



Synthèse et étude de nouveaux complexes de ruthénium^{II} à base
de ligands polyazaaromatiques étendus en vue d'applications
dans le domaine de l'opto-électronique

Thèse de doctorat présentée par **Ludovic
Troian-Gautier** en vue de l'obtention du
titre de **Docteur en Sciences** de
l'Université libre de Bruxelles

Promoteur :
Pr. Cécile Moucheron

Décembre 2014

Table des matières

Remerciements

Avant-propos

Table des matières

Structure des principaux ligands cités

Résumé

Chapitre I – Introduction générale

1. Introduction générale	1
2. Le domaine de l'optoélectronique	1
2.1. Aspects fondamentaux	2
2.1.1. Absorption photonique et diagramme de Jablonski	2
2.1.2. Temps de vie et rendement quantique de luminescence	3
2.1.3. Processus de quenching à l'état excité	4
2.1.3.1. Quenching dynamique	4
2.1.3.2. Quenching statique	5
2.1.4. Transfert d'énergie et transfert d'électron	5
2.1.4.1. Mécanisme de Förster	6
2.1.4.2. Mécanisme de Dexter	6
2.1.4.3. Théorie de Marcus	6
2.2. L'énergie solaire comme source d'énergie renouvelable	9
2.2.1. Photosynthèse	9
2.2.1.1. Le Photosystème II	9
2.2.1.2. Une réaction secondaire – La scission de l'eau	12
2.3. Conversion d'énergie solaire	13
2.3.1. Système au silicium	15
2.3.2. Utilisation de pérovskites	16
2.4. Vers les complexes de métaux de transition	17
2.4.1. Photosensibilisation et supersensibilisation à l'aide de systèmes colorants/réducteurs organiques	19
2.4.1.1. Photosensibilisation	19
2.4.1.2. Supersensibilisation	19
2.4.2. Utilisation du $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ancré sur TiO_2	20
2.4.3. Supersensibilisation du $[\text{Ru}(\text{TAP})_3]^{2+}$	20
2.4.4. Les cellules à pigments photosensibles ou cellules de Grätzel	21
2.4.4.1. Fonctionnement	21
2.4.4.2. Choix de l'électrolyte	22
2.4.4.3. Exemples de complexes utilisés dans les cellules de Grätzel	23
3. Complexes polynucléaires et dendrimères	24
3.1. Complexes polynucléaires basés sur le ligand 2,3-dpp	24
3.2. Complexes polynucléaires basés sur le ligand HAT	25
3.3. Complexes polynucléaires basés sur le ligand TPPHZ	26
3.4. Complexes polynucléaires basés sur le ligand PHEHAT et TPAC	27
4. Scission de l'eau et production d'hydrogène	29
4.1. Complexes basés sur des ligands plans étendus pour des utilisations en photo-catalyse	31
4.2. Développement de ligand ayant des plans davantage étendus	35

4.3. Complexes basés sur des ligands plans étendus pour réaliser une photo-accumulation d'électrons	37
4.3.1. Les OLEDs	39
4.3.1.1. Couches d'intérêt pour la fabrication d'une OLED	41
4.3.1.2. Electron Transport Layer « ETL »	41
4.3.1.3. Hole Transport Layer « HTL »	42
4.3.1.4. Emissive Layer « EML »	42
4.3.1.5. Exemples de molécules	42
5. Objectifs de la thèse	45
6. Références	46

Chapitre II – Synthèse du ligand plan étendu TAPHAT

1. Stratégies de synthèse envisagées pour obtenir le TAPHAT	57
2. Stratégie A – Synthèse au départ du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	58
2.1. Synthèse du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	58
2.2. Essais d'oxydation directe du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	60
3. Stratégie B - Synthèse au départ de 1,4,5,8-tetraazaphenanthrènes substitués en position 9	60
3.1. Synthèse des 9-méthoxy- et 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	62
3.2. Essais d'oxydation des 9-méthoxy- et 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphenanthrène	65
3.2.1. Essais d'oxydation à l'aide de MeReO_3	65
3.2.2. Essais d'oxydation avec le nitrure de cérium et d'ammonium CAN	65
3.2.3. Essais d'oxydation avec des dérivés de l'iode hypervalent	66
3.3. Synthèse du 9-amino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	68
3.3.1. Essais d'oxydation du 9-amino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	69
4. Stratégie C - Synthèse au départ du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	71
4.1. Synthèse du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	71
4.2. Réactions sur le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	72
5. Stratégie D - Synthèse au départ du 3-chloropyrazine-2-carbaldéhyde	75
5.1. Synthèse au départ du 3-chloropyrazine-2-carbaldéhyde	75
5.2. Essais de couplage du 3-chloropyrazine-2-carbaldéhyde	77
6. Stratégie E - Synthèse au départ de dérivés du vétratole	78
7. Stratégie F – Utilisation d'analogues du stilbène	80
7.1. Synthèse du dihydroxy-azastilbène	80
8. Synthèse du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène[9,10-b]1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène	82
8.1. Synthèse par condensation entre le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène et la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione	82
8.2. Synthèse par auto-condensation entre le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	83
9. Conclusions	85
10. Références	86

