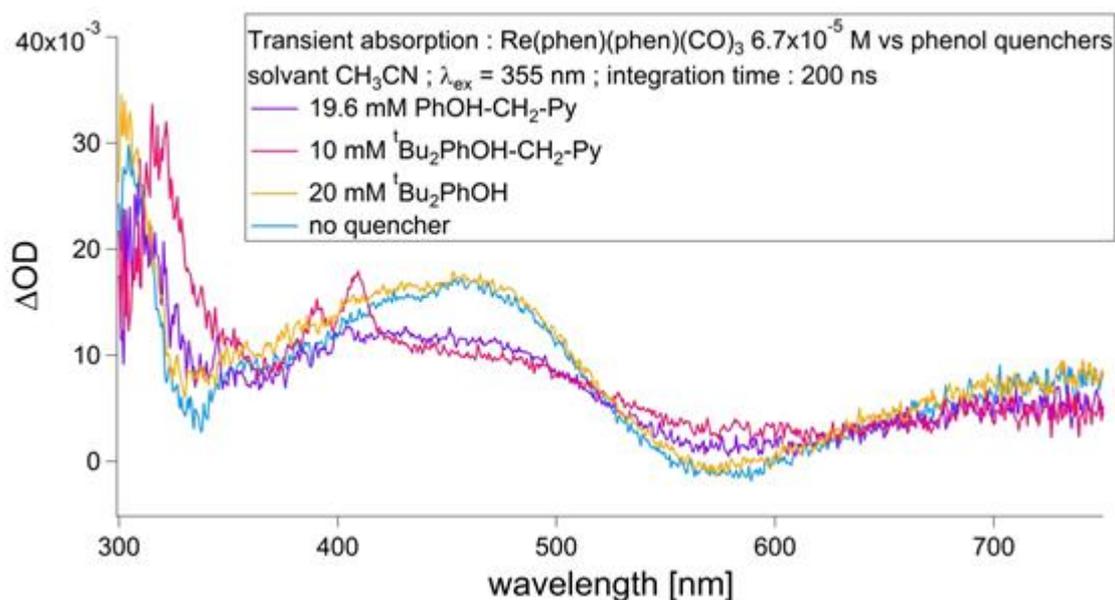


Figure 5.14b. Absorption transitoire des différents quencher en présence de $\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}$ dans l'acétonitrile.

- **Analyse des résultats.**

- i) Electrochimie.

${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$ montre une vague d'oxydation non-réversible à 1.05 V vs Fc^+/Fc . Ce comportement est semblable à celui de l'hydroquinone H_2Q avec une perte du proton dans le milieu au cours de l'oxydation.

${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$, au contraire, montre une vague d'oxydation quasi-réversible autour de 0.45 V vs Fc^+/Fc . Comme pour les hydroquinone-pyridines déjà étudiées, cette quasi-réversibilité peut être attribuée à la possibilité d'aller-retour du proton phénolique, entre l'atome d'oxygène du cœur phénolique et de l'atome d'azote de la pyridine, au cours de l'oxydation puis de la réduction.

Dans la comparaison avec sa référence ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$ montre également un déplacement du pic d'oxydation d'environ 0.5 V (1.05 V pour ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$ contre 0.55 V pour ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$). Là aussi, cette modification des propriétés électrochimiques de la molécule peut être attribuée à l'interaction des deux parties de la molécule par liaison hydrogène.

$\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$, quant à lui, ne montre pas de vague réversible malgré la présence d'une liaison hydrogène intermoléculaire. Seul une vague irréversible

à 0.66 V vs Fc⁺/Fc est présente. Cet effet peut être attribué à l'absence de groupements substituants sur le cœur phénolique. Il en résulte une réactivité du radical avec les molécules voisines, phénols, solvant ou impuretés.

Malgré tout, ce composé présente une vague d'oxydation dont le potentiel est déplacé d'environ 0.60 v comparé à sa référence, le phénol simple ($E^{\circ}_{\text{phénol}} = 1.25 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ contre $0.66 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ pour PhOH-CH₂-Py).

ii) Luminescence et durée de vie.

L'ensemble des titrations en luminescence et durée de vie ont permis d'accéder aux valeurs de la constante de vitesse de désactivation k_Q . Ces valeurs ont été calculées à partir des pentes des droites obtenues dans les graphiques de Stern-Volmer, divisées par une valeur moyenne de la durée de vie de l'état excité considéré. Les valeurs obtenues sont compilées dans les **Tableaux 5.2** pour la désactivation de la luminescence et **5.3** pour la durée de vie.

Tableau 5.2. Valeur de K_{SV} et k_Q pour tous les systèmes (titrations de l'émission).

Set 5. Emission	Concentration [mmol L⁻¹]	solvant	K_{sv} [M⁻¹]	erreur	k_Q [×10⁶ M⁻¹s⁻¹]	erreur [×10⁶ M⁻¹s⁻¹]
PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂ ^a	3.5	1.2	2.9	1.1
PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂ ^b	0.5	3.7	0.4	3.1
PhOH-CH₂-Py	0-10	CH ₂ Cl ₂ ^a	691.3	6.5	586	5.5
PhOD-CH₂-Py	0-10	CH ₂ Cl ₂ ^b	355.0	5.1	301	4.4
^tBu₂PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂ ^a	391.0	8.2	331	6.9
^tBu₂PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂ ^b	331.7	7.5	281	6.4
^tBu₂PhOH-CH₂-Py	0-10	CH ₂ Cl ₂ ^a	1572.0	9.2	1330	7.8
^tBu₂PhOD-CH₂-Py	0-10	CH ₂ Cl ₂ ^b	892.1	4.6	756	3.9

^a : + 0.1 mol L⁻¹ CH₃OH ; ^b : + 0.1 mol L⁻¹ CH₃OD.

Tableau 5.3. Valeur de K_{SV} et k_Q pour tous les systèmes (titrations de la durée de vie).

Set 5. Durée de vie	Concentration [mmol L⁻¹]	solvant	K_{sv} [M⁻¹]	k_Q [×10⁶ M⁻¹s⁻¹]	t₀ [ns]
PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂ ^a	8.4±0.4	7.12±0.35	1102
PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂	13.8±1.2	11.7±1.0	1209
PhOH-CH₂-Py	0-10	CH ₂ Cl ₂ ^a	701.2±2.6	595±2.2	1155
PhOD-CH₂-Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	333.9±4.5	283±3.8	1134
^tBu₂PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂ ^a	338.9±5.3	287±4.5	1231
^tBu₂PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂	308.7±9.9	262±8.4	1260
^tBu₂PhOH-CH₂-Py	0-10	CH ₂ Cl ₂ ^a	1726.6±18.5	1460±15.6	1170
^tBu₂PhOD-CH₂-Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	772.7±18.1	655±6.9	1174

^a : + 0.1 mol L⁻¹ CH₃OH ; ^b : + 0.1 mol L⁻¹ CH₃OD.

Un premier point ici est l'homogénéité des résultats obtenus. Les valeurs de k_Q sont, en effet, proches dans l'une et l'autre expérience pour chaque phénol. Une première indication est donc donnée sur la qualité des courbes et des informations pouvant en être tirées.

Un deuxième point est l'absence de désactivation due au phénol ordinaire PhOH, tant en luminescence (**Figure 5.9a**) qu'en durée de vie (**Figure 5.11a**). Cette constatation est la même pour son homologue deutéré. Ce résultat indique que la désactivation de l'état excité $^3\text{MLCT}$ du complexe par PhOH n'est pas compétitive par rapport aux autres processus radiatifs ou non-radiatifs.

L'homologue du phénol simple mais comportant un groupement pyridine, PhOH-CH₂-Py se comporte de manière opposée. Une forte désactivation est obtenue tant en durée de vie ($k_Q = 5.95 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) qu'en émission ($k_Q = 5.86 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Le même comportement est observé pour le composé deutéré, PhOD-CH₂-Py, avec $k_{Q, \text{Emission}} = 3.01 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $k_{Q, \text{Lifetime}} = 2.83 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

A l'inverse du couple PhOH/PhOD, $^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$ et $^t\text{Bu}_2\text{PhOD}$ désactivent l'état excité du complexe. Les constantes de vitesse de désactivation associées sont alors du même ordre que PhOH-CH₂-Py.

L'homologue de $^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$ présentant un groupement pyridine, $^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$, est également capable de désactiver l'état excité, environ 4 fois mieux que $^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$ ($k_Q = 1.46 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ contre $3.31 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Le composé deutéré est moins efficace avec une valeur de k_Q d'environ $6.55 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, suggérant un effet isotopique important.

Au regard des potentiels d'oxydation de chaque composé, l'augmentation de la vitesse de désactivation en passant à une molécule portant un groupement pyridine était attendu. Thermodynamiquement parlant, le déplacement de potentiel d'oxydation de 0.5-0.6 V environ pour les couples PhOH/PhOH-CH₂-Py et $^t\text{Bu}_2\text{PhOH}/^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$ se traduit par des changements de vitesse de désactivation d'un ou deux ordres de grandeur.

Ces données à propos de la vitesse de constante de désactivation permettent également de calculer l'effet isotopique cinétique (k_H/k_D) pour ces systèmes (**Tableau 5.4**).

Tableau 5.4. k_H/k_D pour toutes les expériences.

k_H/k_D	PhOH/D	PhOH/D-CH ₂ -Py	^t Bu ₂ PhOH/D	^t Bu ₂ PhOH/D-CH ₂ -Py
Emission	NA	1,95±0.05	1,18±0.05	1,76±0.02
Durée de vie	NA	2,1±0.04	1,1±0.06	2,23±0.05

La valeur de k_H/k_D pour le couple PhOH/D n'a pas de signification étant donné l'absence de désactivation due à ce composé. Le point important est l'effet isotopique proche ou supérieur à 2 pour les composés comportant un groupement pyridine. Une indication importante sur le mécanisme est ainsi donnée ici, avec l'impact du proton sur la vitesse du processus.

iii) *Absorption transitoire.*

La **Figure 5.13a** présente le spectre d'absorption transitoire du couple DCN-BP. DCN, dans son état excité, devient assez oxydant pour prendre un électron du biphenyl BP. Deux radicaux sont alors formés, DCN⁻ et BP^{•+}. Les bandes caractéristiques apparaissant à 389 nm et 402 nm ainsi que la large bande vers 670 nm sont dues au radical BP^{•+}. L'intensité de ces bandes diminue avec le temps pour être très faible 6.6 μs après le pulse. Les radicaux produits ont donc quasiment disparus au-delà de ce temps.

La **Figure 5.13b** présente le couple DCN-BP en présence du désactivateur PhOH-CH₂-Py. Dans cette expérience, le radical photogénéré BP^{•+} va réagir avec le PhOH-CH₂-Py pour reformer le biphenyl et obtenir le radical PhO[•]-CH₂-Py. En prenant en compte les résultats de la précédente figure, deux nouvelles bandes, à 382 et 400 nm, persistent après la disparition du radical BP^{•+} (6.6 μs). Ces bandes peuvent être attribuées à l'espèce radicalaire la plus probable, PhO[•]-CH₂-Py.

Le même comportement est observé avec ^tBu₂PhOH-CH₂-Py qui mène au radical neutre déprotoné ^tBu₂PhO[•]-CH₂-Py (**Figure 5.13c**).

Les **Figures 5.14a** et **5.14b** montrent les spectres d'absorption transitoire des différents phénols en présence, cette fois, du complexe de rhénium. Concernant les phénol-pyridines, les deux figures montrent la création des deux bandes à 382 et 400 nm correspondant aux deux radicaux déjà détectés en présence de DCN-BP.

Une large bande, différentes de celles des précédents radicaux, apparaît dans le cas de ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$ vers 430 nm dans CH_2Cl_2 et 460 nm dans l'acétonitrile. Concernant l'expérience dans l'acétonitrile le spectre impliquant ce composé est sensiblement le même que celui du complexe de rhénium seul. Le radical associé à cette molécule, ${}^t\text{Bu}_2\text{PhO}^\bullet$, a donc déjà disparu. L'expérience dans le dichlorométhane montre que les spectres de ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$ et ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH/Re(phen)(CO)}_3\text{Py}$ sont dissemblables. Dans ce cas, il est probable que le radical ${}^t\text{Bu}_2\text{PhO}^\bullet$ a une durée de vie plus importante dans ce solvant.

Les résultats de cet expérience montrent donc l'apparition des produits de réaction, les radicaux déprotonés ${}^t\text{Bu}_2\text{PhO}^\bullet\text{-CH}_2\text{-Py}$ et $\text{PhO}^\bullet\text{-CH}_2\text{-Py}$. Leur durée de vie est donc suffisamment longue pour pouvoir être détectée. Le point négatif est le manque de renseignement entre le pulse et 0.1 μs , l'appareillage ne permettant pas d'explorer cette fenêtre de temps. Ainsi d'éventuels produits intermédiaires auraient pu apparaître, et donc, donner une information supplémentaire sur le mécanisme.

iv) Conclusion - set d'expérience 5.

Les différentes expériences réalisées ont permis de mettre à jour le mécanisme régissant les systèmes étudiés. Un transfert d'électron a été détecté par désactivation de l'état ${}^3\text{MLCT}$ par la molécule $\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$, transfert inexistant dans le cas de la molécule de référence PhOH . Dans le cas des composés basés sur les di-*tert*-butyl phénols, la présence d'une liaison hydrogène a permis une augmentation de la vitesse de transfert d'électron.

Les effets isotopiques cinétiques, détectés pour les molécules porteuses de pyridine, imposent la prise en compte du mouvement du proton lors du transfert d'électron.

Finalement, les radicaux déprotonés, produits d'un transfert couplé d'électron et de proton, ont pu être détectés en absorption transitoire.

Ces différentes données permettent de conclure sur un mécanisme de type concerté de transfert couplé d'électron et de proton pour les systèmes portant des pyridines, ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$ et $\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$. Dans le cas de ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, l'absence d'effet isotopique et de radical stable suggère un mécanisme de type non-concerté avec transfert d'électron initial.

G) Résultats des sets d'expériences 1 à 4.

Le set d'expériences 5 a permis d'obtenir des résultats convaincants et de conclure sur un mécanisme de transfert concerté d'électron et de proton. Ces résultats sont le produit de quatre autres sets d'expérience de titration de la luminescence et la durée de vie de l'état excité du complexe. Ces sets ont ainsi permis une amélioration continue des résultats et de l'interprétation du phénomène. Le **Tableau 5.1**, reproduit ci-dessous, rappelle les conditions expérimentales pour ces sets.

Tableau 5-1. Description des expériences.

Set	phénol [mmol L ⁻¹]	Solvant des composés hydrogénés	Solvant des composants deutérés	fluorescence	durée de vie	hydrogéné	deutééré
1	0-100	CH ₂ Cl ₂ , DMF	CH ₂ Cl ₂ , DMF	x	x	x	x
2	0-40	CH ₂ Cl ₂ , DMF	CH ₂ Cl ₂ , DMF	x	x	x	
3	0-10	CH ₂ Cl ₂ , DMF	CH ₂ Cl ₂ DMF	x	x	x	x
4	0-10	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂ +0.1 M CH ₃ OD	x	x	x	x
5	0-10	CH ₂ Cl ₂ + 0.1 M CH ₃ OH	CH ₂ Cl ₂ +0.1 M CH ₃ OD	x	x	x	x

L'ensemble des figures comportant les titrations en émission sont donnés en **Annexe 5.1**, de même que pour les titrations en durée de vie (**Annexe 5.1**). Les pentes obtenues sur les graphiques de Stern-Volmer et les constantes de vitesse de désactivation sont également donnés en annexe (**Annexe 5.2**).

Les principaux changements au cours de l'étude se sont portés sur le solvant et les concentrations de désactivateur utilisés. Ainsi, le premier set comportait des conditions standard pour ce type d'expérience avec le choix de deux solvants et de concentrations importantes de désactivateur.

A partir de ces données, l'évolution des conditions expérimentales ont permis d'augmenter la précision des résultats. Plusieurs effets ont ainsi pu être détectés. Les résultats concernant le phénol ordinaire PhOH ne sont pas traités au vu de l'absence de désactivation de l'état excité par cette molécule.

- **Effet sur la qualité des courbes.**

Une quantification de la qualité des courbes obtenues a pu être effectuée en calculant le ratio de l'erreur sur les pentes des courbes de Stern-Volmer avec la valeur de la pente obtenue. Cette valeur permet donc d'apprécier l'état d'éparpillement des valeurs autour de la droite idéale sur ces graphiques. Les données calculées obtenues sont compilées dans l'**Annexe 5.5**. Les **Figures 5.15a** à **5.15d** montrent l'évolution de cet éparpillement en fonction des expériences dans le dichlorométhane en a) émission, composés hydrogénés, b) durée de vie, composés hydrogénés, c) émission composés deutérés et d) durée de vie, composés deutérés.

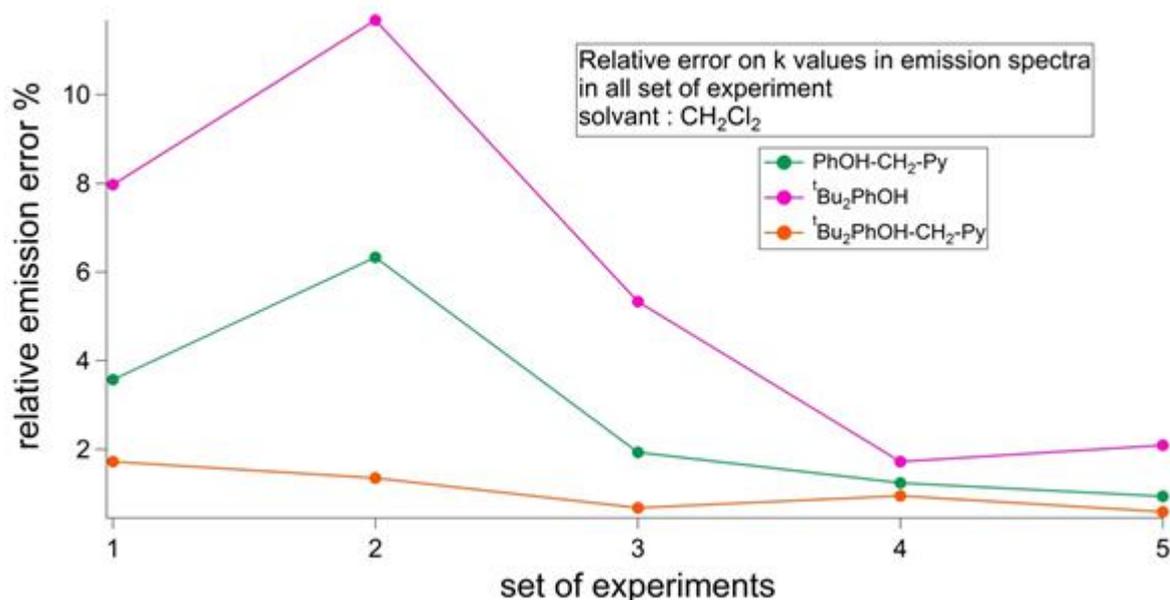


Figure 5.15a. Erreur relative en émission pour les composés hydrogénés.

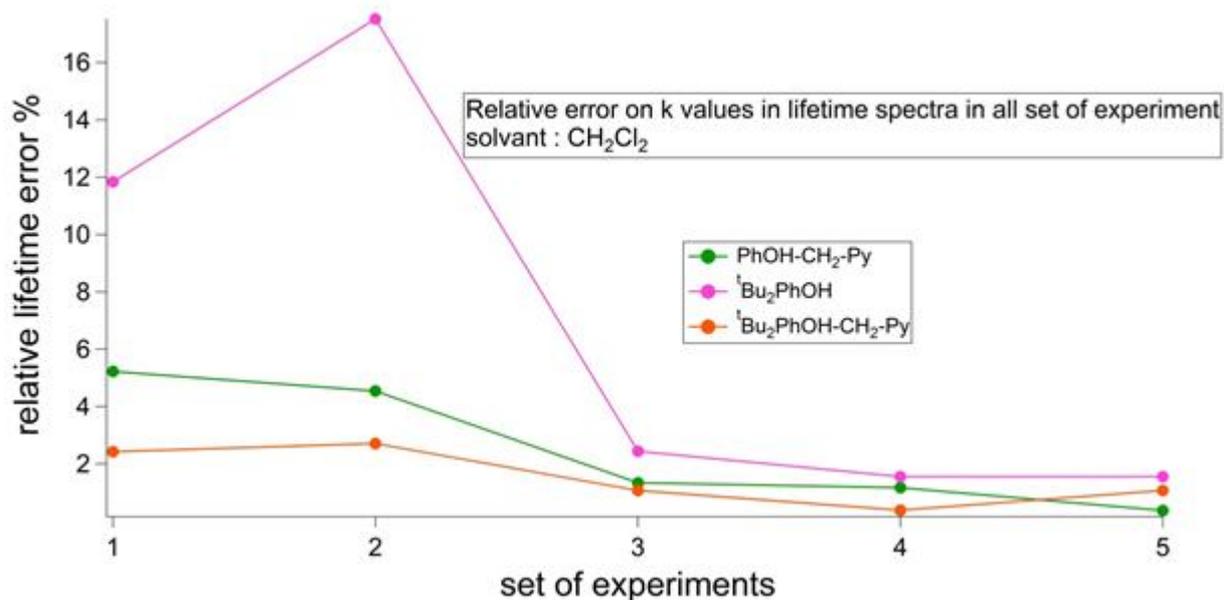


Figure 5.15b. Erreur relative en durée de vie pour les composés hydrogénés.

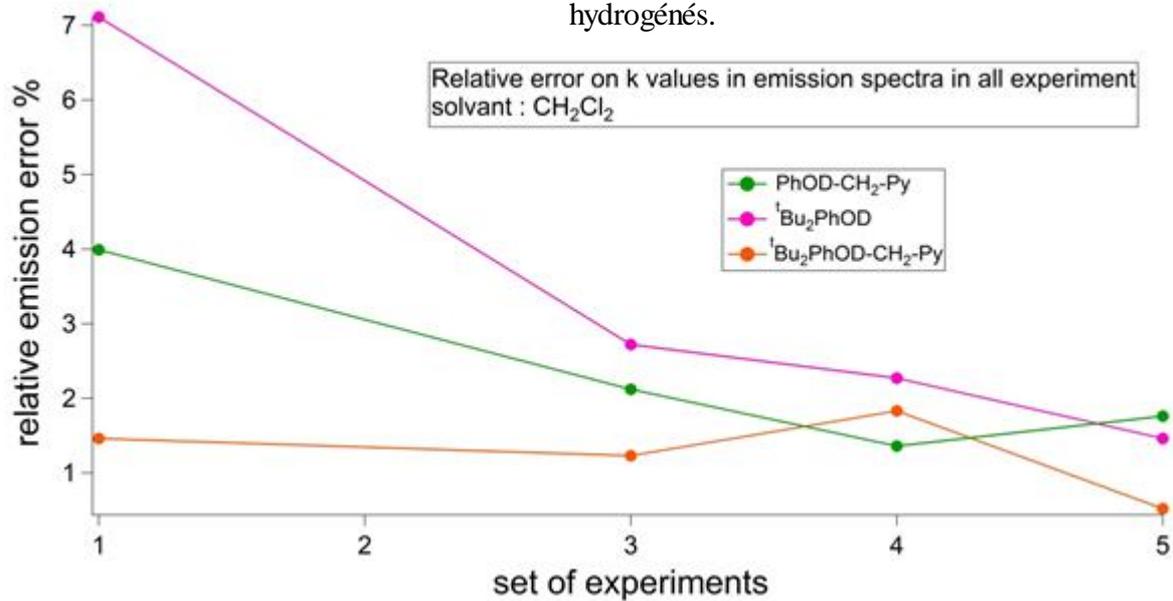


Figure 5.15c. Erreur relative en émission pour les composés deutérés.

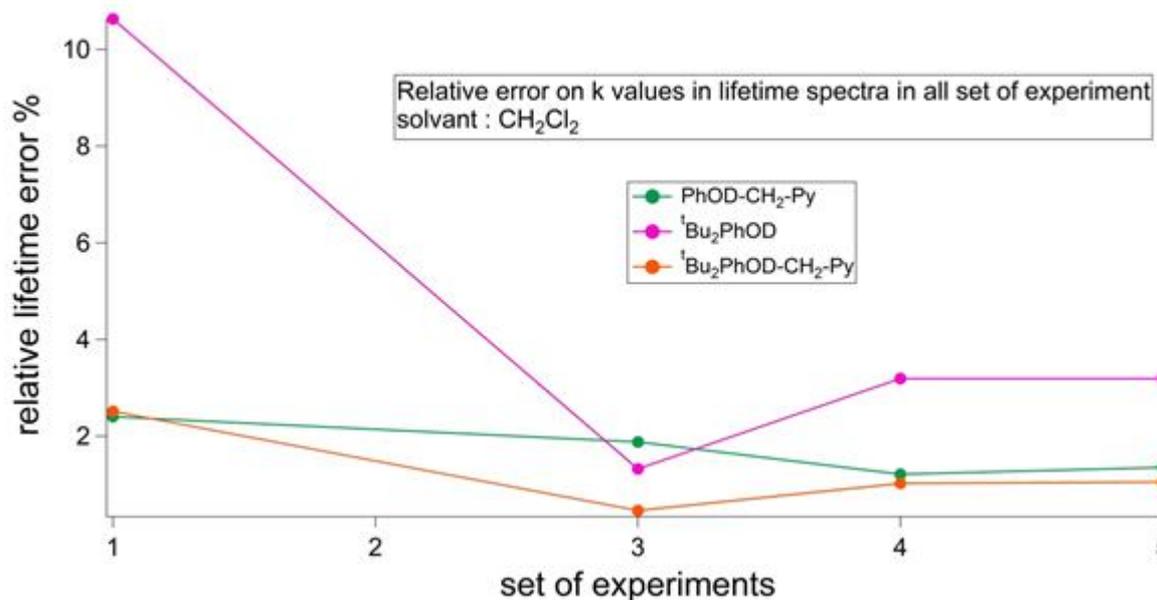


Figure 5.15d. Erreur relative en durée de vie pour les composés deutérés.

L'évolution de l'éparpillement au cours des différentes expériences est plutôt positive avec, pour tous les systèmes, une diminution de l'imprécision des mesures. Les meilleurs gains obtenus sont pour le couple ^tBu₂PhOH/^tBu₂PhOD, divisant l'éparpillement par 3 environ pour toutes les expériences.

La diminution de la concentration joue un rôle ici. En effet, les hautes concentrations de désactivateur peuvent provoquer une saturation de la désactivation. La présence d'une quantité trop importante de molécule autour du complexe de rhénium empêcherait celui-ci de suivre le chemin de désactivation voulu.

Pour ces hautes concentrations (sets 1 et 2), le matériel de spectroscopie utilisé peut également être impliqué. Les hautes concentrations de désactivateur entraînent une baisse significative de la durée de vie de l'état excité sondé. Cette baisse est tellement importante que la durée de vie de l'état excité tombe à des valeurs de quelques nanosecondes à une dizaine de nanoseconde, ces valeurs étant les limites du matériel employé. Il en résulte des erreurs importantes de mesures, uniquement par ce billet.

- **Effet isotopique cinétique.**

L'effet isotopique cinétique k_H/k_D est un paramètre important dans la détermination de la nature concerté du mécanisme de transfert d'électron et de proton. Usuellement, il est acquis qu'un système concerté propose un k_H/k_D supérieur à 1.2-1.3. Les **Figures 5.16a** et **5.16b** montrent l'évolution de l'effet isotopique cinétique dans le dichlorométhane suivant les expériences pour tous les systèmes excepté PhOH/D en a) émission et b) durée de vie.

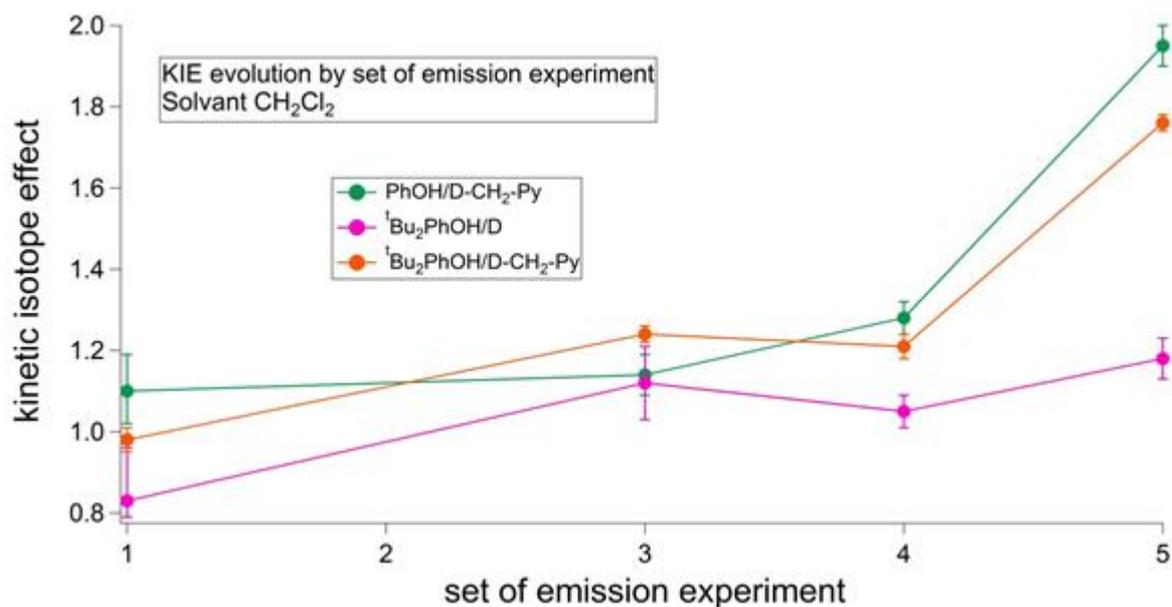


Figure 5.16a. Evolution de k_H/k_D en titration de la luminescence.

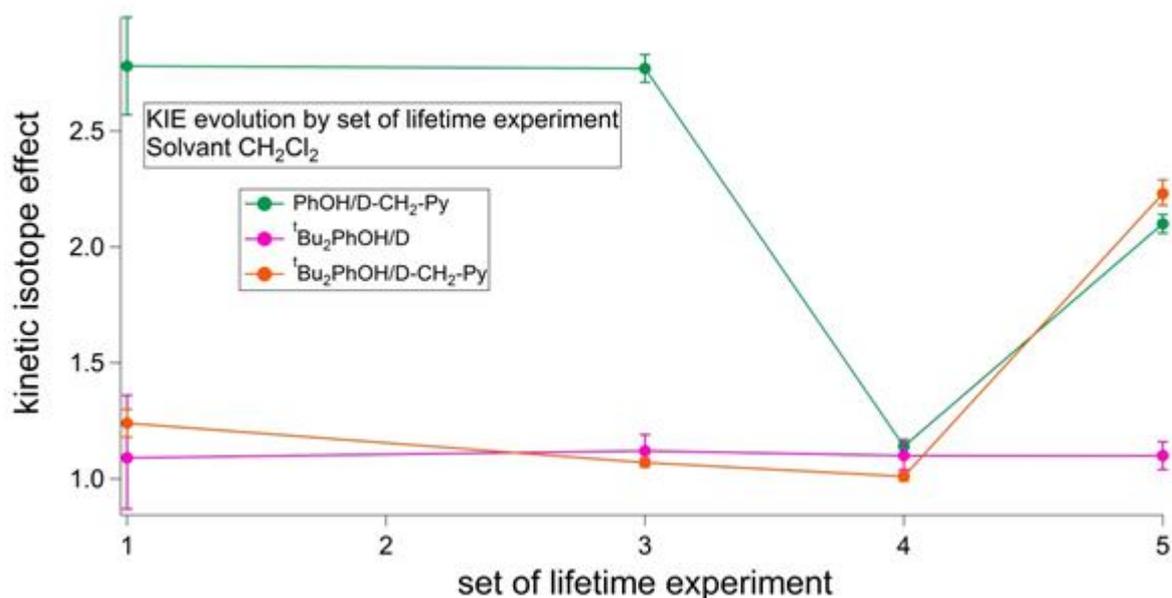


Figure 5.16b. Evolution de k_H/k_D en titration de la durée de vie.

Les barres d'erreurs ont été évaluées à partir des données de l'**Annexe 5.2** et compilées dans l'**Annexe 5.4**. Les différentes valeurs ont été calculées comme suit :

$$\frac{k_H^+}{k_D} = \frac{k_H + \epsilon_{k_H}}{k_D - \epsilon_{k_D}}$$

$(k_H/k_D)^+$ = valeur de k_H/k_D avec les déviations maximales ; $k_{H/D}$: valeurs des constantes de désactivation pour un composé hydrogéné/deutééré ; $\epsilon_{k_{H/D}}$: erreur sur $k_{H/D}$.

$$\frac{k_H^-}{k_D} = \frac{k_H - \epsilon_{k_H}}{k_D + \epsilon_{k_D}}$$

$(k_H/k_D)^-$ = valeur de k_H/k_D avec les déviations minimales ; $k_{H/D}$: valeurs des constantes de désactivation pour un composé hydrogéné/deutééré ; $\epsilon_{k_{H/D}}$: erreur sur $k_{H/D}$.

Les soustractions de $(k_H/k_D)^+$ et k_H/k_D , d'une part, et k_H/k_D et $(k_H/k_D)^-$ d'autre part, donnent accès aux déviations pour chaque valeur de k_H/k_D . Ces valeurs ont été reportées en barres d'erreurs sur le **Graphique 5.16a** pour les titrations en émission et **5.16b** pour les titrations de la durée de vie. Ces résultats sont évidemment fortement corrélés à ceux obtenus dans l'analyse des erreurs sur k_Q . Toutefois leur analyse permet de comprendre les erreurs pouvant être commises sur l'attribution du mécanisme réactionnel.

Les valeurs de k_H/k_D obtenues sont significatives de l'importance des conditions expérimentales. Le couple ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}/{}^t\text{Bu}_2\text{PhOD}$ ne voit pas d'évolution significative de son effet isotopique cinétique, du fait de la nature non-concerté de son mécanisme (transfert initial d'électron puis transfert de proton).

A l'opposé, l'évolution est importante pour le couple ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}/{}^t\text{Bu}_2\text{PhOD-CH}_2\text{-Py}$ qui passe d'un k_H/k_D proche de 1 dans les quatre premières expériences à une valeur de 2.1 dans la dernière. L'appréhension du mécanisme en est donc totalement bouleversée, passant d'un transfert apparemment non-concerté à un transfert concerté d'électron et de proton dans de meilleures conditions.

Le cas du couple $\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}/\text{PhOD-CH}_2\text{-Py}$ est plus difficile à appréhender. En effet, les effets isotopiques cinétiques observés lors des trois premières expériences sont contradictoires avec un effet élevé en durée de vie (>

2.5) et inexistant ($\approx 1.1-1.2$) en émission. Cette différence traduit donc un problème expérimental. Ce problème a été résolu dans les expériences 4 et 5 pour lesquels les valeurs de k_H/k_D sont concordantes dans les deux types de titrations. Les valeurs maximales ont été atteintes lors de la dernière expérience avec des valeurs de k_H/k_D proche de 2.

L'évolution positive de l'effet isotopique cinétique est à mettre au crédit des changements sur la méthode d'obtention des homologues deutérés. Dans les expériences 1 à 3, ces composés ont été obtenus dans les conditions habituellement standards pour ce type de composés : dissolution dans le méthanol deutéré, agitation puis évaporation du solvant. Cette méthode n'a donc pas fonctionné efficacement ici. La raison évoquée ici est celle de la verrerie utilisée, qui contiendrait suffisamment de molécule d'eau pour protoner les composés deutérés. Une autre possibilité est la présence de groupements hydroxyles à la surface du verre qui pourraient également reprotoner les molécules.

Une amélioration significative a été donc faite lors de l'expérience 4 en additionnant directement du méthanol deutéré dans les cuvettes utilisées pour les expériences. Les meilleurs résultats (set d'expérience 5) ont été obtenus en dissolvant les molécules dans un mélange acétonitrile/D₂O (5 :1), en agitant deux heures puis en évaporant le solvant. Ce set d'expérience se déroulait également en présence de 0.1 molL⁻¹ de méthanol deutéré dans les cuvettes.

L'analyse des erreurs sur les effets isotopiques cinétiques vient conforter ces propos. Le set 1 montre des déviations de l'ordre de 10% de la valeur de k_H/k_D . Comme dans la majorité des expériences, les valeurs de k_H/k_D obtenues sont comprises entre 0.9 et 1.2, cette déviation empêche donc de donner des informations claires sur le mécanisme. Ceci est encore visible dans le set d'expériences 3. Les déviations observées sur les sets 4 et 5 sont beaucoup faibles et permettent d'obtenir une information solide sur les effets isotopiques cinétiques.

- **Effet du solvant.**

Un dernier point soulevé ici est celui de l'effet de solvant. Les sets 1 à 3 comportent les expériences dans le dichlorométhane et le DMF. Les **Tableaux 5.5a** et **5.5b** compilent les constantes de vitesse de désactivation en fonction du solvant pour les titrations en a) luminescence et b) durée de vie pour les sets 1 à 3.

Tableau 5.5a. log $k_{Q,émission}$ suivant les solvants. (x : donnée non disponible).

Set	solvant	PhOH-CH ₂ -Py	PhOD-CH ₂ -Py	^t Bu ₂ PhOH	^t Bu ₂ PhOD	^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py
1	CH ₂ Cl ₂	8,61	8,56	8,49	8,57	9,06	9,07
	DMF	7,66	7,77	8,2	8,15	8,33	8,23
2	CH ₂ Cl ₂	8,66	x	8,27	x	9,08	x
	DMF	8,5	x	8,11	x	8,44	x
3	CH ₂ Cl ₂	8,73	8,67	8,57	8,52	9,23	9,13
	DMF	8,3	8,28	8,24	8,19	8,4	8,35

Tableau 5.5b. log $k_{Q,lifetime}$ suivant les solvants. (x : donnée non disponible).

Set	solvant	PhOH-CH ₂ -Py	PhOD-CH ₂ -Py	^t Bu ₂ PhOH	^t Bu ₂ PhOD	^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py
1	CH ₂ Cl ₂	9,12	8,68	8,45	8,41	9,19	9,1
	DMF	7,88	7,77	8,27	8,14	8,47	8,31
2	CH ₂ Cl ₂	8,92	x	8,13	x	9,08	x
	DMF	8,27	x	8,21	x	8,44	x
3	CH ₂ Cl ₂	8,91	8,72	8,5	8,45	9,16	9,13
	DMF	8,22	7,97	8,25	8,16	8,3	8,35

Excepté pour une mesure de ^tBu₂PhOH (en vert), le passage du dichlorométhane au DMF a entraîné une diminution de la constante de vitesse de désactivation (en rouge). L'hypothèse principale existant pour justifier cette baisse est la possibilité pour le DMF de réaliser des liaisons hydrogène, contrairement au dichlorométhane. Il en résulte que le DMF affaiblit la liaison hydrogène entre le cœur phénolique et la pyridine. Si la liaison hydrogène est affaibli ou annihilée, le potentiel redox de la molécule va augmenter pour se rapprocher des valeurs des molécules ne portant pas de groupement pyridine. La vitesse de désactivation de l'état excité du complexe en sera diminuée d'autant. Cet argument est relativement solide au vu des différences de comportement entre les molécules portant ou non des pyridines. La variation de log k au changement de solvant est typiquement de 0.2 à 0.3 unités pour ^tBu₂PhOH alors

qu'elle est de 0.7 à 0.8 unités pour les molécules portant des pyridines, soit quasiment un ordre de grandeur.

Conclusion du chapitre.

L'intégration de phénol en lieu et place des hydroquinones dans les systèmes étudiés ont suscité de nombreuses améliorations. Dans un premier temps, les synthèses, pour le même type de réaction, se produisaient avec des rendements plus importants. Ce premier bénéfice permet d'effectuer un nombre plus grand d'expériences sur les mêmes composés.

Dans un second, la multiplication de ces expériences ont permis des améliorations significatives de la qualité des données. La compréhension des mécanismes de ces systèmes s'en ait trouvé simplifié.

Le résultat final est donc une compréhension claire et solide des mécanismes se produisant dans ce type de système. Un processus concerté de transfert d'électron et de proton prend place lors de l'interaction de ces phénol-pyridine avec l'état excité $^3\text{MLCT}$ du complexe $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+$. Les molécules de référence, quant à elles, ne désactivent pas cet état excité (comme le phénol simple) ou le désactivent suivant une voie non-concertée avec un transfert d'électron initial (comme le di-*tert*-butyl phénol).

L'importance des conditions expérimentales a également pu être soulignée avec des modifications importantes des standards pour ce type d'expérience. L'importance du choix des concentrations et du solvant a ainsi été mise en lumière. La manière d'obtenir les composés deutéré a également été un point d'amélioration important.

Une dernière évolution du système sera étudiée dans le chapitre 6 avec la suppression pure et simple du lien entre phénol et pyridine, lien considéré comme essentiel dans l'optique d'un transfert concerté d'électron et de proton.

Références.

- 1) J.T. Kendall, *J. Labelles Compd. Radiopharm.*, **2000**, *43*, 917-924.
- 2) T.T. Niwa, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2643-2645.
- 3) O. Mongin, P. Rocca, L. Thomas-dit-Dumont, F. Trécourt, F. Marsais, A. Godard, G. Quéguiner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1995**, 2503-2508.
- 4) V. Diemer, H. Chaumeil, A. Defoin, A. Fort, A. Boeglin, C. Carré, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 1767-1776.
- 5) Yamaji M., Oshima J., Hidaka M., *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, *475*, 235-239
- 6) Manner V. W., Markle T.F., Freudenthal J.H., Roth J.P., Mayer J.M., *Chem. Commun.*, **2008**, 256-258.
- 7) Gadosy T.A., Shukla D., Johnston L.J., *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 8834.

Chapitre 6. Systèmes à trois composants.

Au cours des chapitres 3 à 5, des progrès significatifs ont été accomplis dans la recherche d'un modèle du photosystème II. L'utilisation de phénols en lieu et place des hydroquinones a considérablement amélioré les systèmes utilisés. De même, les modifications des connexions entre le cœur phénolique et la pyridine ont montré une efficacité. Avec l'avancée des résultats, des mécanismes clairs ont pu être identifiés.

L'utilisation d'un couple de molécule comme produits de départ d'un transfert couplé d'électron et de proton est une approche usuelle dans le contexte actuel de recherche dans ce domaine (voir introduction). Dans ce chapitre, une approche différente est proposée. Des systèmes utilisant trois composants seront ainsi testés. Ces modèles comprendront l'utilisation d'un complexe métallique dans son état excité accompagné d'un donneur d'électron et de proton (phénol ou hydroquinone) et d'un accepteur de proton (pyridine ou monoquat).

Les **Figures 6.1** et **6.2** présentent les systèmes basés sur le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ accompagné de l'hydroquinone comme donneur d'électron et de proton et de pyridine (**Figure 6.1**) ou monoquat (**Figure 6.2**) comme accepteur de proton.

Dans les systèmes suivant, $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{py}]^+$ sera utilisé avec le phénol simple (**Figure 6.3**) ou di-*tert*-butyl phénol comme donneur d'électron et de proton et la pyridine comme accepteur de proton (**Figure 6.4**).

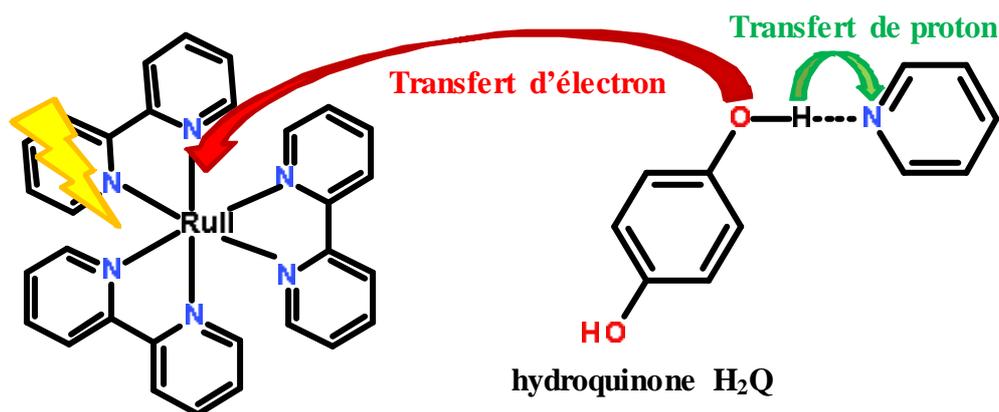


Figure 6.1. Système trois composants : $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ /hydroquinone/pyridine .