Chapitre III – Oxydation de noyaux quinoxalines à l'aide de dérivés de l'iode hypervalent

1. Introduction	90
1.1. L'hypervalence en chimie	90
1.2. L'iode hypervalent	90
1.3. Les composés λ^5	91
1.3.1. L'acide 2-iodoxybenzoïque IBX	91

1.3.2. Le periodinane de Dess-Martin DMP	93
1.4. Les composés λ^3	94
1.5. Mécanismes réactionnels	95
2. Oxydation de dérivés polyazaaromatiques à l'aide de BTI	96
3. Conclusion	102
4. Références	102

Chapitre IV – Photophysique de complexes de métaux de transition porteurs de ligands polyazaaromatiques plans étendus

1. Complexes mononucléaires de Ruthénium ^{II}	105
1.1. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	105
1.2. $[\text{Ru}(\text{bpy}/\text{phen})_2(\text{DPPZ})]^{2+}$	106
1.3. Complexes de Ruthénium ^{II} comportant des analogues du DPPZ	109
1.4. Complexes de Ruthénium ^{II} contenant des analogues trischélates du DPPZ	113
1.5. Complexes mononucléaires de Ruthénium ^{II} portant le ligand TPPHZ	115
1.6. Complexes mononucléaires ruthénium ^{II} -TPAC	117
1.7. Complexes mononucléaires ruthénium ^{II} -PHEHAT	118
2. Complexes binucléaires	121
2.1. Complexes binucléaires de TPPHZ	121
2.1.1. Complexes binucléaires $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}$ et $\text{Os}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{II}}$	121
2.1.2. Complexes binucléaires $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{II}}$	122
2.1.3. Complexes binucléaires $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{III}}$	123
2.2. Complexes binucléaires de HAT	124
2.3. Complexes binucléaires de PHEHAT	125
2.4. Complexes binucléaires de TPAC	128
2.5. Complexes binucléaires de TATPP	128
3. Objectifs du travail	132
4. Références	135

Chapitre V – Synthèse et caractérisation de complexes de ruthénium^{II} à base du ligand 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

1. Introduction	140
2. But du travail	141
3. Synthèse de complexes à base du ligand 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	141
3.1. Synthèse du $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{diNH}_2\text{-TAP})]^{2+}$	141
3.2. Synthèse du $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{diNH}_2\text{-TAP})]^{2+}$	143
4. Caractérisation photochimique	153
4.1. Le $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(9\text{-NH}_2\text{-10-NO}_2\text{-TAP})]^{2+}$	153
4.2. $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(9,10\text{-diNH}_2\text{-TAP})]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{diiminoTAP})]^{2+}$	154
4.2.1. Absorption et Emission	154
4.2.2. Durée de vie	155
4.2.3. Coefficient d'extinction molaire	157
4.2.4. Photostabilité	158
4.2.5. Rendement quantique de luminescence	159
4.2.6. Caractérisation électrochimique	159
4.2.6.1. $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{diNH}_2\text{-TAP})]^{2+}$	160

4.2.6.1.1.	Oxydation	160
4.2.6.1.2.	Réduction	160
4.2.6.2.	$[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{diimino-TAP})]^{2+}$	161
4.2.6.2.1.	Les complexes à base de ligand imino	161
4.2.6.2.2.	Oxydation	162
4.2.6.2.3.	Réduction	163
5.	Conclusions	164
6.	Références	165

Chapitre VI – Synthèse de complexes de ruthénium^{II} à base du ligand PHEHAT

1.	Introduction et but du travail	168
2.	Synthèse des complexes à base de PHEHAT	169
2.1.	Synthèse du $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{PHEHAT})]^{2+}$	169
2.2.	Synthèse du $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{HATPHE})]^{2+}$	174
2.2.1.	Synthèse du $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{Tapdione})]^{2+}$	174
2.2.2.	Synthèse du $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{HATPHE})]^{2+}$ via le $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(9,10\text{-diNH}_2\text{TAP})]^{2+}$	178
3.	Caractérisation photochimique	181
3.1.	Absorption et émission	181
3.2.	Emission dans différents solvants	182
3.3.	Photostabilité	184
3.4.	Durée de vie	185
3.5.	Rendement quantique de luminescence et constantes cinétiques de désactivation	187
4.	Caractérisation électrochimique	188
5.	Mesure de quenching en présence de GMP et d'hydroquinone	189
6.	Conclusion et perspectives	191
7.	Références	192

Chapitre VII – Synthèse de complexes de ruthénium^{II} à base du ligand TAPHAT

1.	Introduction	195
2.	But du travail	196
3.	Stratégie de synthèse	197
3.1.	Réaction entre le complexe précurseur bischélate et le TAPHAT	197
3.2.	Synthèse du $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{TAPHAT})]^{2+}$	199
3.2.1.	Synthèse du $[\text{Ru}(\text{phen})_2(9,10\text{-diNH}_2\text{-TAP})]^{2+}$	199
3.2.2.	Synthèse du $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{TAPHAT})]^{2+}$	201
3.3.	$[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{TAPHAT})\text{Ru}(\text{phen})_2]^{2+}$	204
4.	Caractérisation photochimique	208
4.1.	Absorption	208
4.2.	Emission	211
4.3.	Photostabilité	212
4.4.	Durée de vie	212
4.5.	Rendements quantiques de luminescence et constantes cinétiques de désactivation	213
5.	Caractérisation électrochimique	215
6.	Mesures de quenching de la luminescence des complexes en présence de GMP et d'hydroquinone	217
7.	Conclusions et perspectives	218