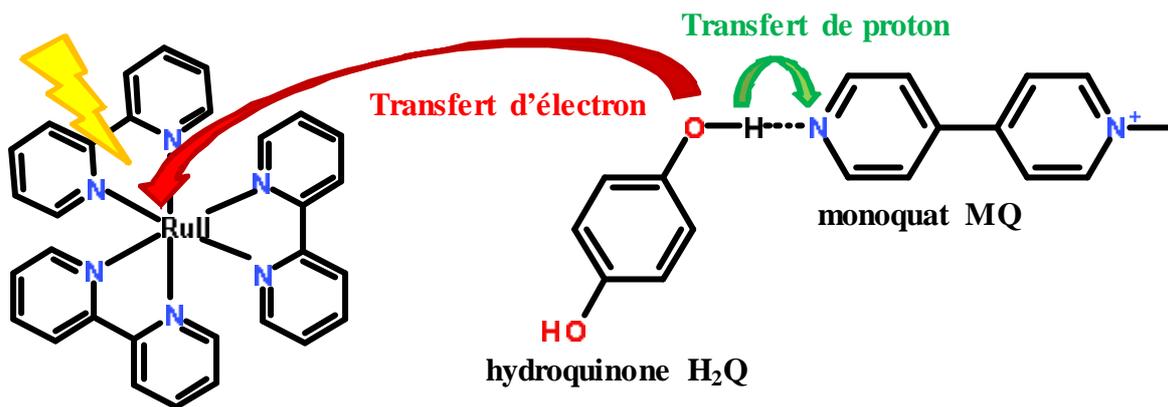


Figure 6.2. Système trois composants : $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ /hydroquinone/monoquat .

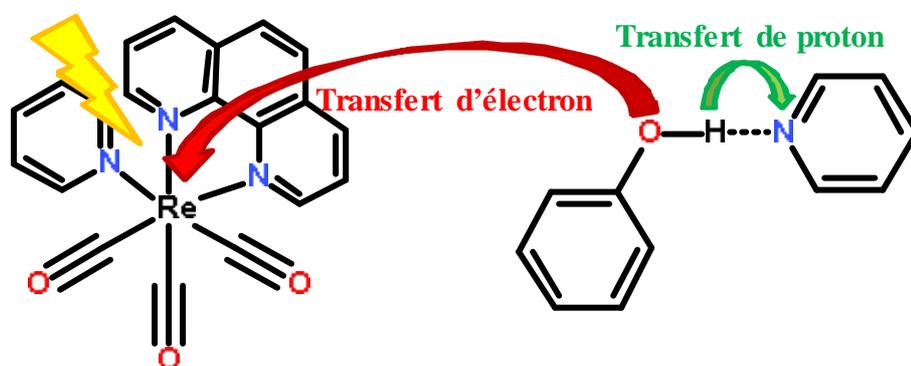


Figure 6.3. Système trois composants : $[Re(phen)(CO)_3py]^+$ /phénol/pyridine .

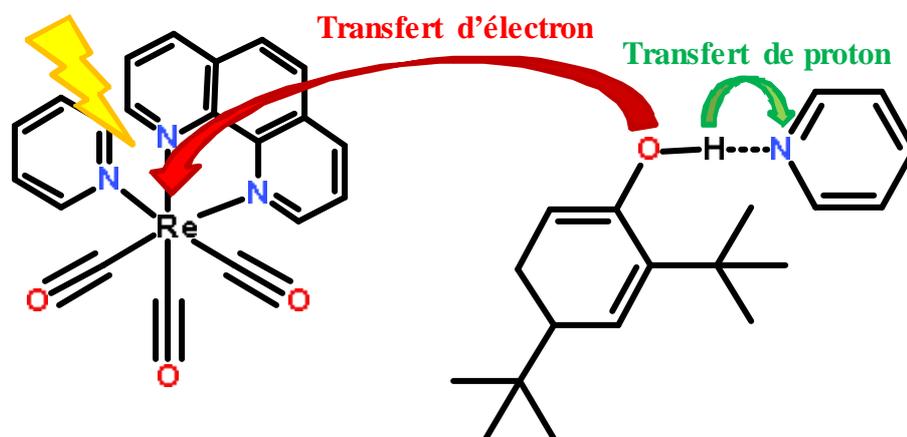


Figure 6.3. Système trois composants : $[Re(phen)(CO)_3py]^+$ /di-*tert*-phénol/pyridine .

A) Titration de la luminescence.

Afin de tester la validité de ces modèles à trois composants, des titrations de l'émission des différents complexes ont été exécutés. La méthodologie employée consistait à vérifier la présence d'une désactivation de l'état excité du complexe par l'hydroquinone ou le phénol seul. Puis, une titration de l'émission du complexe était effectuée avec l'accepteur de proton, pyridine ou monoquat. L'expérience suivante consistait à effectuer une titration du complexe en présence d'une concentration fixe de phénol ou hydroquinone en variant la concentration d'accepteur de proton. Les phénols et hydroquinones deutérés ont également été testés dans des expériences à 3 composants.

Les différentes expériences sont résumées dans le **Tableau 6.1**.

Tableau 6.1. Résumé des expériences de titration de l'émission.

	Complexe	Concentration complexe [mol L ⁻¹]	donneur électron/proton	accepteur proton	concentration accepteur [mol L ⁻¹]	solvant
1	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	2.5x10 ⁻⁵	H ₂ Q	monoquat	0-0.08	CH ₃ CN
2	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	2.5x10 ⁻⁵	D ₂ Q	monoquat	0-0.08	CH ₃ CN
3	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	2.5x10 ⁻⁵	x	monoquat	0-0.08	CH ₃ CN
4	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	2.5x10 ⁻⁵	H ₂ Q	x	0-0.08	CH ₃ CN
5	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	2.5x10 ⁻⁵	x	pyridine	0-0.08	CH ₃ CN
6	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	2.5x10 ⁻⁵	H ₂ Q	pyridine	0-0.2	CH ₃ CN
7	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	2.5x10 ⁻⁵	D ₂ Q	pyridine	0-0.2	CH ₃ CN
8	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	3x10 ⁻⁵	PhOH	x	x	CH ₂ Cl ₂
9	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	3x10 ⁻⁵	PhOH	pyridine	0-0.08	CH ₂ Cl ₂
10	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	3x10 ⁻⁵	PhOD	pyridine	0-0.08	CH ₂ Cl ₂
11	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	3x10 ⁻⁵	PhOH	pyridine	0-0.08	CH ₃ CN
12	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	3x10 ⁻⁵	PhOD	pyridine	0-0.08	CH ₃ CN
13	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	3x10 ⁻⁵	^t Bu ₂ PhO	pyridine	0-0.08	CH ₂ Cl ₂

Les expériences 1, 2, 3, 4, 9, 10 et 11 ont été réalisées par Florent Clerc lors de son stage de master. Ces expériences sont consécutives à différents tests effectués par moi-même dans les mêmes conditions. Les graphiques issus des expériences 1 à 4 sont données en **Figures 6.4a** à **6.4d**, les expériences 5 à 7 en **Figures 6.5a** à **6.5c**, les expériences 8 à 10 en **Figures 6.6a** à **6.6c**, les expériences 11 et 12 en **Figures 6.7a** et **6.7b** et l'expérience 13 en **Figure 6.8.a**. Les graphiques de Stern-Volmer correspondant sont placés après chaque set d'expérience (**Figures 6.4e**, **6.5d**, **6.6d**, **6.7c** et **6.8b**).

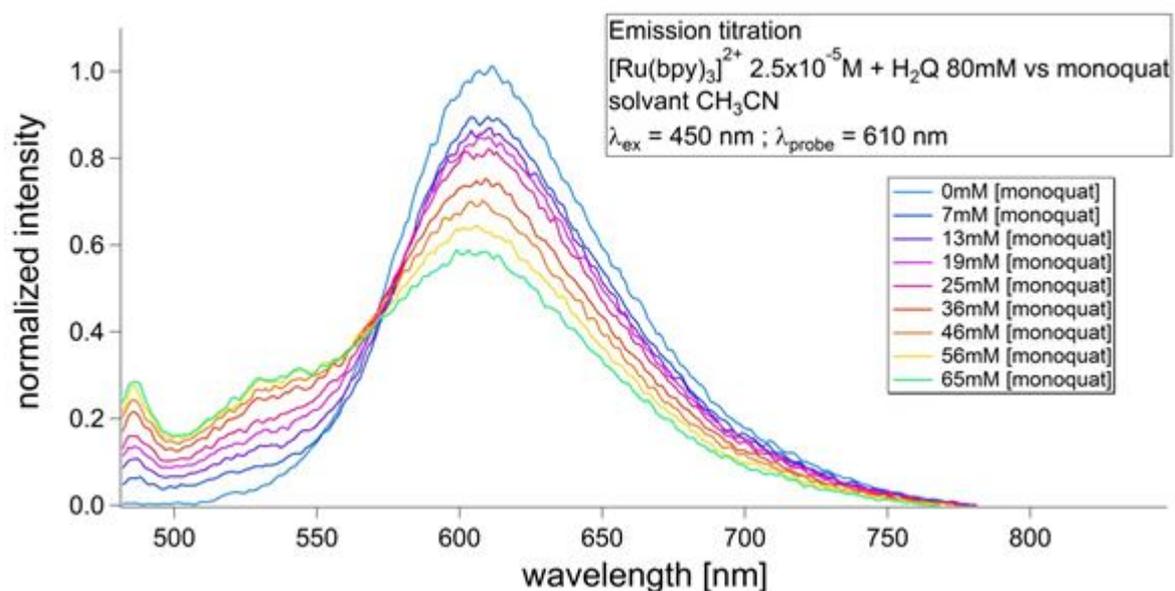


Figure 6.4a. Titration de l'émission de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par $\text{H}_2\text{Q}/\text{monoquat}$.

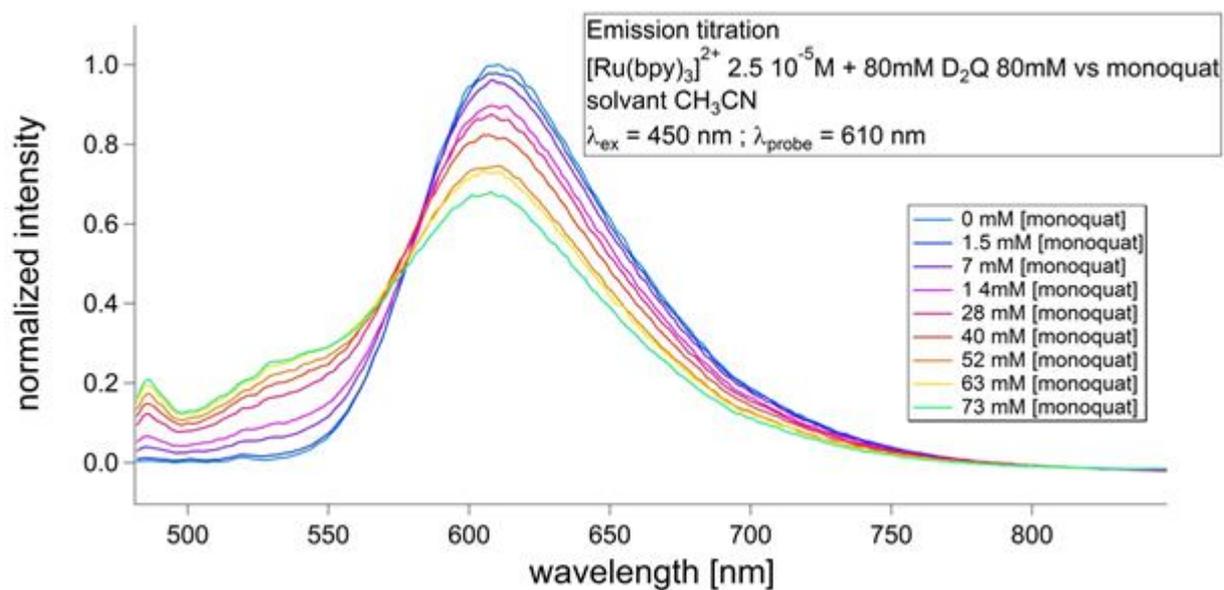


Figure 6.4b. Titration de l'émission de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par $\text{D}_2\text{Q}/\text{monoquat}$.

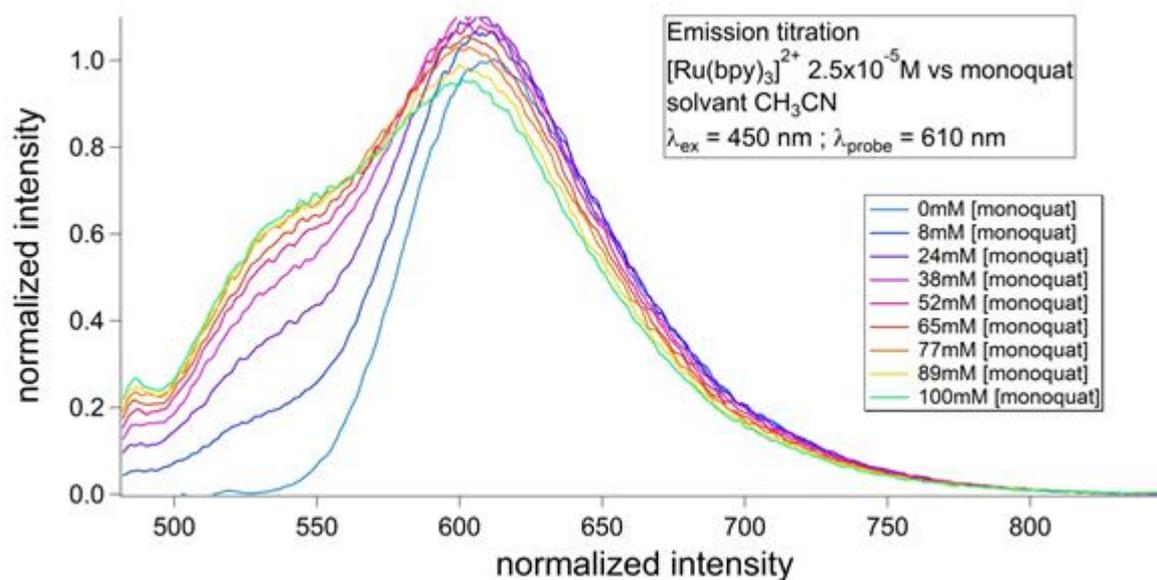


Figure 6.4c. Titration de l'émission de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par le monoquat seul.

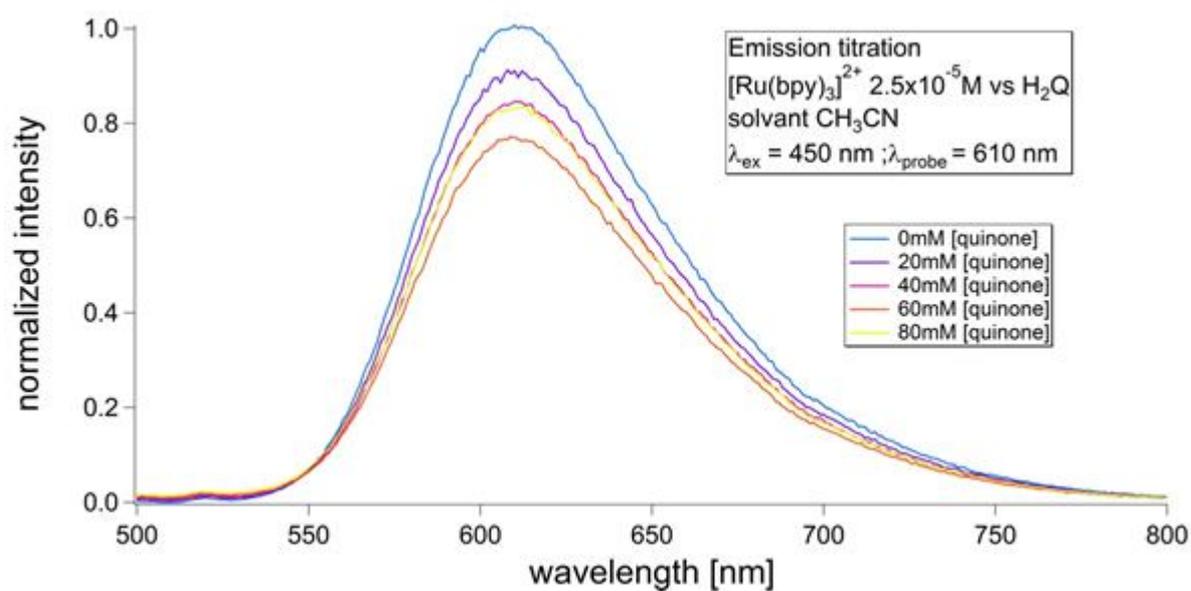


Figure 6.4d. Titration de l'émission de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par H_2Q seul.

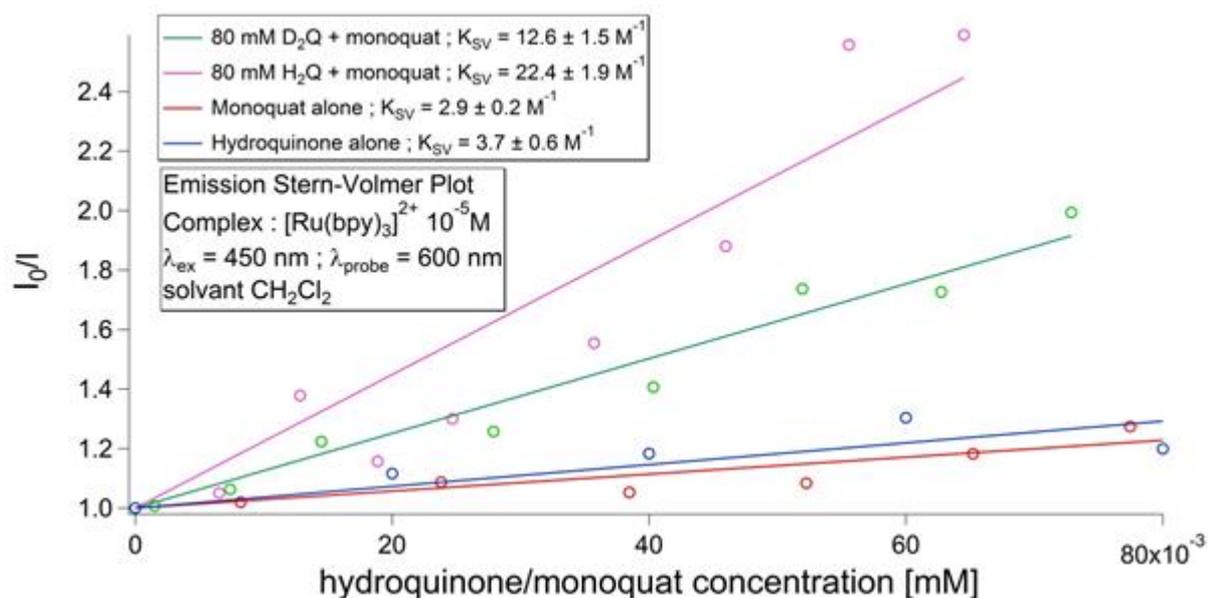


Figure 6.4e. Graphiques de Stern-Volmer pour les titrations de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par H₂Q-D₂Q/monoquat.

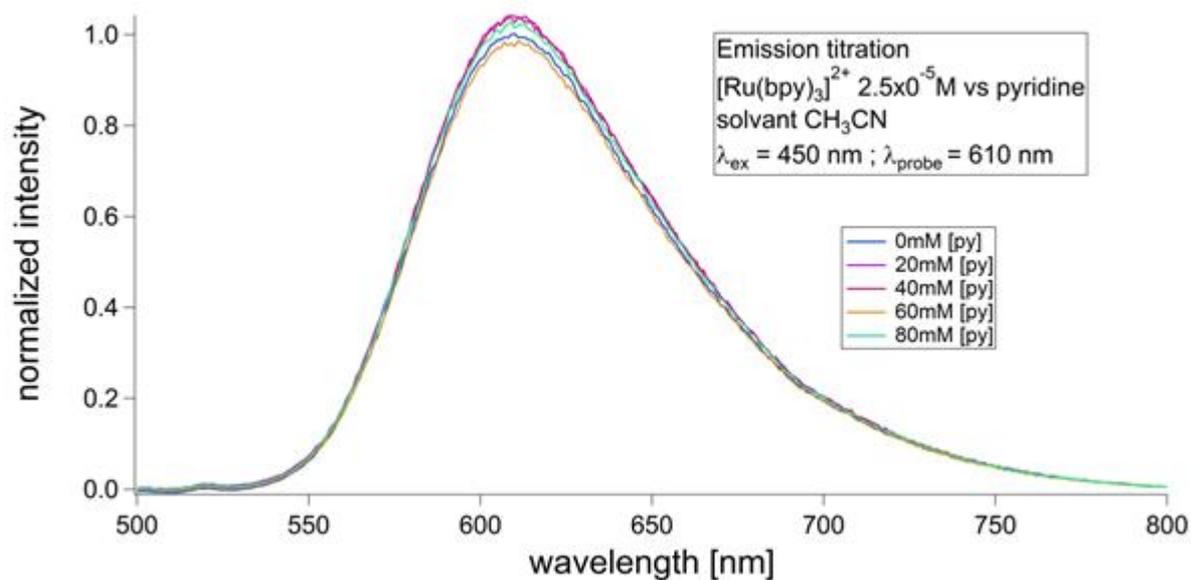


Figure 6.5a. Titration de l'émission de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par la pyridine.

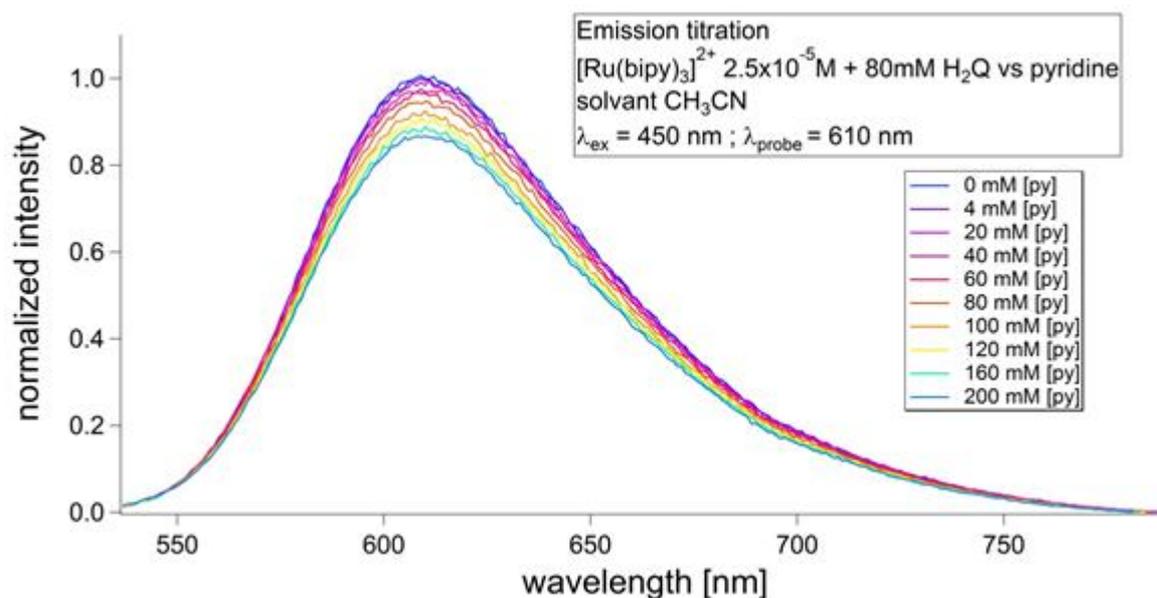


Figure 6.5b. Titration de l'émission de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par H_2Q /pyridine.

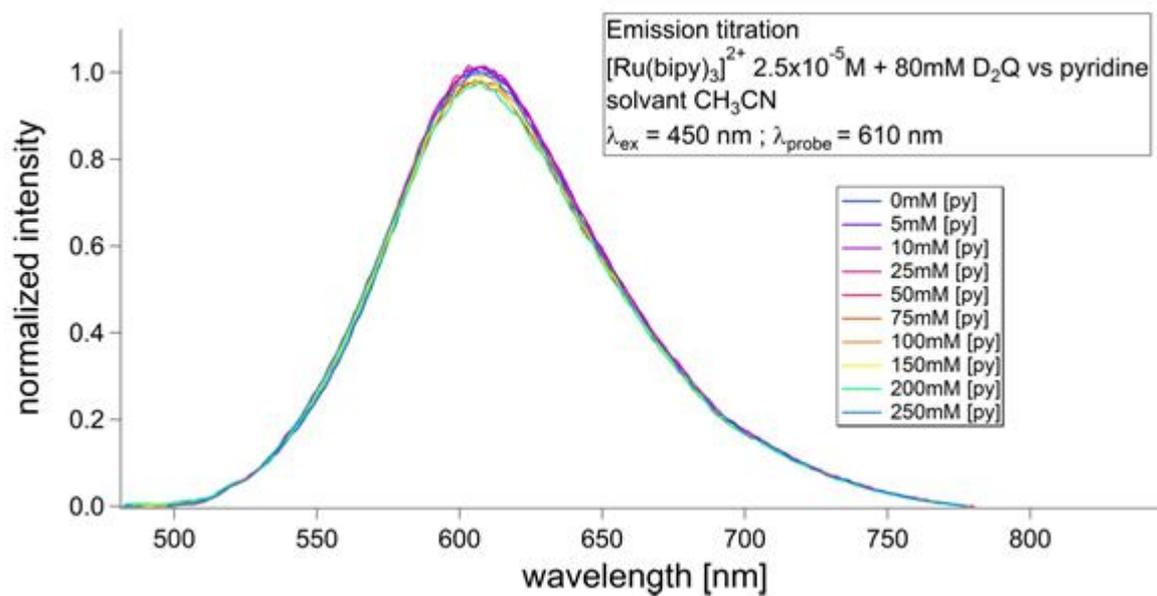


Figure 6.5c. Titration de l'émission de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par D_2Q /pyridine.

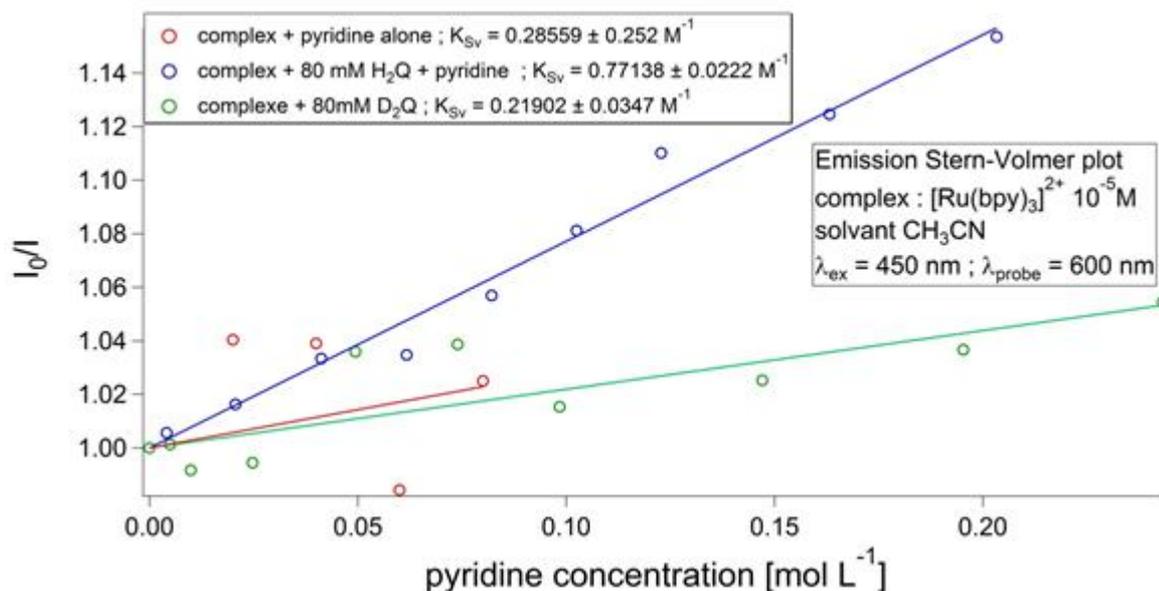


Figure 6.5d. Graphiques de Stern-Volmer pour les titrations de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par H_2Q - D_2Q /pyridine.

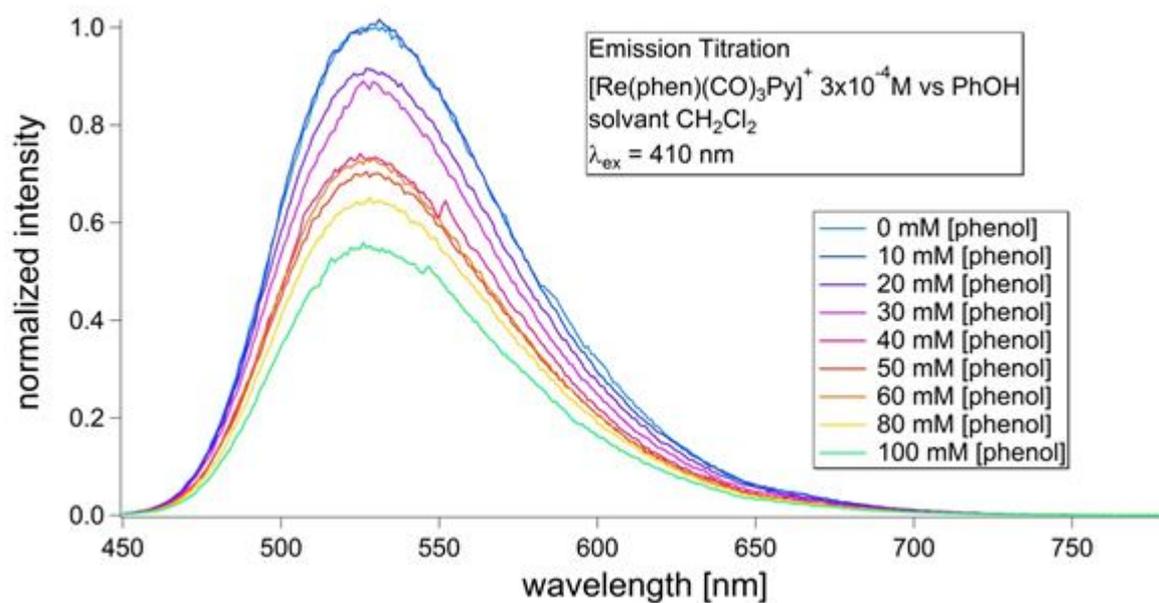


Figure 6.6a. Titration de l'émission de $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{py})]^+$ par PhOH dans CH_2Cl_2 .

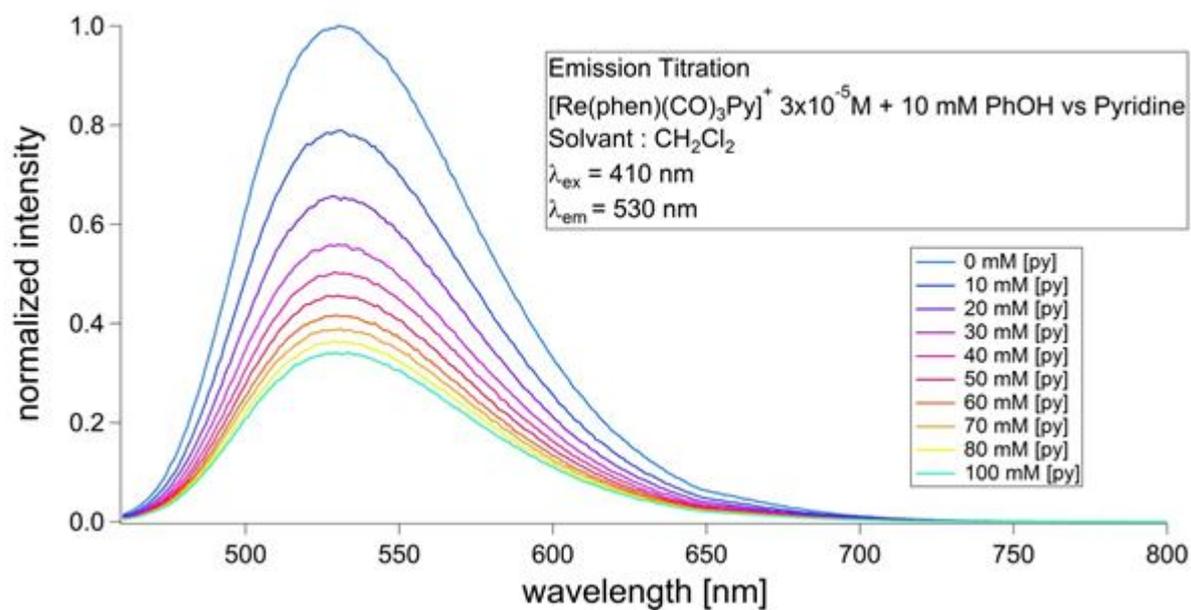


Figure 6.6b. Titration de l'émission de $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{py})]^+$ par PhOH/pyridine dans CH_2Cl_2 .

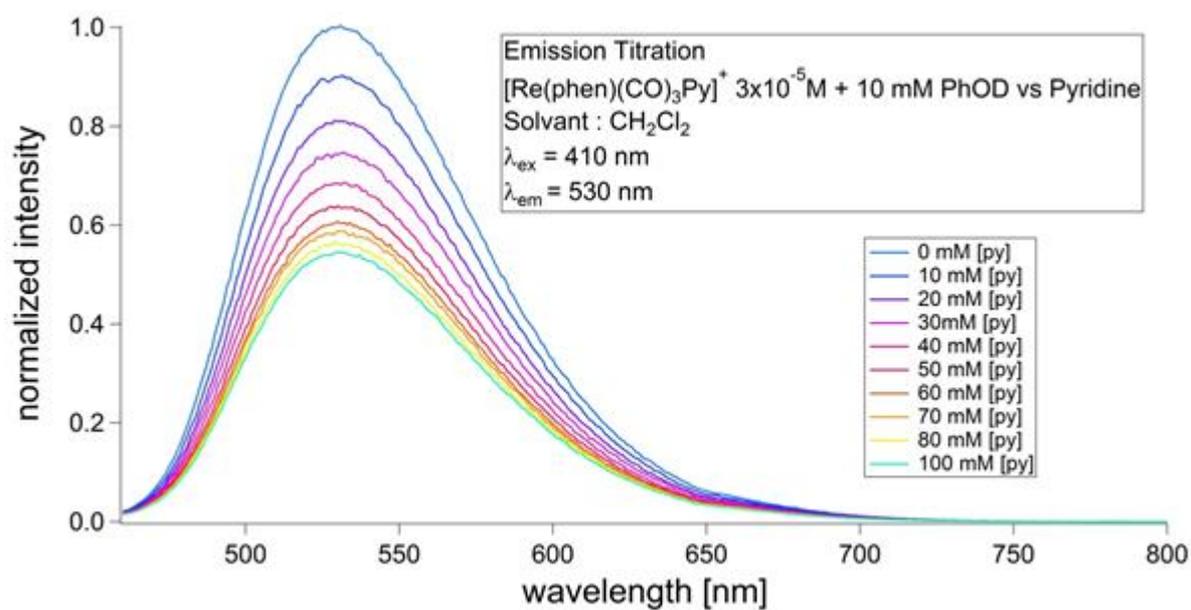


Figure 6.6c. Titration de l'émission de $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{py})]^+$ par PhOD/pyridine dans CH_2Cl_2 .

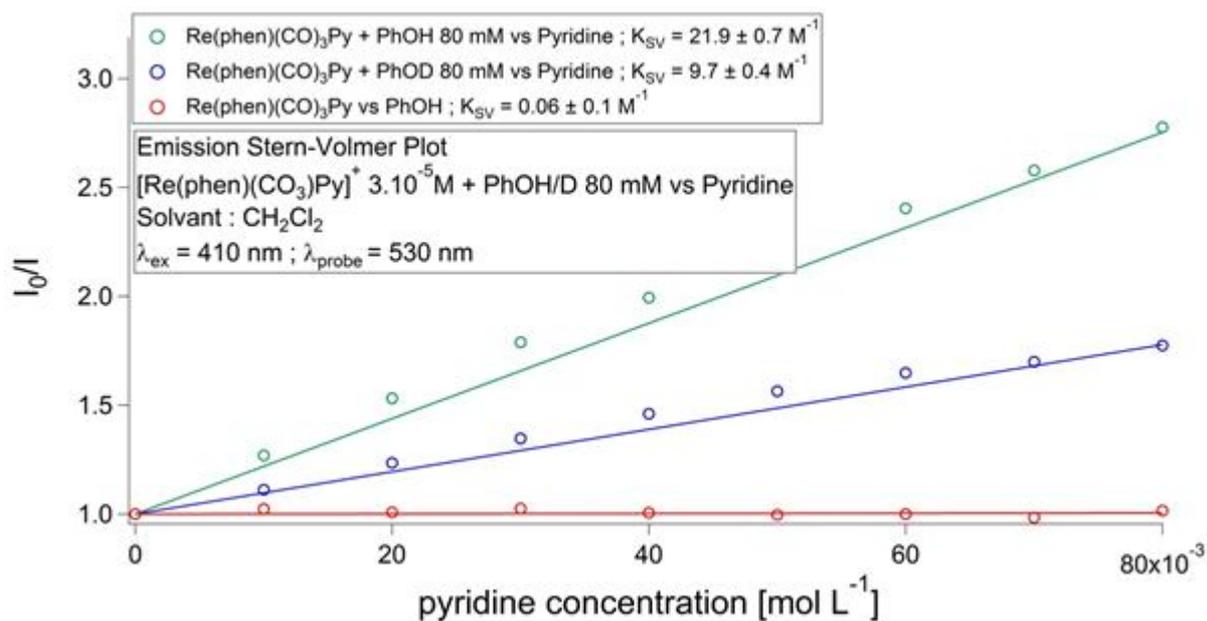


Figure 6.6d. Graphique de Stern-Volmer pour la titration de $[\text{Re(phen)(CO}_3\text{)py}]^+$ par PhOH-D/pyridine dans CH_2Cl_2 .

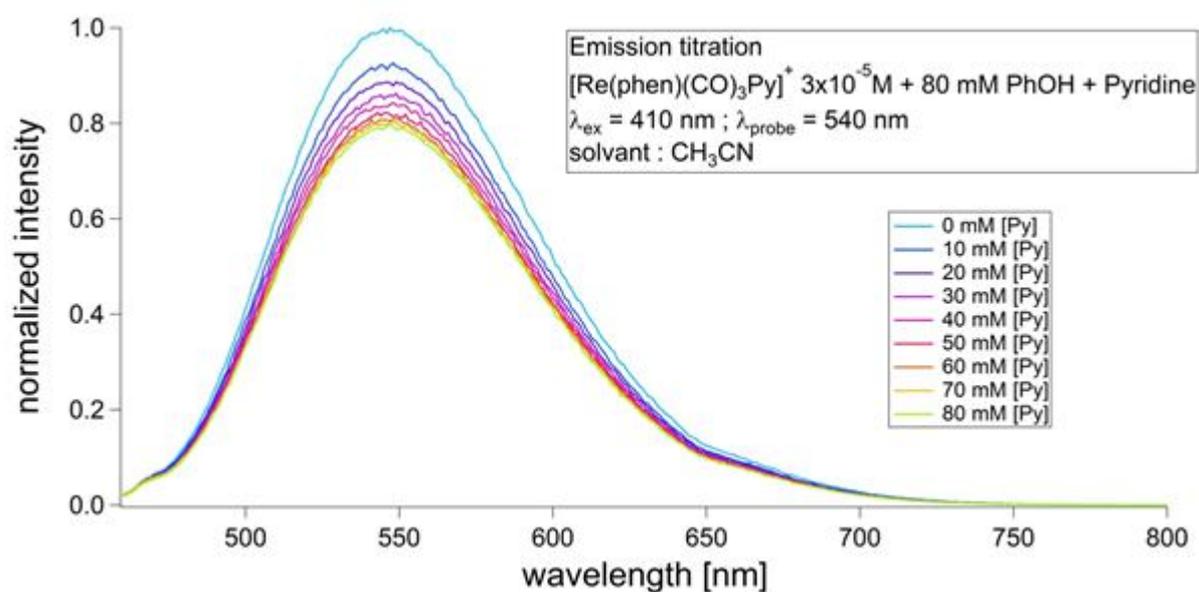


Figure 6.7a. Titration de l'émission de $[\text{Re(phen)(CO}_3\text{)py}]^+$ par PhOH/pyridine dans CH_3CN .

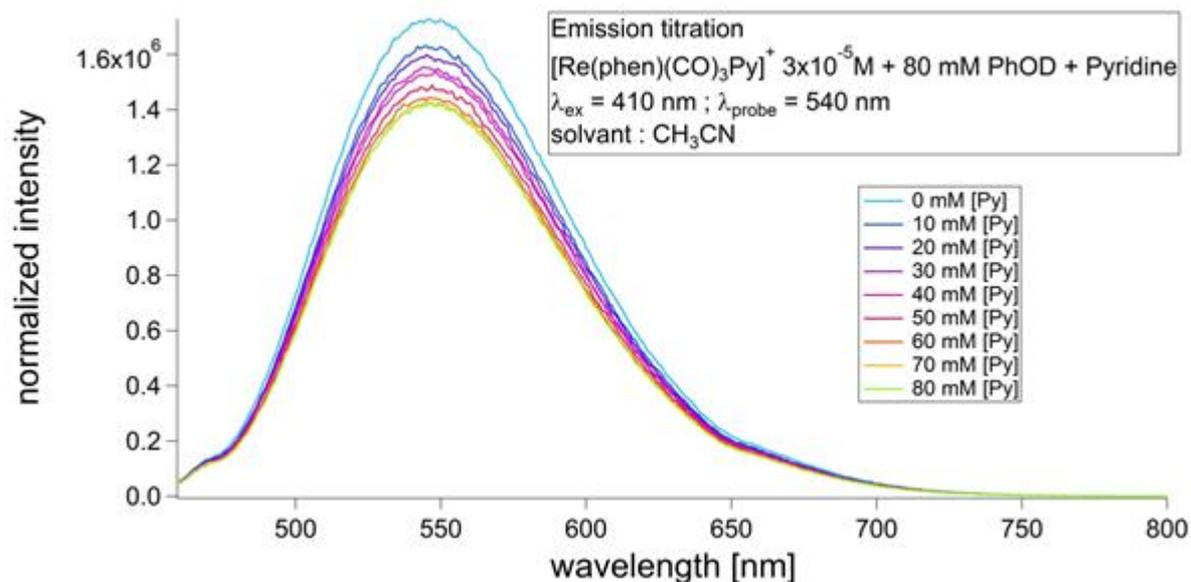


Figure 6.7b. Titration de l'émission de $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO}_3)\text{Py}]^+$ par PhOD/pyridine dans CH_3CN .

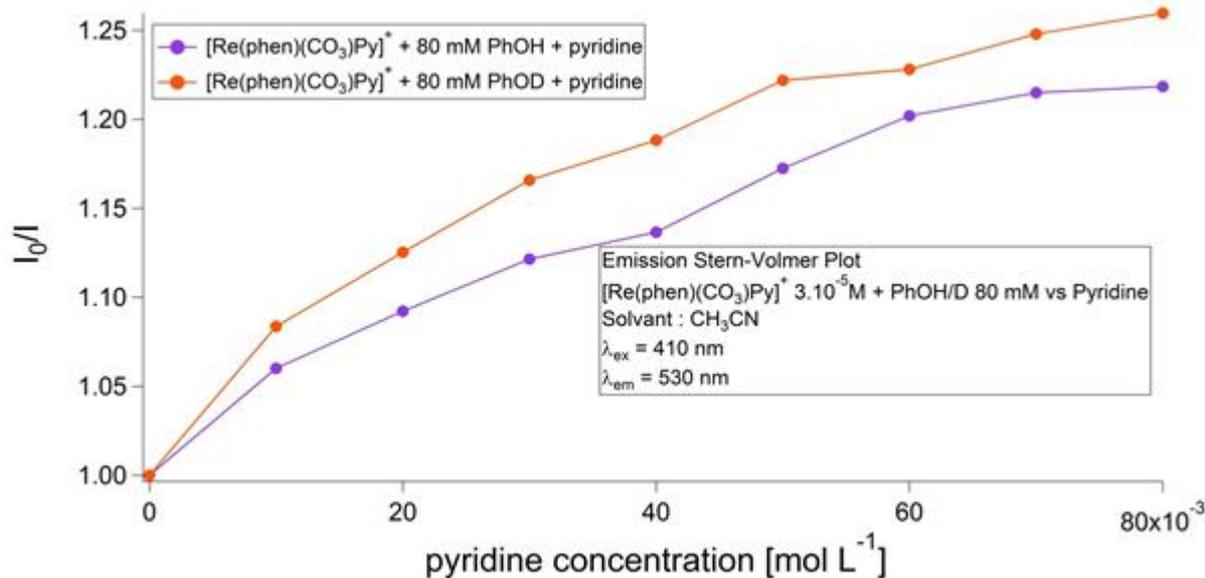


Figure 6.7c. Graphique de Stern-Volmer pour la titration de $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO}_3)\text{Py}]^+$ par PhOH-D/pyridine dans CH_3CN .