8. Références	221
---------------	-----

Chapitre VIII – Synthèse de complexes de ruthénium^{II} à base de ligands analogues au DPPZ

1. Introduction et but du travail	223
2. Synthèse de ligands plans étendus	224
2.1. Le TAPQX	224
2.2. Le DPQQX	225
2.3. Le PDPPZ	227
3. Caractérisation photophysique des ligands	230
3.1.1. Absorption et émission des quinoxalines	230
3.1.2. Absorption et émission des ligands DPQQX et PDPPZ	231
3.1.3. Coefficient d'extinction molaire des ligands	232
4. Utilisation de ces ligands étendus pour la synthèse des complexes correspondants	233
4.1. Complexes à base du ligand TAPQX	233
4.2. Complexes à base des ligands DPQQX et PDPPZ	236
5. Photochimie et électrochimie des complexes à base de DPQQX	242
5.1. Photophysique des complexes de ruthénium ^{II}	242
5.2. Photostabilité	243
5.2.1. Etude de photostabilité du $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{DPQQX})]^{2+}$	243
5.2.2. Etude de photostabilité du $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{DPQQX})]^{2+}$	244
5.3. Durées de vie	245
5.3.1. Un phénomène de photo-réactivité	246
5.4. Photosensibilisation d'oxygène singulet	247
5.5. Caractérisation électrochimique	248
6. Un phénomène particulier de RMN	249
6.1. Avec des ligands ancillaires 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	253
6.2. Mesures de dichroïsme circulaire	254
7. Conclusions et perspectives	256
8. Références	258

Chapitre IX – Etude du comportement transitoire à différents pH des complexes $[\text{Ru}(\text{TAP})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{HAT})]^{2+}$ en présence de GMP, d'hydroquinone et de N-acétyl-tyrosine

1. Introduction	262
1.1. La technique CINDP	262
2. But du travail	263
3. Système $[\text{Ru}(\text{TAP})_3]^{2+}$	264
3.1. Description des résultats CIDNP	264
3.1.1. Signaux CIDNP en présence de GMP	264
3.1.2. Signaux CIDNP en présence de N-acétyl-tyrosine	264
3.1.3. Signaux CIDNP en présence d'hydroquinone	264
3.2. Evolution en fonction du pH	265
3.3. Evolution des propriétés photophysiques en fonction du pH	266
3.4. Détermination des constantes cinétiques de quenching	267
3.5. Corrélation des constantes de quenching avec l'intensité des signaux CIDNP	269
3.6. Mesure d'absorption transitoire à différents pH	270
3.7. Rationalisation des résultats obtenus pour $[\text{Ru}(\text{TAP})_3]^{2+}$	273

4. Système $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{HAT})]^{2+}$	274
4.1. Description des résultats CIDNP	274
4.1.1. En présence de GMP	274
4.1.2. En présence de N-acétyl-tyrosine	275
4.1.3. En présence d'hydroquinone	275
4.2. Evolution des propriétés photophysiques en fonction du pH	276
4.3. Détermination des constantes cinétiques de quenching	276
4.4. Mesure d'absorption transitoire à différents pH	278
4.5. Rationalisation des résultats obtenus pour $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{HAT})]^{2+}$	279
5. Conclusion et perspectives	281
6. Références	281

Chapitre X – Conclusions générales

Chapitre XI – Partie expérimentale

1. Techniques expérimentales	289
1.1. Spectroscopie d'absorption	289
1.2. Spectroscopie d'émission stationnaire	289
1.3. Détermination des rendements quantiques de luminescence	289
1.4. Détermination des coefficients d'extinction molaire	289
1.5. Détermination des durée de vie de l'état excité	289
1.5.1. Par laser pulse	290
1.5.2. Par spectroscopie d'émission résolue dans le temps	290
1.6. Photolyse éclair laser	290
1.7. Résonance magnétique nucléaire	291
1.8. Spectrométrie de masse	291
1.9. Chromatographie liquide à haute performance	291
1.10. Illumination continue	292
1.11. Voltampérométrie cyclique	292
1.12. Spectroscopie infrarouge	292
1.13. Synthèse sous irradiation micro-ondes	292
1.14. Analyse centésimale	293
1.15. Dichroïsme circulaire	293
2. Partie expérimentale	294
2.1. Synthèse des molécules organiques	294
2.1.1. Synthèse du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	294
2.1.2. Synthèse du 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	295
2.1.2.1. Synthèse du 1,2-diparatoluènesulfonamide-4-fluorobenzène	295
2.1.2.2. Synthèse du 1,2-diparatoluènesulfonamide-4-fluoro-5-nitrobenzène	295
2.1.2.3. Synthèse de la 1,2-diamino-4-fluoro-5-nitrobenzène	296
2.1.2.4. Synthèse de la 6-fluoro-7-nitroquinoxaline	296
2.1.2.5. Synthèse de la 6-méthoxy-7-nitroquinoxaline	296
2.1.2.6. Synthèse de la 5-amino-7-méthoxy-6-nitroquinoxaline	297
2.1.2.7. Synthèse de la 5,6-diamino-7-méthoxyquinoxaline	297
2.1.2.8. Synthèse du 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	298
2.1.2.9. Synthèse du 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	298
2.1.2.10. Synthèse de la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione	299

2.1.3. Synthèse de la 5,6-diamino-1,10-phénanthroline	299
2.1.3.1. Synthèse de la 1,10-phénanthroline-5,6-dione	299
2.1.3.2. Synthèse de la 1,10-phénanthroline-5,6-dioxime	300
2.1.3.3. Synthèse de la 5,6-diamino-1,10-phénanthroline	300
2.1.3.4. Synthèse de la 5-nitro-1,10-phénanthroline	301
2.1.3.5. Synthèse de la 5-amino-6-nitro-1,10-phénanthroline	301
2.1.3.6. Synthèse de la 5,6-diamino-1,10-phénanthroline	301
2.1.4. Synthèse du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène et 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène	302
2.1.5. Synthèse alternative du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	302
2.1.5.1. Synthèse de la 5,6-bis(<i>p</i> -toluènesulfonamido)quinoxaline	302
2.1.5.2. Synthèse de la 5,6-bis(<i>p</i> -toluènesulfonamido)-8-nitroquinoxaline	303
2.1.5.3. Synthèse de la 5,6-diamino-8-nitroquinoxaline	303
2.1.5.4. Synthèse du 9-nitro-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	304
2.1.5.5. Synthèse du 9-amino-10-nitro-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	304
2.1.5.6. Synthèse du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	305
2.1.6. Protection du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	306
2.1.6.1. Protection sous la forme tosyle	306
2.1.6.2. Protection sous la forme phthalimide	306
2.1.7. Synthèse du 9-amino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	307
2.1.8. Synthèse de la 2-chloropyrazine-3-carbaldéhyde	307
2.1.8.1. Synthèse de la 2-chloro-3-dithiyl-pyrazine	307
2.1.8.2. Synthèse de la 2-chloropyrazine-3-carbaldéhyde	308
2.1.9. Synthèse de dérivés aromatiques utiles à la synthèse de composés plan étendus	308
2.1.9.1. Synthèse du 1,5-dichloro-2,4-dinitrobenzène	308
2.1.9.2. Synthèse du 1,5-diamino-2,4-dinitrobenzène	309
2.1.9.3. Synthèse du 1,2,4,5-tétraaminobenzène	309
2.1.9.4. Synthèse de la 6,7-diaminoquinoxaline	310
2.1.9.5. Synthèse du 1,2-bis(<i>p</i> -toluènesulfonamido)benzene	310
2.1.9.6. Synthèse du 1,2-bis(<i>p</i> -toluènesulfonamido)-4,5-dinitrobenzène	311
2.1.9.7. Synthèse du 1,2-diamino-4,5-dinitrobenzène	311
2.1.9.8. Synthèse de la 6,7-dinitroquinoxaline	312
2.1.9.9. Synthèse de la 1,2-benzoquinone	312
2.1.10. Synthèse de dérivés du vétratole	313
2.1.10.1. Synthèse du 4,5-dinitro-vétratole	313
2.1.10.2. Synthèse du 1,2-diamino-4,5-diméthoxybenzène	313
2.1.10.3. Synthèse du 1,2-diméthoxy-4,5-diphthalimidobenzène	314
2.1.10.4. Synthèse du 1,2-diméthoxy-4,5-diparatoluènesulfonamidobenzène	314
2.1.10.5. Synthèse du 1,2-dibenzamide-4,5-diméthoxybenzène	315
2.1.10.6. Synthèse du 1,2-dibenzyl-4,5-diméthoxybenzène	315
2.1.10.7. Synthèse du 1,2-diméthoxy-3,6-dinitro-4,5-diphthalimidobenzène	316
2.1.10.8. Synthèse du 1,2-diamino-4,5-diméthoxy-3,6-dinitrobenzène	316
2.1.11. Synthèse de différents ligands polyazaaromatiques	317
2.1.11.1. Synthèse de la dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phénazine (DPPZ)	317
2.1.11.2. Synthèse de la dipyrazino[3,2-a:2',3'-c]phénazine (TAP-QX)	317
2.1.11.3. Synthèse de la dipyrido[3,2-f:2',3'-h]quinoxalino[2,3-b]quinoxaline (dpq-QX)	318
2.1.11.4. Synthèse de la pyrazine[2,3-i]dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phénazine (PDPPZ)	318