Note : la courbe de Stern-Volmer associée à cette expérience montre une saturation. Une interprétation classique basée sur les droites de Stern-Volmer ne peut donc être utilisée ici. Cette saturation correspond probablement à l'utilisation de l'acétonitrile qui vient perturber l'association entre le phénol et la pyridine. Les expériences dans le dichlorométhane ne montrent pas, quant à elles, une telle saturation.

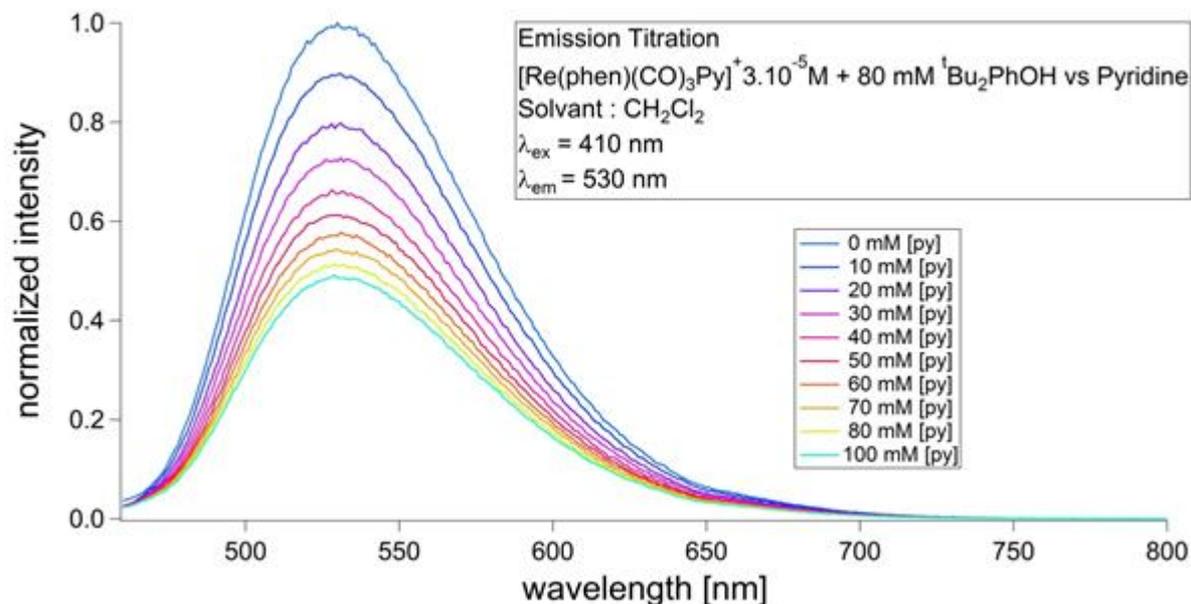


Figure 6.8a. Titration en émission de $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{py})]^+$ par $t\text{Bu}_2\text{PhOH/pyridine}$ dans CH_2Cl_2 .

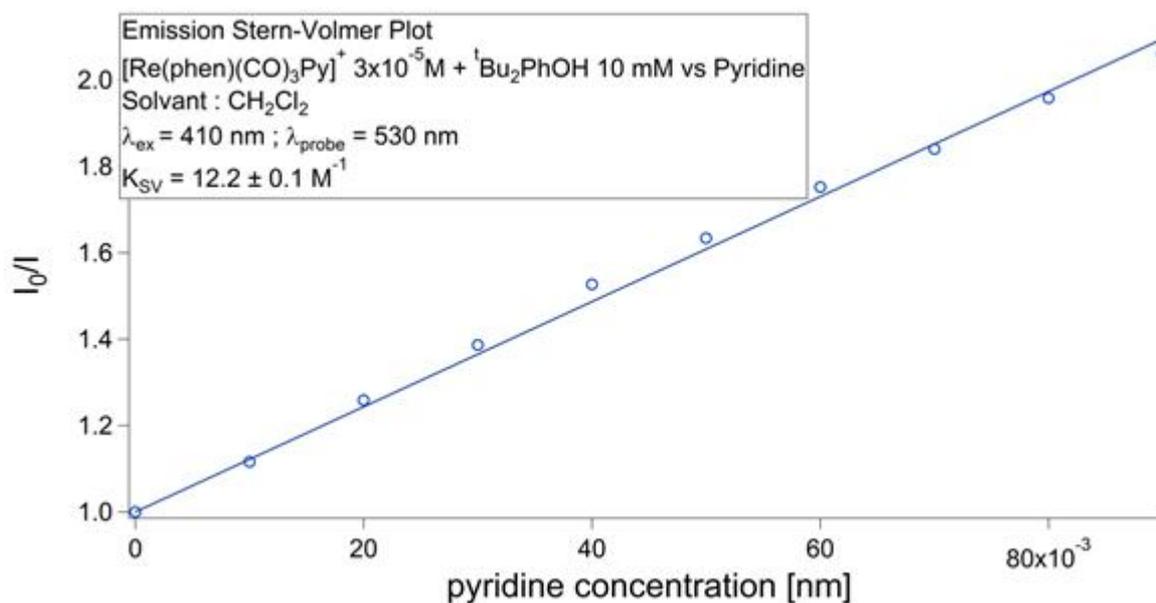


Figure 6.8b. Graphique de Stern-Volmer pour la titration de $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{py})]^+$ par $t\text{Bu}_2\text{PhOH/pyridine}$ dans CH_2Cl_2 .

Pour toutes ces expériences, les données extraites à partir des droites de Stern-Volmer sont compilées dans le **Tableau 6.2**. Les constantes de vitesse de désactivation k_Q ont été calculées à partir des durées de vie des différents complexes. La durée de vie du complexe de rhénium dans le dichlorométhane a

été fixée à 1.2 μs (cf chapitre 5). Les valeurs de durée de vie ont été obtenues dans la littérature^[1], soit $\tau_{0,\text{DCM}} = 488 \text{ ns}$ et $\tau_{0,\text{MeCN}} = 855 \text{ ns}$ sans dégazage.

Tableau 6.2. Données compilées des différentes expériences.

	Complexe	donneur H^+/e^-	accepteur H^+	solvant	K_{sv}	k_{Q} $\times 10^6 [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$
1	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	H_2Q	monoquat	CH_3CN	22.4 ± 1.9	46.0 ± 2.2
2	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	D_2Q	monoquat	CH_3CN	12.6 ± 1.5	25.7 ± 1.8
3	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	x	monoquat	CH_3CN	2.9 ± 0.2	5.84 ± 4.4
4	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	H_2Q	x	CH_3CN	3.7 ± 0.6	4.27 ± 7.4
5	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	x	pyridine	CH_3CN	o	o
6	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	H_2Q	pyridine	CH_3CN	0.8 ± 0.02	0.91 ± 2.6
7	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	D_2Q	pyridine	CH_3CN	0.2 ± 0.03	0.26 ± 4.1
8	$[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{py})]^+$	PhOH	x	CH_2Cl_2	o	o
9	$[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{py})]^+$	PhOH	pyridine	CH_2Cl_2	22.7 ± 0.4	18.9 ± 3.5
10	$[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{py})]^+$	PhOD	pyridine	CH_2Cl_2	10.1 ± 0.3	8.4 ± 2.3
11	$[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{py})]^+$	PhOH	pyridine	CH_3CN	•	•
12	$[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{py})]^+$	PhOD	pyridine	CH_3CN	•	•
13	$[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{py})]^+$	${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$	pyridine	CH_2Cl_2	12.2 ± 0.1	14.2 ± 1.6

• : données non exploitables ; o : désactivation non mesurable.

Note : les données obtenues dans les expériences 10 et 11 ne sont pas exploitables quantitativement avec l'équation de Stern-Volmer. Les courbes obtenues montrent une saturation, imputable à l'utilisation de l'acétonitrile. L'utilisation du dichlorométhane dans les expériences 8, 9 et 10 a, dans ce sens, amélioré les résultats.

B) Titration en durée de vie.

Des titrations en durée de vie ont été effectuées dans les conditions des expériences 5 et 6. Les résultats sont données dans les **Figures 6.9a** et **6.9b** pour les titrations et **Figure 6.9c** pour le graphique de Stern-Volmer correspondant.

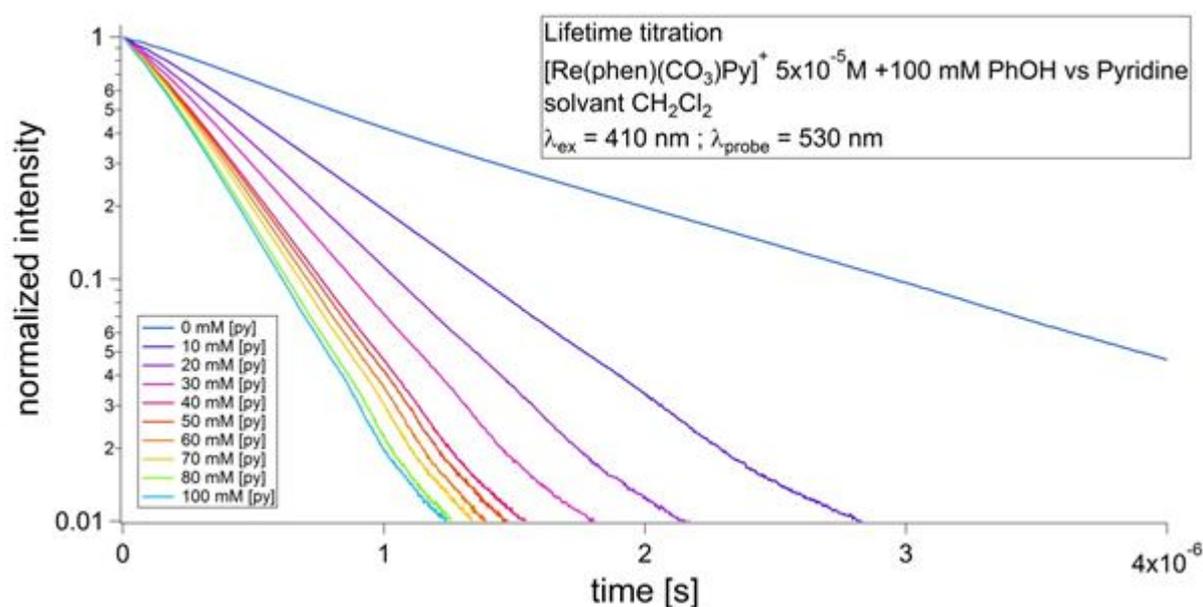


Figure 6.9a. Titration en durée de vie de [Re(phen)(CO₃)Py]⁺ par PhOH/pyridine.

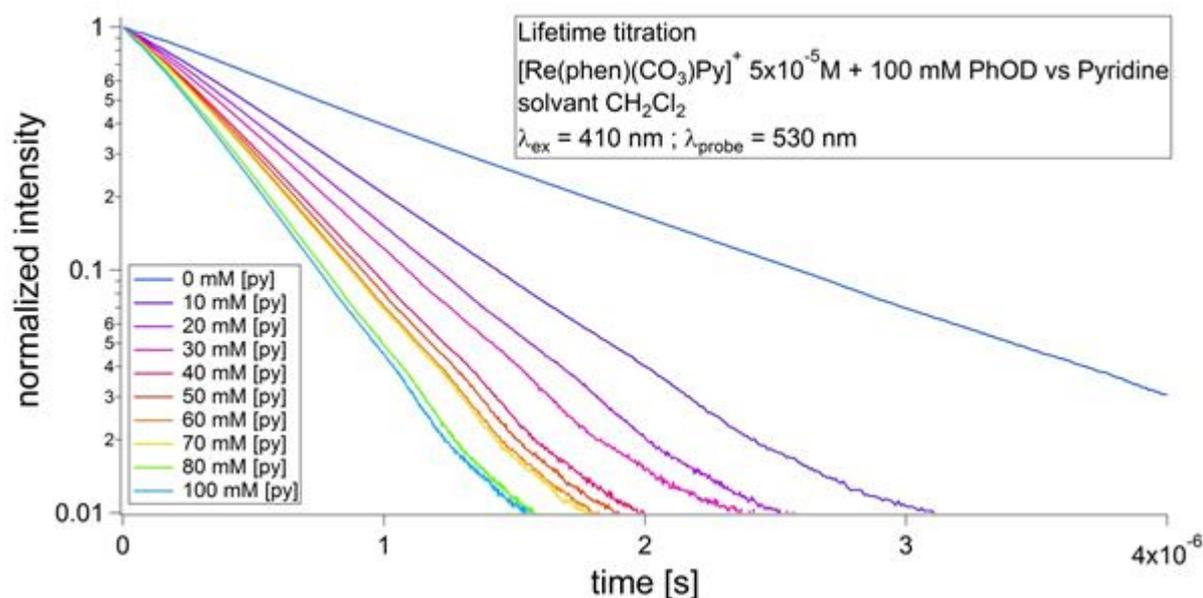


Figure 6.9b. Titration en durée de vie de [Re(phen)(CO₃)Py]⁺ par PhOD/pyridine.

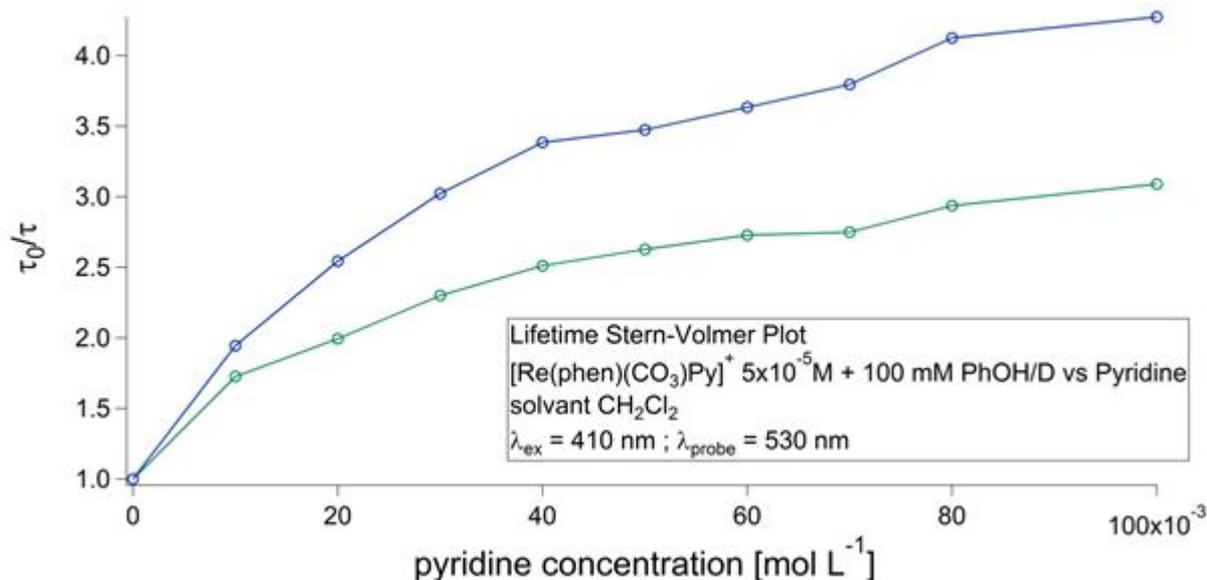


Figure 6.9c. Graphique de Stern-Volmer pour la titration en durée de vie de $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO}_3)\text{Py}]^+$ par PhOH-D/pyridine.

C) Analyse des résultats.

Cette étude préliminaire a permis d'obtenir les premières informations sur ces systèmes à trois composants.

Tout d'abord, les expériences 3 et 4 montrent une faible désactivation de l'état excité de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par le monoquat et l'hydroquinone ($k_{\text{Q,MQ}} = 5.84 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $k_{\text{Q,H}_2\text{Q}} = 4.27 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Par contre, le mélange $\text{H}_2\text{Q}/\text{MQ}$ (expérience 1) désactive l'état excité 4 à 5 fois mieux.

La présence d'une molécule acceptant un proton a donc permis d'augmenter sensiblement le transfert de proton. Dans l'expérience 2, l'implication du proton est confirmée avec la présence d'un effet isotopique cinétique de 1.8 environ.

Ce premier set d'expérience est donc significatif. Sans le support d'une molécule pouvant accepter le proton de l'hydroquinone, le transfert d'électron est beaucoup moins efficace.

Les mêmes conclusions peuvent être tirées des expériences 5 à 7 dans lesquels le monoquat est remplacé par la pyridine, avec $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ comme sensibilisateur. Toutefois, la désactivation est nettement moins importante, la différence de valeur entre I_0/I initial et final étant du même ordre que l'erreur expérimentale (5 % environ).

De manière qualitative, l'effet d'ajout de pyridine est cependant visible avec une augmentation légère de la désactivation. L'analyse de l'effet isotopique souffre également de ce manque de précision. Dans ce cas il est probable que la force motrice fournie par le complexe ne soit pas suffisante. Dans ce sens, deux autres systèmes ont été étudiés avec $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+$ comme sensibilisateur.

Les expériences 8 à 10, enfin, utilisaient un système basé sur le même complexe de rhénium, le phénol simple PhOH et la pyridine. Comme remarqué dans le chapitre 5, le phénol simple ne permet pas de désactiver l'état excité du complexe. Encore une fois l'ajout d'un accepteur de proton permet alors un transfert d'électron (expérience 9 et 10 dans le dichlorométhane, 11 et 12 dans l'acétonitrile). Les courbes de Stern-Volmer présentent une légère saturation pour les grandes concentrations. Cependant la valeur des constantes de vitesse de désactivation obtenues sont exploitables en première approximation car l'éparpillement autour de la droite idéale est relativement faible. Les courbes de Stern-Volmer obtenues lors des titrations de la durée de vie (**Figure 6.9c**) montrent, quant à elle, un éparpillement plus important des points autour de la droite idéale. Un effet isotopique cinétique est également constaté dans ces expériences avec $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2.3$ pour les titrations en émission, confirmant le rôle du proton dans le processus.

Dans l'acétonitrile (expériences 11 et 12), le changement proton/deutéron a également un impact sur les vitesses de désactivation. Toutefois, les courbes de Stern-Volmer associées ne permettent pas d'extraire des valeurs correctes de k_{Q} dans ce solvant. Cet effet peut être dû à la possibilité de l'acétonitrile de perturber la liaison hydrogène entre le phénol et la pyridine.

L'expérience 13 comporte comme donneur d'électron et de proton, le 2,4-di-*tert*-butyl phénol et comme accepteur de proton la pyridine. L'accepteur d'électron est donc le complexe $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{py}]^+$. Dans le chapitre 5 est décrite l'interaction entre le phénol et le complexe, menant à une désactivation de l'état excité du complexe. Dans cette expérience, le complexe est mis en présence d'une concentration constante de ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, ce qui produit la désactivation d'une partie des complexes dans l'état excité. L'ajout de pyridine permet alors d'augmenter sensiblement cet effet.

Conclusion du chapitre.

Cette première étude sur les systèmes à trois composants pour le transfert couplé d'électron et de proton est prometteuse. Des systèmes à deux composants, dont le transfert d'électron était faible ou inexistant, ont vu une augmentation spectaculaire de leurs propriétés. L'ajout d'un accepteur de proton et la présence d'un effet isotopique montre les différentes interactions entre les trois composants du système. Un mécanisme concerté de transfert d'électron et de proton semble donc régir ces systèmes.

Cependant cette étude reste très préliminaire. La qualité des courbes doit être améliorée, notamment en diminuant les quantités de désactivateur. Différents paramètres sont également à explorer comme le comportement en voltammétrie cyclique qui devrait montrer des oxydations réversibles des phénols ou hydroquinones en présence d'accepteur de proton. Egalement l'absorption transitoire des molécules peut être sondée, afin notamment de déterminer les radicaux mis en jeu. Les deux molécules faisant office de désactivateur sont des acides faibles et bases faibles, leur association en solution n'est donc pas totale. La constante d'association des partenaires doit donc être déterminée (par RMN par exemple) afin de savoir dans quelle proportion les couples de molécules sont associés pour la désactivation.

Néanmoins, ce type de système présente à ce jour un intérêt particulier. Un nombre très important de système peut être testé par fonctionnalisation des différents désactivateurs. La chimie de ces molécules simples sont bien connus et nombre de produits déjà exploitables dans ce type d'étude sont commerciaux. Par exemple, l'utilisation d'un phénol comportant des groupements électro-donneur, devrait permettre un transfert d'électron plus facile. Dans ce sens, le 4-diaminophénol est une molécule déjà disponible dans le commerce. De nombreuses possibilités peuvent donc être testées.

Références.

- 1) Caspar J.V., Meyer J.M., *J.Am. Chem.Soc.*, **1983**, *105*, 5583-5590.

Conclusion générale.

Au cours des chapitres 3 à 6, d'importants efforts ont été fournis pour la synthèse et l'étude des mécanismes inhérents aux modèles du photosystème II basés sur des phénol-pyridines. De nombreuses propriétés physiques et chimiques des différents composés ont ainsi été mises au jour : structures particulières, voltammétrie cyclique, absorption optique, interactions avec des complexes métalliques photoexcités, évolution de cette interaction avec la deutération et le solvant notamment.

A) Effets de la structure sur la cinétique.

Au cours de cette étude, les différents résultats obtenus ont poussés vers des évolutions de la structure des phénols ou hydroquinones-pyridines utilisés. Les molécules initiales ont été des hydroquinones liées directement à leur pyridine. L'évolution suivante a consisté à découpler ces deux unités en intercalant un pont CH_2 . L'étape suivante a été l'arrêt de l'utilisation des hydroquinones et leur remplacement par des phénols, plus simple à synthétiser et dont la réactivité est moins problématique. Finalement des systèmes trois composants, sans liaison entre le phénol et la pyridine ont été testés avec réussite. Ces changements de structure sont retracés sur la **Figure C-1**.

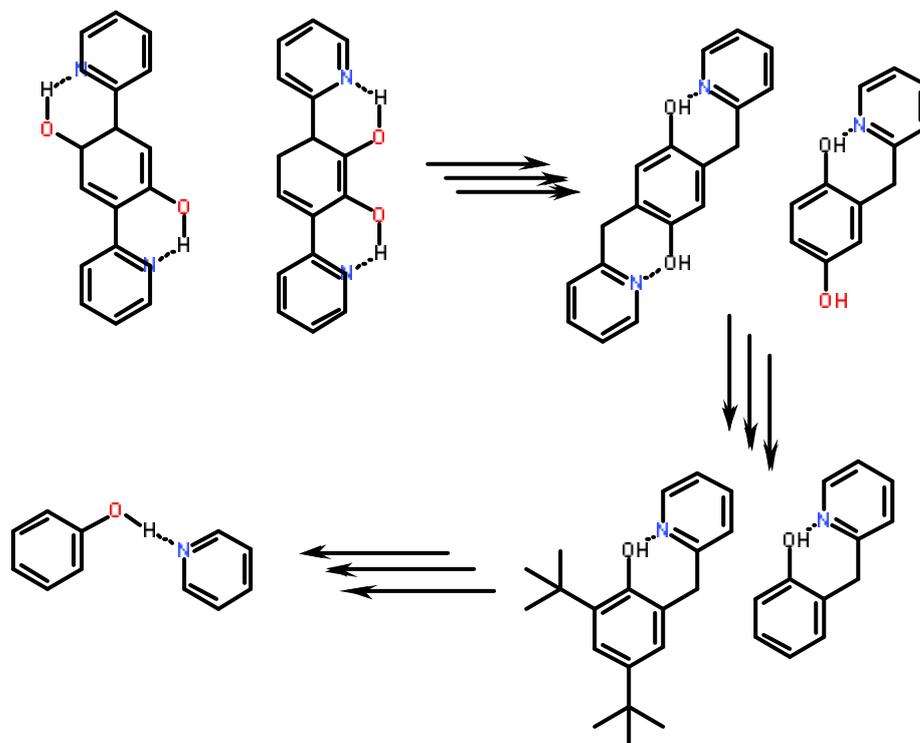


Figure C.1. Evolution de la structure des composés utilisés.

Ces différentes évolutions ont notamment apportés des modifications au niveau de la longueur et des angles des liaisons hydrogènes (**Tableau C.1**).

Tableau C.1. Evolution des longueurs et angle de liaison hydrogène.

	Molécule	d_{O-N} [Å]	Angle [°]	Type de liaison
1	Py- <i>p</i> H ₂ Q-Py	2,56	154	intra
2	Py- <i>o</i> H ₂ Q-Py	2,57	154	intra
3	H ₂ Q-CH ₂ -Py	2,66	175	inter
4	Py-CH ₂ -H ₂ Q-CH ₂ -Py	2,7	159	intra
5	PhOH-CH ₂ -Py	2,74	175	inter
6	^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	2,7	169	intra

Note : le type de liaison indique si la liaison est intramoléculaire ou intermoléculaire dans la structure cristalline.

La longueur de la liaison hydrogène est donc augmentée de 0.1 à 0.2 Å en introduisant un pont CH₂, ce qui était attendu. Il en résulte également une augmentation de l'angle OHN de liaison sauf pour Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py. Dans ce cas, la géométrie, très distordue, permet ce type d'angle.

Un autre point est l'absence de liaison hydrogène intramoléculaire (dans l'état solide) pour les composés ne possédant pas de substituant en *ortho* et *para* des groupements hydroxyles, H₂Q-CH₂-Py et PhOH-CH₂-Py. Il semble donc que ces substituants provoquent assez de contraintes stériques pour contraindre les molécules à des liaisons hydrogènes intermoléculaires. En leur absence, la rotation autour du pont CH₂ est trop libre pour forcer une géométrie.

Un autre effet de la structure peut être appréhendé en comparant les constantes de vitesse de désactivation avec les distances d'interaction. Les données sont compilées dans le **Tableau C.2** et tracés dans la **Figure C.2**.

Tableau C.2. Constantes de vitesse de désactivation k et longueur de liaison hydrogène pour tous les composés.

	Molécule	d_{O-N} [Å]	k [M ⁻¹ s ⁻¹]
1	Py- <i>p</i> H ₂ Q-Py	2,56	1.40×10 ⁹
2	Py- <i>o</i> H ₂ Q-Py	2,57	5.50×10 ⁸
3	H ₂ Q-CH ₂ -Py	2,66	1.66×10 ⁸
4	Py-CH ₂ -H ₂ Q-CH ₂ -Py	2,7	4.25×10 ⁸
5	PhOH-CH ₂ -Py	2,74	5.86×10 ⁸
6	^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	2,7	1.33×10 ⁹

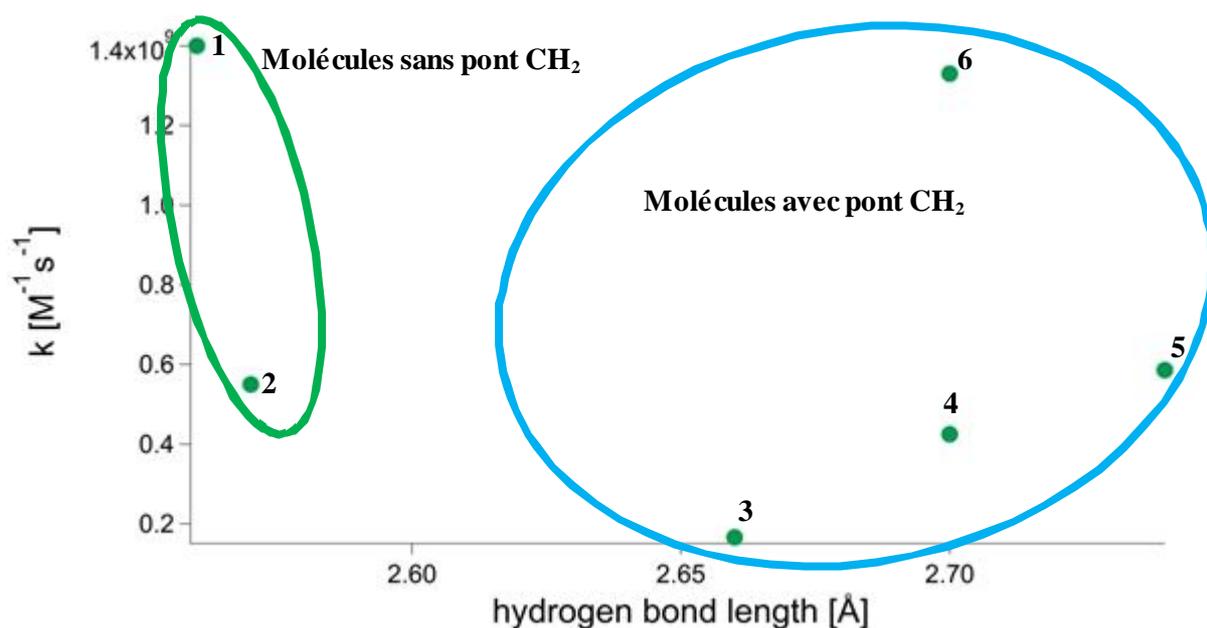


Figure C.2. k en fonction de la longueur de liaison hydrogène.

Deux comportements sont observés pour les molécules avec et sans pont CH₂. Pour les molécules sans pont CH₂, Py-*p*H₂Q-Py (1) et Py-*o*H₂Q-Py (2), la diminution de la longueur de liaison hydrogène augmente la vitesse de désactivation. Les molécules avec ponts voient (3, 4, 5, 6), au contraire, leur vitesse de désactivation augmenter avec la longueur de liaison hydrogène.

Deux phénomènes apparaissent donc en fonction des systèmes. J.M. Mayer, dans une publication récente^[1] propose un approfondissement du modèle du CPET pour les phénol-bases ne comportant pas de pont CH₂ comme Py-*p*H₂Q-Py et Py-*o*H₂Q-Py. Dans ce modèle, Mayer constate que, pour ce type de composé, la diminution de la distance de liaison hydrogène mène à une augmentation des constantes de vitesse. Cette hypothèse est appuyée par des simulations numériques en plus des expériences menées. Cette partie de l'étude ne vient que conforter la théorie en place, l'intérêt de cette publication porte essentiellement sur les distances de liaisons hydrogène plus longues pour lesquelles des effets inattendus sont observés.

D'un autre côté Hammarström *et al.* montrent l'effet inverse concernant les phénol-bases comportant un pont CH₂. Cette étude montre, en effet, une corrélation exponentielle entre la distance de liaison hydrogène et les constantes de vitesse. Les systèmes étudiés dans cette thèse et sans pont CH₂ semble suivre cette voie.

Ces hypothèses intéressantes, basées sur des études récentes, doivent cependant être confirmées. Les contributions différentes à la vitesse de transfert suivant la longueur de transfert de proton doivent, en effet, être plus profondément explorées. Par ailleurs, la nature des systèmes, avec ou sans pont CH₂, joue clairement un rôle sur les vitesses des processus.

B) Effet de la structure sur l'absorption optique.

Un des premiers problèmes rencontrés a été la forte absorption des molécules dans la zone d'excitation des complexes utilisés. Les données d'absorption optiques comparées sont données dans le **Tableau C.3**.

Tableau C.3. Récapitulatif des données d'absorption.

molécule	solvant	λ [nm]	ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]
H ₂ Q ^[2]	CH ₂ Cl ₂	300	2325
Py- <i>p</i> H ₂ Q-Py	CH ₂ Cl ₂	450	109
	CH ₂ Cl ₂	530	7,8
	CH ₂ Cl ₂	550	11,8
<i>o</i> H ₂ Q	CH ₂ Cl ₂	278	2750
Py- <i>o</i> H ₂ Q-Py	CH ₂ Cl ₂	410	376
H ₂ Q-CH ₂ -Py	CH ₂ Cl ₂	410	4,5
Py-CH ₂ -H ₂ Q-CH ₂ -Py	CH ₂ Cl ₂	410	8,9
PhOH	CH ₂ Cl ₂	410	0,64
	DMF	410	0,44
PhOH-CH ₂ -Py	CH ₂ Cl ₂	410	2,33
	DMF	410	1,73
<i>t</i> Bu ₂ PhOH	CH ₂ Cl ₂	410	0,53
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	CH ₂ Cl ₂	410	1,88
[Re(phen)(CO) ₃ Py] ⁺	CH ₂ Cl ₂	410	2100
	DMF	410	650
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	CH ₂ Cl ₂	450	9760
Ru(bpy) ₂ (CN) ₂	CH ₂ Cl ₂	450	2483
	CH ₂ Cl ₂	530	1486
	CH ₂ Cl ₂	550	812

Note : les longueurs d'onde d'absorption ont été choisis selon leur intérêt : maximum d'absorption ou longueur d'onde utile pour les expériences.

Les changements consécutifs de la structure ont été positifs pour la qualité des expériences avec une disparition de l'absorbance des désactivateurs aux longueurs d'excitation des complexes. Notamment, le passage aux molécules portant des pont CH₂ a permis de diminuer d'environ deux ordres de grandeur la valeur du coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde d'excitation des

complexes métalliques utilisés. Le fait de rompre le système π , très étendu dans les premiers composés, a montré son utilité.

C) Effet de la structure sur les propriétés d'oxydation.

Pour tous ces composés, des expériences de voltammétrie cycliques ont été menées. Ces données sont compilées dans le **Tableau C.4** pour toutes les molécules ainsi que les composés de référence.

Tableau C.4. Données de voltammétrie cyclique.

	Pic d'oxydation 1 [eV]	Pic d'oxydation 2 [eV]
H₂Q	0,32	x
Py-<i>o</i>H₂Q-Py	0,3-0,5	x
<i>p</i>H₂Q	0,57	x
Py-<i>p</i>H₂Q-Py	0,81	x
H₂Q-CH₂-Py	0,66	0,32
Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py	0,38	x
PhOH	1,25	x
PhOH-CH₂-Py	0,66	x
^tBu₂PhOH	1,05	x
^tBu₂PhOH-CH₂-Py	0,54	x

Un premier point est la diminution de 0.59 eV du potentiel d'oxydation pour PhOH-CH₂-Py comparé à sa référence, le phénol simple PhOH. Cette forte diminution est également constaté pour le couple ^tBu₂PhOH/^tBu₂PhOH-CH₂-Py (baisse de 0.51 V). Ces baisses peuvent être attribuées directement à la présence du groupement pyridine au voisinage du groupement hydroxyle.

Les autres composés, comme noté dans le chapitre 3, ne suivent pas ce principe, rendant l'influence de la pyridine difficilement identifiable dans ce cas. Dans le même sens, la qualité des expériences a augmenté au fur et à mesure que ces données de voltammétrie s'amélioreraient.

D) Comparaison avec la littérature.

- **Force motrice, vitesse de désactivation.**

Afin de vérifier l'apport de l'ensemble de l'étude au domaine de recherche, une comparaison avec les systèmes présents dans la littérature est effectuée. Notamment l'impact de la force motrice sur les constantes de vitesse de désactivation (**Figure C.3**) permet de compléter les données déjà collectées. Les calculs relatifs à ces nouvelles données sont compilés en **Annexe C.1**.

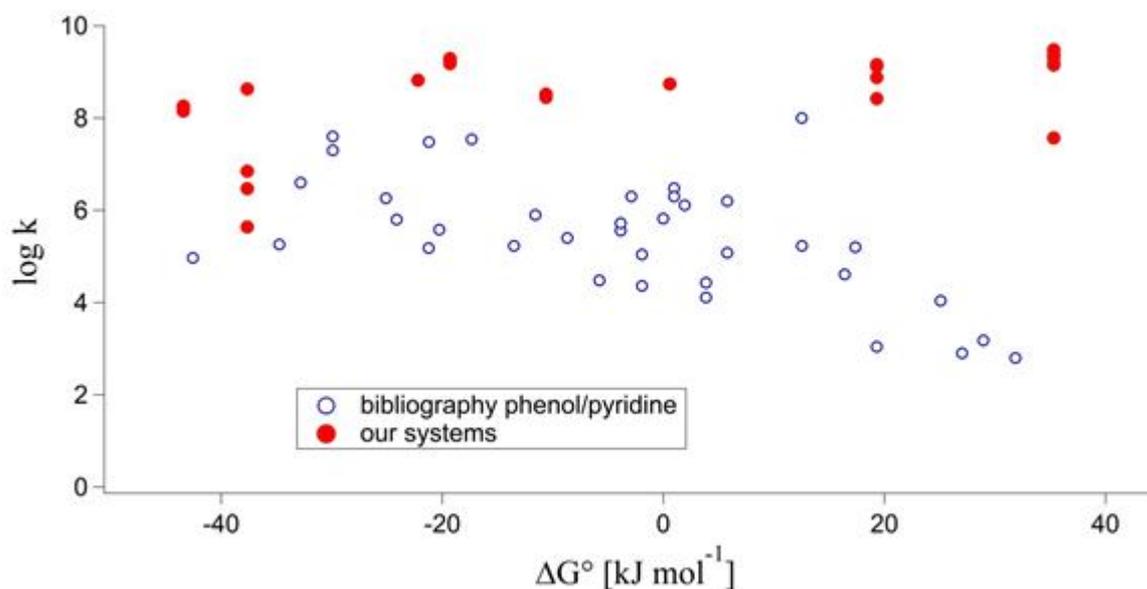


Figure C.3. Comparaison molécule de l'étude/littérature.

Un premier point ici est l'étendue de la gamme de force motrice produite avec les différents systèmes. En effet, l'ensemble de la gamme usuelle de force motrice est couverte par cette étude.

Le deuxième point est la vitesse des systèmes de cette étude comparée à ceux de la littérature. De manière générale, un à deux ordres de grandeur de différence est constaté. Cette observation peut être tempérée par l'incertitude pesant sur le mécanisme de certains systèmes. Toutefois les phénol-pyridines ont montré d'excellents résultats ainsi que des processus bien identifiés. Ces systèmes se sont également montrés beaucoup plus rapide que les systèmes déjà étudiés. Ce résultat permet donc d'augmenter le domaine utile des transferts concertés de proton et d'électron en y ajoutant des systèmes dont la vitesse est plus grande.

- **Energie de réorganisation λ , énergie d'activation ΔG^\ddagger et KIE**

Au-delà des incertitudes sur les mécanismes de certains systèmes, deux des molécules synthétisées dans cette étude présentent assurément la capacité de transférer un proton et un électron de manière concerté : PhOH-CH₂-Py et ^tBu₂ PhOH-CH₂-Py. A ce titre, leurs énergies de réorganisation et d'activation peuvent être évaluées et comparées aux systèmes déjà présents dans la littérature. Les valeurs des énergies concernant ces deux molécules ont été calculées suivant les mêmes principes que dans l'introduction et compilées dans le **Tableau C.5**. Des valeurs caractéristiques de la littérature y sont également portées à titre de comparaison. Les valeurs de k et ΔG° correspondent aux ordres de grandeurs des systèmes notablement rapides alors que λ et ΔG^\ddagger sont représentatives des valeurs courantes de ces paramètres.

Tableau C.5. Energie de réorganisation λ et d'activation ΔG^\ddagger pour PhOH-CH₂-Py et ^tBu₂ PhOH-CH₂-Py.

	k [M ⁻¹ s ⁻¹]	ΔG° [kJ mol ⁻¹]	λ [kJ mol ⁻¹]	$\lambda/ \Delta G^\circ $	ΔG^\ddagger [kJ mol ⁻¹]
PhOH-CH₂-Py	5.88×10 ⁸	-10.6	69.6	6,6	12.5
^tBu₂PhOH-CH₂-Py	1.33×10 ⁹	-22.2	80.3	3,6	10.5
Littérature	10 ⁷	-20	100	5-10	30-40

Note : ΔG° , λ et ΔG^\ddagger ont été obtenus avec les mêmes méthodes que celle utilisées dans l'introduction.

Les valeurs obtenues pour ces deux molécules sont peu communes comparées à la littérature. Les valeurs de la constante de désactivation k sont plus élevées à force motrice équivalente en moyenne, ce qui traduit une efficacité supérieure de ces systèmes. L'énergie d'activation ΔG^\ddagger est en accord avec la grande vitesse de ces systèmes dont les valeurs sont 3 à 4 fois inférieures à celle de la littérature. Malgré tout le rapport $\lambda/|\Delta G^\circ|$ est caractéristique pour des processus concertés avec des valeurs attendues de l'ordre de 5 à 10.

Tout comme le rapport $\lambda/|\Delta G^\circ|$, les valeurs de l'effet isotopique obtenues avec PhOH-CH₂-Py et ^tBu₂ PhOH-CH₂-Py, de l'ordre de 2, sont caractéristiques pour des processus concertés et en accord avec la littérature.

PhOH-CH₂-Py et ^tBu₂ PhOH-CH₂-Py présentent donc des caractéristiques thermodynamiques uniques mais concordantes avec la théorie actuelle. Ces deux modèles du photosystème II montrent qu'il est possible d'accéder à des systèmes dont le transfert d'électron est plus rapide à force motrice équivalente, comparativement aux systèmes déjà étudiés. Egalement de nouvelles valeurs limites des énergies d'activation et de réorganisation ont été atteintes.

E) Conclusion de l'étude.

Ce travail de thèse s'est articulé autour de la synthèse et la détermination des propriétés chimiques, physiques et thermodynamiques de modèles du photosystème II dans le but d'accomplir des transferts couplés d'électron et de proton. Ces modèles basés sur deux sous-unités, hydroquinone-pyridine ou phénol-pyridine ont montré des caractéristiques intéressantes malgré certaines difficultés dans l'appréhension des mécanismes dans certains cas. Finalement, le mécanisme de deux types de systèmes distincts permettant des transferts concertés ont pu être éclairés : ceux basés sur les phénol-pyridine (PhOH-CH₂-Py et ^tBu₂ PhOH-CH₂-Py) ainsi que les modèles trois composants.

Notamment, PhOH-CH₂-Py et ^tBu₂ PhOH-CH₂-Py ont permis de repousser les limites en termes des propriétés thermodynamiques (vitesse, énergie de réorganisation et d'activation) couramment observées pour des transferts concertés. Les systèmes à trois composants représentent, quant à eux, une approche différente et nouvelle dans l'appréhension de ce processus.

Références.

- 1) Markle T.F., Thile I.J., Mayer J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 17341-17352.
- 2) Zang M.-T., Irebo T., Johansson O., Hammarström L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 13224-13227.
- 3) Kiss A., Molnar J., Sandorfy C., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1949**, *16*, 275-280.

Annexe I-1. (* : systèmes non photo-déclenchés ; ND : donnée non disponible).

Système	phénol	E°(phénol)[V]	oxydant	E°(ox) [V]
1*	tBu ₂ -PhOH-im(H, NO ₂)	0,61	[N(C ₆ H ₄ Br) ₂ (C ₆ H ₄ OMe)] ^{•+}	0,48
2a*	tBu ₂ -PhOH-im(H, Br)	0,55	[N(tol) ₃] ^{•+}	0,38
2b*	tBu ₂ -PhOH-im(H, Br)	0,55	[Fe(5,5'-Me ₂ bpy) ₃] ³⁺	0,58
2c*	tBu ₂ -PhOH-im(H, Br)	0,55	[Fe(4,7-Me ₂ phen) ₃] ³⁺	0,53
2d*	tBu ₂ -PhOH-im(H, Br)	0,55	[N(C ₆ H ₄ Br) ₂ (C ₆ H ₄ OMe)] ^{•+}	0,48
3a*	tBu ₂ -PhOH-im(H,H)	0,49	[N(p-C ₆ H ₄ OMe) ₃] ^{•+}	0,16
3b*	tBu ₂ -PhOH-im(H,H)	0,49	[N(C ₆ H ₄ Br) ₂ (C ₆ H ₄ OMe)] ^{•+}	0,48
4*	tBu ₂ -PhOH-im(H, OMe)	0,42	[N(p-C ₆ H ₄ OMe) ₃] ^{•+}	0,16
5*	tBu ₂ -PhOH-im(Me, H)	0,46	[N(p-C ₆ H ₄ OMe) ₃] ^{•+}	0,16
6a*	tBu ₂ -PhOH-im(Cy, H)	0,42	[N(tol) ₃] ^{•+}	0,38
6b*	tBu ₂ -PhOH-im(Cy, H)	0,42	[N(C ₆ H ₄ Br) ₂ (C ₆ H ₄ OMe)] ^{•+}	0,48
7a*	tBu ₂ -PhOH-im(bz)	0,54	[N(C ₆ H ₄ Br) ₂ (C ₆ H ₄ OMe)] ^{•+}	0,48
7b*	tBu ₂ -PhOH-im(bz)	0,54	[Fe(5,5'-Me ₂ bpy) ₃] ^{•+}	0,58
7c*	tBu ₂ -PhOH-im(bz)	0,54	[Fe(4,7-Me ₂ phen) ₃] ³⁺	0,53
8*	tBu ₂ -PhOH-im(bz, Cl ₂)	0,66	[N(C ₆ H ₄ Br) ₂ (C ₆ H ₄ OMe)] ^{•+}	0,48
9a*	tBu ₂ -PhOH-CBz ₂ -NH ₂	0,36	[Fe(bpy) ₃] ³⁺	0,7
9b*	tBu ₂ -PhOH-CBz ₂ -NH ₂	0,36	[N(p-C ₆ H ₄ Br) ₃] ^{•+}	0,67
9c*	tBu ₂ -PhOH-CBz ₂ -NH ₂	0,36	[Fe(5,5'-Me ₂ bpy) ₃] ^{•+}	0,58
9d*	tBu ₂ -PhOH-CBz ₂ -NH ₂	0,36	[N(C ₆ H ₄ Br) ₂ (C ₆ H ₄ OMe)] ^{•+}	0,48
9e*	tBu ₂ -PhOH-CBz ₂ -NH ₂	0,36	[N(tol) ₃] ^{•+}	0,38
9f*	tBu ₂ -PhOH-CBz ₂ -NH ₂	0,36	[N(C ₆ H ₄ Br)(C ₆ H ₄ OMe) ₂] ^{•+}	0,32
9g*	tBu ₂ -PhOH-CBz ₂ -NH ₂	0,36	[N(p-C ₆ H ₄ OMe) ₃] ^{•+}	0,16
10	Rubpy-PhOH-ind	0,68	[Ru(bpy) ₃] ³⁺	0,93
11	Rubpy-PhOH-CH ₂ -ind	0,489	[Ru(bpy) ₃] ³⁺	0,93
12	Rubpy-PhOH-Py	0,72	[Ru(bpy) ₃] ³⁺	0,93
13	Rubpy-PhOH-CH ₂ -py	0,57	[Ru(bpy) ₃] ³⁺	0,93
14	PhOH-CH ₂ -COO ⁻ (81a)	1,08	[Ru(bpy) ₃] ³⁺	1,26
15	PhOH-COO ⁻ (82a)	1,39	[Ru(bpy) ₃] ³⁺	1,26
16	COO-CH ₂ -PhOH (81b)	0,95	[Ru(bpy) ₃] ³⁺	1,26
17	COO-PhOH (82b)	1,04	[Ru(bpy) ₃] ³⁺	1,26
18*	tBu ₂ -PhOH-Py	0,58	[Fe(5,5'-Me ₂ bpy) ₃] ^{•+}	0,58
19a*	tBu ₂ -PhOH-CH ₂ -Py	0,44	Fe(3,4,7,8-Me ₄ phen) ₃ ³⁺	0,46
19b*	tBu ₂ -PhOH-CH ₂ -Py	0,44	[Fe(4,7-Me ₂ phen) ₃] ³⁺	0,53
19c*	tBu ₂ -PhOH-CH ₂ -Py	0,44	[Fe(5,5'-Me ₂ bpy) ₃] ^{•+}	0,58
19d*	tBu ₂ -PhOH-CH ₂ -Py	0,44	[Fe(bpy) ₃] ³⁺	0,7
19e*	tBu ₂ -PhOH-CH ₂ -Py	0,44	[N(p-C ₆ H ₄ OMe) ₃] ^{•+}	0,16
19f*	tBu ₂ -PhOH-CH ₂ -Py	0,44	[N(tol) ₃] ^{•+}	0,38
19g*	tBu ₂ -PhOH-CH ₂ -Py	0,44	[N(C ₆ H ₄ Br) ₂ (C ₆ H ₄ OMe)] ^{•+}	0,48

Annexe I-2. Force motrice et log k.

Système	$\Delta G^\circ(\text{J mol}^{-1})$	log k	Système	$\Delta G^\circ(\text{J mol}^{-1})$	log k
1	12545	4,6	6b	-5790	4,5
2a	16405	6,3	7a	5790	6,2
2b	-2895	6,1	7b	-3860	5,6
2c	1930	5,1	7c	965	6,3
2d	5790	2,8	8	17370	5,2
3a	31845	6,5	9a	-32810	6,6
3b	965	4,0	9b	-29915	7,6
4	25090	4,0	9c	-21230	5,2
5	28950	3,2	9d	-11580	5,9
6a	3860	5,1	9e	-1930	5,0

Système	ΔG°	log k	Système	ΔG°	log k
9f	3860	4,4	18	0	5,8
9g	19300	3,0	19a	-1930	4,4
10	-24125	5,8	19b	-8685	5,4
11	-42556	5,0	19c	-13510	5,2
12	-20265	5,6	19d	-25090	6,3
13	-34740	5,3	19e	27020	2,9
14	-17343	7,5	19f	5790	5,1
15	12525	8,0	19g	-3860	5,7
16	-29896	7,3	20g	-3860	5,7
17	-21197	7,5			

Annexe I-3. Paramètre de l'équation (7).

Système	d _{O-N}	ln k + ΔG°/2RT	Système	d _{O-N}	ln k + ΔG°/2RT
1	2,602	14,62	6b	2,6065	9,12
2a	2,597	13,99	7a	2,533	15,47
2b	2,597	13,91	7b	2,533	12,00
2c	2,597	14,47	7c	2,533	14,71
2d	2,597	12,88	8	2,58	15,55
3a	2,596	12,99	9a	2,5852	8,46
3b	2,596	15,11	9b	2,5852	11,36
4	2,646	14,46	9c	2,5852	ND
5	2,597	13,26	9d	2,5852	11,21
6a	2,6065	12,57	9e	2,5852	11,21

Système	d _{O-N}	ln k + ΔG°/2RT	Système	d _{O-N}	ln k + ΔG°/2RT
9f	2,5852	11,00	19e	2,6914	12,23
9g	2,5852	10,97	19f	2,6914	12,88
10	2,539	8,40			
11	2,752	2,70			
12	2,567	8,69			
18	ND	12,86			
19a	2,567	7,5			
19b	2,6914	8,0			
19c	2,6914	7,3			
19d	2,6914	7,5			

Annexe 3.1. Données cristallographiques de Py-*p*H₂Q-Py.

Crystallographic Data for compound **3**

Table 1. Crystal data and structure refinement Py-*p*H₂Q-Py.

Identification code	120	
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	
Formula weight	264.28	
Temperature	223(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 6.0888(4) Å	∠ = 90°.
	b = 5.6584(4) Å	∠ = 90.604(2)°.
	c = 17.9235(12) Å	∠ = 90°.
Volume	617.48(7) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.421 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.096 mm ⁻¹	
F(000)	276	
Crystal size	0.30 x 0.22 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	2.27 to 24.99°.	
Index ranges	-7<=h<=5, -6<=k<=6, -17<=l<=21	
Reflections collected	2979	
Independent reflections	1083 [R(int) = 0.0545]	
Completeness to theta = 24.99°	99.4 %	
Absorption correction	Sadabs (Sheldrick, 1996)	
Max. and min. transmission	0.9363 and 0.1282	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1083 / 0 / 116	
Goodness-of-fit on F ²	1.003	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0433, wR2 = 0.1148	
R indices (all data)	R1 = 0.0523, wR2 = 0.1216	
Extinction coefficient	0.041(11)	
Largest diff. peak and hole	0.198 and -0.171 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for compound U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	8382(2)	8942(2)	983(1)	50(1)
N(1)	5986(2)	5680(2)	1535(1)	43(1)
C(1)	5793(3)	3872(3)	2009(1)	49(1)
C(2)	4024(3)	2371(3)	2012(1)	47(1)
C(3)	2355(3)	2757(3)	1497(1)	45(1)
C(4)	2525(2)	4622(3)	1006(1)	40(1)
C(5)	4360(2)	6086(2)	1027(1)	34(1)
C(6)	4702(2)	8092(2)	508(1)	32(1)
C(7)	6662(2)	9417(2)	507(1)	35(1)
C(8)	6925(2)	11262(3)	11(1)	36(1)

Table 3. Bond length [\AA] and angle [$^\circ$] for Py-*p*H₂Q-Py.

O(1)-C(7)	1.3708(17)
N(1)-C(1)	1.336(2)
N(1)-C(5)	1.3570(18)
C(1)-C(2)	1.372(2)
C(2)-C(3)	1.383(2)
C(3)-C(4)	1.379(2)
C(4)-C(5)	1.391(2)
C(5)-C(6)	1.4847(19)
C(6)-C(8)#1	1.400(2)
C(6)-C(7)	1.409(2)
C(7)-C(8)	1.382(2)
C(8)-C(6)#1	1.400(2)
C(1)-N(1)-C(5)	119.19(13)
N(1)-C(1)-C(2)	123.41(15)
C(1)-C(2)-C(3)	118.12(15)
C(4)-C(3)-C(2)	119.17(15)
C(3)-C(4)-C(5)	120.24(14)
N(1)-C(5)-C(4)	119.87(13)
N(1)-C(5)-C(6)	116.34(12)
C(4)-C(5)-C(6)	123.78(13)
C(8)#1-C(6)-C(7)	117.00(13)
C(8)#1-C(6)-C(5)	120.87(13)
C(7)-C(6)-C(5)	122.13(13)
O(1)-C(7)-C(8)	117.11(12)
O(1)-C(7)-C(6)	122.47(13)

C(8)-C(7)-C(6) 120.41(13)

C(7)-C(8)-C(6)#1 122.59(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+2,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for Py-*p*H₂Q-Py. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\sum_{i,j} h^i a^{*j} U^{ij} + \dots + 2\sum_{i,j,k} h^i k^j a^{*k} b^{*l} U^{ijkl}$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(1)	33(1)	67(1)	50(1)	17(1)	-13(1)	-13(1)
N(1)	42(1)	50(1)	36(1)	4(1)	-7(1)	-7(1)
C(1)	52(1)	52(1)	42(1)	8(1)	-8(1)	-5(1)
C(2)	57(1)	42(1)	43(1)	5(1)	6(1)	-3(1)
C(3)	44(1)	43(1)	48(1)	-4(1)	7(1)	-10(1)
C(4)	37(1)	45(1)	38(1)	-2(1)	1(1)	-6(1)
C(5)	33(1)	40(1)	28(1)	-6(1)	3(1)	-2(1)
C(6)	30(1)	38(1)	28(1)	-5(1)	3(1)	-3(1)
C(7)	27(1)	46(1)	31(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
C(8)	27(1)	48(1)	34(1)	-2(1)	-2(1)	-8(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for Py-*p*H₂Q-Py.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	7850(40)	7630(40)	1275(11)	75(6)
H(1A)	7080(30)	3610(30)	2324(10)	61(5)
H(3)	4000(30)	1100(30)	2360(10)	55(5)
H(3)	1060(30)	1750(30)	1458(7)	45(4)
H(4)	1340(30)	4890(30)	665(10)	58(5)
H(8)	8350(30)	12130(30)	33(8)	40(4)

Hydrogen bonds with $H..A < r(A) + 2.000$ Angstroms and $\langle DHA \rangle > 110$ deg.

D-H d(D-H) d(H..A) $\langle DHA \rangle$ d(D..A) A

O1-H1 0.963 1.658 154.09 2.5

Annexe 3.2. Données cristallographiques de Py-*o*H₂Q-Py.

Computing details

Data collection: *IPDS* (Stoe & Cie, 1996); cell refinement: *XDS*(Kabsch, 1993); data reduction: *XDS*(Kabsch, 1993);

program(s) used to solve structure: *Superflip* (Palatinus & Chapuis, 2007); program(s) used to refine structure: *CRYSTALS*

(Betteridge *et al.*, 2003); molecular graphics: *CAMERON* (Watkin *et al.*, 1996); software used to prepare material for publication:

CRYSTALS (Betteridge *et al.*, 2003).

Py-*o*H₂Q-Py

Crystal data

C₁₆H₁₂N₂O₂ $V = 2529.0 (10) \text{ \AA}^3$

$M_r = 264.29$ $Z = 8$

Monoclinic, $P2_1/n$ Mo $K\alpha$

$a = 10.307 (3) \text{ \AA}$ $\mu = 0.09 \text{ mm}^{-1}$

$b = 18.726 (2) \text{ \AA}$ $T = 200 \text{ K}$

$c = 13.238 (3) \text{ \AA}$ $0.90 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}$

$\beta = 98.190 (10)^\circ$

Data collection

Area

diffractometer 6202 independent reflections

Absorption correction: none 3550 reflections with $I > 2.0\sigma(I)$

22524 measured reflections $R_{\text{int}} = 0.042$

Refinement

$R[F_2 > 2\sigma(F_2)] = 0.045$ 361 parameters

$wR(F_2) = 0.055$ H-atom parameters constrained

$S = 0.98$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.24 \text{ e \AA}^{-3}$

4455 reflections $\Delta\rho_{\min} = -0.22 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Table 1

Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$)

O1—C2 1.364 (2) O44—C43 1.361 (2)
C2—C3 1.402 (3) O41—C42 1.361 (2)
C2—C8 1.400 (3) C45—C43 1.398 (3)
C3—O4 1.353 (2) C45—C46 1.408 (3)
C3—C5 1.407 (3) C45—C55 1.481 (3)
C5—C6 1.410 (3) C60—C55 1.388 (3)
C5—C15 1.480 (3) C60—C59 1.377 (3)
C6—C7 1.368 (3) N56—C57 1.336 (2)
C7—C8 1.409 (3) N56—C55 1.351 (2)
C8—C9 1.484 (3) C48—C47 1.408 (3)
C9—N10 1.355 (2) C48—C42 1.400 (2)
C9—C14 1.392 (3) C48—C49 1.475 (3)
N10—C11 1.338 (3) C43—C42 1.410 (3)
C11—C12 1.377 (3) C46—C47 1.363 (3)
C12—C13 1.381 (3) C57—C58 1.370 (3)
C13—C14 1.373 (3) N50—C49 1.347 (2)
C15—N16 1.351 (2) N50—C51 1.334 (3)
C15—C20 1.394 (3) C53—C54 1.370 (3)
N16—C17 1.340 (3) C53—C52 1.371 (3)
C17—C18 1.372 (3) C58—C59 1.386 (3)
C18—C19 1.377 (3) C49—C54 1.392 (3)
C19—C20 1.375 (3) C51—C52 1.373 (3)
O1—C2—C3 115.57 (17) C43—C45—C46 117.50 (18)
O1—C2—C8 122.94 (19) C43—C45—C55 121.54 (17)

C3—C2—C8 121.49 (18) C46—C45—C55 120.93 (18)
C2—C3—O4 115.83 (17) C55—C60—C59 119.79 (19)
C2—C3—C5 120.85 (18) C57—N56—C55 119.48 (18)
O4—C3—C5 123.32 (18) C47—C48—C42 117.04 (18)
C3—C5—C6 116.93 (18) C47—C48—C49 120.92 (17)
C3—C5—C15 121.86 (17) C42—C48—C49 122.00 (17)
C6—C5—C15 121.20 (17) C45—C43—O44 123.00 (18)
C5—C6—C7 121.96 (19) C45—C43—C42 120.90 (17)
C6—C7—C8 121.74 (19) O44—C43—C42 116.09 (17)
C7—C8—C2 116.99 (19) C45—C46—C47 121.43 (19)
C7—C8—C9 120.93 (18) C48—C47—C46 122.18 (18)
C2—C8—C9 122.07 (18) N56—C57—C58 123.0 (2)
C8—C9—N10 116.41 (17) C49—N50—C51 118.94 (19)
C8—C9—C14 123.58 (18) C45—C55—C60 123.70 (17)
N10—C9—C14 120.00 (19) C45—C55—N56 116.07 (17)
C9—N10—C11 119.31 (19) C60—C55—N56 120.22 (18)
N10—C11—C12 123.2 (2) C54—C53—C52 119.6 (2)
C11—C12—C13 117.7 (2) C57—C58—C59 118.1 (2)
C12—C13—C14 119.9 (2) C43—C42—C48 120.94 (17)
C9—C14—C13 119.9 (2) C43—C42—O41 115.72 (16)
C5—C15—N16 116.69 (17) C48—C42—O41 123.33 (17)

Acta E preprint

3

C5—C15—C20 123.67 (18) C48—C49—N50 116.77 (17)
N16—C15—C20 119.63 (19) C48—C49—C54 123.44 (18)
C15—N16—C17 119.25 (18) N50—C49—C54 119.78 (19)
N16—C17—C18 123.6 (2) C49—C54—C53 120.2 (2)

C17—C18—C19 117.5 (2) N50—C51—C52 123.8 (2)

C18—C19—C20 119.8 (2) C58—C59—C60 119.4 (2)

C15—C20—C19 120.2 (2) C51—C52—C53 117.6 (2)

Table 2

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

D—H...A D—H H...A D...A D—H...A

C20—H201...O44 0.93 2.49 3.383 (3) 162

C57—H571...O41i 0.95 2.50 3.443 (3) 171

O41—H411...N50 0.89 1.75 2.565 (3) 151

O4—H41...N16 0.91 1.73 2.568 (3) 152

O44—H441...N56 0.90 1.69 2.529 (3) 154

O44—H441...C55 0.90 2.36 2.917 (3) 120

O1—H11...C9 0.90 2.37 2.932 (3) 120

O1—H11...N10 0.90 1.72 2.566 (3) 154

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Annexe 4.1.

Table 1. Crystal data and structure refinement for H₂Q-CH₂-Py collected by Dr. D. Kratzer (Uni Göttingen)

Identification code	c2c	
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₁ N O ₂	
Formula weight	201.22	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 17.601(14) Å	a = 90°.
	b = 7.705(7) Å	b = 100.67(2)°.
	c = 14.591(13) Å	g = 90°.
Volume	1945(3) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.375 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.094 mm ⁻¹	
F(000)	848	
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.1 mm ³	
Theta range for data collection	2.36 to 25.35°.	
Index ranges	-19<=h<=21, -9<=k<=8, -17<=l<=6	
Reflections collected	4113	
Independent reflections	1778 [R(int) = 0.0946]	
Completeness to theta = 25.35°	99.3 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1778 / 0 / 138	
Goodness-of-fit on F ²	0.709	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0483, wR2 = 0.0576	
R indices (all data)	R1 = 0.1368, wR2 = 0.0739	
Largest diff. peak and hole	0.312 and -0.210 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³) for H₂Q-CH₂-Py. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(2)	2651(1)	303(3)	4749(1)	24(1)
O(1)	3653(1)	533(3)	8589(2)	26(1)
N(1)	3863(1)	5173(3)	5807(2)	21(1)
C(3)	5162(2)	4093(4)	6119(2)	21(1)
C(12)	2866(2)	375(4)	5705(2)	20(1)
C(7)	3553(2)	1240(4)	6093(2)	17(1)
C(10)	2700(2)	-436(4)	7276(2)	21(1)
C(8)	3791(2)	1266(4)	7055(2)	21(1)
C(2)	4372(2)	3843(4)	5817(2)	19(1)
C(9)	3367(2)	433(4)	7654(2)	20(1)
C(11)	2450(2)	-484(4)	6310(2)	22(1)
C(6)	4144(2)	6755(4)	6082(2)	26(1)
C(1)	4028(2)	2129(4)	5452(2)	25(1)
C(4)	5440(2)	5735(4)	6412(2)	26(1)
C(5)	4922(2)	7099(4)	6381(2)	27(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for $\text{H}_2\text{Q-CH}_2\text{-Py}$.

O(2)-C(12)	1.378(4)	C(8)-H(8)	0.9500
O(2)-H(2)	0.8400	C(2)-C(1)	1.509(4)
O(1)-C(9)	1.365(4)	C(11)-H(11)	0.9500
O(1)-H(1)	0.8400	C(6)-C(5)	1.384(4)
N(1)-C(6)	1.348(4)	C(6)-H(6)	0.9500
N(1)-C(2)	1.361(4)	C(1)-H(1A)	0.9900
C(3)-C(2)	1.392(4)	C(1)-H(1B)	0.9900
C(3)-C(4)	1.395(4)	C(4)-C(5)	1.386(4)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-H(4)	0.9500
C(12)-C(7)	1.404(4)	C(5)-H(5)	0.9500
C(12)-C(11)	1.411(4)		
C(7)-C(8)	1.389(4)	C(12)-O(2)-H(2)	109.5
C(7)-C(1)	1.527(4)	C(9)-O(1)-H(1)	109.5
C(10)-C(9)	1.375(4)	C(6)-N(1)-C(2)	118.3(3)
C(10)-C(11)	1.398(5)	C(2)-C(3)-C(4)	119.6(3)
C(10)-H(10)	0.9500	C(2)-C(3)-H(3)	120.2
C(8)-C(9)	1.405(4)	C(4)-C(3)-H(3)	120.2

O(2)-C(12)-C(7)	118.8(3)
O(2)-C(12)-C(11)	122.5(3)
C(7)-C(12)-C(11)	118.6(3)
C(8)-C(7)-C(12)	119.3(3)
C(8)-C(7)-C(1)	121.1(3)
C(12)-C(7)-C(1)	119.6(3)
C(9)-C(10)-C(11)	120.2(3)
C(9)-C(10)-H(10)	119.9
C(11)-C(10)-H(10)	119.9
C(7)-C(8)-C(9)	121.8(3)
C(7)-C(8)-H(8)	119.1
C(9)-C(8)-H(8)	119.1
N(1)-C(2)-C(3)	121.1(3)
N(1)-C(2)-C(1)	115.8(3)
C(3)-C(2)-C(1)	123.1(3)
O(1)-C(9)-C(10)	123.8(3)
O(1)-C(9)-C(8)	117.2(3)
C(10)-C(9)-C(8)	119.0(3)
C(10)-C(11)-C(12)	121.0(3)
C(10)-C(11)-H(11)	119.5
C(12)-C(11)-H(11)	119.5
N(1)-C(6)-C(5)	123.6(3)
N(1)-C(6)-H(6)	118.2
C(5)-C(6)-H(6)	118.2
C(2)-C(1)-C(7)	114.0(3)
C(2)-C(1)-H(1A)	108.8
C(7)-C(1)-H(1A)	108.8
C(2)-C(1)-H(1B)	108.8
C(7)-C(1)-H(1B)	108.8
H(1A)-C(1)-H(1B)	107.7
C(5)-C(4)-C(3)	119.2(3)
C(5)-C(4)-H(4)	120.4
C(3)-C(4)-H(4)	120.4
C(6)-C(5)-C(4)	118.1(3)
C(6)-C(5)-H(5)	120.9
C(4)-C(5)-H(5)	120.9

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for H₂Q-CH₂-Py. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2p^2 [h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(2)	14(1)	39(2)	20(1)	-4(1)	4(1)	-1(1)
O(1)	23(2)	36(2)	22(1)	3(1)	8(1)	-8(1)
N(1)	18(2)	22(2)	24(2)	1(1)	7(1)	-3(2)
C(3)	19(2)	24(2)	22(2)	3(2)	8(2)	6(2)
C(12)	21(2)	20(2)	19(2)	-2(2)	6(2)	5(2)
C(7)	17(2)	15(2)	21(2)	0(2)	6(2)	1(2)
C(10)	19(2)	21(2)	25(2)	3(2)	11(2)	0(2)
C(8)	20(2)	18(2)	25(2)	-7(2)	6(2)	-6(2)
C(2)	20(2)	25(2)	14(2)	4(2)	8(2)	-2(2)
C(9)	19(2)	18(2)	22(2)	3(2)	6(2)	5(2)
C(11)	12(2)	24(2)	30(2)	-3(2)	6(2)	-2(2)
C(6)	23(2)	24(2)	32(2)	1(2)	11(2)	4(2)
C(1)	29(2)	24(2)	24(2)	-2(2)	11(2)	-6(2)
C(4)	19(2)	34(3)	25(2)	0(2)	6(2)	-3(2)
C(5)	32(2)	25(2)	26(2)	-5(2)	12(2)	-9(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for H₂Q-CH₂-Py.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	2170	173	4605	37
H(1)	3311	216	8886	40
H(3)	5511	3149	6126	26
H(10)	2409	-1006	7673	25
H(8)	4252	1863	7315	25
H(11)	1993	-1104	6056	26

H(6)	3787	7685	6071	31
H(1A)	4451	1342	5357	30
H(1B)	3693	2322	4836	30
H(4)	5977	5917	6629	31
H(5)	5097	8238	6559	32

Table 6. Torsion angles [°] for H₂Q-CH₂-Py.

O(2)-C(12)-C(7)-C(8)	-177.6(3)
C(11)-C(12)-C(7)-C(8)	-1.7(5)
O(2)-C(12)-C(7)-C(1)	2.1(4)
C(11)-C(12)-C(7)-C(1)	178.0(3)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	0.7(5)
C(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-179.0(3)
C(6)-N(1)-C(2)-C(3)	1.2(4)
C(6)-N(1)-C(2)-C(1)	-176.8(3)
C(4)-C(3)-C(2)-N(1)	-0.5(5)
C(4)-C(3)-C(2)-C(1)	177.4(3)
C(11)-C(10)-C(9)-O(1)	-179.6(3)
C(11)-C(10)-C(9)-C(8)	-0.1(5)
C(7)-C(8)-C(9)-O(1)	179.8(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.2(5)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-1.0(5)
O(2)-C(12)-C(11)-C(10)	177.7(3)
C(7)-C(12)-C(11)-C(10)	1.9(5)
C(2)-N(1)-C(6)-C(5)	-0.5(5)
N(1)-C(2)-C(1)-C(7)	-71.1(4)
C(3)-C(2)-C(1)-C(7)	110.9(3)
C(8)-C(7)-C(1)-C(2)	-39.3(4)
C(12)-C(7)-C(1)-C(2)	140.9(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.1(5)
N(1)-C(6)-C(5)-C(4)	-1.1(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1.8(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 7. Hydrogen bonds for H₂Q-CH₂-Py [Å and °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2)-H(2)...N(1)#1	0.84	1.83	2.663(4)	175.0
O(1)-H(1)...O(2)#2	0.84	1.91	2.737(3)	169.6

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1/2,-y+1/2,-z+1 #2 x,-y,z+1/2

Annexe 4.2. Données cristallographiques de Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py.

Table 1. Crystal data and structure refinement for Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py collected by Dr. D. Kratzer (Uni Göttingen)

Identification code	p21n	
Empirical formula	C18 H16 N2 O2	
Formula weight	292.33	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 9.2779(11) Å	a = 90°.
	b = 7.9306(9) Å	b = 113.096(2)°.
	c = 10.5449(12) Å	g = 90°.
Volume	713.70(14) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.360 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.090 mm ⁻¹	
F(000)	308	
Crystal size	0.1 x 0.05 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	2.48 to 25.76°.	
Index ranges	-11<=h<=11, -9<=k<=9, -12<=l<=12	
Reflections collected	15537	
Independent reflections	1369 [R(int) = 0.0295]	
Completeness to theta = 25.76°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9999 and 0.9478	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	

Data / restraints / parameters	1369 / 0 / 101
Goodness-of-fit on F^2	1.078
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0847
R indices (all data)	R1 = 0.0405, wR2 = 0.0878
Largest diff. peak and hole	0.178 and -0.183 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

for Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	8958(1)	7664(2)	5077(1)	23(1)
O(1)	1907(1)	10463(1)	3204(1)	24(1)
C(1)	10098(2)	7684(2)	4594(2)	25(1)
C(2)	10032(2)	6763(2)	3463(2)	27(1)
C(3)	8724(2)	5781(2)	2794(2)	29(1)
C(4)	7529(2)	5748(2)	3270(2)	25(1)
C(5)	7683(2)	6702(2)	4423(1)	20(1)
C(6)	6440(2)	6703(2)	5016(1)	22(1)
C(7)	5718(2)	8424(2)	5013(1)	20(1)
C(8)	4165(2)	8727(2)	4138(1)	20(1)
C(9)	3440(2)	10269(2)	4116(1)	20(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py.

N(1)-C(1)	1.3418(18)
N(1)-C(5)	1.3479(18)
O(1)-C(9)	1.3779(17)
O(1)-H(1)	0.8400
C(1)-C(2)	1.380(2)
C(1)-H(1A)	0.9500
C(2)-C(3)	1.381(2)

C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.385(2)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.391(2)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.5119(19)
C(6)-C(7)	1.5194(19)
C(6)-H(6A)	0.9900
C(6)-H(6B)	0.9900
C(7)-C(8)	1.3938(19)
C(7)-C(9)#1	1.4024(19)
C(8)-C(9)	1.391(2)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(7)#1	1.4024(19)

C(1)-N(1)-C(5)	118.50(12)
C(9)-O(1)-H(1)	109.5
N(1)-C(1)-C(2)	123.19(14)
N(1)-C(1)-H(1A)	118.4
C(2)-C(1)-H(1A)	118.4
C(1)-C(2)-C(3)	118.16(14)
C(1)-C(2)-H(2)	120.9
C(3)-C(2)-H(2)	120.9
C(2)-C(3)-C(4)	119.61(14)
C(2)-C(3)-H(3)	120.2
C(4)-C(3)-H(3)	120.2
C(3)-C(4)-C(5)	118.97(14)
C(3)-C(4)-H(4)	120.5
C(5)-C(4)-H(4)	120.5
N(1)-C(5)-C(4)	121.56(13)
N(1)-C(5)-C(6)	116.56(12)
C(4)-C(5)-C(6)	121.88(13)
C(5)-C(6)-C(7)	114.01(11)
C(5)-C(6)-H(6A)	108.8
C(7)-C(6)-H(6A)	108.8
C(5)-C(6)-H(6B)	108.8
C(7)-C(6)-H(6B)	108.8
H(6A)-C(6)-H(6B)	107.6

C(8)-C(7)-C(9)#1	118.13(13)
C(8)-C(7)-C(6)	119.82(12)
C(9)#1-C(7)-C(6)	122.05(12)
C(9)-C(8)-C(7)	122.05(13)
C(9)-C(8)-H(8)	119.0
C(7)-C(8)-H(8)	119.0
O(1)-C(9)-C(8)	118.04(12)
O(1)-C(9)-C(7)#1	122.13(13)
C(8)-C(9)-C(7)#1	119.82(1)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+2,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2p^2[h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
N(1)	25(1)	23(1)	22(1)	-1(1)	9(1)	-1(1)
O(1)	23(1)	27(1)	19(1)	-2(1)	7(1)	0(1)
C(1)	23(1)	26(1)	27(1)	0(1)	10(1)	0(1)
C(2)	25(1)	29(1)	29(1)	2(1)	13(1)	6(1)
C(3)	31(1)	30(1)	25(1)	-6(1)	11(1)	6(1)
C(4)	25(1)	22(1)	26(1)	-3(1)	7(1)	0(1)
C(5)	24(1)	17(1)	20(1)	3(1)	7(1)	2(1)
C(6)	27(1)	20(1)	21(1)	1(1)	10(1)	-3(1)
C(7)	25(1)	22(1)	18(1)	1(1)	13(1)	-3(1)
C(8)	25(1)	22(1)	16(1)	-2(1)	11(1)	-6(1)
C(9)	21(1)	25(1)	15(1)	1(1)	10(1)	-4(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1424	11058	3568	35
H(1A)	10995	8366	5054	30
H(2)	10864	6804	3152	32

H(3)	8644	5131	2013	34
H(4)	6618	5085	2816	30
H(6A)	6910	6283	5976	27
H(6B)	5598	5910	4478	27
H(8)	3583	7855	3538	24

Table 6. Torsion angles [°] for Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py.

C(5)-N(1)-C(1)-C(2)	-0.2(2)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	0.3(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.1(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.5(2)
C(1)-N(1)-C(5)-C(4)	-0.3(2)
C(1)-N(1)-C(5)-C(6)	179.24(12)
C(3)-C(4)-C(5)-N(1)	0.6(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-178.86(13)
N(1)-C(5)-C(6)-C(7)	61.39(16)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-119.12(14)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	110.89(14)
C(5)-C(6)-C(7)-C(9)#1	-70.06(17)
C(9)#1-C(7)-C(8)-C(9)	-0.4(2)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	178.66(12)
C(7)-C(8)-C(9)-O(1)	179.13(11)
C(7)-C(8)-C(9)-C(7)#1	0.4(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+2,-z+1

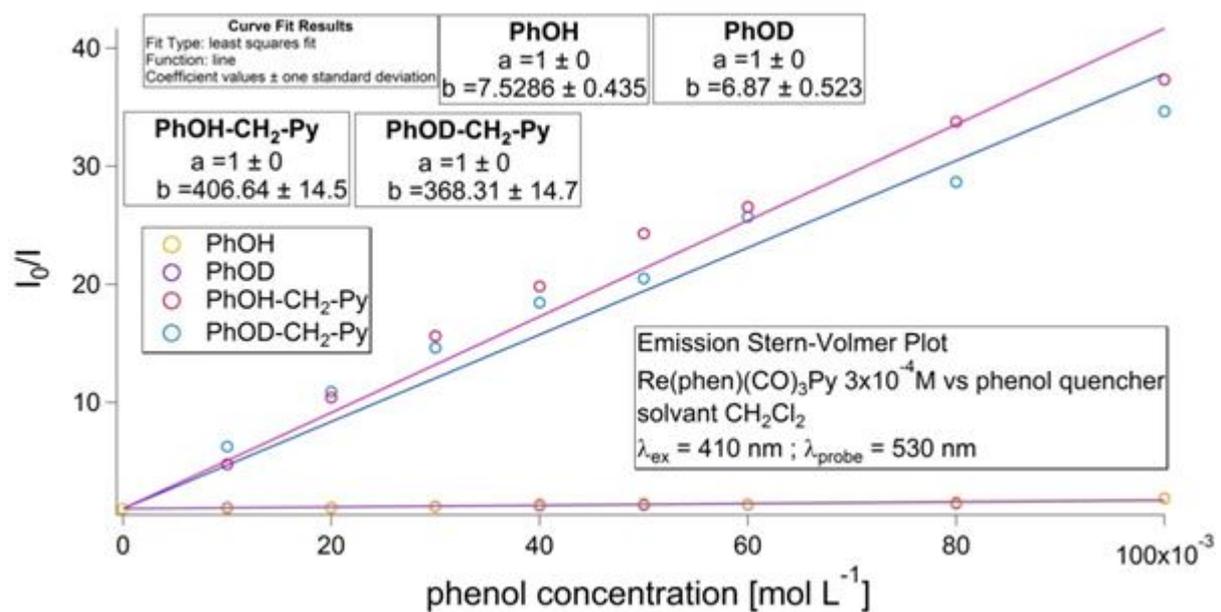
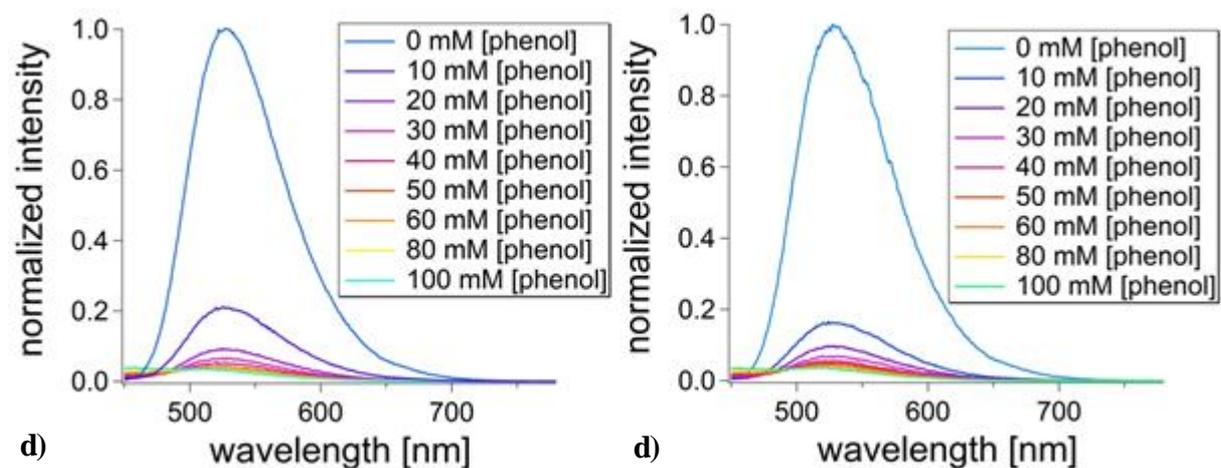
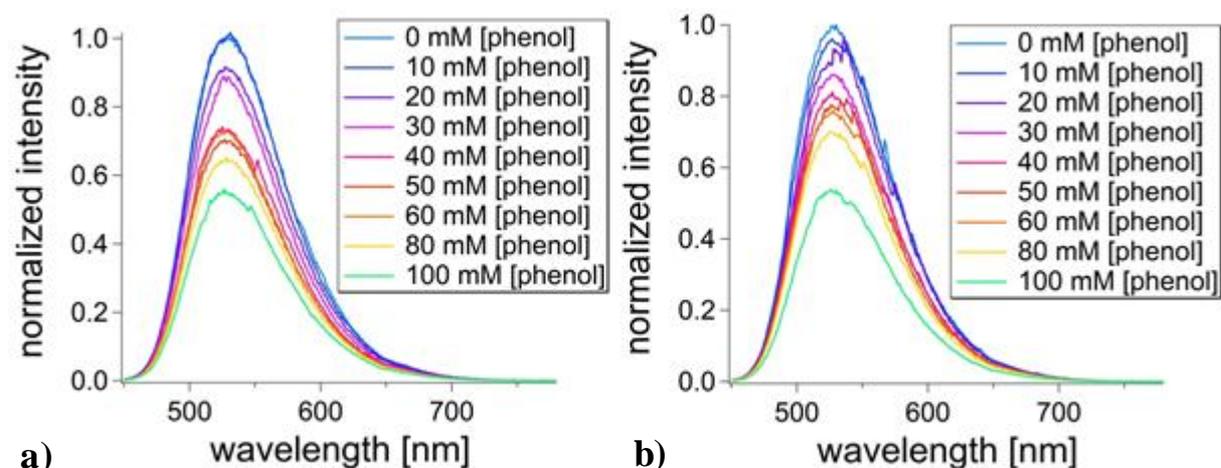
Table 7. Hydrogen bonds for Py-CH₂-H₂Q-CH₂-Py [Å and °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1)...N(1)#1	0.84	1.90	2.6975(15)	159

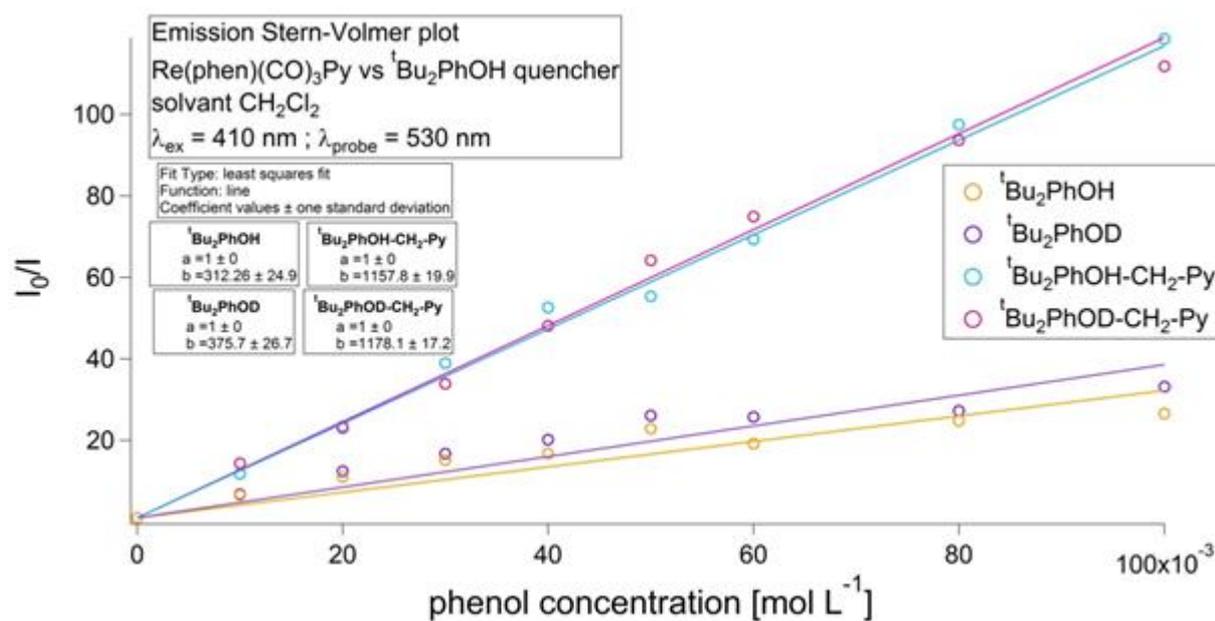
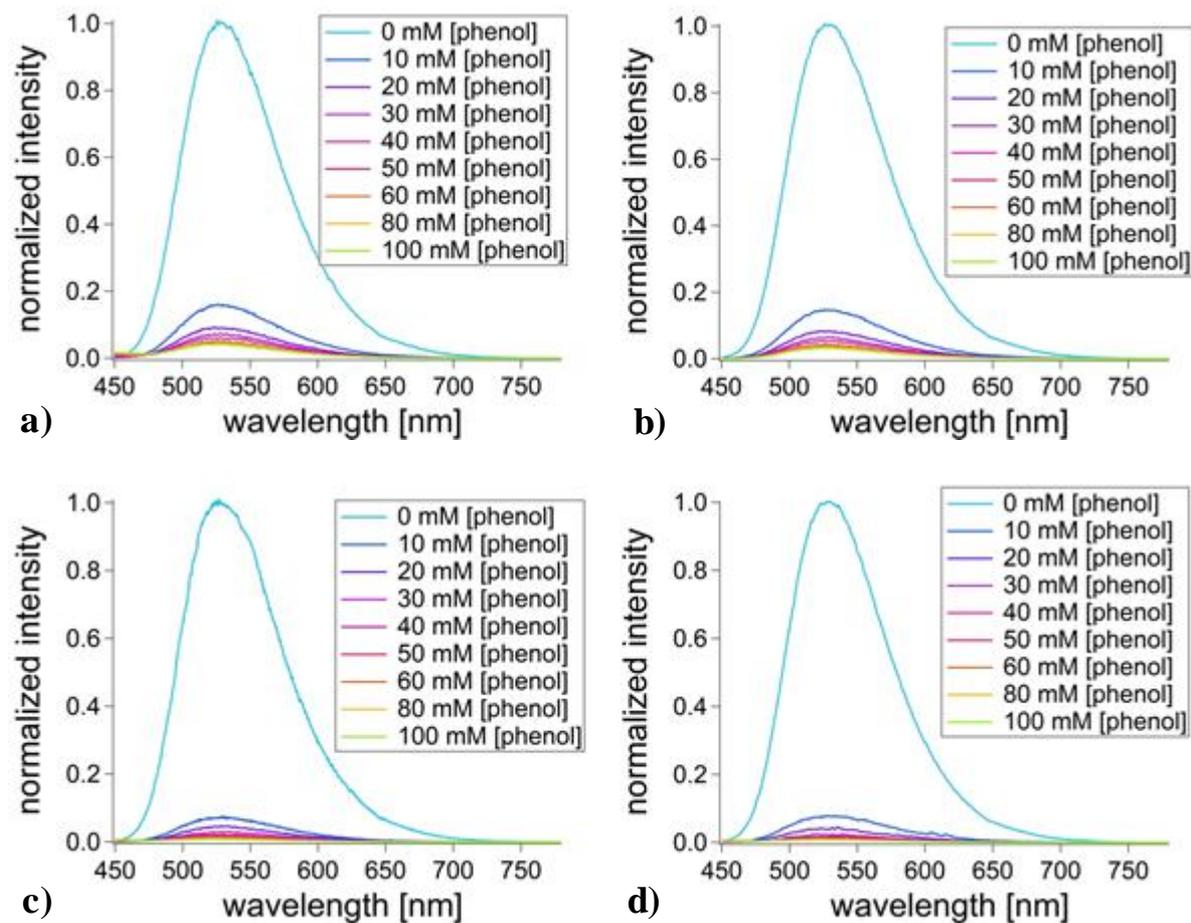
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+2,-z+1

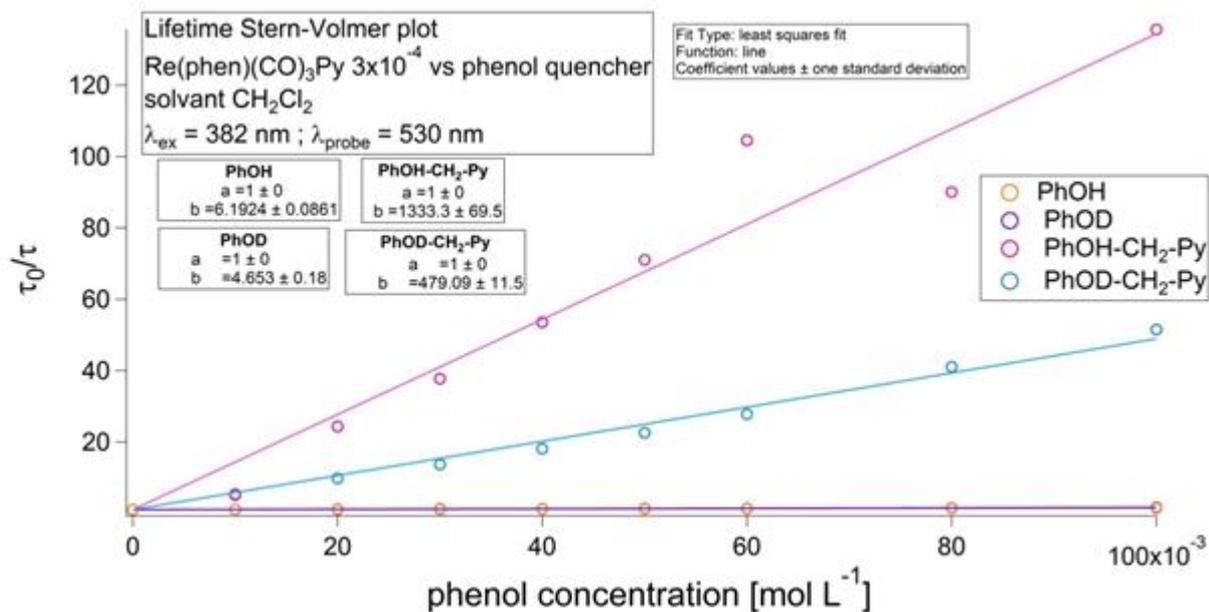
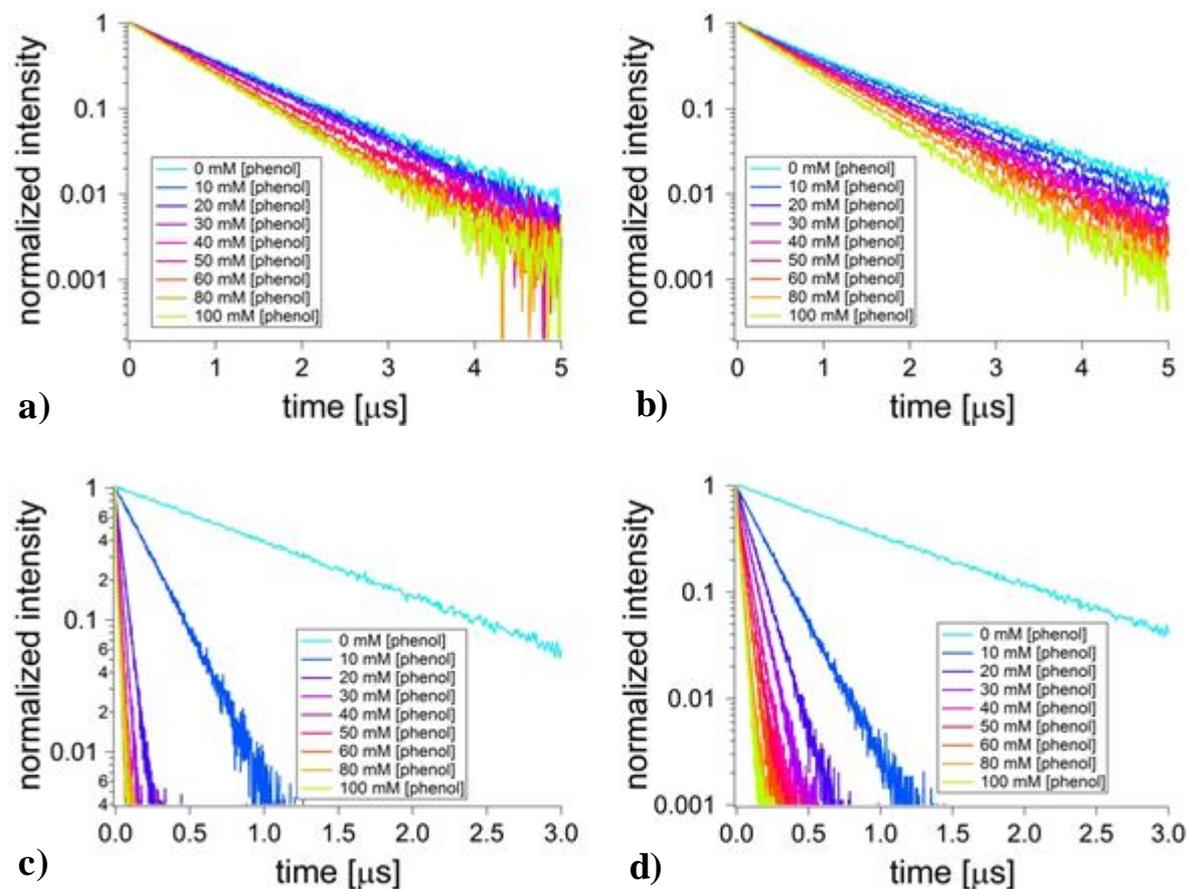
Annexe 5.1. Set 1. Titration en émission : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 3 \times 10^{-4} \text{ M}$ vs a) PhOH, b) PhOD, c) PhOH-CH₂-Py, d) PhOD-CH₂-Py ; solvant **CH₂Cl₂** ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{probe}} = 530 \text{ nm}$.