2.1.11.5.	Synthèse du TAPHAT	319
2.1.11.5.1.	Par condensation avec la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione	319
2.1.11.5.2.	Par auto-condensation du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	319
2.1.12.	Synthèse des molécules présentées au chapitre III	320
2.1.12.1.	Synthèse du BTI	320
2.1.12.2.	Oxydation du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	320
2.1.12.3.	Oxydation du 2-chloro-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	321
2.1.12.4.	Oxydation du 3-chloro-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	321
2.1.12.5.	Oxydation des 2- et 3-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	321
2.1.12.6.	Oxydation du 2-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	322
2.1.12.7.	Oxydation du 3-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	322
2.1.12.8.	Oxydation du 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	322
2.1.12.9.	Oxydation du 2-formyl-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	323
2.1.12.10.	Oxydation du 2-méthyl-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	323
2.1.12.11.	Oxydation du 2-éthanoloxo-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	324
2.1.12.12.	Oxydation du 2,3-diméthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	324
2.1.12.13.	Oxydation du 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène	324
2.1.12.14.	Oxydation de la quinoxaline	325
2.1.12.15.	Oxydation de la 6-chloro-quinoxaline	325
2.1.12.16.	Oxydation de la 6-bromo-quinoxaline	325
2.1.12.17.	Oxydation de la 6-iodo-quinoxaline	326
2.1.12.18.	Oxydation de la 6-chloro-7-nitro-quinoxaline	326
2.1.12.19.	Oxydation de la 6-bromo-7-nitro-quinoxaline	326
2.1.12.20.	Oxydation de la 6-iodo-7-nitro-quinoxaline	327
2.1.12.21.	Oxydation de la 6-méthoxy-7-nitro-quinoxaline	327
2.1.12.22.	Oxydation de la 2-hydroxy-quinoxaline	327
2.1.12.23.	Oxydation de la 6-nitro-quinoxaline	328
2.1.12.24.	Oxydation de la 2-hydroxy-6-nitro-quinoxaline	328
2.1.12.25.	Oxydation de la 6,7-dichloro-quinoxaline	329
2.1.12.26.	Oxydation de la 5-chloro-6-nitro-quinoxaline	329
2.1.12.27.	Oxydation de la 5-méthoxy-6-nitro-quinoxaline	329
2.1.12.28.	Oxydation de la 5-méthyl-quinoxaline	330
2.2.	Synthèse des complexes de ruthénium ^{II}	330
2.2.1.	Synthèse de Ru(TAP) ₂ Cl ₂	330
2.2.2.	Synthèse de Ru(phen) ₂ Cl ₂	330
2.2.3.	Synthèse de [Ru(TAP) ₂ (phendione)] ²⁺ .2PF ₆ ⁻	331
2.2.4.	Synthèse de [Ru(phen) ₂ (diNH ₂ TAP)] ²⁺ .2PF ₆ ⁻	332
2.2.5.	Synthèse de [Ru(phen) ₂ (diNH ₂ phen)] ²⁺ .2Cl ⁻	332
2.2.6.	Synthèse de [Ru(TAP) ₂ (diNH ₂ phen)] ²⁺ .2Cl ⁻	332
2.2.7.	Synthèse de [Ru(TAP) ₂ (phen)] ²⁺ .2NO ₃ ⁻	332
2.2.8.	Synthèse de [Ru(TAP) ₃] ²⁺ .2Cl ⁻	333
2.2.9.	Synthèse de [Ru(TAP) ₂ (PHEHAT)] ²⁺ .2Cl ⁻	333
2.2.10.	Synthèse de [Ru(TAP) ₂ (DPPZ)] ²⁺ .2Cl ⁻	333
2.2.11.	Synthèse des complexes [Ru(phen) ₂ (DPQX)] ²⁺ , [Ru(TAP) ₂ (DPQX)] ²⁺ , [Ru(phen) ₂ (PDPPZ)] ²⁺ et [Ru(TAP) ₂ (PDPPZ)] ²⁺	334
2.2.12.	Synthèse de [Ru(phen) ₂ (TAPQX)] ²⁺ .2Cl ⁻	335

2.2.13. Synthèse de $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{diiminoTAP})]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$	335
2.2.14. Synthèse de $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(9\text{-NH}_2\text{-}10\text{-NO}_2\text{TAP})]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$	336
2.2.15. Synthèse de $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{diNH}_2\text{TAP})]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$	337
2.2.16. Synthèse de $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{HATPHE})]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$	337
2.2.17. Synthèse de $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{TAPHAT})]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ par condensation entre le $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{diNH}_2\text{TAP})]^{2+}$ et la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione	338
2.2.18. Synthèse de $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{TAPHAT})]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ par condensation entre le $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{diNH}_2\text{TAP})]^{2+}$ et le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	338
2.2.19. Synthèse du $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{TAPHAT})\text{Ru}(\text{phen})_2]^{4+}$	339
3. Références	340

Résumé

Les complexes de métaux de transition, et plus particulièrement de ruthénium^{II}, ont connu un essor formidable depuis le milieu des années 1950 avec la découverte du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Depuis lors, de nombreuses recherches et découvertes ont permis de mettre au point un schéma photophysique prototypique pour les complexes de ruthénium^{II} comportant des ligands polypyridiniques. En variant la nature des ligands complexés à ce centre métallique, il a été possible de faire varier les propriétés photophysiques, photochimiques et électrochimiques des complexes résultants. Toutes ces modifications ont permis de mettre au point des complexes de ruthénium^{II} qui possèdent des applications dans des domaines variés. Ils sont par exemple utilisés dans le domaine de la photo-conversion d'énergie solaire ou dans le domaine de la photo-catalyse, permettant notamment de scinder l'eau en oxygène, ou de produire du dihydrogène au départ de protons. Ces complexes de ruthénium^{II} sont également utilisés dans le domaine biologique où ils peuvent interagir avec l'ADN via de nombreux processus. Les recherches au laboratoire de chimie organique et photochimie de l'Université libre de Bruxelles ont été concentrées sur le développement de ligands polyazaaromatiques qui possèdent un caractère π -accepteur prononcé. L'utilisation de tels ligands permet d'accéder à des complexes de ruthénium^{II} dont le caractère photo-oxydant est davantage prononcé que celui de leurs analogues de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Ce caractère photo-oxydant permet, dans le cadre d'applications biologique, d'induire la formation d'un photo-adduit résultant d'un transfert d'électron entre la guanine, base la plus réductrice de l'ADN, et le complexe de ruthénium^{II}.

Les ligands π -accepteurs permettent également de diriger et de localiser le transfert d'électron à l'état excité. Lorsque le complexe absorbe un rayonnement lumineux de bonne énergie, un électron peut être transféré du centre de ruthénium^{II} vers un des ligands ancillaires. Ce transfert d'électron aura lieu vers le ligand qui est le plus avide en électrons. Ce phénomène trouve des applications directes en photo-conversion d'énergie solaire. En effet, afin de convertir de l'énergie solaire, il est important d'absorber le rayonnement lumineux, mais également de pouvoir transférer cette énergie en un lieu donné. L'utilisation de ligands avides en électrons permet donc de diriger cette énergie en un lieu précis.

Dans le cadre de cette thèse de doctorat, nous nous sommes focalisés sur la synthèse de nouveaux ligands polyazaaromatiques qui devraient conférer des propriétés inédites aux complexes résultants. La première partie de cette thèse de doctorat a donc consisté à synthétiser des ligands polyazaaromatiques possédant un plan aromatique étendu. Nous avons mis au point une voie de synthèse pour obtenir des ligands tels que la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione, précurseur du ligand 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène[9,10-b]1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène (TAPHAT). Au cours de la synthèse de la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione, nous avons également pu mettre au point une nouvelle méthode d'oxydation de noyaux de type quinoxaline à l'aide de dérivé d'iode hypervalent. Une fois la synthèse du ligand TAPHAT et des différents précurseurs effectuée, nous avons pu procéder à la synthèse des complexes de ruthénium^{II}. Le ligand TAPHAT, étant fortement insoluble et possédant quatre sites de chélation, nous avons décidé de procéder à la synthèse de complexes précurseurs pour préparer des complexes porteurs de ce ligand. Nous avons dès lors tenté d'obtenir les complexes précurseurs $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{diNH}_2\text{TAP})]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{tapdione})]^{2+}$. La synthèse de ces précurseurs a présenté de nombreux problèmes de chélation, donnant lieu cependant à des complexes très intéressants. Face à ces problèmes, nous nous sommes donc uniquement focalisés sur la synthèse du $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{diNH}_2\text{TAP})]^{2+}$. Ce complexe précurseur a ensuite permis d'accéder à des complexes tels que le $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{HATPHE})]^{2+}$. Les complexes à base du ligand 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène, à savoir le $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{diNH}_2\text{TAP})]^{2+}$ et le $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{diNH}_2\text{TAP})]^{2+}$ ont ensuite été utilisés pour accéder aux complexes mono- et binucléaires symétriques du TAPHAT. Nous avons ensuite étudié les complexes à base du ligand PHEHAT ainsi que ceux à base du ligand TAPHAT et comparé leurs propriétés photophysiques, photochimiques et électrochimiques.

En plus de ces complexes à base de ligands PHEHAT et TAPHAT, nous avons également eu l'occasion de synthétiser des ligands analogues au ligand DPPZ. Nous avons synthétisé deux ligands plus étendus que le DPPZ, à savoir le DPQQX, dont la synthèse avait déjà été rapportée dans la littérature, et le PDPPZ. Bien que les complexes à base du ligand PDPPZ n'aient pas pu être purifiés au cours de cette thèse, nous avons tout de même pu obtenir les complexes $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{DPQQX})]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{DPQQX})]^{2+}$. Les études photophysiques, photochimique et électrochimiques ont permis de mettre en évidence de nombreuses propriétés intéressantes. De plus, des études poussées en résonance magnétique nucléaire ^1H ainsi qu'en dichroïsme circulaire ont permis de montrer un processus d'auto-assemblage en solution.