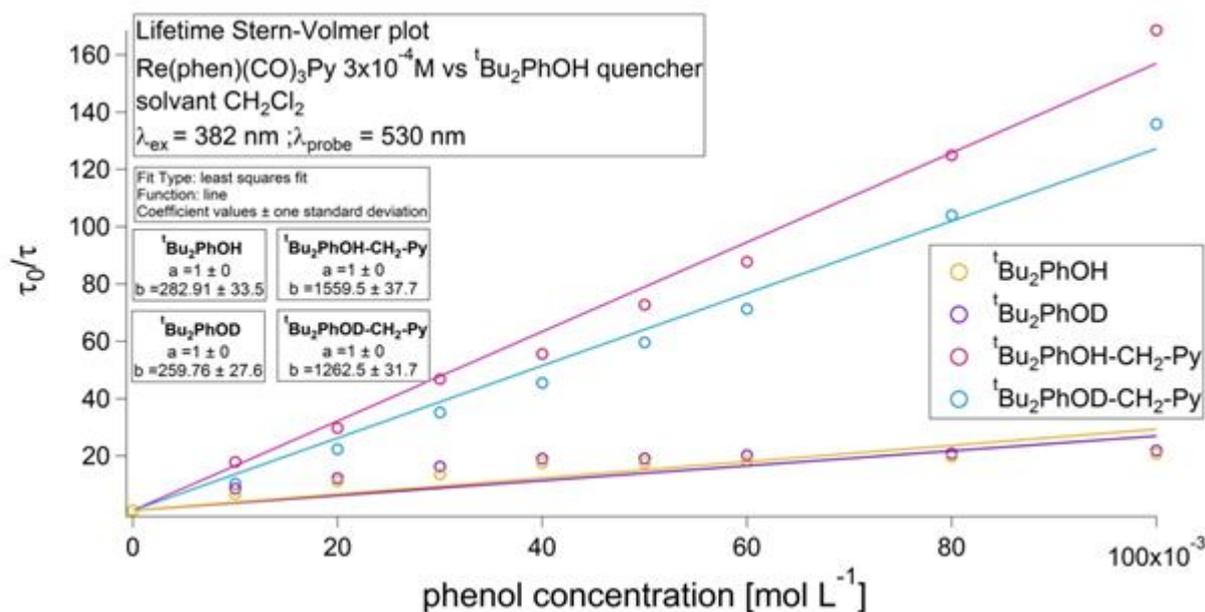
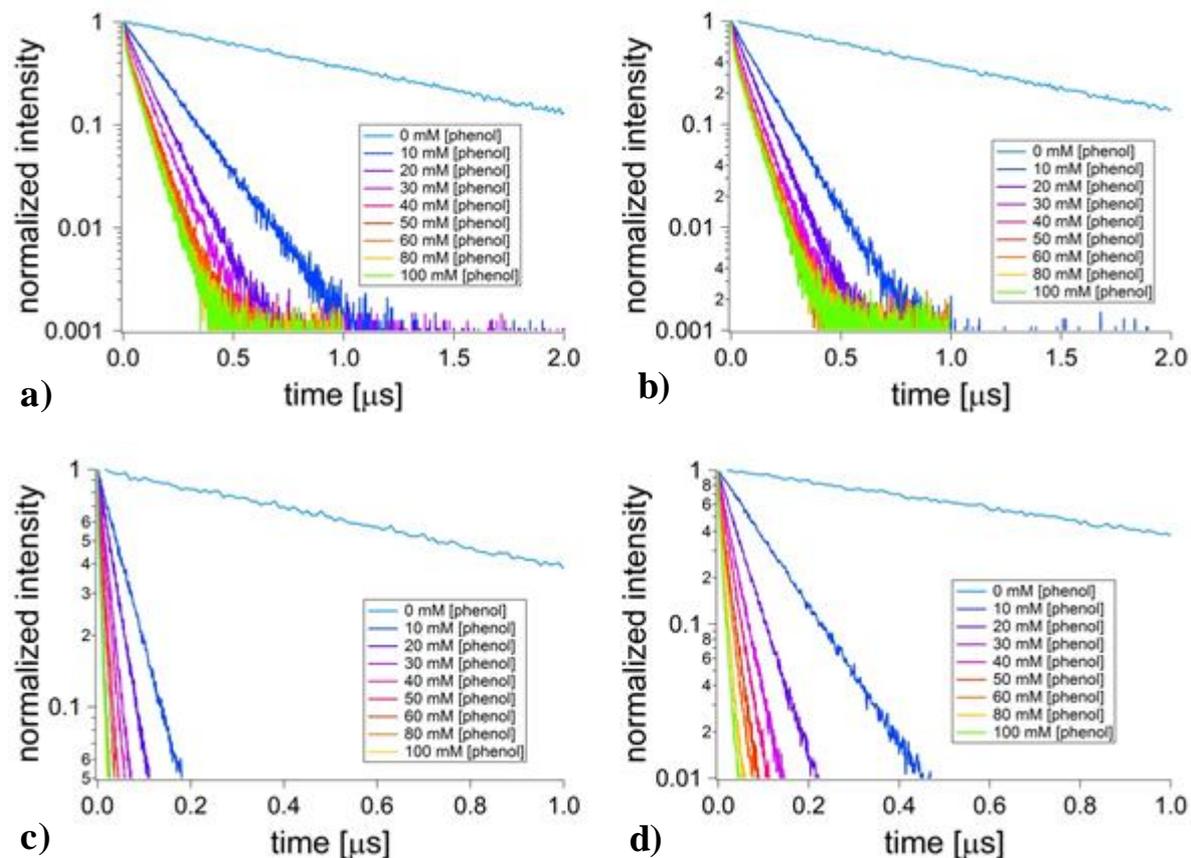
Titration en **émission** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 3 \times 10^{-4} \text{ M}$ vs a) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, b) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD}$, c) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$, d) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD-CH}_2\text{-Py}$; solvant CH_2Cl_2 ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{probe}} = 530 \text{ nm}$.



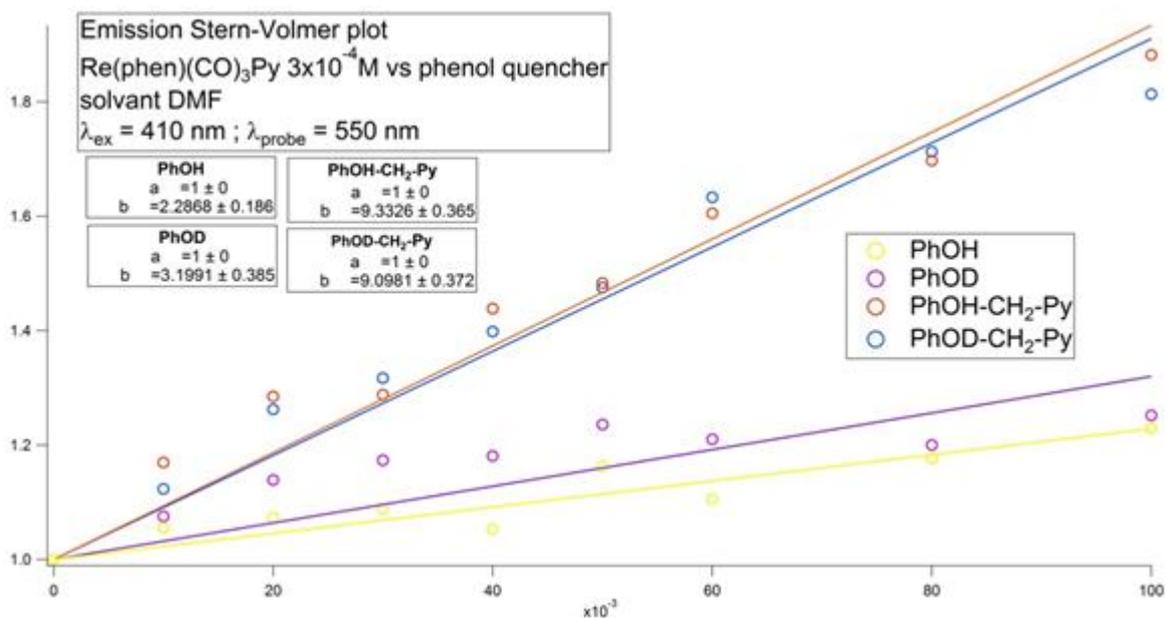
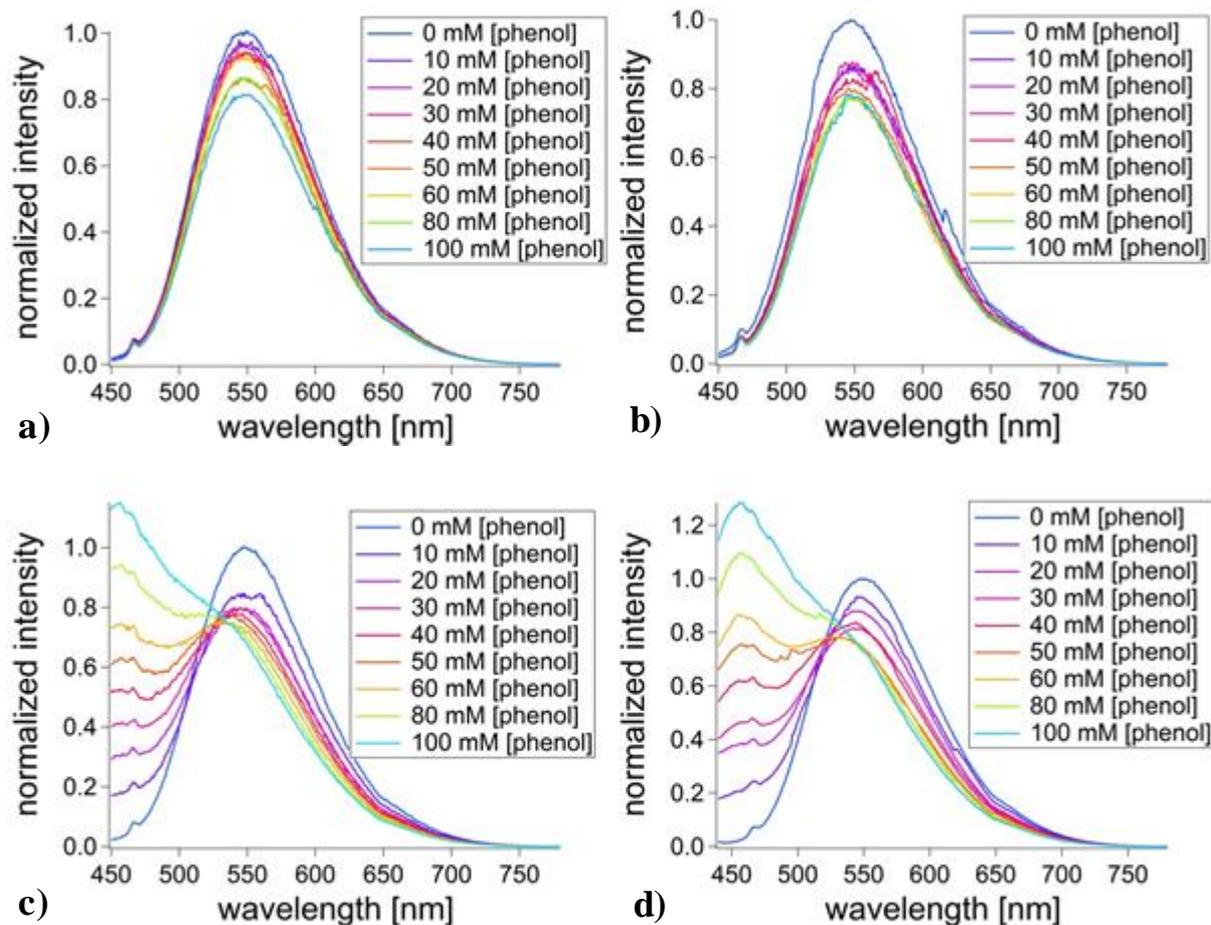
Titration en **durée de vie** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 3 \times 10^{-4} \text{ M}$ vs a) PhOH, b) PhOD, c) PhOH- $\text{CH}_2\text{-Py}$, d) PhOD- $\text{CH}_2\text{-Py}$; solvant CH_2Cl_2 ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{probe}} = 530 \text{ nm}$.



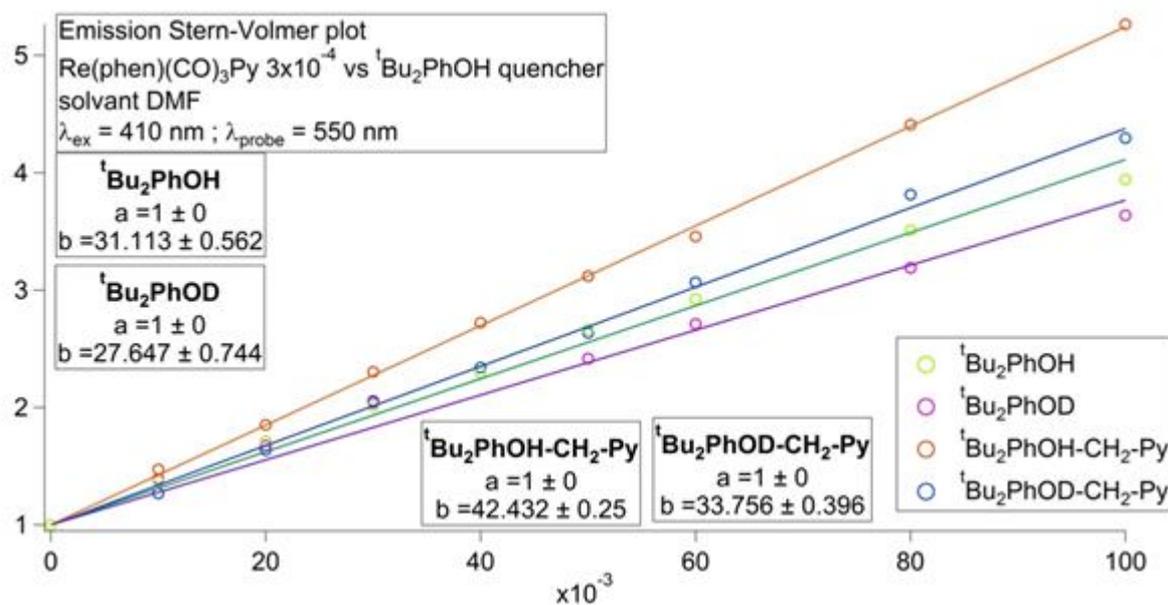
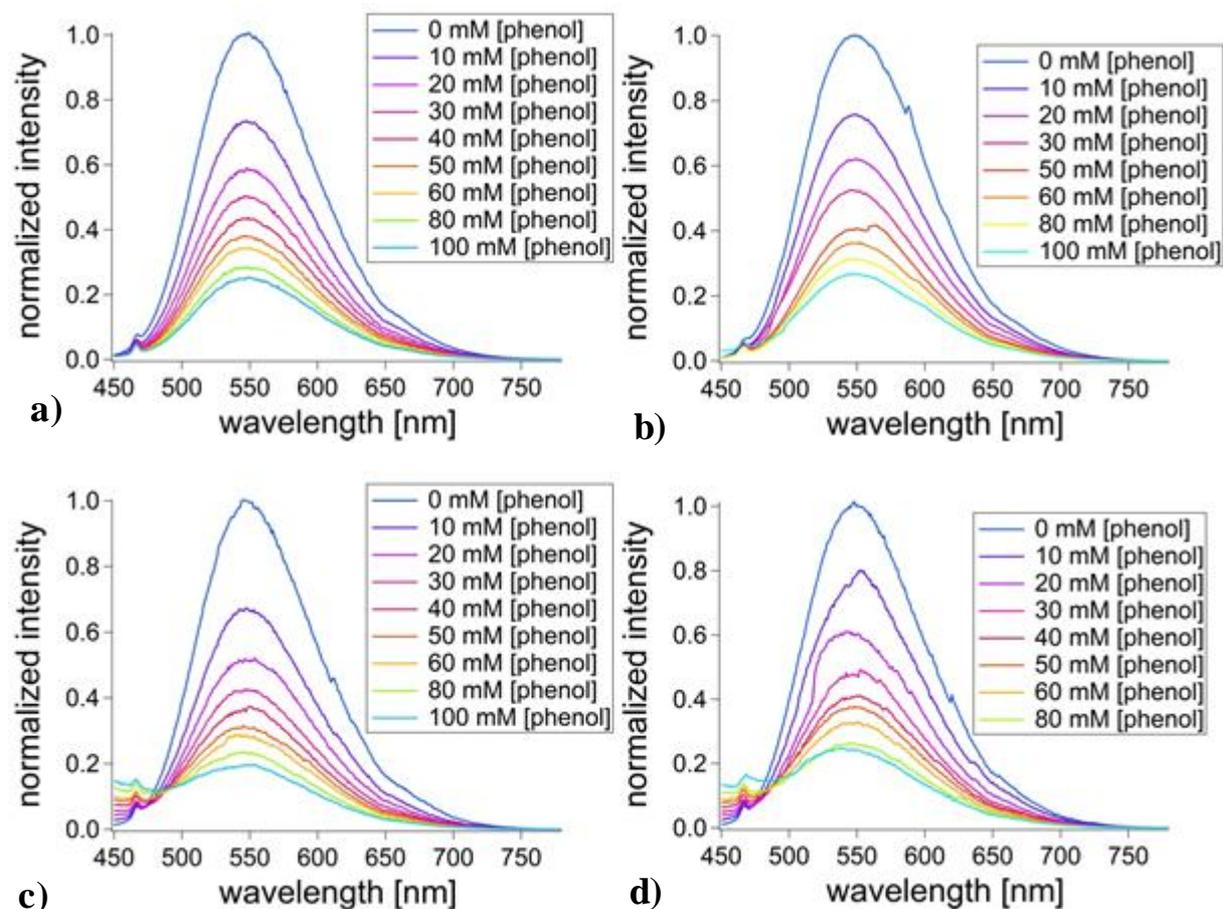
Titration en **durée de vie** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 3 \times 10^{-4} \text{ M}$ vs a) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, b) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD}$, c) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$, d) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD-CH}_2\text{-Py}$; solvant CH_2Cl_2 ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{probe}} = 530 \text{ nm}$.



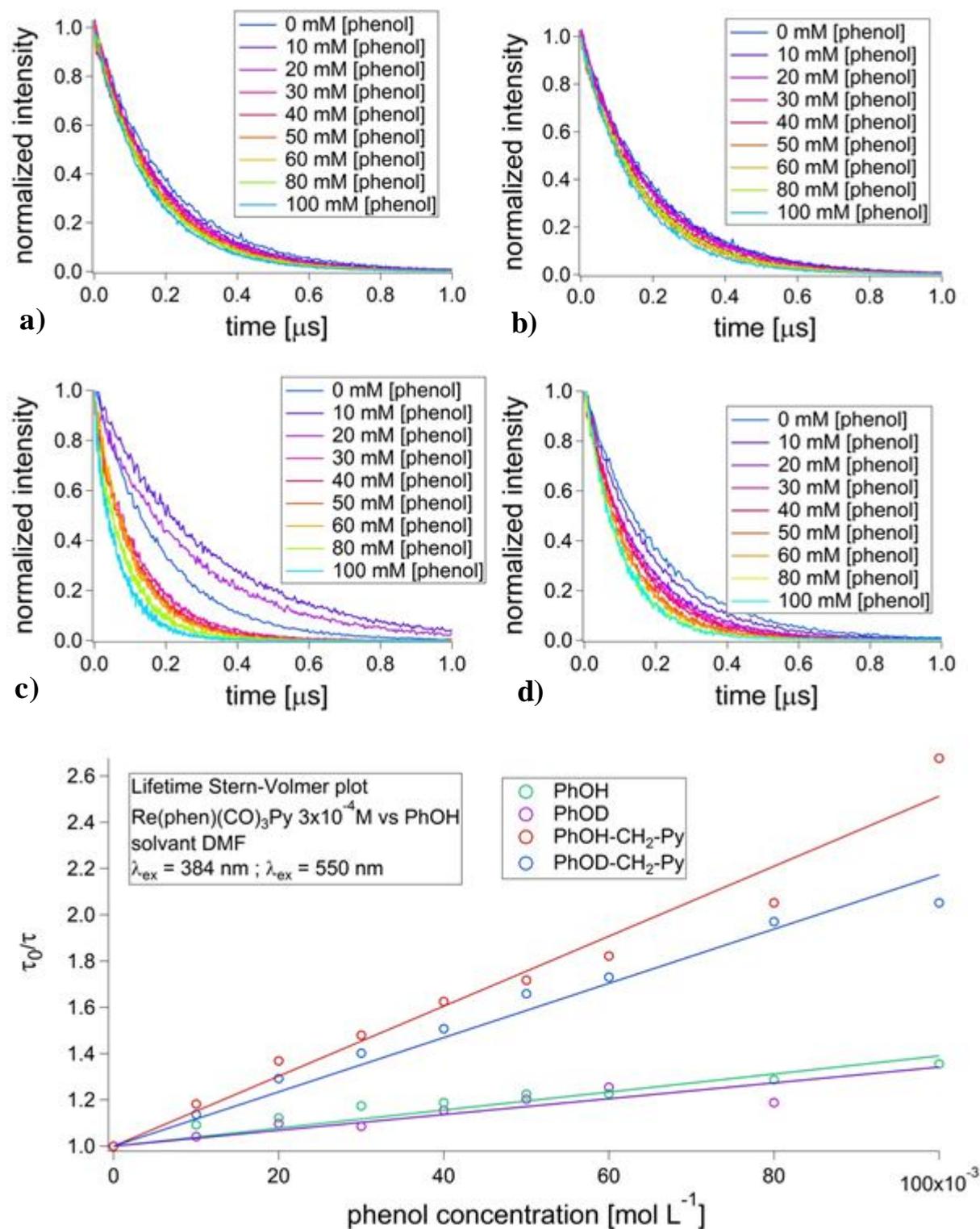
Titration en **émission** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 3 \times 10^{-4} \text{M}$ vs a) PhOH, b) PhOD, c) PhOH-CH₂-Py, d) PhOD-CH₂-Py ; solvant **DMF** ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$.



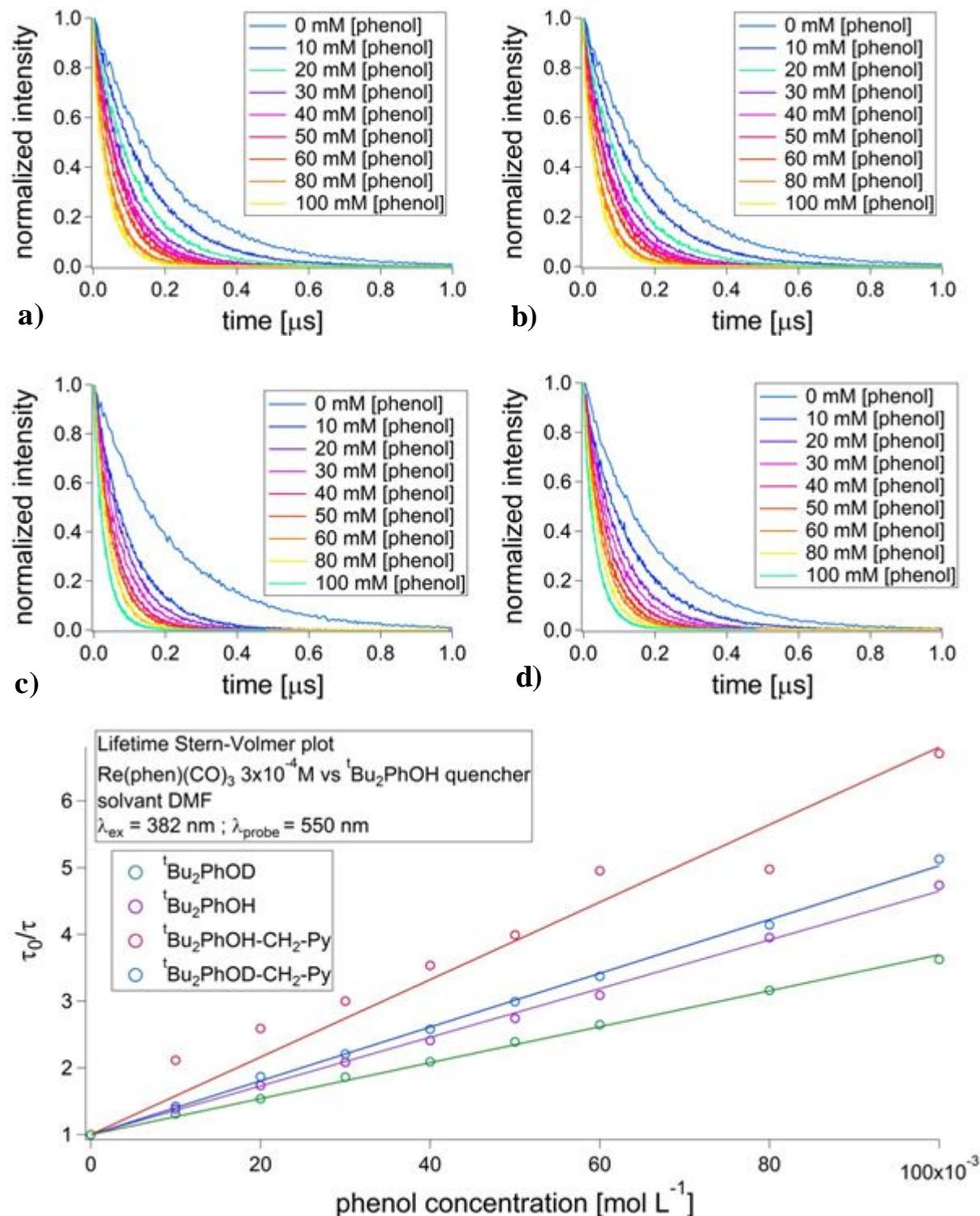
Titration en **émission**: $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 3 \times 10^{-4} \text{ M}$ vs a) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, b) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD}$, c) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$, d) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD-CH}_2\text{-Py}$; solvant **DMF**; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{probe}} = 550 \text{ nm}$.



Titration en **durée de vie** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 3 \times 10^{-4} \text{ M}$ vs a) PhOH, b) PhOD, c) PhOH- CH_2 -Py, d) PhOD- CH_2 -Py ; solvant **DMF** ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{probe}} = 550 \text{ nm}$.

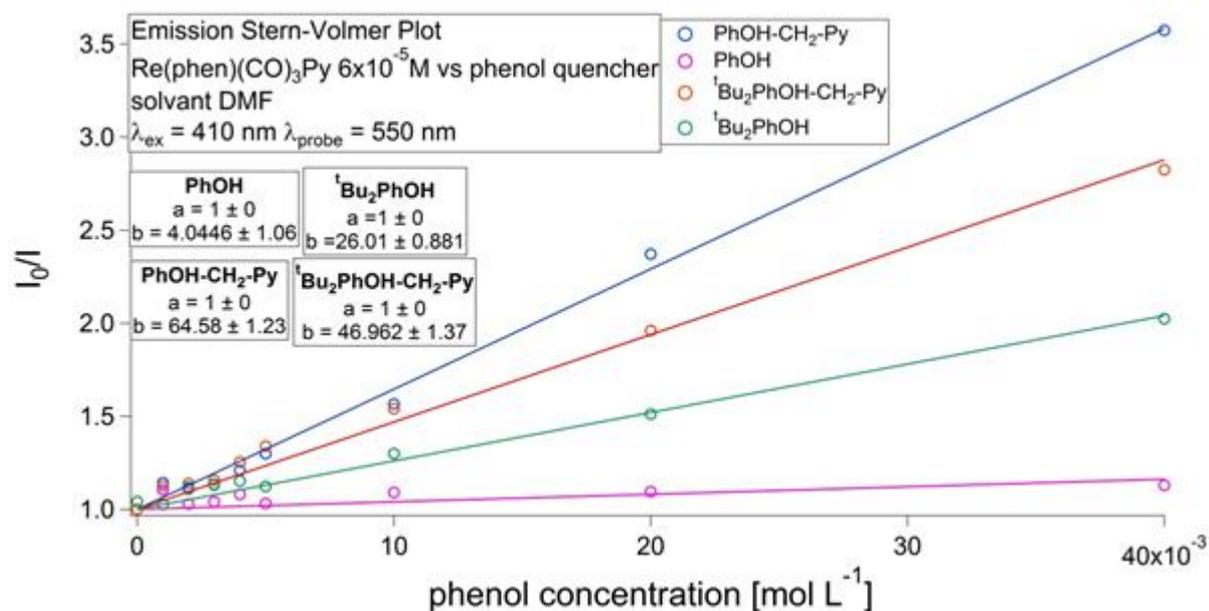
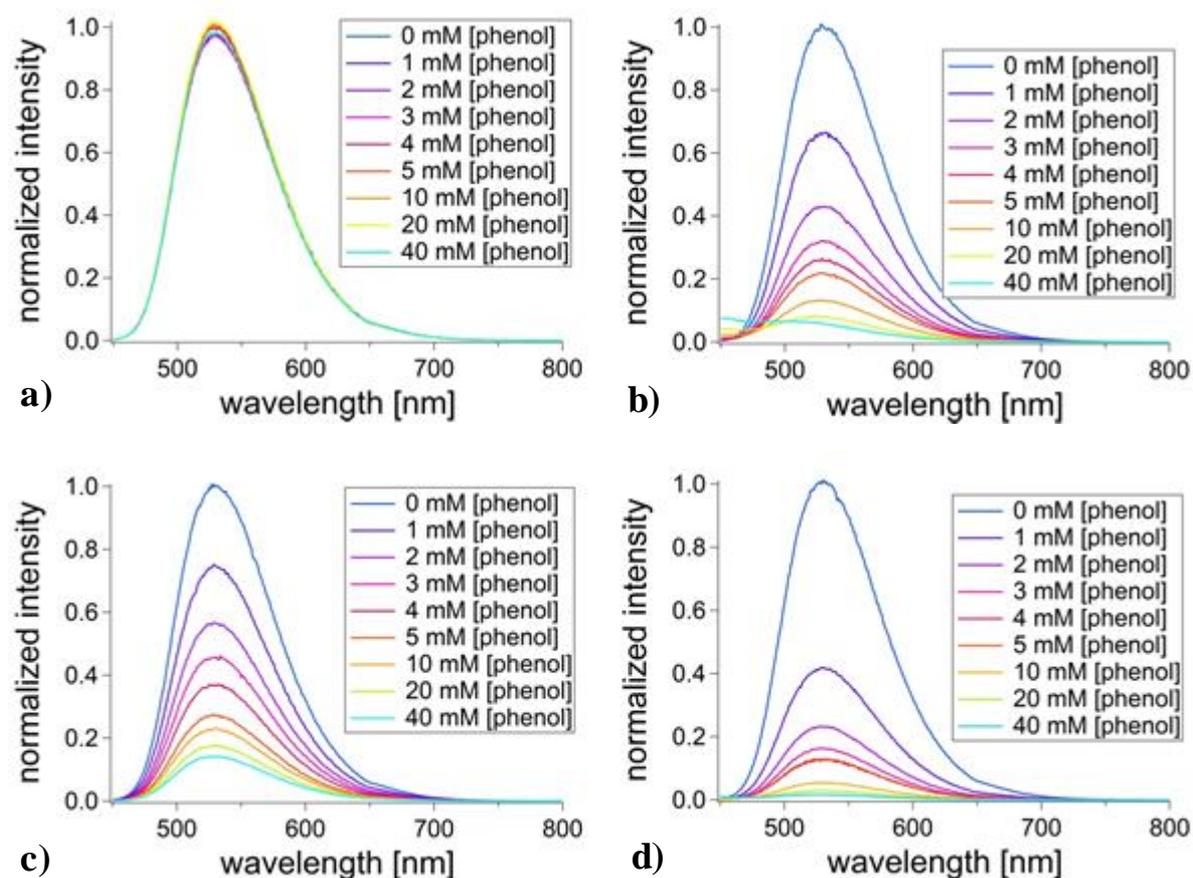


Titration en **durée de vie**: $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 3 \times 10^{-4} \text{ M}$ vs a) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, b) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD}$, c) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$, d) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD-CH}_2\text{-Py}$; solvant **DMF**; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{probe}} = 550 \text{ nm}$.

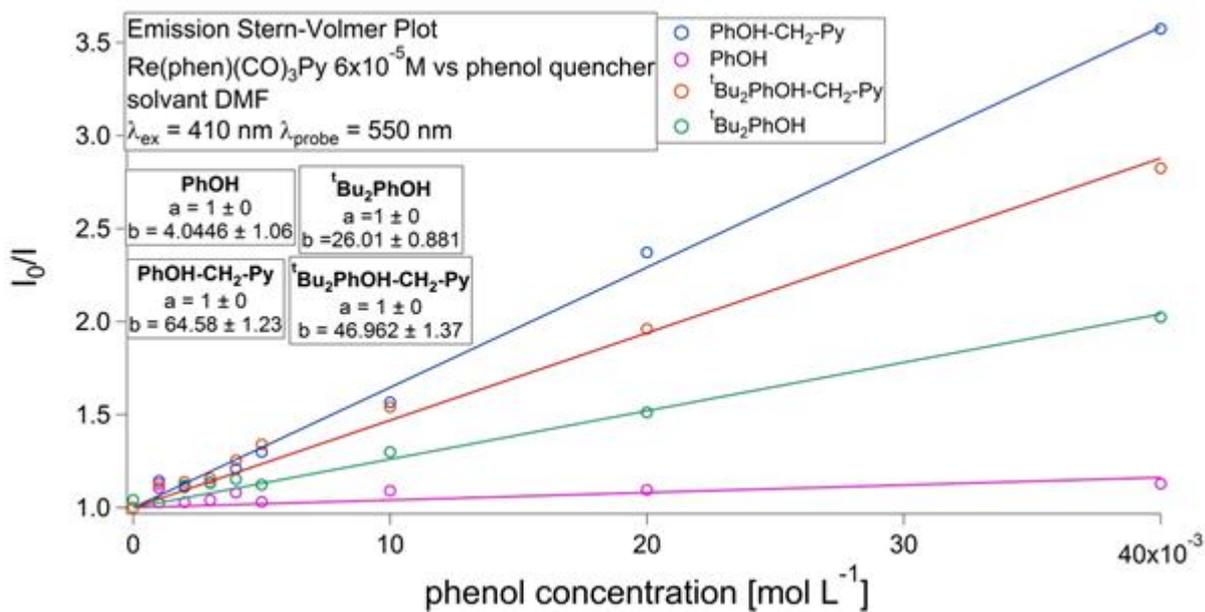
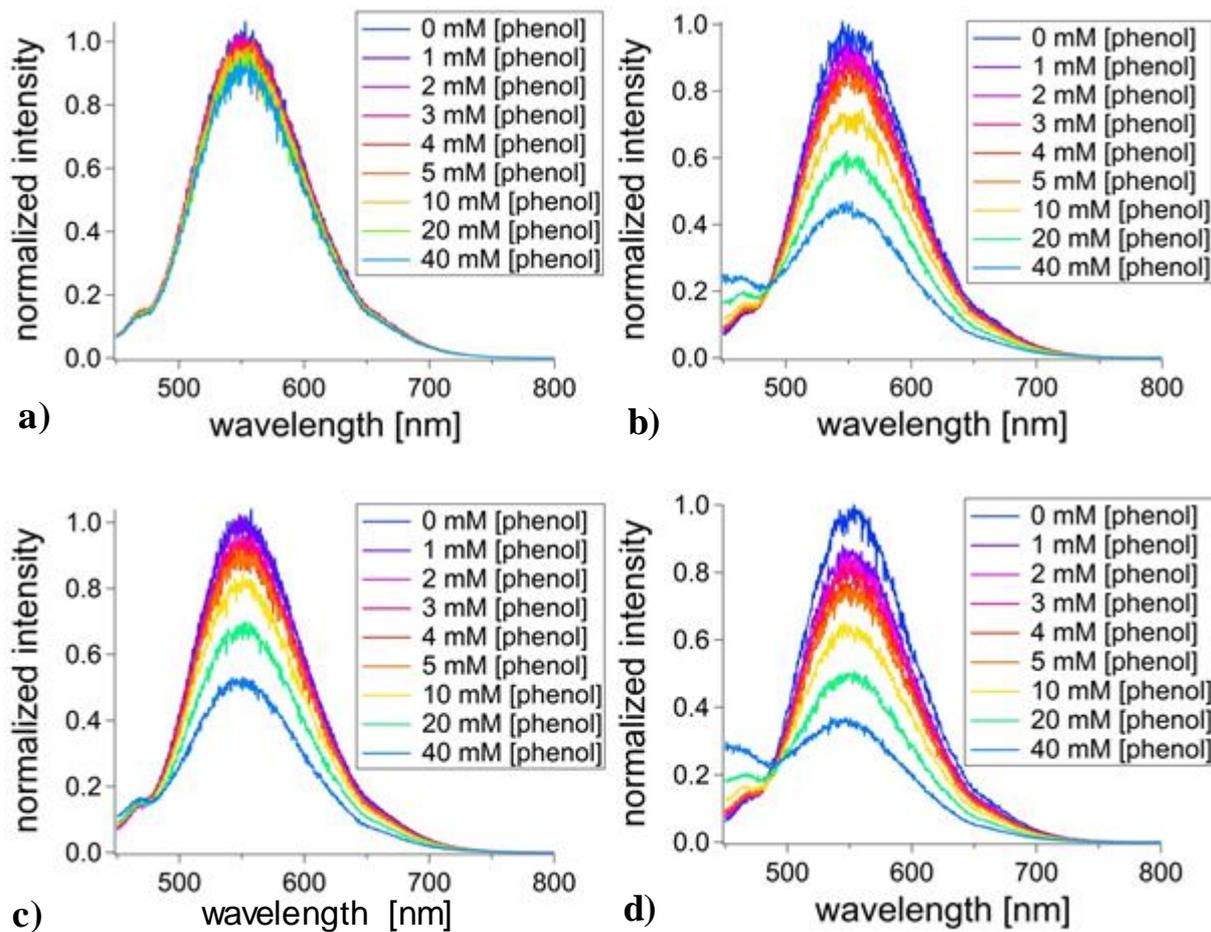


Annexe 5.1. Set 2.