Finalement, en plus de la synthèse de ligands polyazaaromatiques et de leurs complexes de ruthénium^{II}, nous avons également exploité la technique d'absorption transitoire dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire de résonance magnétique nucléaire. Cet axe de recherche s'est articulé autour de l'utilisation de deux complexes de ruthénium^{II} à savoir le $[\text{Ru}(\text{TAP})_3]^{2+}$ et le $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{HAT})]^{2+}$. Ces complexes sont capables, sous illumination, de réaliser un transfert d'électron avec un réducteur. Ces processus de transfert d'électron photo-induit entre des réducteurs tels que la GMP, la N-acétyl-tyrosine, l'hydroquinone et les deux complexes de ruthénium^{II} ont été étudiés par les membres du laboratoire de résonance magnétique nucléaire à l'aide d'une technique dite *Photo-Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization* (Photo-CIDNP). Notre contribution a été d'investiguer les paramètres de quenching entre ces complexes et les différents réducteurs à l'aide de techniques classiques telles que la détermination de constantes de quenching via des analyses de type Stern-Volmer ainsi qu'à l'aide de techniques plus pointues telles que la photolyse éclair laser.

Volet B

Chapitre X

Conclusions et perspectives

*C'est une folie d'haïr toutes les roses, parce qu'une épine vous a piqué,
D'abandonner tous les rêves, parce que l'un d'entre eux ne s'est pas réalisé,
De renoncer à toutes les tentatives parce qu'une a échoué,
C'est une folie de condamner toutes les amitiés parce qu'une vous a trahi,
De ne plus croire en l'amour juste parce qu'un d'entre eux a été infidèle,
De jeter toutes les chances d'être heureux juste parce que quelque chose n'est pas allé dans
la bonne direction.
Il y aura toujours une autre occasion, un autre ami, un autre amour, une force nouvelle.
Pour chaque fin, il y a toujours un nouveau départ*

Antoine de Saint-Exupéry *extrait du Petit Prince*

Ce travail de thèse de doctorat a été essentiellement consacré à la synthèse de ligands polyazaaromatiques et à leur utilisation dans le cadre du développement de complexes de ruthénium^{II} aux propriétés photophysiques, photochimiques et électrochimiques intéressantes. Dans un premier temps, nous nous sommes consacrés à la synthèse du ligand 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione. Ce ligand est le précurseur de choix pour la synthèse du ligand polyazaaromatique plan étendu désiré, à savoir le 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène[9,10-b]1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène (TAPHAT). Nous avons pu mettre au point une voie de synthèse reproductible permettant d'obtenir la dione d'intérêt via une oxydation du 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène à l'aide de dérivés de l'iode hypervalent. Cette dione a ensuite été condensée avec le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène pour obtenir le TAPHAT d'intérêt. Au cours de ce travail, nous avons également pu mettre au point une méthode d'auto-condensation du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène pour obtenir le TAPHAT, et ce en faisant buller de l'oxygène dans une solution de 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène maintenue à reflux dans de l'eau. Il semble toutefois intéressant de continuer à investiguer les réactions détaillées dans le chapitre I. En effet, il sera utile d'optimiser le couplage du 2-chloropyrazine-3-carbaldéhyde, ce qui devrait permettre un gain de temps et de produit considérable. L'optimisation de la réaction de Sandmeyer pour obtenir le 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène sera aussi nécessaire car elle devrait également permettre un gain de temps considérable. Finalement, l'illumination de la pyrazoïne demeure également fort attractive. Bien que probablement moins efficace, la perspective d'une cyclisation intermoléculaire induite par la lumière demeure fascinante.

Comme mentionné précédemment, la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione d'intérêt a pu être obtenue via une oxydation à l'aide de dérivés de l'iode hypervalent. Ce sont ces mêmes dérivés qui nous ont permis de mettre au point une méthode d'oxydation inédite permettant de générer des quinoxalinediones au départ de quinoxalines. Ce type d'oxydation est généralement extrêmement compliqué à réaliser et entraîne souvent la rupture du noyau quinoxaline. Dans notre cas, cette méthode a permis d'oxyder une multitude de noyaux quinoxaline à température ambiante et avec de bons rendements. A l'aide d'expériences réalisées dans de l'eau enrichie en ¹⁸O, nous avons pu démontrer que les atomes d'oxygène présents sur le produit final provenaient de l'eau, et que cette espèce agissait donc comme nucléophile au cours de la synthèse. Il serait donc intéressant dans le futur d'investiguer cette réaction à l'aide d'autres nucléophiles. L'utilisation d'acétonitrile comme solvant et d'un nucléophile présent en solution pourrait permettre d'obtenir de nombreux dérivés de la quinoxaline, du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène et du 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène qui pourraient posséder des propriétés intéressantes.