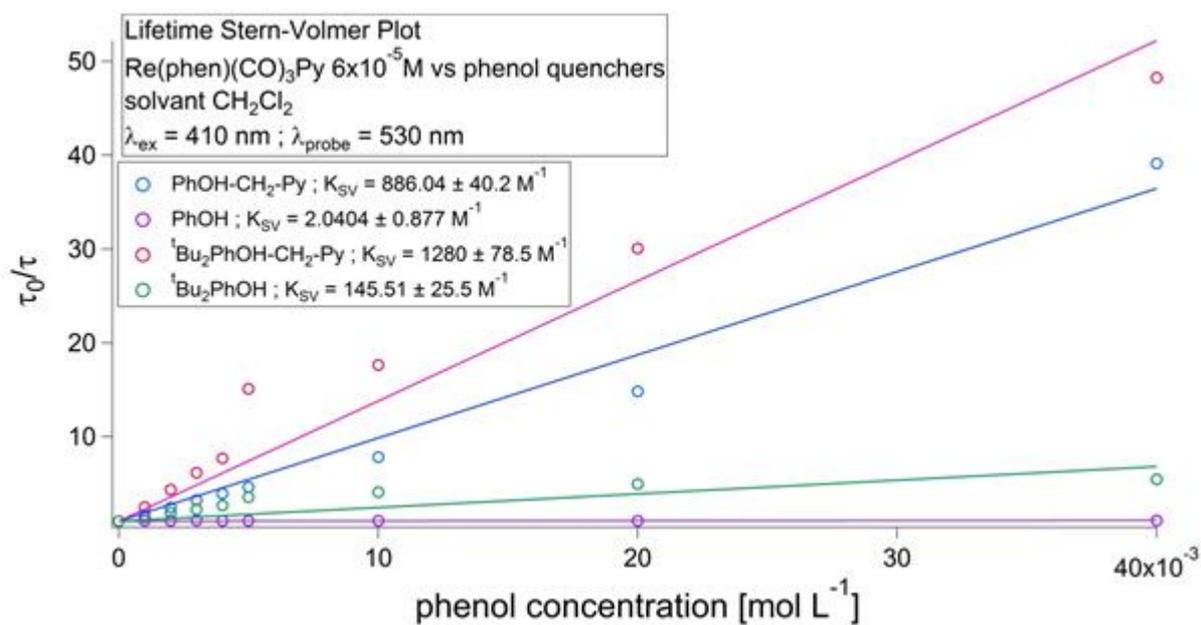
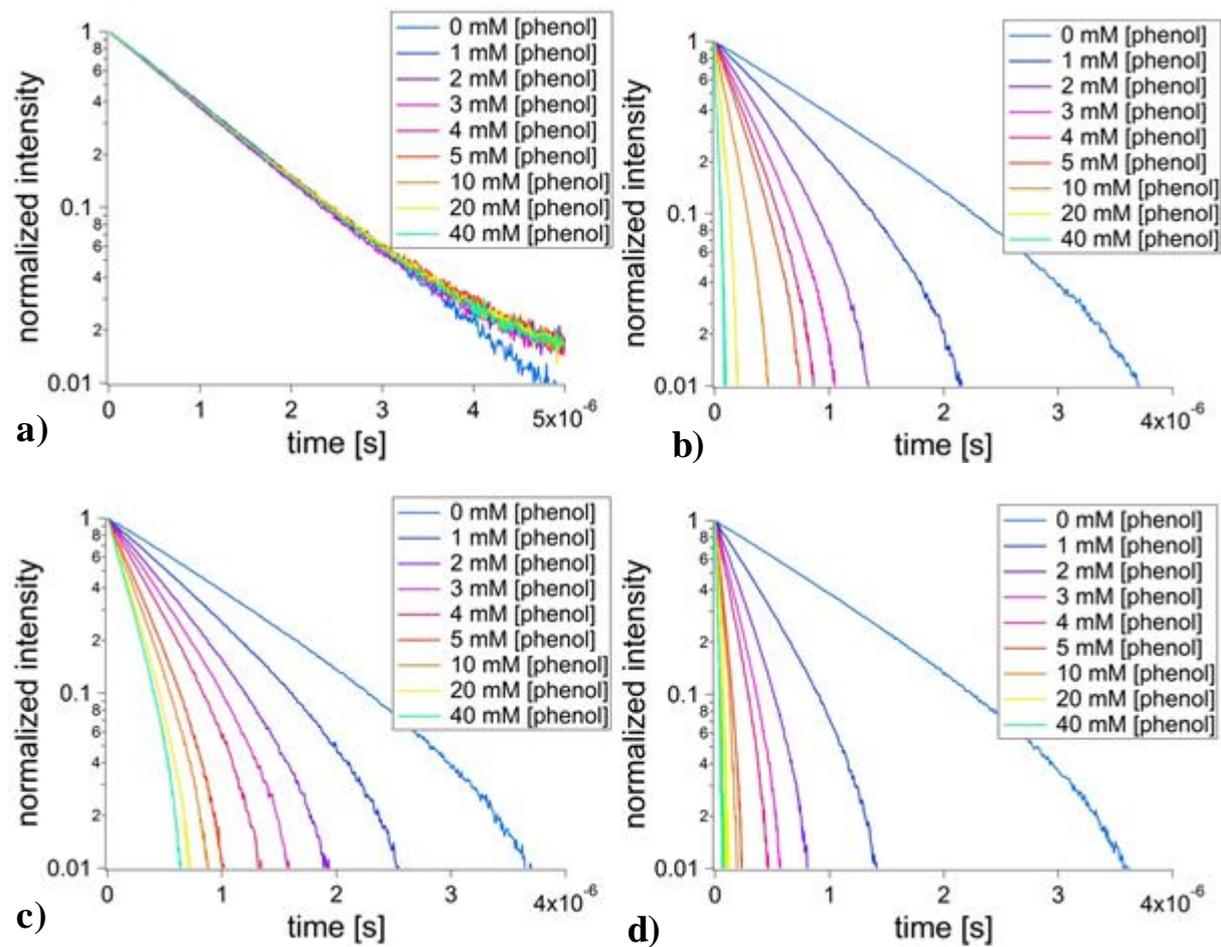
Titration en émission : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ vs a) PhOH, b) PhOH-CH₂-Py, c) ^tBu₂ PhOH, d) ^tBu₂ PhOH-CH₂-Py ; solvant **CH₂Cl₂** ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$.



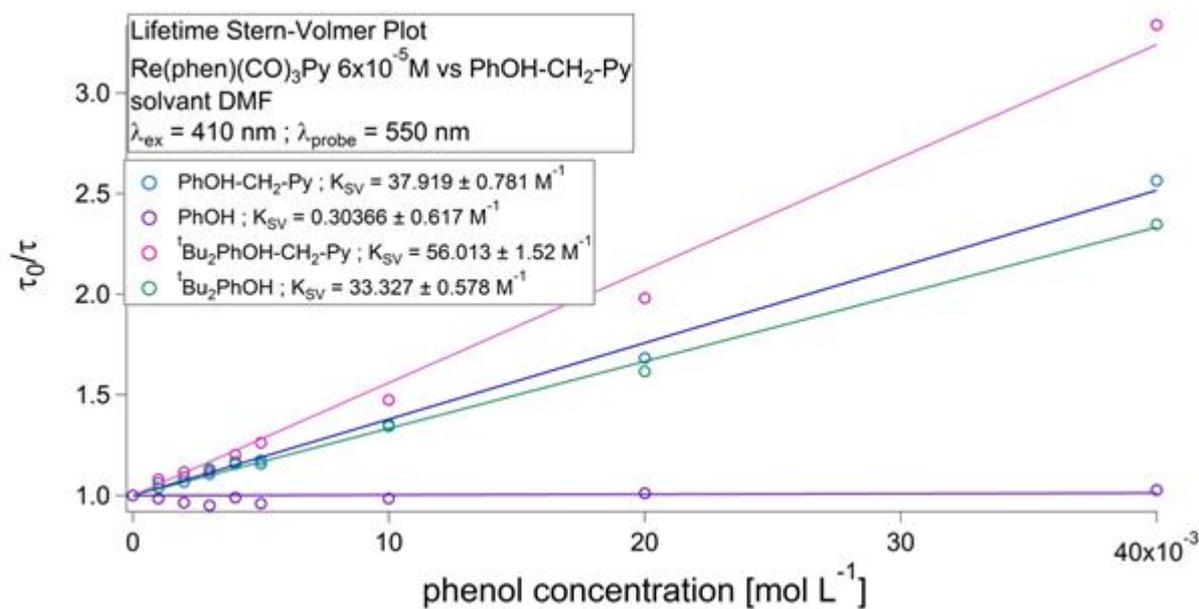
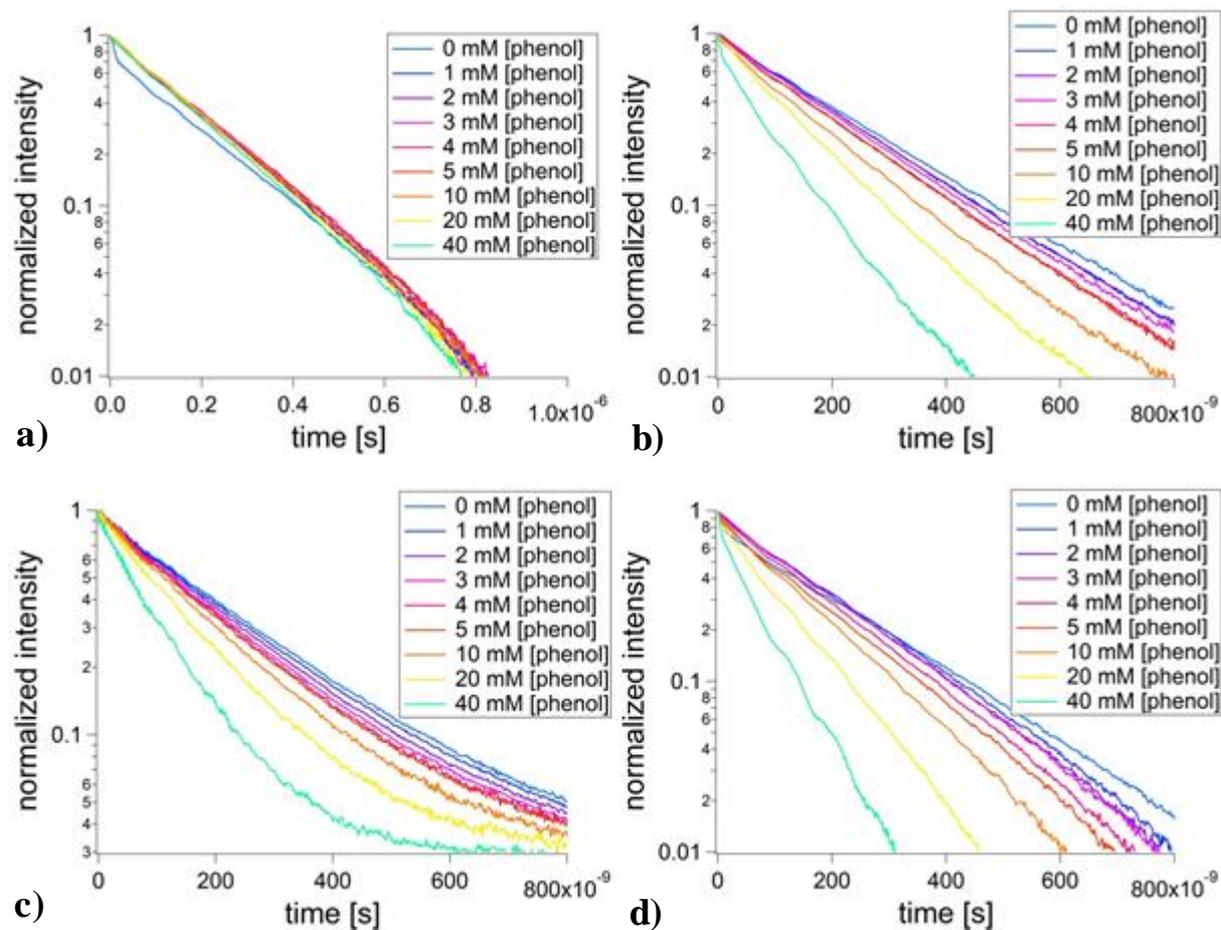
Titration en **émission** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ vs a) PhOH, b) PhOH-CH₂-Py, c) ^tBu₂ PhOH, d) ^tBu₂ PhOH-CH₂-Py ; solvant **DMF** ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$.



Titration en **durée de vie** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ vs a) PhOH, b) PhOH-CH₂-Py, c) ^tBu₂ PhOH, d) ^tBu₂ PhOH-CH₂-Py ; solvant **CH₂Cl₂** ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{probe}} = 530 \text{ nm}$.

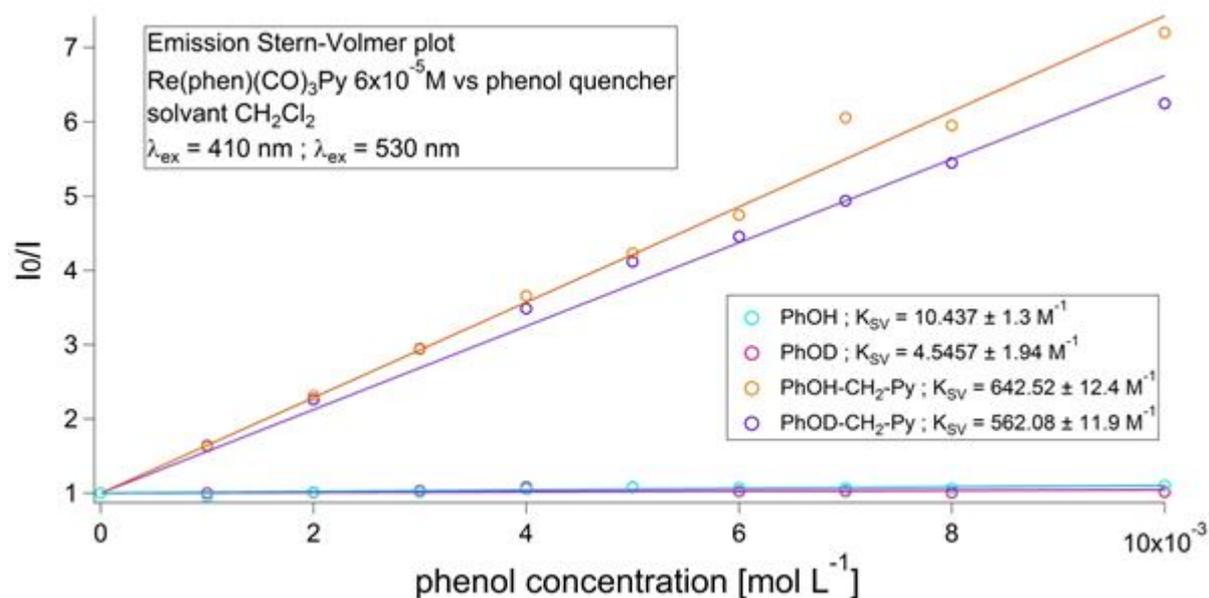
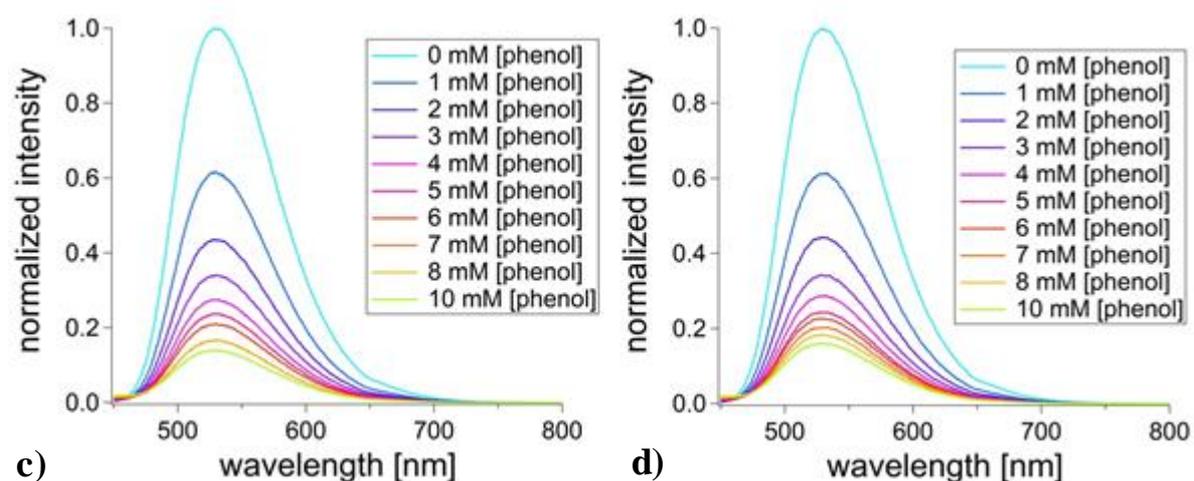
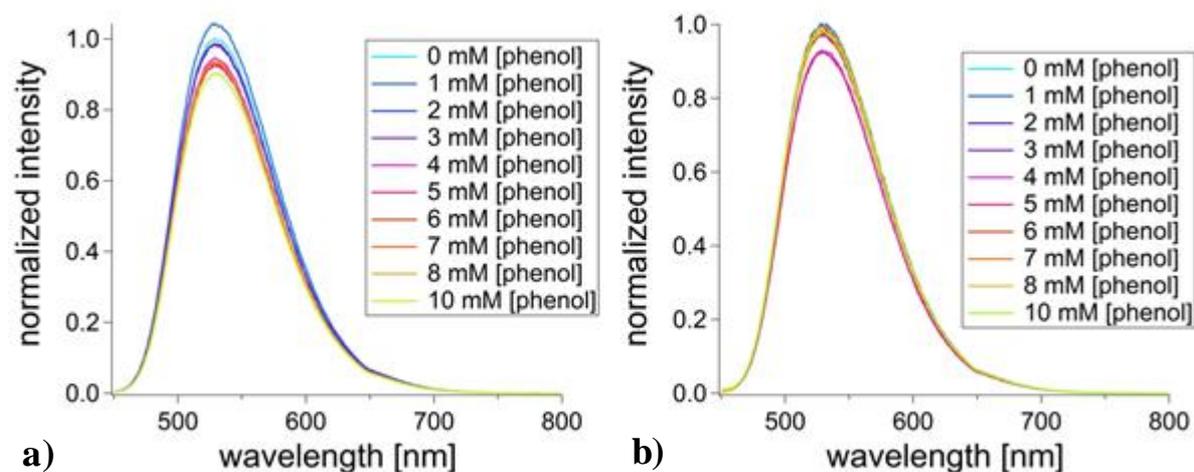


Titration en **durée de vie** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ vs a) PhOH, b) PhOH-CH₂-Py, c) ^tBu₂ PhOH, d) ^tBu₂ PhOH-CH₂-Py ; solvant **DMF** ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{probe}} = 530 \text{ nm}$.

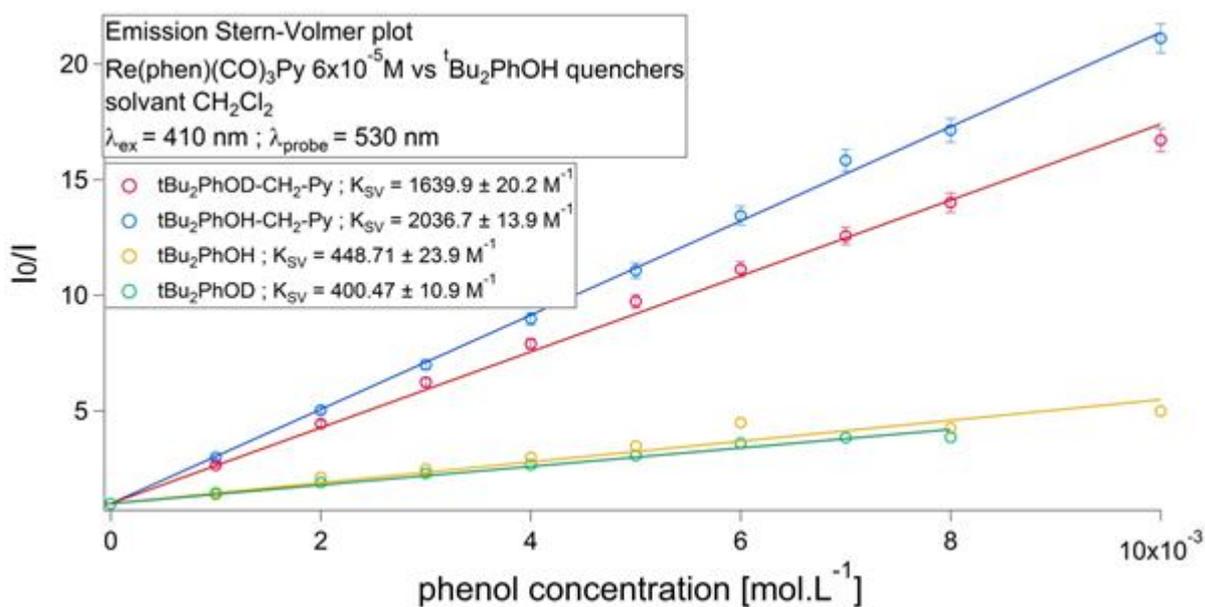
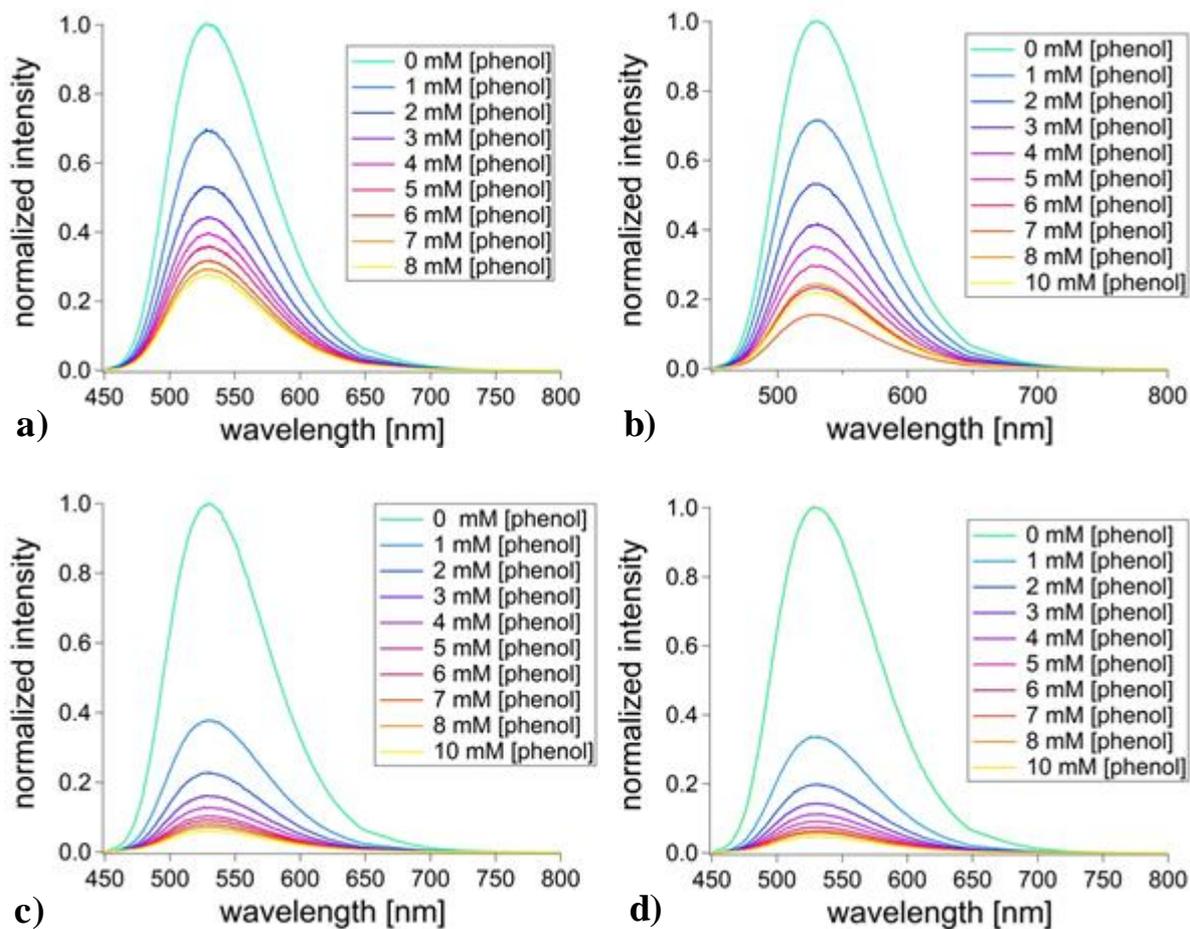


Annexe 5.1. Set 3.

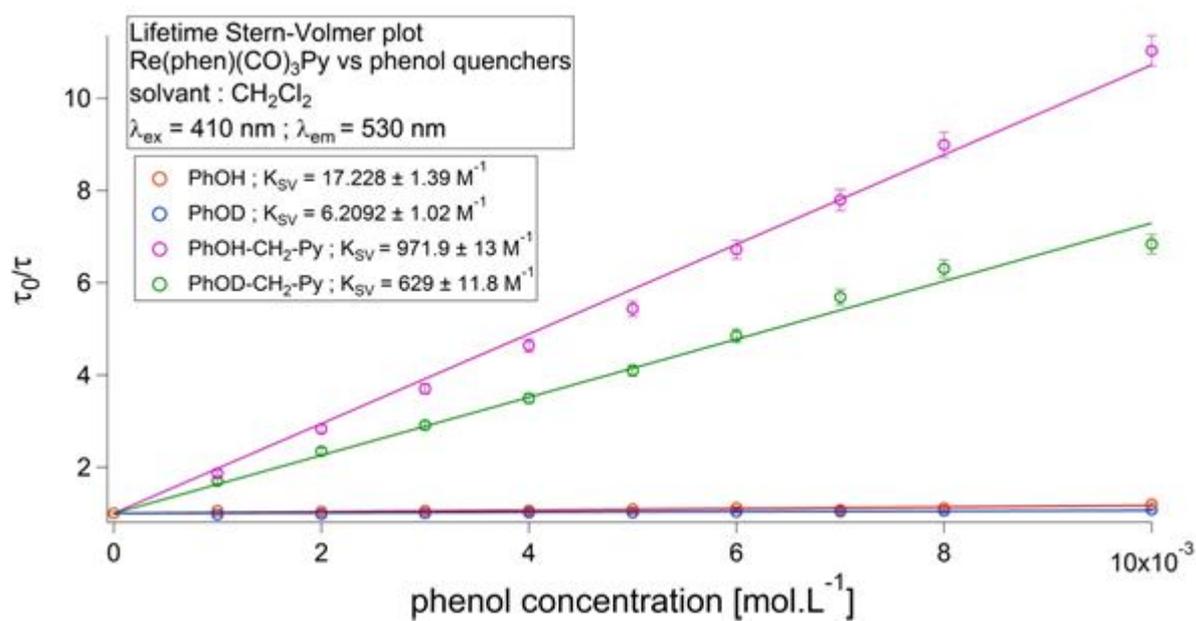
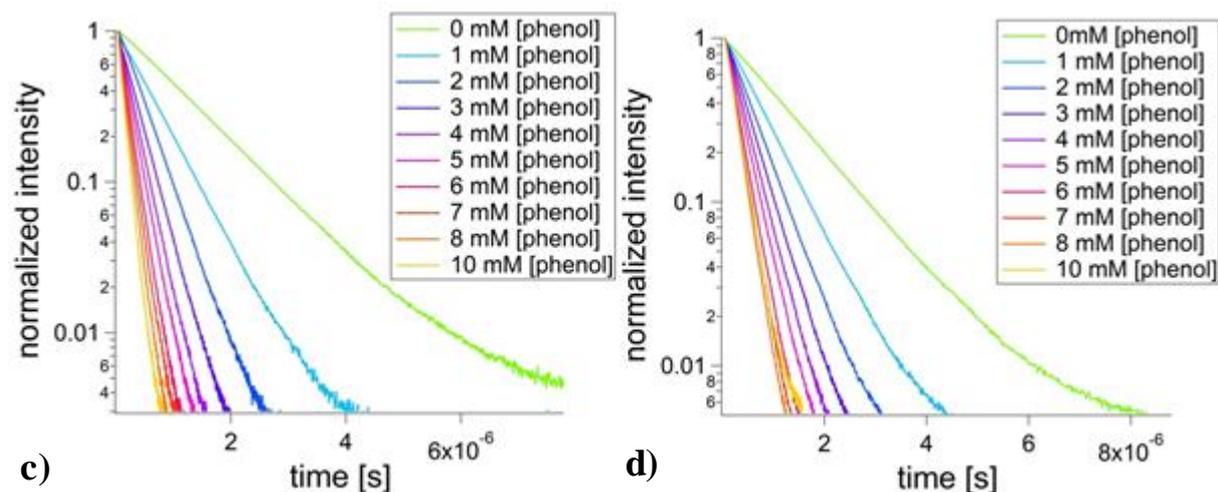
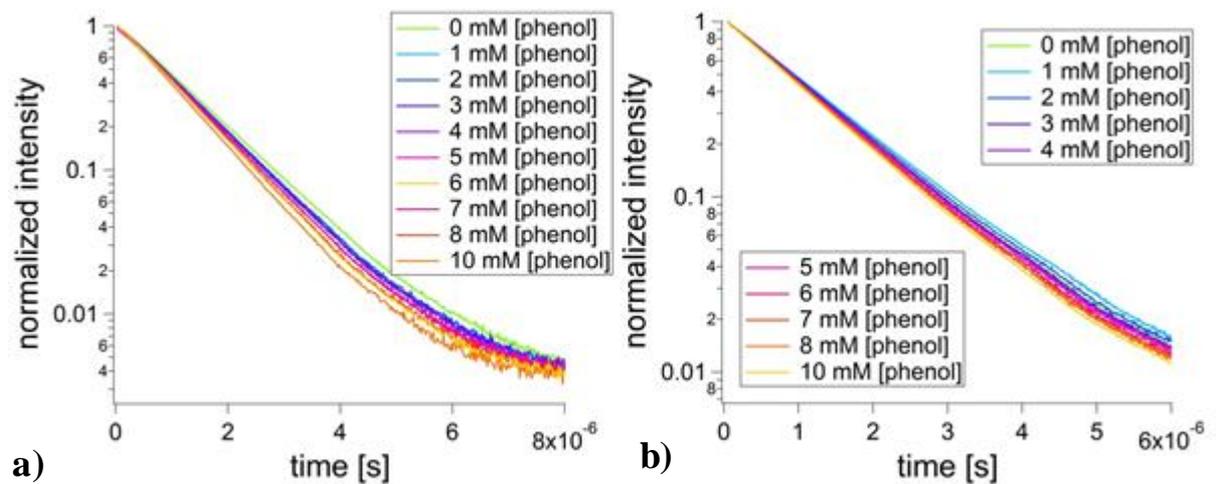
Titration en émission : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ vs a) PhOH, b) PhOH-CH₂-Py, c) ^tBu₂ PhOH, d) ^tBu₂ PhOH-CH₂-Py ; solvant CH₂Cl₂ ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$.



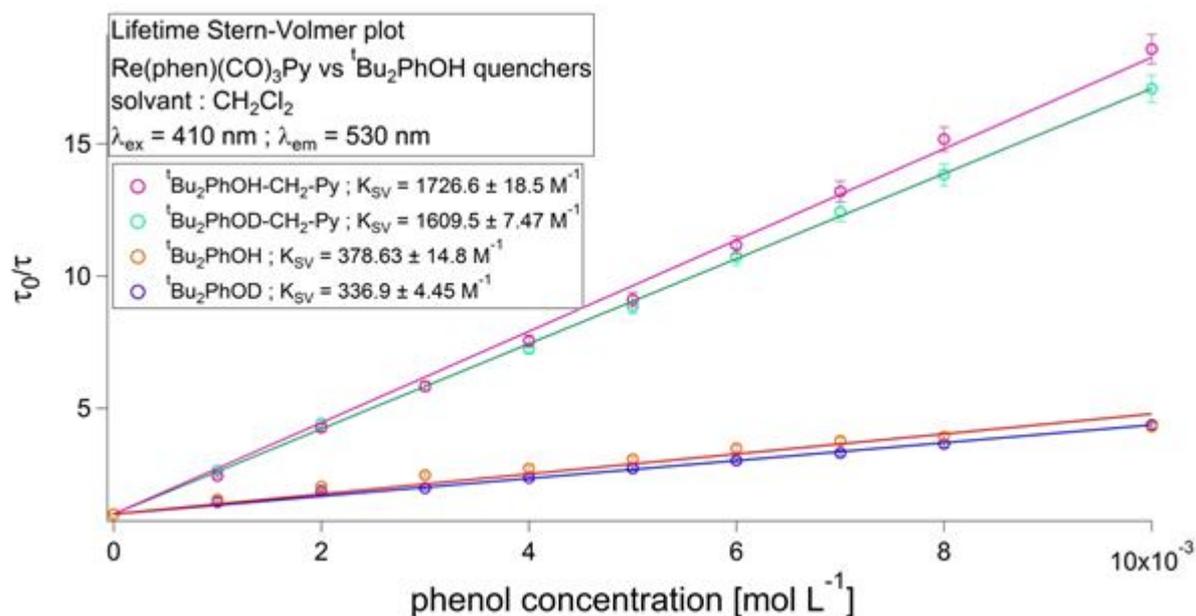
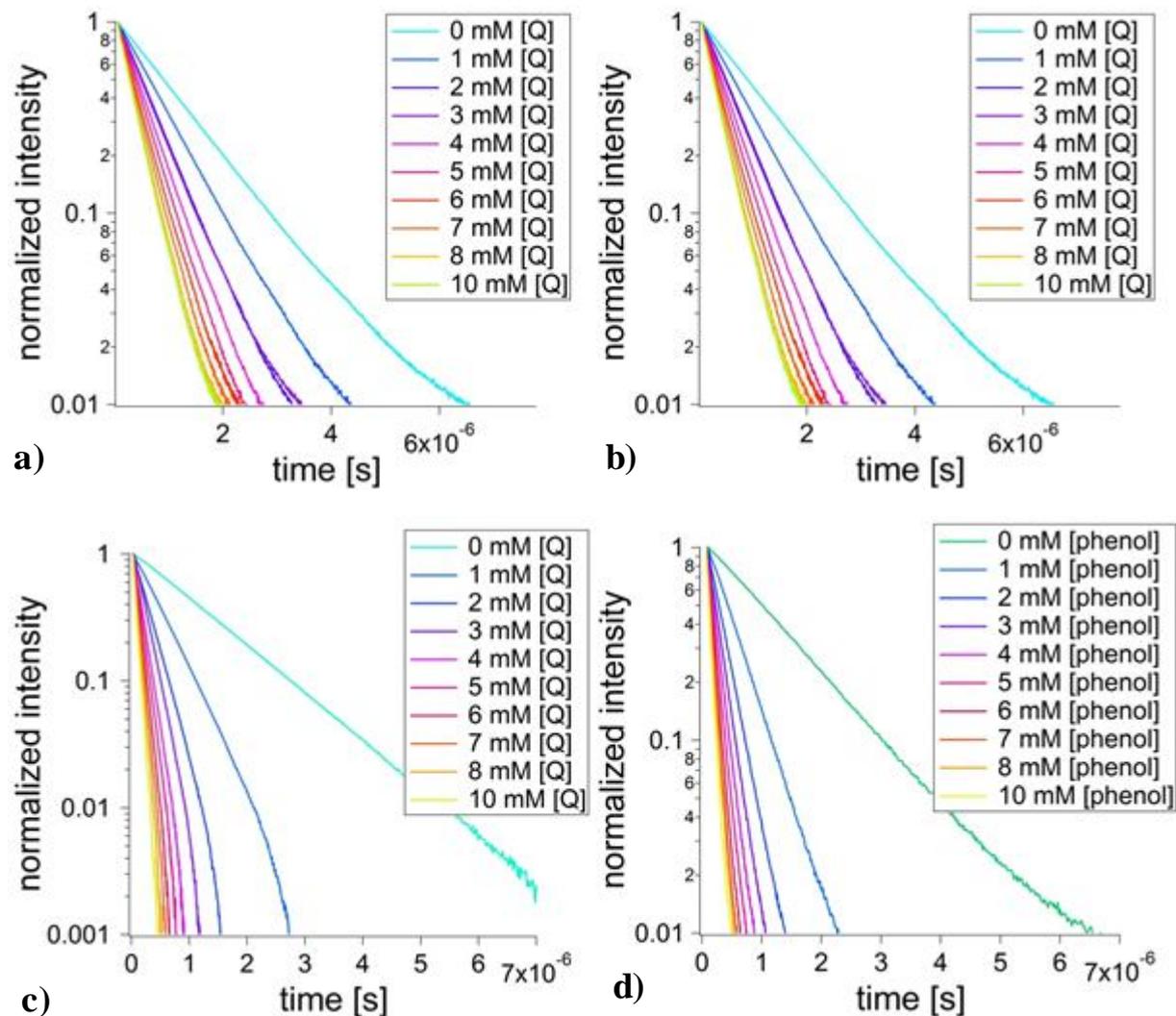
Titration en **émission** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ vs a) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, b) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD}$, c) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$, d) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD-CH}_2\text{-Py}$; solvant CH_2Cl_2 ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$.



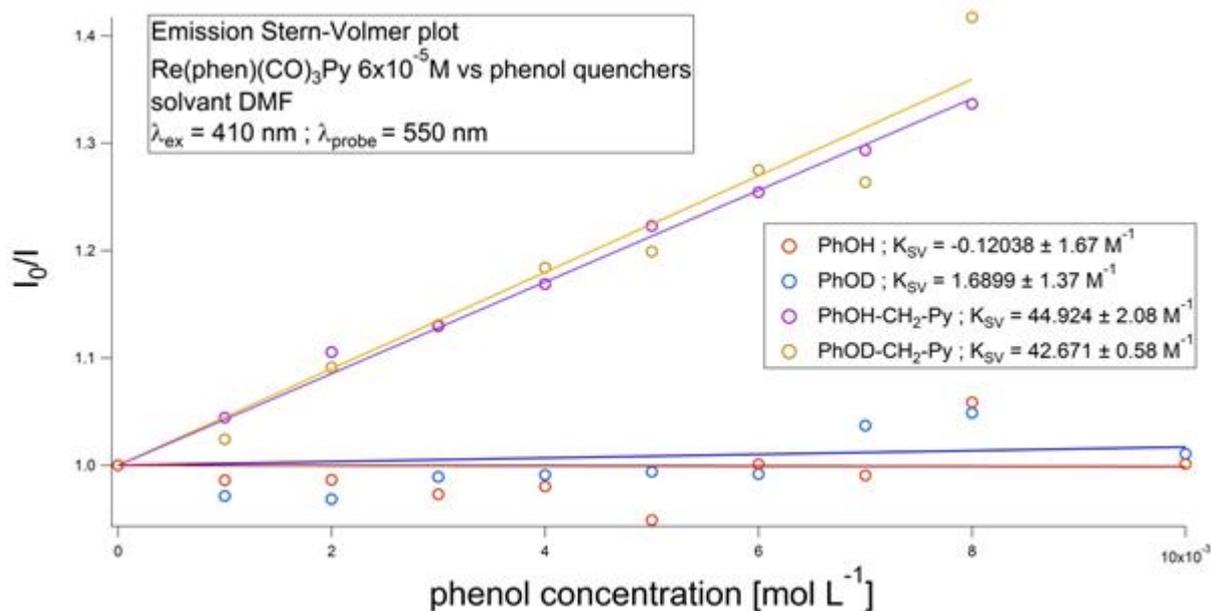
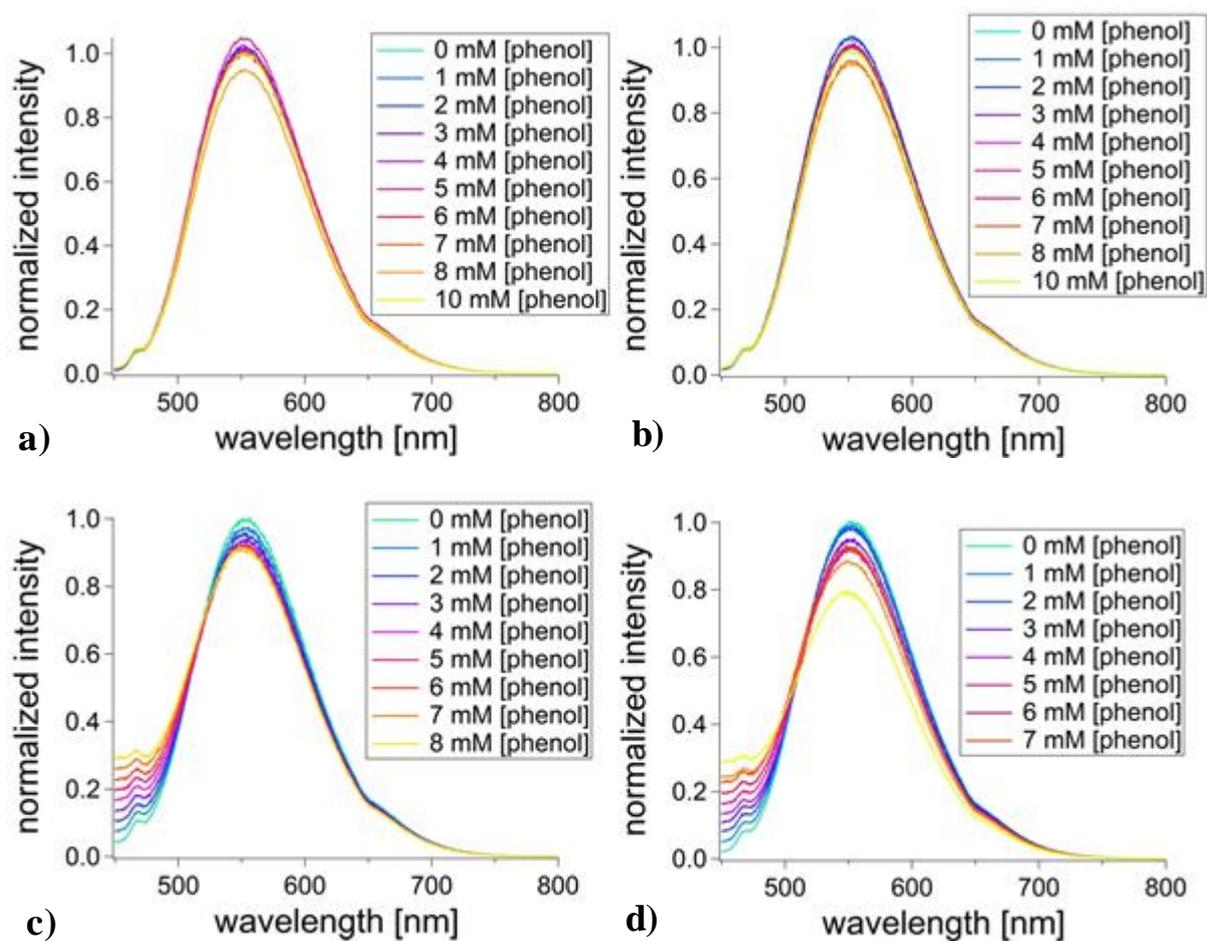
Titration en **durée de vie** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ vs a) PhOH, b) PhOH-CH₂-Py, c) ^tBu₂ PhOH, d) ^tBu₂ PhOH-CH₂-Py ; solvant **CH₂Cl₂** ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{probe}} = 530 \text{ nm}$.



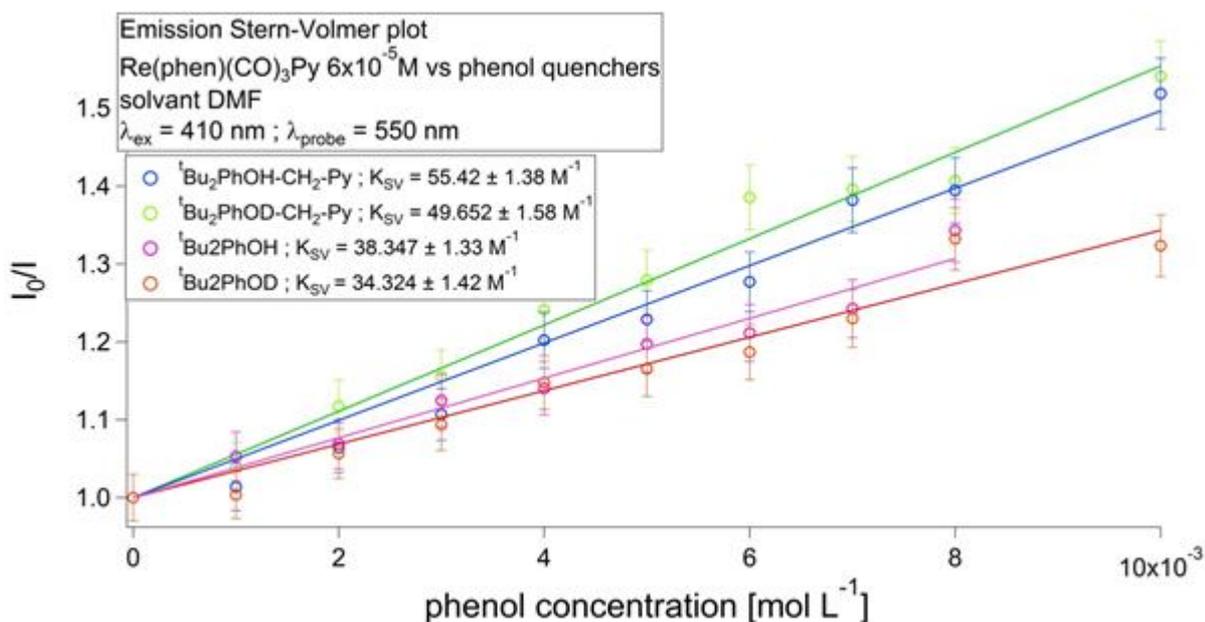
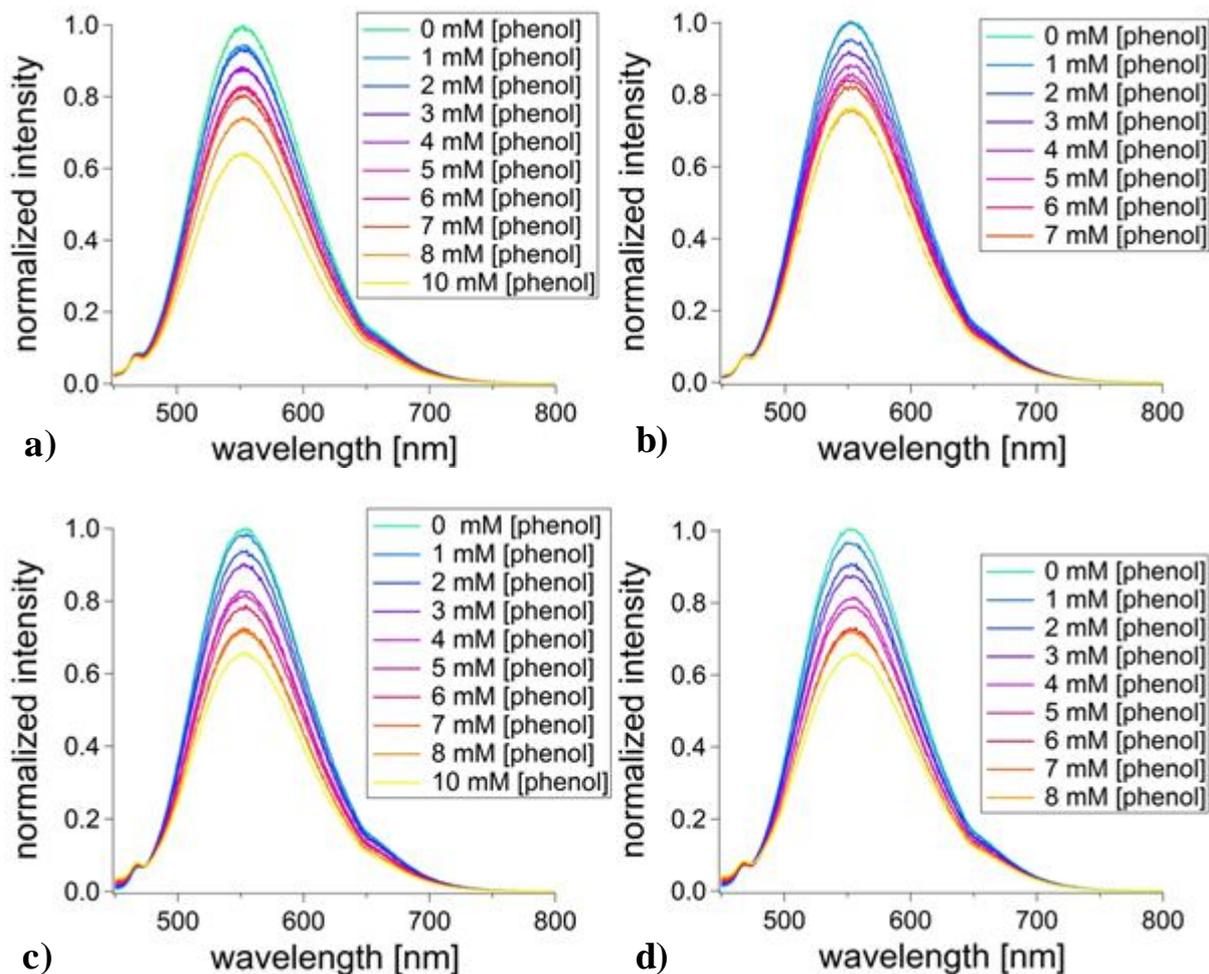
Titration en **durée de vie** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ vs a) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, b) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD}$, c) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$, d) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD-CH}_2\text{-Py}$; solvant CH_2Cl_2 ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{probe}} = 530 \text{ nm}$.



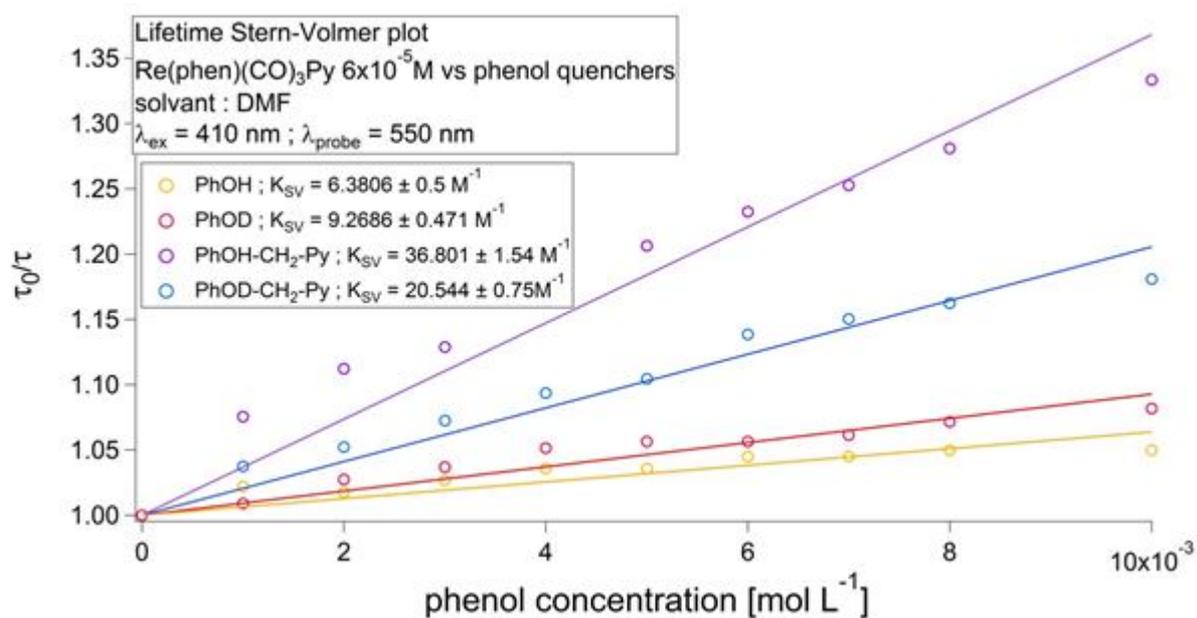
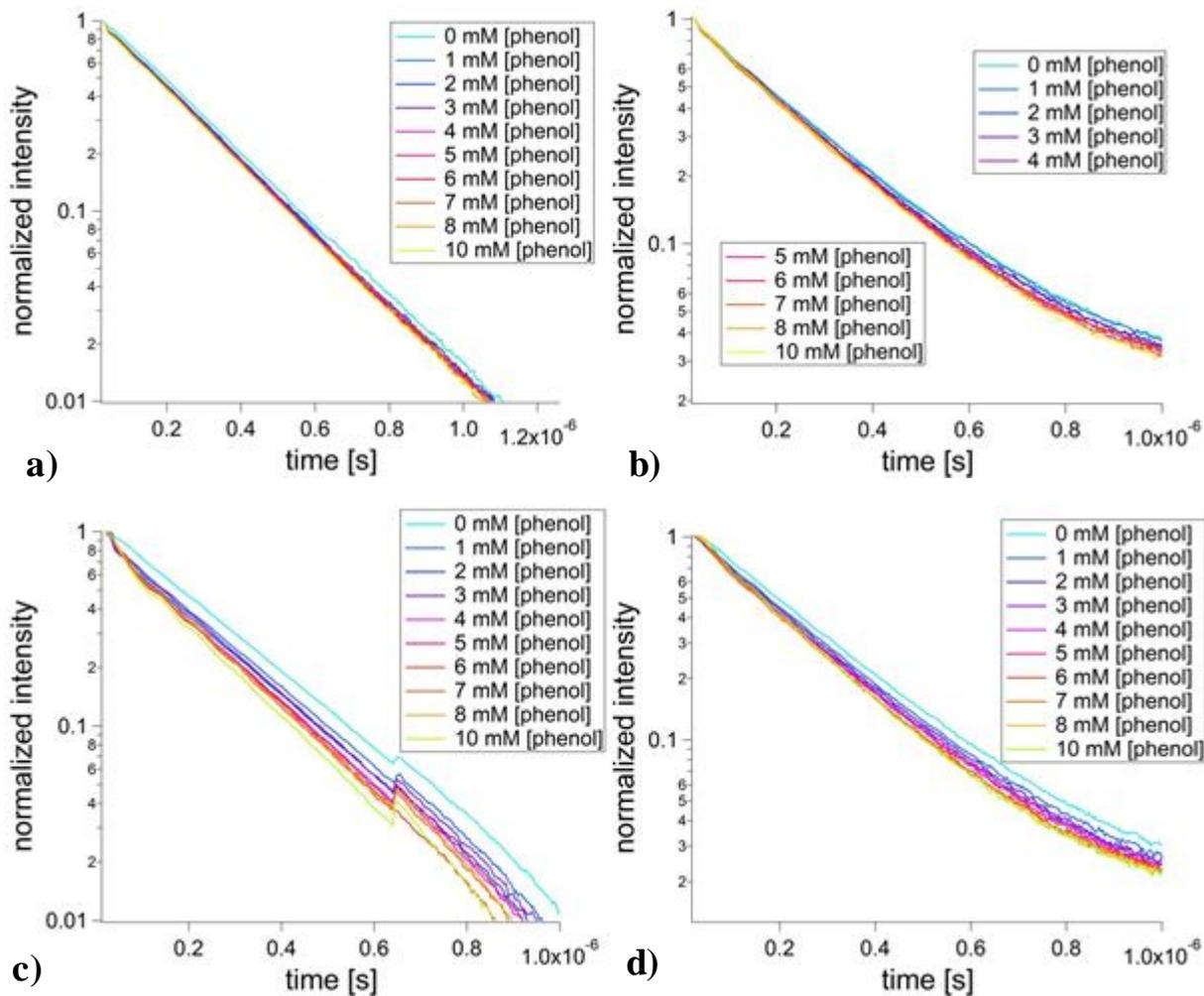
Titration en **émission** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ vs a) PhOH, b) PhOD, c) PhOH-CH₂-Py, d) PhOD-CH₂-Py ; solvant **DMF** ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$.



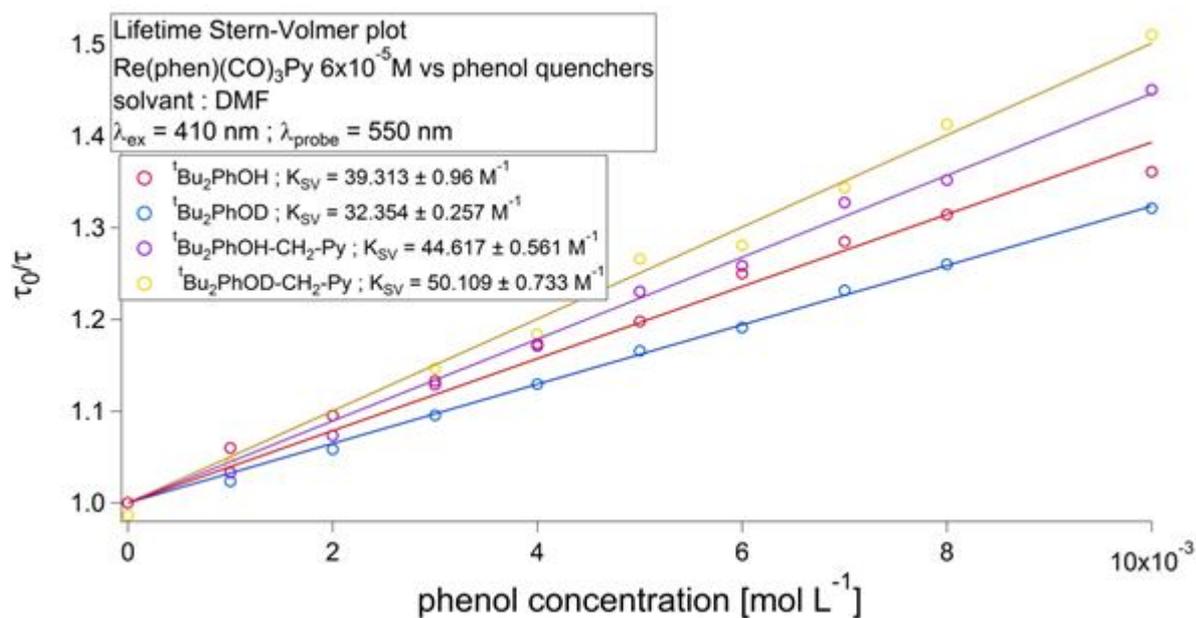
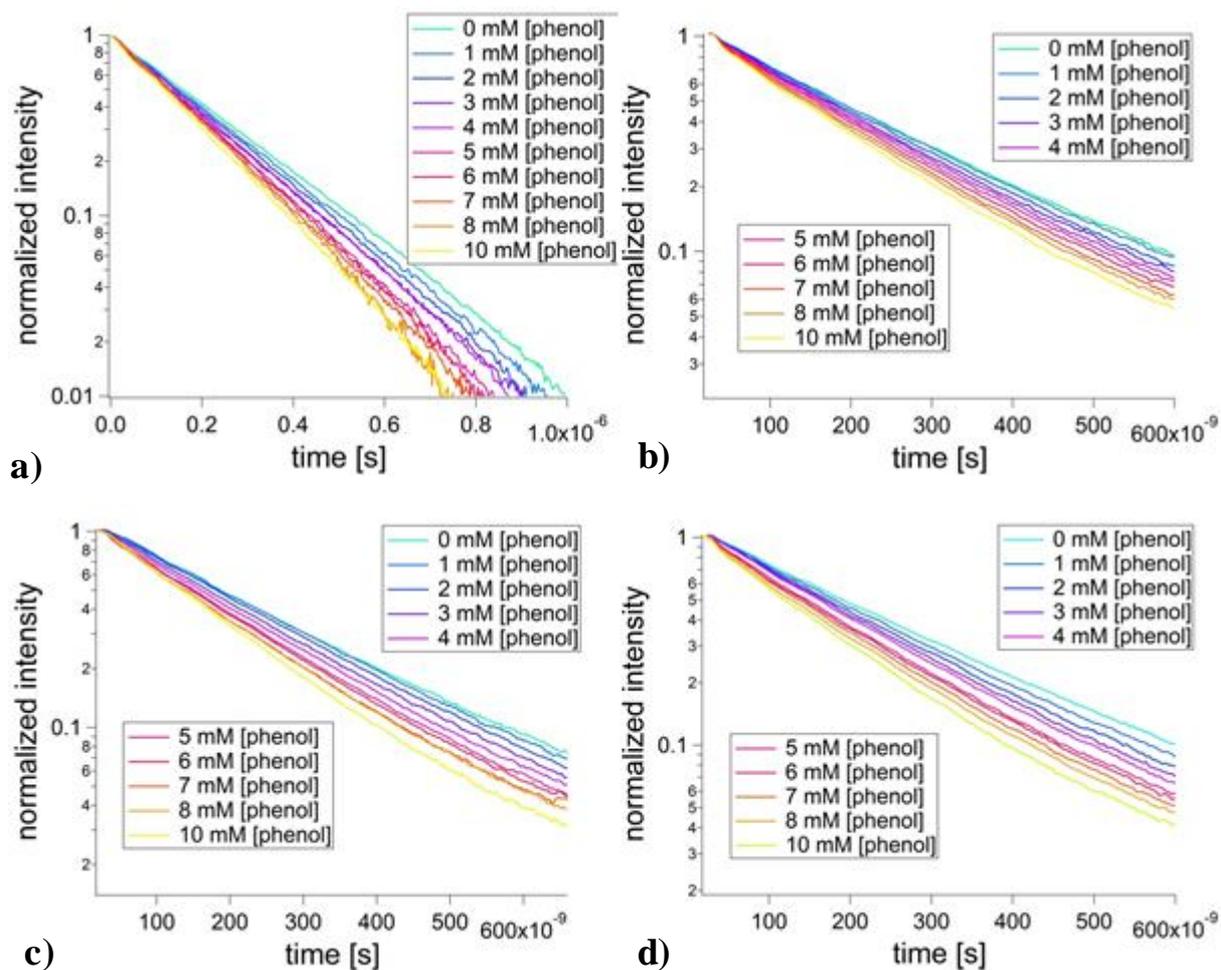
Titration en **émission** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+$ 6×10^{-5} M vs a) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, b) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD}$, c) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$, d) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD-CH}_2\text{-Py}$; solvant **DMF** ; $\lambda_{\text{ex}} = 410$ nm.



Titration en **durée de vie** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ vs a) PhOH, b) PhOH-CH₂-Py, c) ^tBu₂ PhOH, d) ^tBu₂ PhOH-CH₂-Py ; solvant **DMF** ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{probe}} = 550 \text{ nm}$.

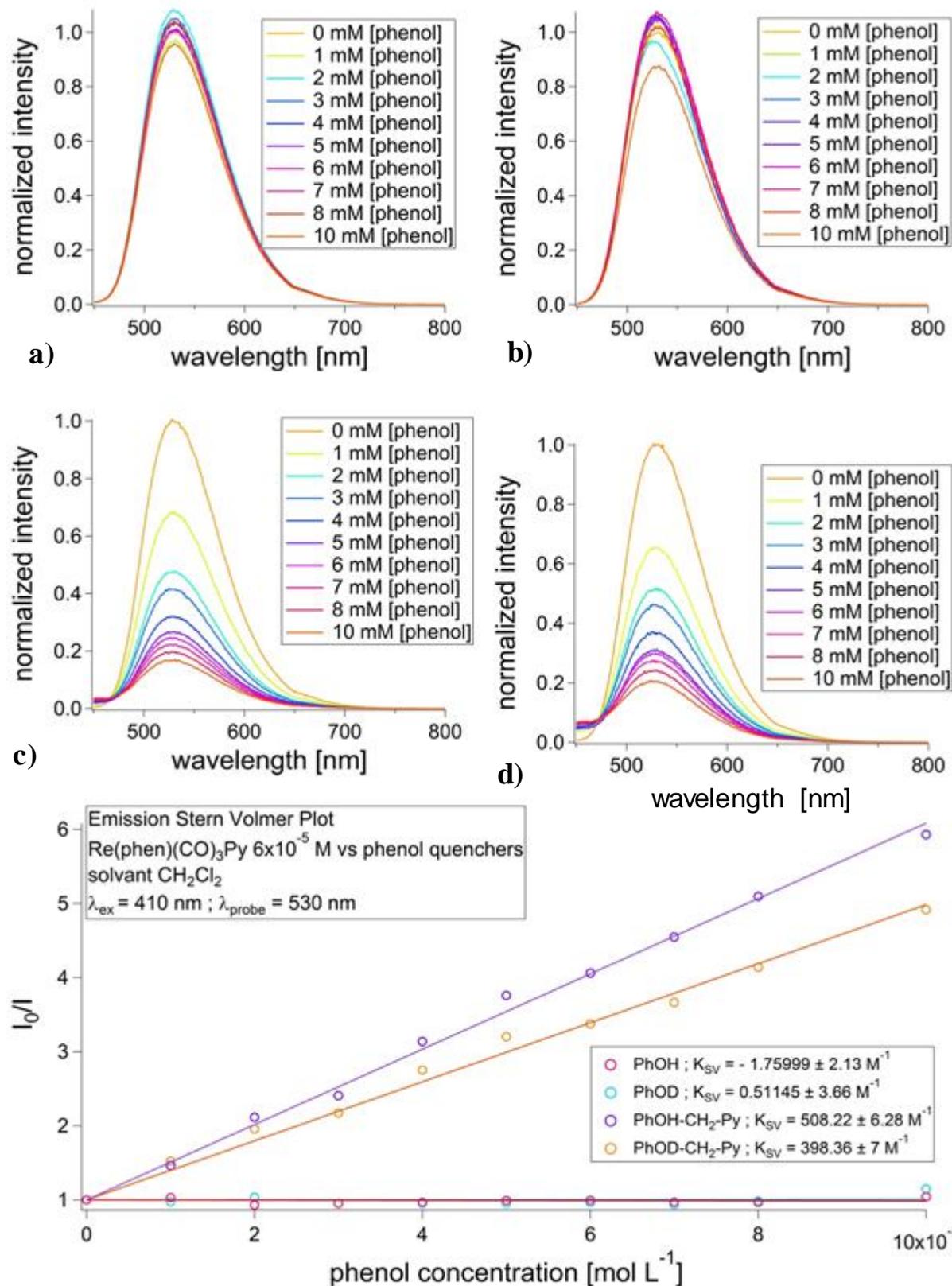


Titration en **durée de vie** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ vs a) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, b) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD}$, c) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$, d) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD-CH}_2\text{-Py}$; solvant **DMF** ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{probe}} = 550 \text{ nm}$.

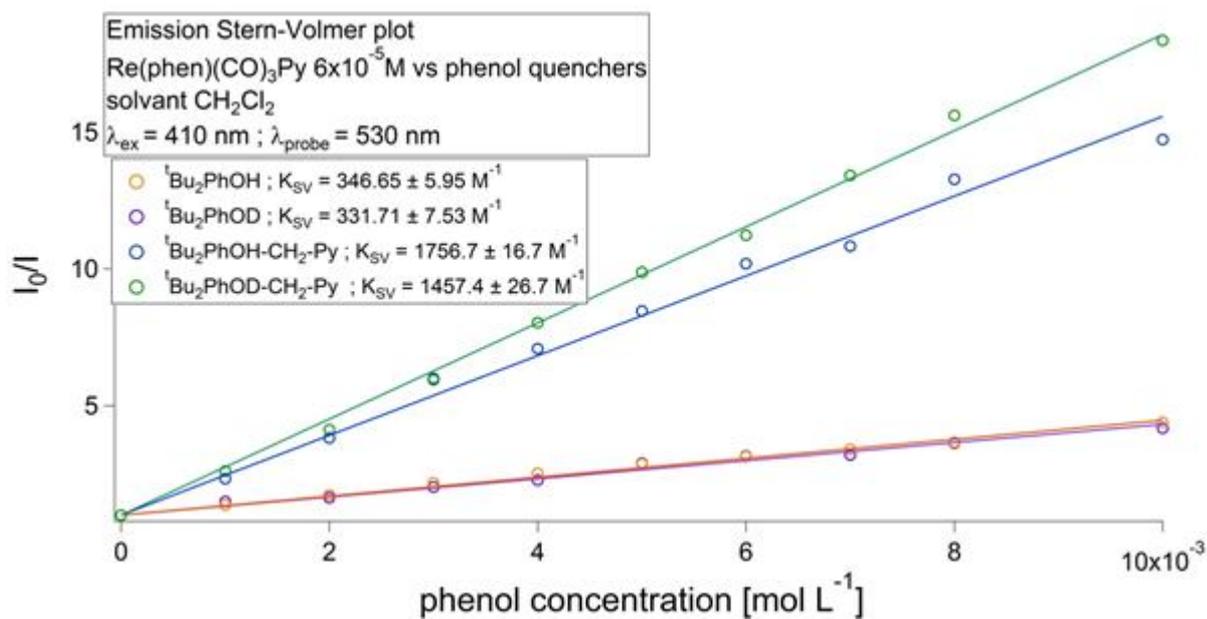
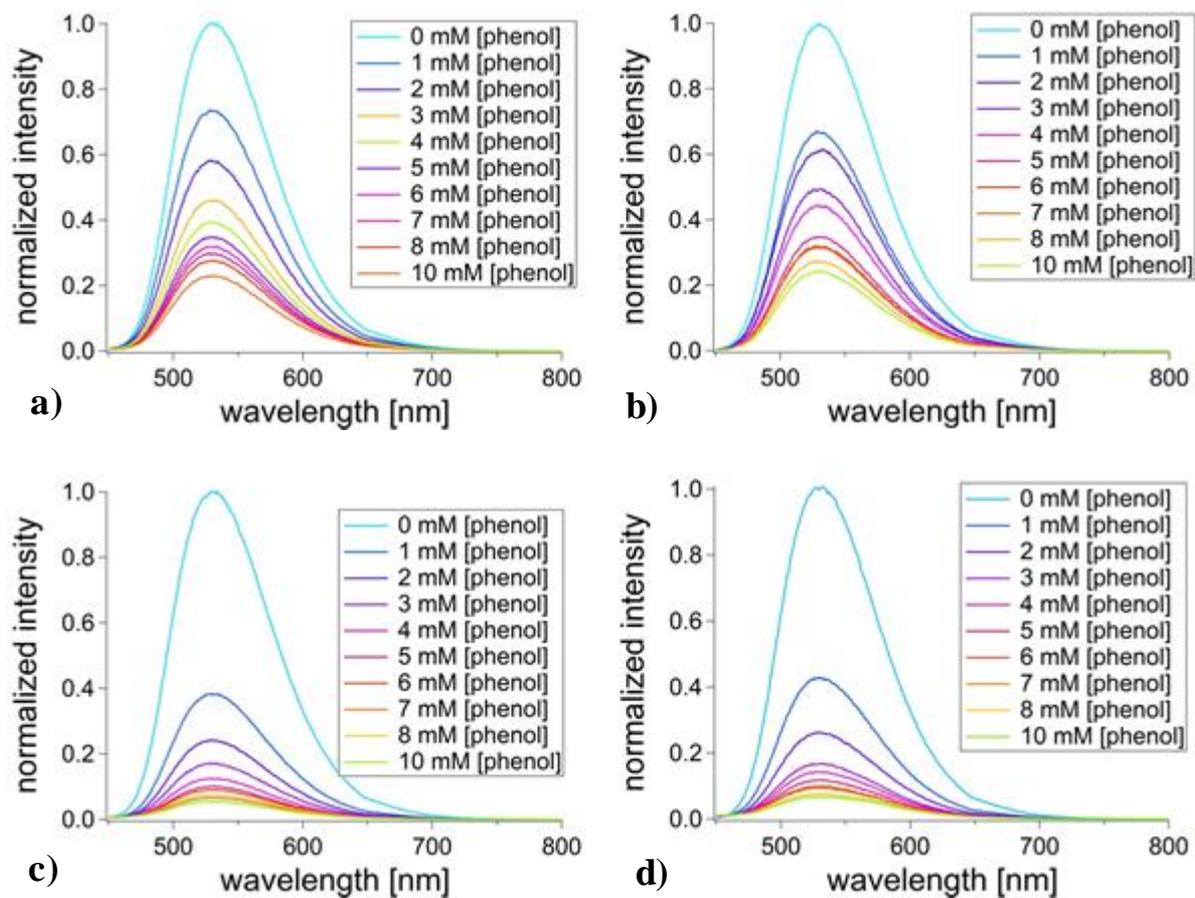


Annexe 5.1. Set 4.

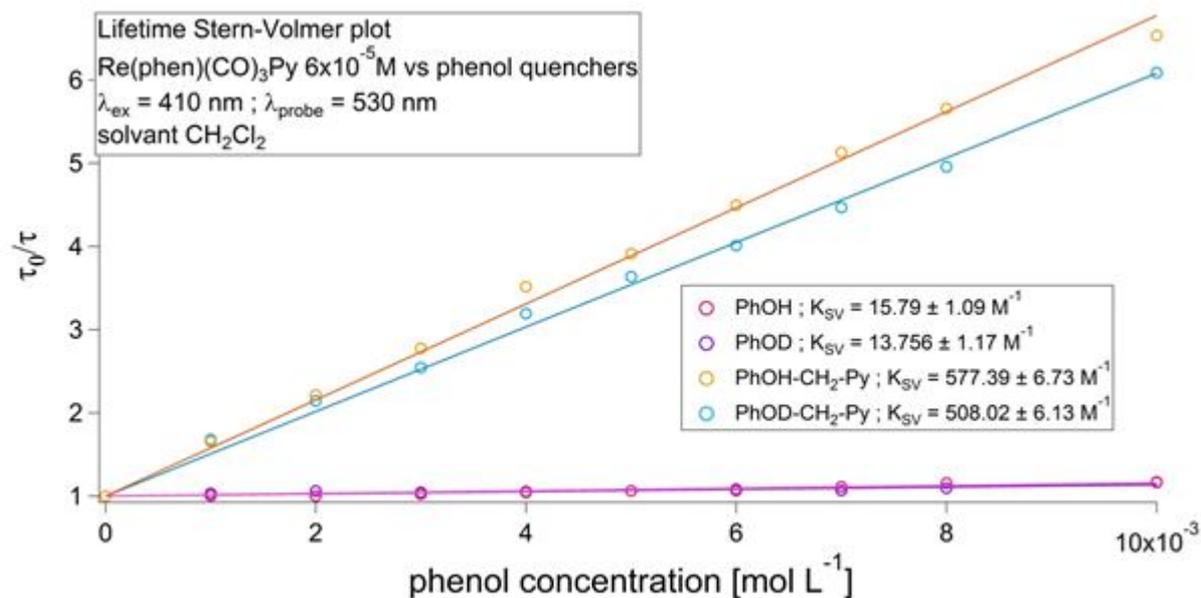
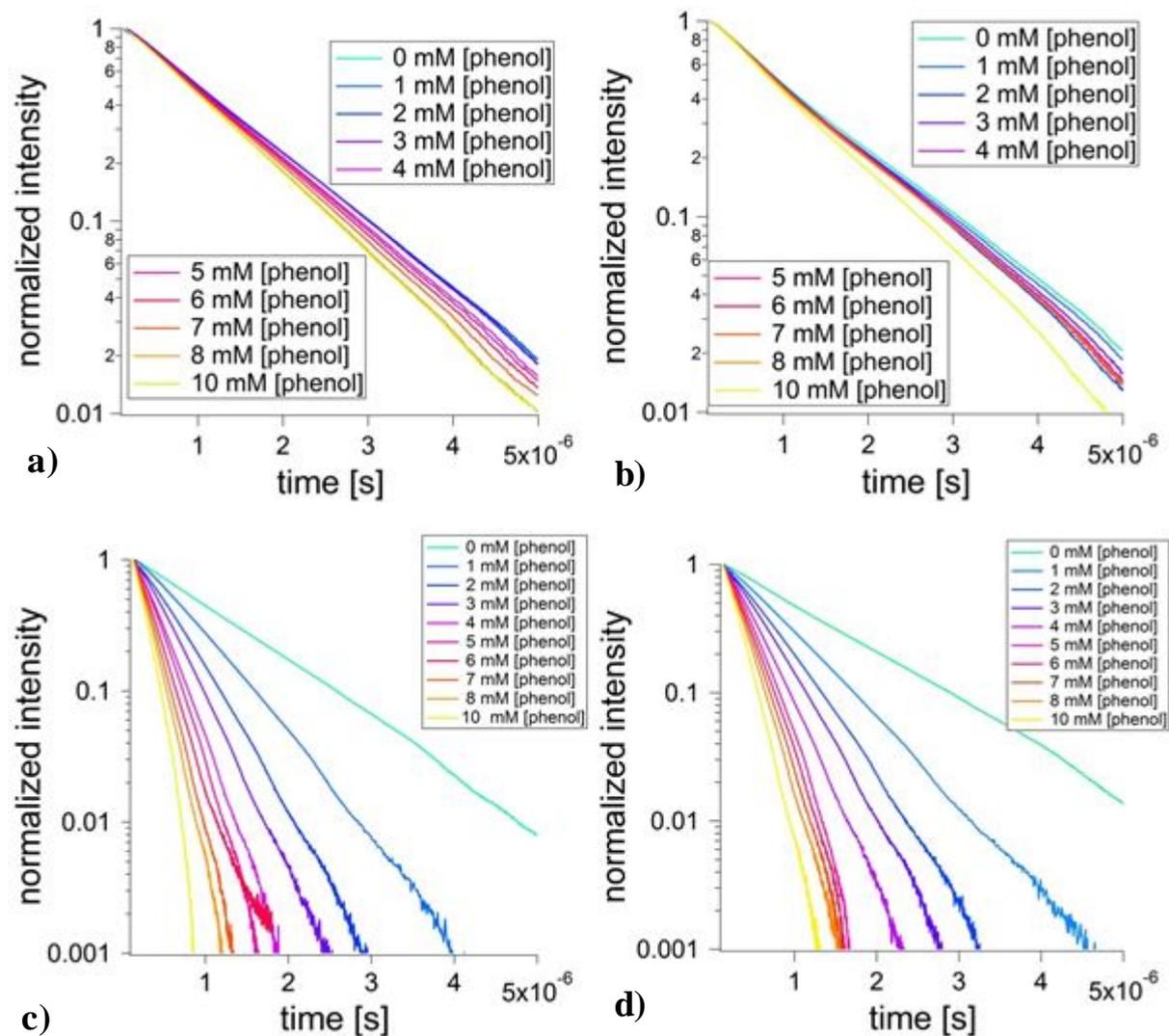
Titration en émission : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ vs a) PhOH, b) PhOD, c) PhOH-CH₂-Py, d) PhOD-CH₂-Py ; solvant CH₂Cl₂ ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$.



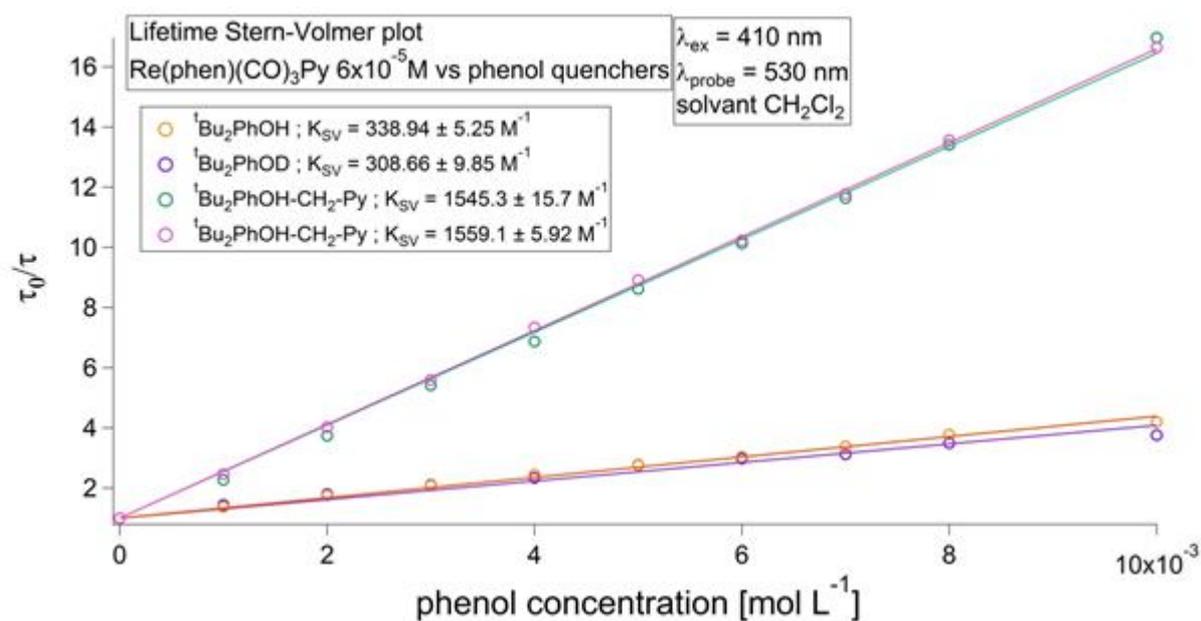
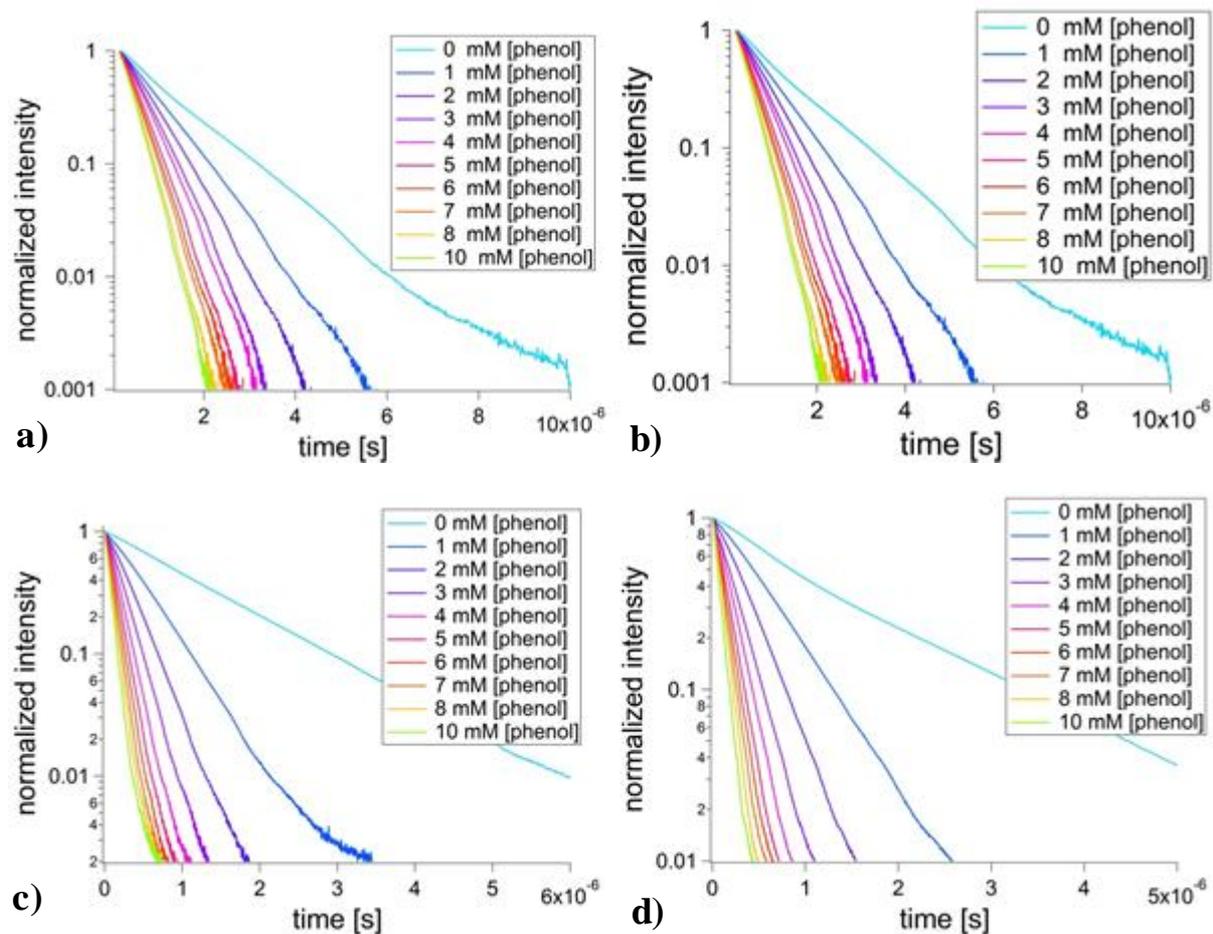
Titration en **émission** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ vs a) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, b) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD}$, c) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, d) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$; solvant CH_2Cl_2 ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$.



Titration en **durée de vie** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 3 \times 10^{-4} \text{ M}$ vs a) PhOH, b) PhOD, c) PhOH- $\text{CH}_2\text{-Py}$, d) PhOD- $\text{CH}_2\text{-Py}$; solvant CH_2Cl_2 ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{probe}} = 530 \text{ nm}$.

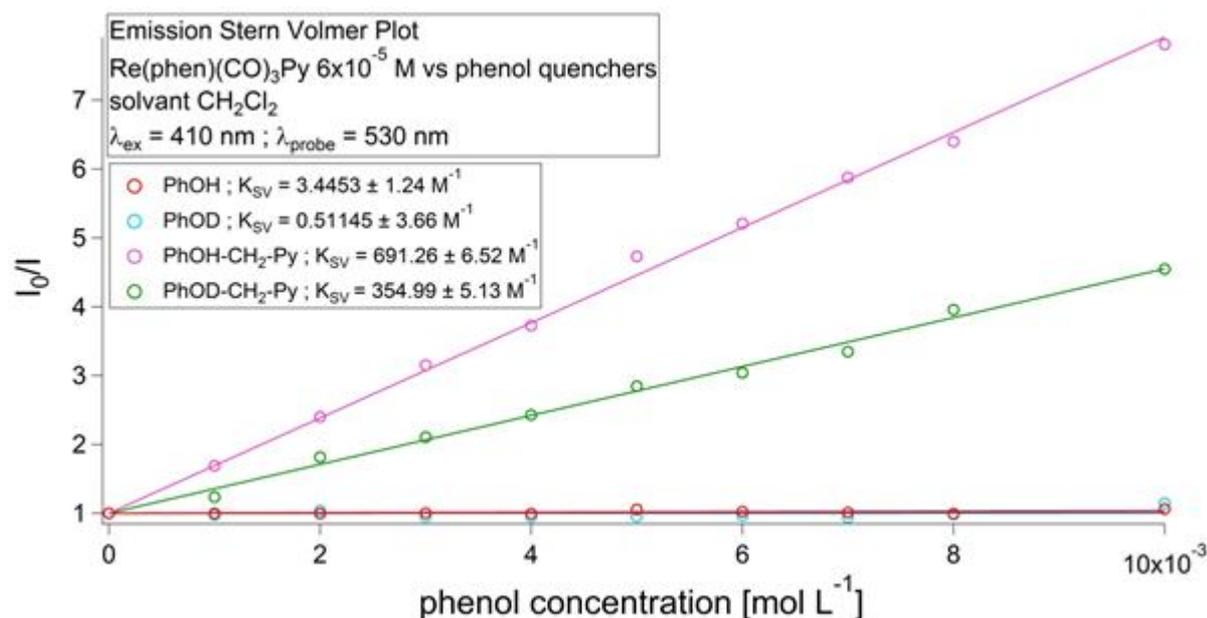
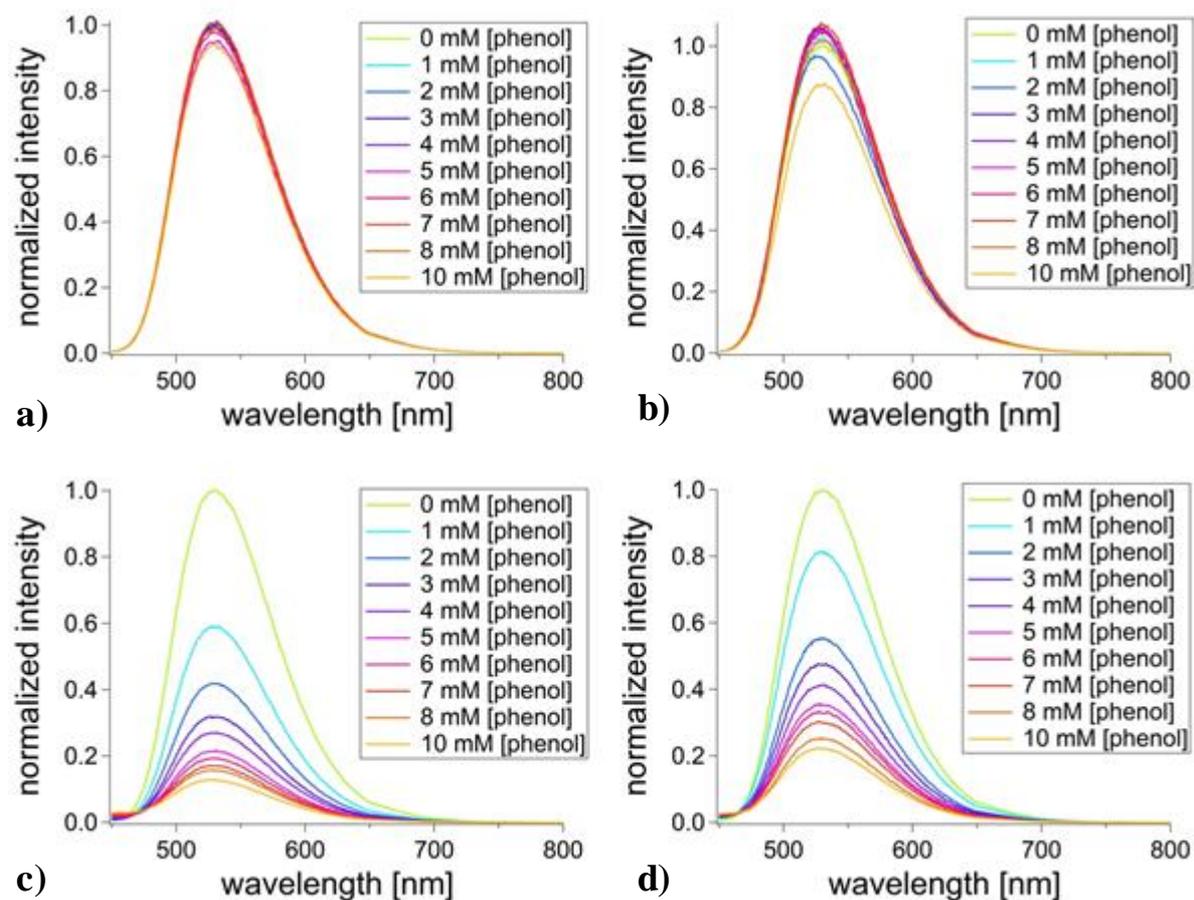


Titration en **durée de vie** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ vs a) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, b) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD}$, c) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, d) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$; solvant CH_2Cl_2 ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{probe}} = 530 \text{ nm}$.

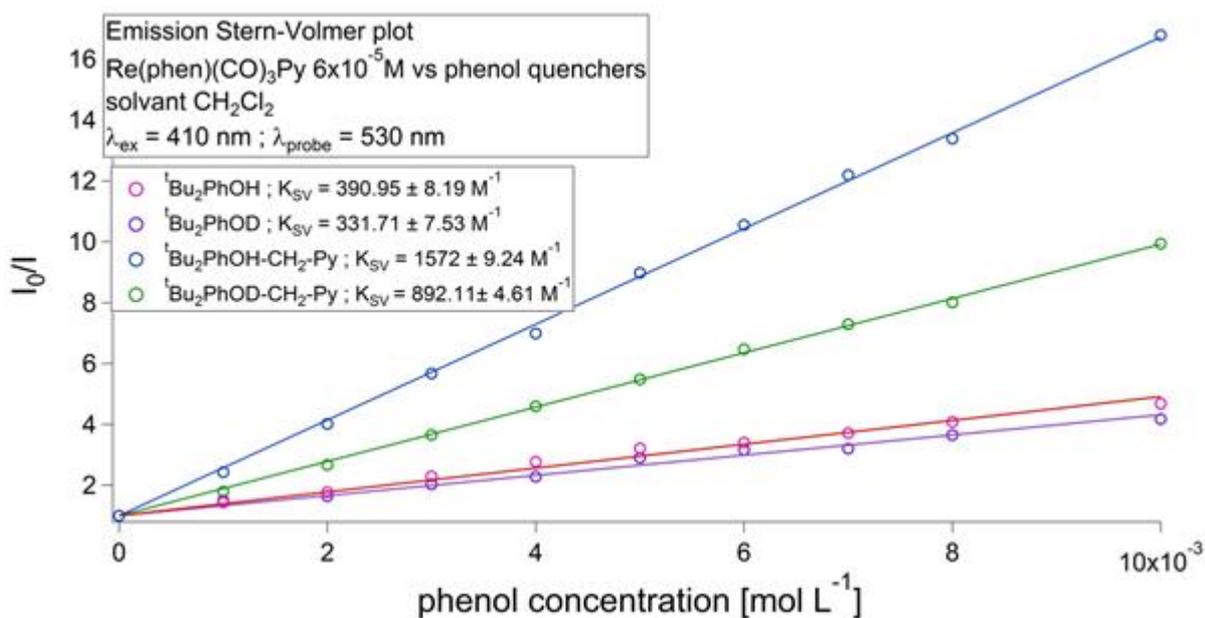
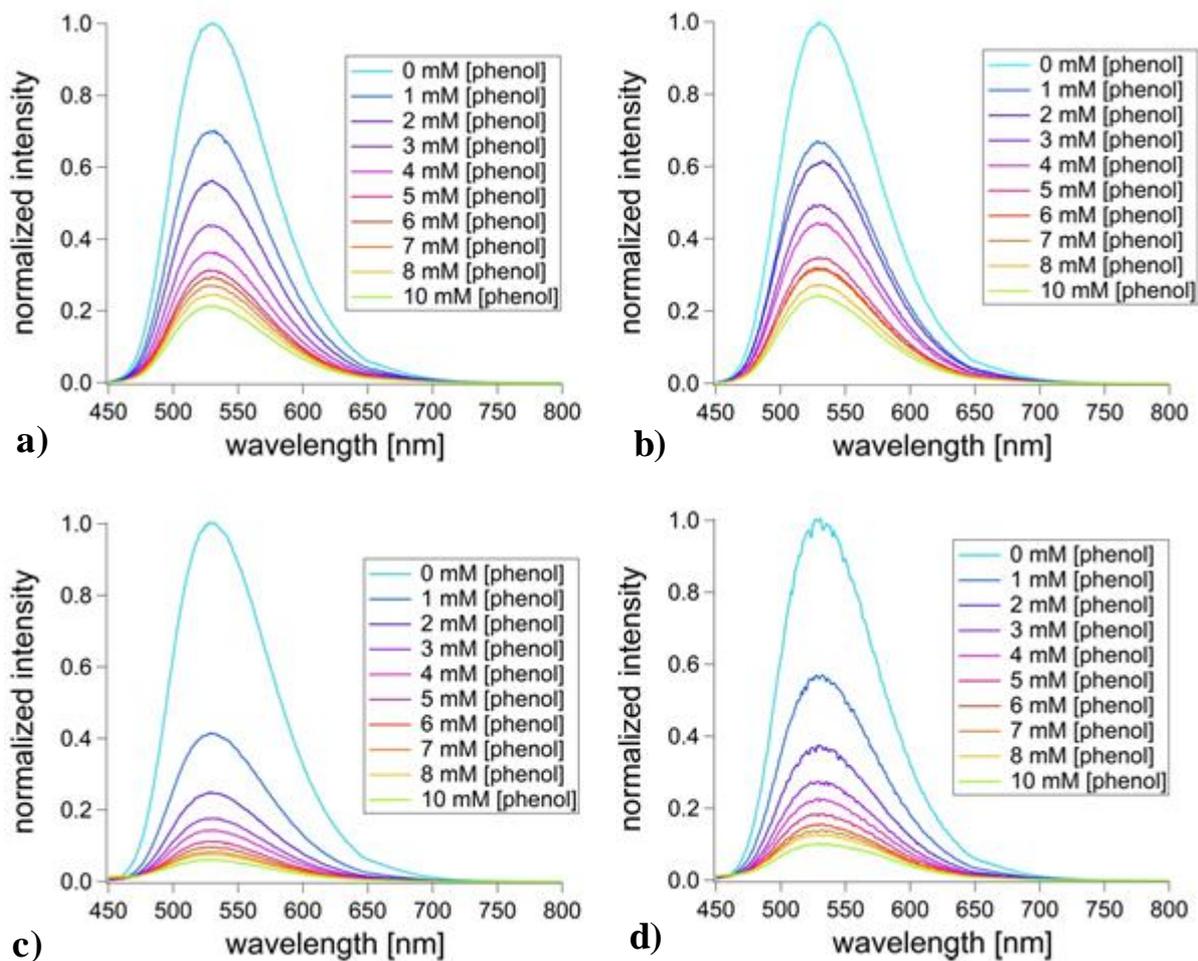


Annexe 5.1. Set 5.

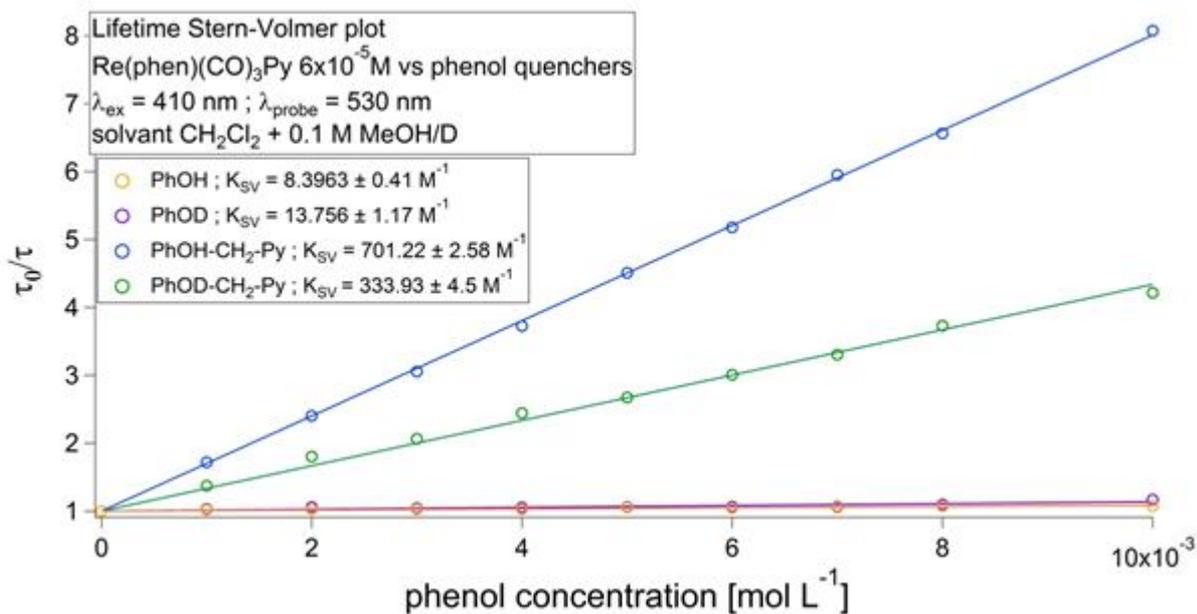
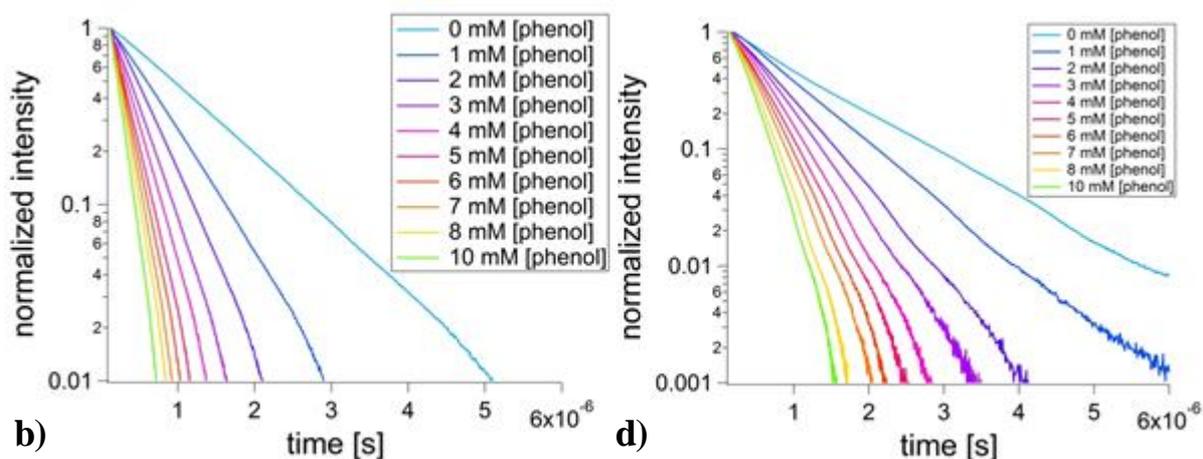
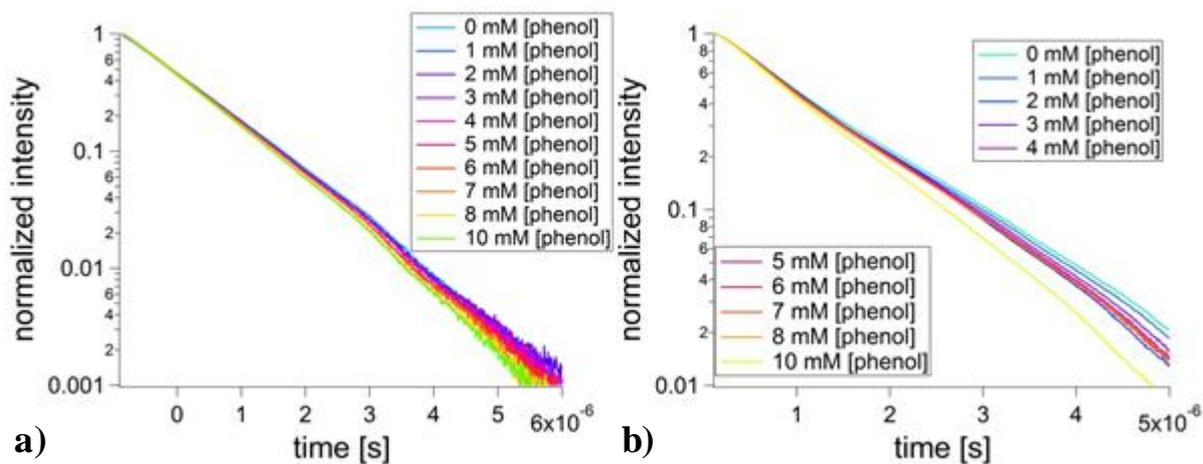
Titration en émission : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ vs a) PhOH, b) PhOD, c) PhOH-CH₂-Py, d) PhOD-CH₂-Py ; solvant **CH₂Cl₂** ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$.



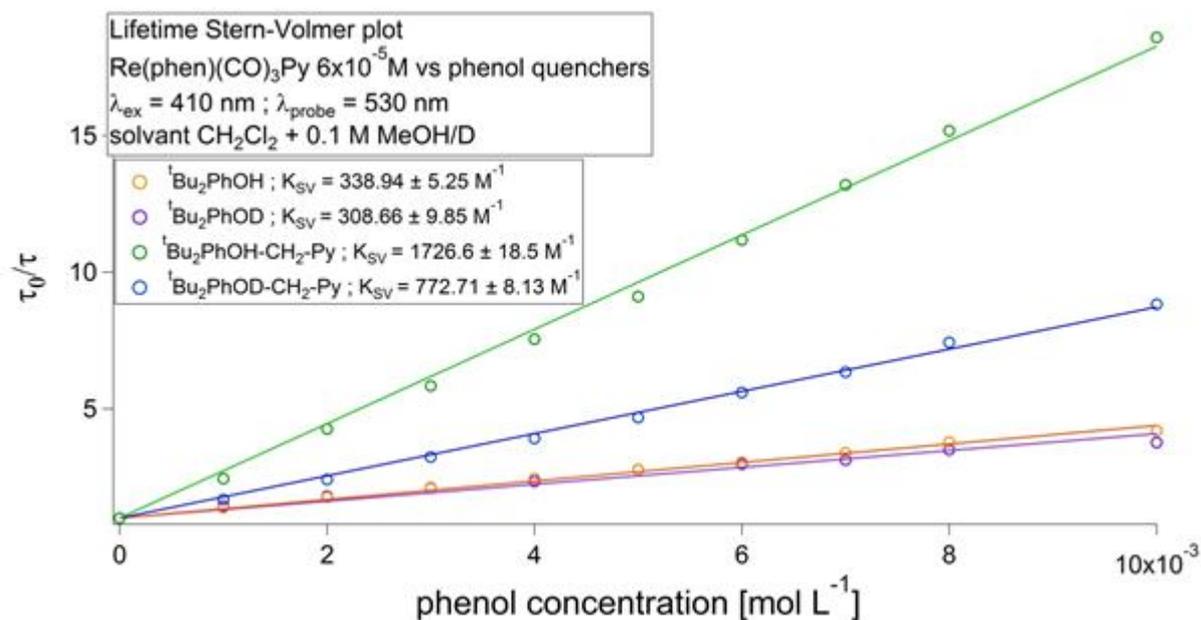
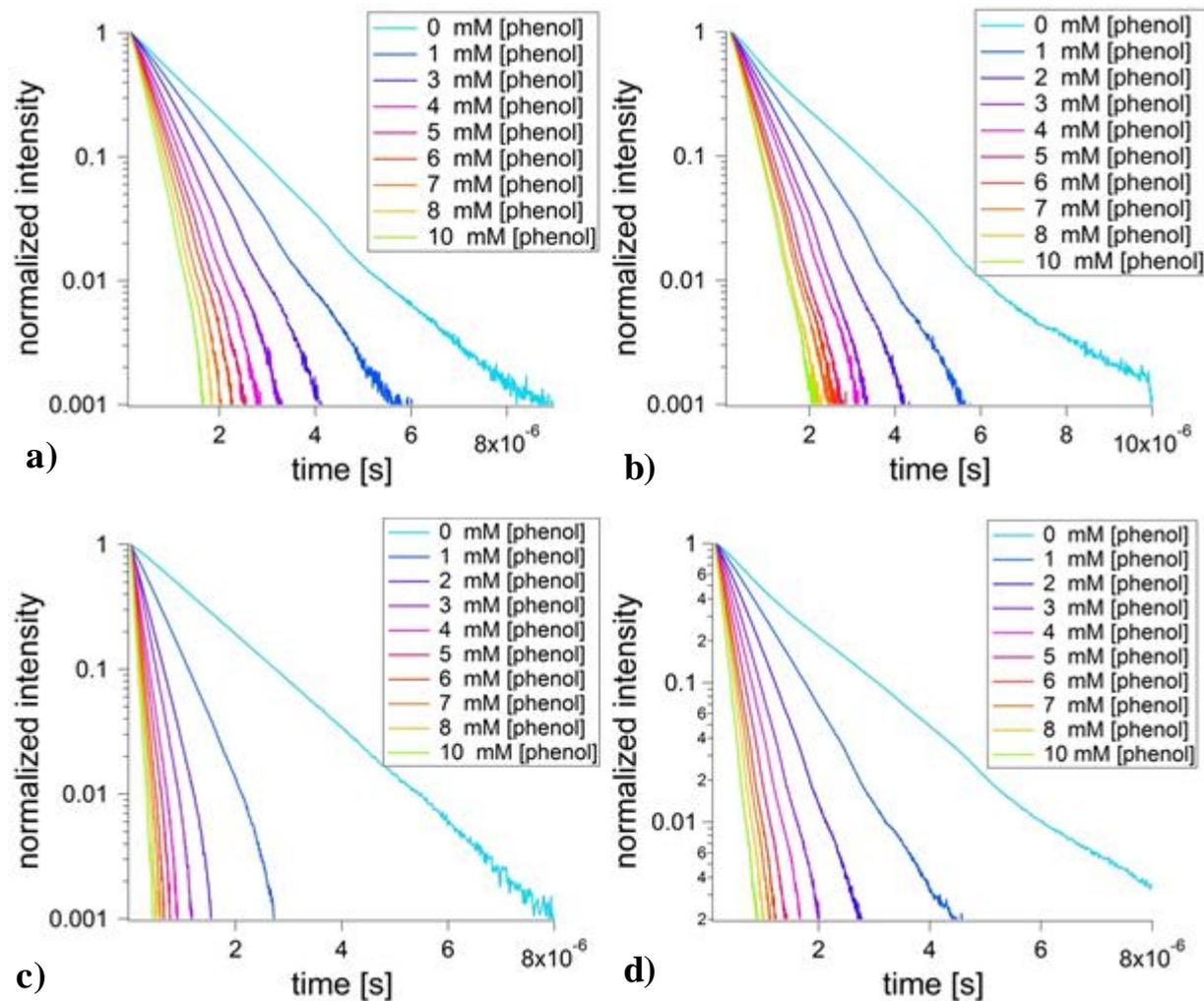
Titration en **émission** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ vs a) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, b) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD}$, c) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, d) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$; solvant CH_2Cl_2 ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$.



Titration en **durée de vie** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 3 \times 10^{-4} \text{ M}$ vs a) PhOH, b) PhOD, c) PhOH- $\text{CH}_2\text{-Py}$, d) PhOD- $\text{CH}_2\text{-Py}$; solvant CH_2Cl_2 ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{probe}} = 530 \text{ nm}$.



Titration en **durée de vie** : $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Py}]^+ 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ vs a) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, b) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOD}$, c) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, d) ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH-CH}_2\text{-Py}$; solvant CH_2Cl_2 ; $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{probe}} = 530 \text{ nm}$.



Annexe 5.2. Données traitées des sets 1 à 5 : K_{SV} et k_Q .

Unités : concentration [mmol L^{-1}] ; K_{SV} [M^{-1}] ; k_Q [$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$] ; t_0 [ns].

SET 1-emission	concentratio	solvant	Ksv	k_Q	erreur
PhOH	0-100	CH ₂ Cl ₂	7.5±0.4	7.49E+06	4.33E+05
PhOD	0-100	CH ₂ Cl ₂	6.9±0.52	6.83E+06	5.20E+05
PhOH-CH ₂ -Py	0-100	CH ₂ Cl ₂	406.6±14.5	4.04E+08	1.44E+07
PhOD-CH ₂ -Py	0-100	CH ₂ Cl ₂	368.3±14.7	3.66E+08	1.46E+07
^t Bu ₂ PhOH	0-100	CH ₂ Cl ₂	312.3±24.9	3.11E+08	2.48E+07
^t Bu ₂ PhOD	0-100	CH ₂ Cl ₂	375.7±26.7	3.74E+08	2.66E+07
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-100	CH ₂ Cl ₂	1157.8±19.9	1.15E+09	1.98E+07
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	0-100	CH ₂ Cl ₂	1178.1±17.2	1.17E+09	1.71E+07

SET 1-durée de vie	concentratio	solvant	Ksv	k_Q×10⁶	t₀
PhOH	0-100	CH ₂ Cl ₂	6.2±0.1	6.1±0.1	1003
PhOD	0-100	CH ₂ Cl ₂	4.7±0.2	4.6±0.2	1049
PhOH-CH ₂ -Py	0-100	CH ₂ Cl ₂	1333.3±69.6	1330±69	1044
PhOD-CH ₂ -Py	0-100	CH ₂ Cl ₂	479.111.5±	477±11	911
^t Bu ₂ PhOH	0-100	CH ₂ Cl ₂	282.9±33.5	281±33	973
^t Bu ₂ PhOD	0-100	CH ₂ Cl ₂	259.9±27.6	258±28	982
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-100	CH ₂ Cl ₂	1559.5±37.7	1550±38	1062
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	0-100	CH ₂ Cl ₂	1262.5±31.7	1260±32	1019

SET 1-émission	concentratio	solvant	Ksv	k_Q×10⁶
PhOH	0-100	DMF	2.3±0.3	11.6±1.
PhOD	0-100	DMF	3.2±0.3	16.2±1.
PhOH-CH ₂ -Py	0-100	DMF	9.1±0.4	46.2±1.
PhOD-CH ₂ -Py	0-100	DMF	9.3±0.4	47.3±1.
^t Bu ₂ PhOH	0-100	DMF	31.1±0.6	158±2.9
^t Bu ₂ PhOD	0-100	DMF	27.6±0.7	140±3.8
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-100	DMF	42.4±0.3	215±1.3
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	0-100	DMF	33.8±0.4	171±2.0

SET 2-durée de vie	concentratio	solvant	Ksv	k_Q×10⁶	t₀
PhOH	0-100	DMF	3.9±0.2	19.8±1.2	202
PhOD	0-100	DMF	3.4±0.2	17.3±1.3	202
PhOH-CH ₂ -Py	0-100	DMF	15.1±0.6	76.7±2.9	182
PhOD-CH ₂ -Py	0-100	DMF	11.7±0.4	59.5±1.9	199
^t Bu ₂ PhOH	0-100	DMF	36.5±0.4	185±1.96	203
^t Bu ₂ PhOD	0-100	DMF	27.0±0.2	137±1.3	198
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-100	DMF	58.0±2.5	294±12.6	210
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	0-100	DMF	40.3±0.3	204±17.6	181

SET 2-émission	concentratio	solvant	Ksv	k₀ × 10⁶
PhOH	0-40	CH ₂ Cl ₂	0.8±0.4	0.7±0.4
PhOH-CH ₂ -Py	0-40	CH ₂ Cl ₂	485.3±	454±29
^t Bu ₂ PhOH	0-40	CH ₂ Cl ₂	200.4±23.4	187±22
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-40	CH ₂ Cl ₂	1620.3±21.8	1520±20
PhOH	0-40	DMF	4.0±1.1	19.9±5.2
PhOH-CH ₂ -Py	0-40	DMF	64.6±1.2	317±6
^t Bu ₂ PhOH	0-40	DMF	26.0±0.9	128±4
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-40	DMF	47.0±1.4	230±7

SET 2-durée de vie	concentratio	solvant	Ksv	k₀ × 10⁶	t₀
PhOH	0-40	CH ₂ Cl ₂	2.0±0.9	1.9±0.8	1060
PhOH-CH ₂ -Py	0-40	CH ₂ Cl ₂	886.0±40.2	829±38	1064
^t Bu ₂ PhOH	0-40	CH ₂ Cl ₂	145.5±25.5	136±24	1075
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-40	CH ₂ Cl ₂	1280.0±78.5	1200±74	1076
PhOH	0-40	DMF	0.33±0.6	1.6±3.0	191
PhOH-CH ₂ -Py	0-40	DMF	37.9±0.8	186±4	207
^t Bu ₂ PhOH	0-40	DMF	33.3±0.6	164±3	215
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-40	DMF	56.0±1.5	275±7	202

SET 3-émission	concentratio	solvant	Ksv	k₀ × 10⁶
PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂	10.4±1.3	8.7±1.1
PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂	4.5±1.9	3.8±1.6
PhOH-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	642.5±12.4	534±10.3
PhOD-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	562.1±11.9	467±9.9
^t Bu ₂ PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂	448.7±23.9	373±2
^t Bu ₂ PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂	400.5±10.9	333±9
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	2036.7±13.9	1690±12
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	1639.9±20.2	1360±17

SET 3-durée de vie	concentratio	solvant	Ksv	k₀ × 10⁶	t₀
PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂	17.2±1.4	14.3±1.2	1213
PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂	6.2±1.0	5.2±0.8	1231
PhOH-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	971.9±13.0	807±11	1168
PhOD-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	629.0±11.8	523±10	1221
^t Bu ₂ PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂	378.6±14.8	315±12	1161
^t Bu ₂ PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂	336.9±4.5	280±4	1202
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	1726.6±18.5	1430±15	1195
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	1609.5±7.5	1340±6	1238

SET 3-émission	concentratio	solvant	Ksv	k₀×10⁶
PhOH	0-10	DMF	-0.12±1.7	-
PhOD	0-10	DMF	1.7±1.4	7.6±6.2
PhOH-CH ₂ -Py	0-10	DMF	44.9±2.1	202±9
PhOD-CH ₂ -Py	0-10	DMF	42.7±0.6	192±3
^t Bu ₂ PhOH	0-10	DMF	38.4±1.3	173±6
^t Bu ₂ PhOD	0-10	DMF	34.3±1.4	154±6
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-10	DMF	55.4±1.4	249±6
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	0-10	DMF	49.7±1.6	223±7

SET 3-durée de vie	concentratio	solvant	Ksv	k₀×10⁶	t₀
PhOH	0-10	DMF	6.4±0.5	28.7±2.3	234
PhOD	0-10	DMF	9.3±0.5	41.6±2.1	221
PhOH-CH ₂ -Py	0-10	DMF	36.8±1.54	15±6.9	225
PhOD-CH ₂ -Py	0-10	DMF	20.5±0.8	92.3±3.4	223
^t Bu ₂ PhOH	0-10	DMF	39.3±1.0	177±4	231
^t Bu ₂ PhOD	0-10	DMF	32.4±0.3	145±1	212
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-10	DMF	44.6±0.6	200±3	217
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	0-10	DMF	50.1±0.7	225±3	218

SET 4-émission	concentratio	solvant	Ksv	k₀×10⁶
PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂	-1.8±2.1	-1.5±1.8
PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂	0.5±3.7	0.4±3.2
PhOH-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	508.2±6.3	440±5
PhOD-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	398.4±7.0	345±6
^t Bu ₂ PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂	346.7±6.0	300±5
^t Bu ₂ PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂	331.7±7.5	287±7
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	1756.7±16.7	1520±1
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	1457.4±26.7	1260±2

SET 4-durée de vie	concentratio	solvant	Ksv	k₀×10⁶	t₀
PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂	17.8±1.1	15.4±0.9	125
PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂	13.8±1.2	11.9±1.0	120
PhOH-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	577.4±6.7	500±6	105
PhOD-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	508.0±6.1	440±5	116
^t Bu ₂ PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂	338.9±5.3	293±5	101
^t Bu ₂ PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂	308.7±9.9	267±9	121
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	1559.1±5.9	1350±5	119
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	1545.3±15.7	1340±14	115

SET 5. émission	concentratio	solvant	Ksv	k₀×10⁶
PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂	3.4±1.2	2.9±1.1
PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂	0.5±3.7	0.3±3.1
PhOH-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	691.3±6.5	586±6
PhOD-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	355.0±5.1	301±4
^t Bu ₂ PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂	391.0±8.2	331±7
^t Bu ₂ PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂	331.7±7.5	281±6
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	1572±9.2	1330±8
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	892.1±4.6	756±4

SET 5-durée de vie	concentratio	solvant	Ksv	k₀×10⁶	t₀
PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂	8.40±0.4	7.1±0.3	1102
PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂	13.8±1.2	11.7±0.1	1209
PhOH-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	701.2±2.6	595±2	1155
PhOD-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	333.9±4.5	2834	1134
^t Bu ₂ PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂	338.9±5.3	287±5	1231
^t Bu ₂ PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂	308.7±9.9	262±8	1260
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	1726.6±18.5	1460±16	1170
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	772.7±8.1	655±7	1174

Annexe 5.3. KIE.

émission

set DCM	PhOH	PhOH/D-CH ₂ -Py	^t Bu ₂ PhOH	^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py
1	1.1	1.1	0.83	0.98
3	2.3	1.14	1.12	1.24
4	NA	1.28	1.05	1.21
5	6.74	1.95	1.18	1.76
SET DMF				
1	0.71	0.97	1.13	1.26
3	NA	1.05	1.12	1.12

Durée de vie

set DCM	PhOH	PhOH/D-CH ₂ -Py	^t Bu ₂ PhOH	^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py
1	1.33	2.78	1.09	1.24
3	2.77	2.77	1.12	1.07
4	1.29	1.14	1.1	1.01
5	0.61	2.1	1.1	2.23
SET DMF				
1	0.7	1.14	1.35	1.44
3	0.69	1.79	1.22	0.89

5.4. Erreurs sur les KIE.

Titration en émission.

	KIE	KIE ⁺	KIE ⁻	erreur KIE ⁺	erreur KIE ⁻	moyenne erreur
PhOH/D ¹	1.10	1.25	0.96	0.16	0.14	0.15
PhOH/D-CH ₂ -Py ¹	1.10	1.19	1.02	0.09	0.08	0.08
^t Bu ₂ PhOH/D ¹	0.83	0.97	0.71	0.13	0.12	0.13
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py ¹	0.98	1.01	0.95	0.03	0.03	0.03
PhOH/D ³	2.30	4.50	1.41	2.21	0.89	1.55
PhOH/D-CH ₂ -Py ³	1.14	1.19	1.10	0.05	0.05	0.05
^t Bu ₂ PhOH/D ³	1.12	1.21	1.03	0.09	0.09	0.09
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py ³	1.24	1.27	1.22	0.02	0.02	0.02
PhOH/D ⁴	-3.44	-0.12	-0.93	3.32	-2.51	0.41
PhOH/D-CH ₂ -Py ⁴	1.28	1.31	1.24	0.04	0.04	0.04
^t Bu ₂ PhOH/D ⁴	1.05	1.09	1.00	0.04	0.04	0.04
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py ⁴	1.21	1.24	1.17	0.03	0.03	0.03
PhOH/D ⁵	6.74	-1.49	0.53	-8.22	6.21	-1.01
PhOH/D-CH ₂ -Py ⁵	1.95	1.99	1.90	0.05	0.05	0.05
^t Bu ₂ PhOH/D ⁵	1.18	1.23	1.13	0.05	0.05	0.05
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py ⁵	1.76	1.78	1.74	0.02	0.02	0.02

^{1,3,4,5} : Set d'expériences 1, 3, 4 et 5 respectivement.

Titration en durée de vie.

	KIE	KIE ⁺	KIE ⁻	erreur KIE ⁺	erreur KIE ⁻	moyenne erreur
PhOH/D ¹	1.40	1.40	1.26	0.07	0.07	0.07
PhOH/D-CH ₂ -Py ¹	3.00	3.00	2.58	0.22	0.21	0.21
^t Bu ₂ PhOH/D ¹	1.36	1.36	0.87	0.27	0.22	0.25
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py ¹	1.30	1.30	1.18	0.06	0.06	0.06
PhOH/D ³	3.79	3.79	2.09	1.01	0.68	0.85
PhOH/D-CH ₂ -Py ³	1.61	1.61	1.49	0.06	0.06	0.06
^t Bu ₂ PhOH/D ³	1.20	1.20	1.05	0.07	0.07	0.07
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py ³	1.09	1.09	1.05	0.02	0.02	0.02
PhOH/D ⁴	1.53	1.53	1.10	0.24	0.20	0.22
PhOH/D-CH ₂ -Py ⁴	1.17	1.17	1.11	0.03	0.03	0.03
^t Bu ₂ PhOH/D ⁴	1.16	1.16	1.04	0.06	0.06	0.06
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py ⁴	1.03	1.03	0.99	0.02	0.02	0.02
PhOH/D ⁵	0.72	0.72	0.52	0.11	0.09	0.10
PhOH/D-CH ₂ -Py ⁵	2.14	2.14	2.06	0.04	0.04	0.04
^t Bu ₂ PhOH/D ⁵	1.16	1.16	1.04	0.06	0.06	0.06
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py ⁵	2.29	2.29	2.18	0.06	0.05	0.06

^{1,3,4,5} : Set d'expériences 1, 3, 4 et 5 respectivement.

Annexe 5.5. Erreurs relatives.

SET 1	concentration	solvant	log k émission	log k durée de vie	erreur relative émission	erreur relative durée de vie
PhOH	0-100	CH ₂ Cl ₂	6.87	6.79	5.78	1.39
PhOD	0-100	CH ₂ Cl ₂	6.83	6.67	7.61	3.87
PhOH-CH ₂ -Py	0-100	CH ₂ Cl ₂	8.61	9.12	3.57	5.22
PhOD-CH ₂ -Py	0-100	CH ₂ Cl ₂	8.56	8.68	3.99	2.40
^t Bu ₂ PhOH	0-100	CH ₂ Cl ₂	8.49	8.45	7.97	11.84
^t Bu ₂ PhOD	0-100	CH ₂ Cl ₂	8.57	8.41	7.11	10.63
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-100	CH ₂ Cl ₂	9.06	9.19	1.72	2.42
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	0-100	CH ₂ Cl ₂	9.07	9.10	1.46	2.51
SET 1	concentration	solvant	log k émission	log k durée de vie	erreur relative émission	erreur relative durée de vie
PhOH	0-100	DMF	7.06	7.30	13.12	6.18
PhOD	0-100	DMF	7.21	7.24	9.38	7.23
PhOH-CH ₂ -Py	0-100	DMF	7.66	7.88	4.09	3.80
PhOD-CH ₂ -Py	0-100	DMF	7.68	7.77	3.91	3.23
^t Bu ₂ PhOH	0-100	DMF	8.20	8.27	1.81	1.03
^t Bu ₂ PhOD	0-100	DMF	8.15	8.14	2.69	0.91
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-100	DMF	8.33	8.47	0.59	4.29
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	0-100	DMF	8.23	8.31	1.17	0.86

SET 2	concentration	solvant	log k émission	log k durée de vie	erreur relative émission	erreur relative durée de vie
PhOH	0-40	CH ₂ Cl ₂	5.87	6.28	49.25	42.98
PhOH-CH ₂ -Py	0-40	CH ₂ Cl ₂	8.66	8.92	6.33	4.54
^t Bu ₂ PhOH	0-40	CH ₂ Cl ₂	8.27	8.13	11.68	17.52
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-40	CH ₂ Cl ₂	9.18	9.08	1.35	6.13
PhOH	0-40	DMF	7.30	6.21	26.21	184.92
PhOH-CH ₂ -Py	0-40	DMF	8.50	8.27	1.90	2.06
^t Bu ₂ PhOH	0-40	DMF	8.11	8.21	3.39	1.73
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-40	DMF	8.36	8.44	2.92	2.71

SET 3	concentration	solvant	log k émission	log k durée de vie	erreur relative émission	erreur relative durée de vie
PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂	6.94	7.16	12.46	8.07
PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂	6.58	6.71	42.68	16.43
PhOH-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	8.73	8.91	1.93	1.34
PhOD-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	8.67	8.72	2.12	1.88
^t Bu ₂ PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂	8.57	8.50	5.33	3.91
^t Bu ₂ PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂	8.52	8.45	2.72	1.32
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	9.23	9.16	0.68	1.07
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	9.13	9.13	1.23	0.46
SET 3	concentration	solvant	log k émission	log k durée de vie	erreur relative émission	erreur relative durée de vie
PhOH	0-10	DMF	×	7.46	×	7.84
PhOD	0-10	DMF	6.88	7.62	81	5.08
PhOH-CH ₂ -Py	0-10	DMF	8.30	8.22	4.63	4.18
PhOD-CH ₂ -Py	0-10	DMF	8.28	7.97	1.36	3.65
^t Bu ₂ PhOH	0-10	DMF	8.24	8.25	3.46	2.44
^t Bu ₂ PhOD	0-10	DMF	8.19	8.16	4.14	0.79
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-10	DMF	8.40	8.30	2.49	1.26
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	0-10	DMF	8.35	8.35	3.18	1.46

SET 4	concentration	solvant	log k émission	log k durée de vie	erreur relative émission	erreur relative durée de vie
PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂	×	7.19	×	6.13
PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂	5.65	7.08	715	8.51
PhOH-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	8.64	8.70	1.24	1.17
PhOD-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	8.54	8.64	1.76	1.21
^t Bu ₂ PhOH	0-10	CH ₂ Cl ₂	8.48	8.47	1.72	1.55
^t Bu ₂ PhOD	0-10	CH ₂ Cl ₂	8.46	8.43	2.27	3.19
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	9.18	9.13	0.95	0.38
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	0-10	CH ₂ Cl ₂	9.10	9.13	1.83	1.02

SET 5	concentration	solvant	log k émission	log k durée de vie	erreur relative émission	erreur relative durée de vie
PhOH	0-10	DCM	6.47	6.85	35.99	4.88
PhOD	0-10	DCM	5.64	7.07	715.61	8.51
PhOH-CH ₂ -Py	0-10	DCM	8.77	8.77	0.94	0.37
PhOD-CH ₂ -Py	0-10	DCM	8.48	8.45	1.45	1.35
^t Bu ₂ PhOH	0-10	DCM	8.52	8.46	2.09	1.55
^t Bu ₂ PhOD	0-10	DCM	8.45	8.42	2.27	3.19
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	0-10	DCM	9.12	9.17	0.59	1.07
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	0-10	DCM	8.88	8.82	0.52	1.05

Annexe C.1.

Molécule	k_Q	Complexe utilisé	E°_{ox}	E°_{red}	E_{rxn}	$\Delta G^\circ = -nFE_{rxn}$	log k
Py- <i>p</i> -H ₂ Q-Py	1,40E+09	Ru(bpy) ₂ (CN) ₂	0,44	0,81	-0,366	35319	9.15
Py- <i>p</i> -H ₂ Q-Py	2,02E+09	Ru(bpy) ₂ (CN) ₂	0,44	0,81	-0,366	35319	9.31
Py- <i>p</i> -H ₂ Q-Py	3,74E+07	Ru(bpy) ₂ (CN) ₂	0,44	0,81	-0,366	35319	7.57
Py- <i>p</i> -H ₂ Q-Py	2,92E+09	Ru(bpy) ₂ (CN) ₂	0,44	0,81	-0,366	35319	9.47
Py- <i>p</i> -H ₂ Q-Py	3,01E+09	Ru(bpy) ₂ (CN) ₂	0,44	0,81	-0,366	35319	9.48
Py- <i>p</i> -D ₂ Q-Py	1,55E+09	Ru(bpy) ₂ (CN) ₂	0,44	0,81	-0,366	35319	9.19
Py- <i>p</i> -D ₂ Q-Py	2,32E+09	Ru(bpy) ₂ (CN) ₂	0,44	0,81	-0,366	35319	9.37
Py- <i>o</i> -H ₂ Q-Py	5,50E+08	Ru(bpy) ₂ (CN) ₂	0,44	0,45	-0,006	579	8.74
H ₂ Q	1,66E+09	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,57	0,2	-19300	9.22
H ₂ Q	1,94E+09	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,57	0,2	-19300	9.29
D ₂ Q	1,52E+09	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,57	0,2	-19300	9.18
D ₂ Q	1,86E+09	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,57	0,2	-19300	9.27
H ₂ Q-CH ₂ -Py	1,66E+08	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,32	0,45	-43425	8.22
H ₂ Q-CH ₂ -Py	1,80E+08	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,32	0,45	-43425	8.26
D ₂ Q-CH ₂ -Py	1,40E+08	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,32	0,45	-43425	8.15
D ₂ Q-CH ₂ -Py	1,25E+08	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,32	0,45	-43425	8.10
Py-CH ₂ -H ₂ Q-CH ₂ -	4,25E+08	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,38	0,39	-37635	8.63
Py-CH ₂ -H ₂ Q-CH ₂ -	4,20E+08	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,38	0,39	-37635	8.62
Py-CH ₂ -D ₂ Q-CH ₂ -	2,34E+08	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,38	0,39	-37635	8.37
Py-CH ₂ -D ₂ Q-CH ₂ -	3,04E+08	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,38	0,39	-37635	8.48
PhOH	2,92E+06	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	1,25	-0,48	46320	6.47
PhOH	7,12E+06	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	1,25	-0,48	46320	6.85
PhOD	4,34E+05	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	1,25	-0,48	46320	5.64
PhOD	1,17E+07	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	1,25	-0,48	46320	7.07
PhOH-CH ₂ -	5,86E+08	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,66	0,11	-10615	8.77
PhOH-CH ₂ -Py	5,95E+08	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,66	0,11	-10615	8.77
PhOD-CH ₂ -Py	3,01E+08	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,66	0,11	-10615	8.48
PhOD-CH ₂ -Py	2,83E+08	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,66	0,11	-10615	8.45
^t Bu ₂ PhOH	3,31E+08	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	1,1	-0,33	31845	8.52
^t Bu ₂ PhOH	2,87E+08	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,97	-0,2	19300	8.46
^t Bu ₂ PhOD	2,81E+08	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,97	-0,2	19300	8.45
^t Bu ₂ PhOD	2,62E+08	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,97	-0,2	19300	8.42
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	1,33E+09	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,54	0,23	-22195	9.12
^t Bu ₂ PhOH-CH ₂ -Py	1,46E+09	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,54	0,23	-22195	9.16
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	7,56E+08	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,54	0,23	-22195	8.88
^t Bu ₂ PhOD-CH ₂ -Py	6,55E+08	[Re(phen)(CO) ₃ (py)] ⁺	0,77	0,54	0,23	-22195	8.82