Une fois le ligand TAPHAT à notre disposition, nous nous sommes attelés à l'élaboration des complexes de ruthénium^{II} d'intérêt. Le ligand TAPHAT est fortement insoluble et présente quatre sites de chélation différents, deux qui sont tridentés, et deux qui sont bidentés. Nous avons tout de même tenté de réaliser la condensation entre le précurseur [Ru(phen)₂Cl₂] et le TAPHAT, dans de l'eau à reflux. Comme attendu, cela nous a permis d'obtenir les complexes mono- et binucléaire symétrique, mais il nous a cependant été impossible de les séparer. Nous avons dès lors envisagé de synthétiser les complexes précurseurs porteurs de ligands 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione ou 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Le complexe [Ru(phen)₂(diNH₂TAP)]²⁺ a donc été synthétisé, en accord avec la littérature. En transposant cette voie de synthèse aux analogues 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène, nous ne sommes parvenus qu'à isoler le complexe résultant d'une chélation via les amines, à savoir le [Ru(TAP)₂(diiminoTAP)]²⁺. Nous avons donc mis au point une voie de synthèse du complexe [Ru(TAP)₂(diNH₂TAP)]²⁺ via la réduction du complexe [Ru(TAP)₂(9-NH₂-10-NO₂-TAP)]²⁺. Une fois les complexes [Ru(TAP)₂(diiminoTAP)]²⁺ et [Ru(TAP)₂(diNH₂TAP)]²⁺ à notre disposition, nous avons tout d'abord pu effectuer une première comparaison de leurs propriétés photophysiques et photochimiques. Ces comparaisons ont permis de mettre en évidence les nombreuses différences qui existent entre ces deux complexes, et ce en lien avec le sens de chélation du ligand 9,10-diamino-

1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Lorsque chélaté via le cycle 1,4,5,8-tétrazaphénanthrène, le complexe possède des propriétés relativement classiques, à savoir une absorbance correspondant à la bande MLCT centrée entre 400 et 440 nm, une luminescence, bien que faible en intensité, centrée aux alentours de 600 nm et des propriétés d'oxydoréduction qui correspondent aux valeurs attendues pour ce genre de complexe. Cependant, lorsque le ligand est complexé via les amines, les propriétés sont drastiquement différentes. Le complexe, de couleur rose, absorbe aux alentours de 520 nm. Il n'émet pas de lumière dans la gamme détectable avec les appareillages disponibles au laboratoire et il possède une durée de vie extrêmement courte, inférieure à 5 ns. D'un point de vue électrochimique, la réduction s'effectue extrêmement facilement, avec un potentiel de -0,098V vs SCE. La courte durée de vie, le peu d'émission et cette réduction aisée impliqueraient donc que l'état excité serait fortement couplé avec l'état fondamental. Dans le futur, il conviendrait de réaliser des mesures photophysiques à des temps plus courts afin de déterminer avec précision la durée de vie de l'état excité et de réaliser également des mesures de quenching afin de pouvoir déterminer le pouvoir photo-oxydant du complexe. Il serait également intéressant de chélater un deuxième centre métallique sur le complexe $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{diiminoTAP})]^{2+}$. Ce centre métallique pourrait être de type palladium, platine ou rhodium et pourrait être évalué dans le cadre d'applications en photocatalyse. Il serait dès lors également utile d'évaluer le potentiel du complexe $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{diiminoTAP})]^{2+}$ pour des applications similaires. Le fait d'utiliser des ligands 1,10-phénanthroline comme ligands ancillaires devrait en effet permettre de développer un système plus efficace.

Le complexe $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{diNH}_2\text{TAP})]^{2+}$ nous a finalement permis d'accéder à de nombreux complexes. Tout d'abord, par une simple condensation avec la 1,10-phénanthroline-5,6-dione, nous avons pu avoir accès au complexe $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{HATPHE})]^{2+}$ qui représentait le dernier complexe à obtenir dans la série des complexes du PHEHAT synthétisés au sein du laboratoire de chimie organique et photochimie. Nous avons ensuite comparé les propriétés de ce complexe avec celles d'autres complexes à base du ligand PHEHAT. Nous avons procédé à des mesures d'émission, de durée de vie et de rendements quantiques de luminescence dans différents solvants et nous avons dès lors pu déterminer les constantes de désactivation radiatives et non radiatives pour ces complexes. Des mesures électrochimiques ont mis en évidence une réduction localisée sur le ligand HATPHE. Il serait encore intéressant de réaliser des mesures photochimiques plus pointues et de réaliser des calculs permettant de déterminer la nature des états excités.

Nous pourrions également envisager de réaliser des mesures de photo-CIDNP. Cette technique s'est en effet avérée extrêmement puissante pour localiser la densité électronique au sein d'un complexe, lorsque ce dernier est mis en présence d'une cible et pourrait donc être d'une grande utilité dans le cas présent.

En utilisant les complexes à base du ligand 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène, à savoir le $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{diNH}_2\text{TAP})]^{2+}$ et le $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{diNH}_2\text{TAP})]^{2+}$, nous avons examiné les synthèses permettant d'obtenir les complexes à base du ligand TAPHAT. Au départ du complexe $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{diNH}_2\text{TAP})]^{2+}$ nous avons pu obtenir les complexes $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{TAPHAT})]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{TAPHAT})\text{Ru}(\text{phen})_2]^{4+}$. Cela a également permis de mettre au point une méthode d'auto-condensation du complexe précurseur par bullage d'oxygène. Cette réaction permet d'obtenir les complexes d'intérêt avec des rendements supérieurs à 90% et permet également de diminuer le nombre de produits secondaires. Nous avons ensuite réalisé des mesures photophysiques, photochimiques et électrochimiques sur ces deux nouveaux composés. Nous avons déterminé leurs durées de vie dans différents solvants, ainsi que leurs rendements quantiques de luminescence et les constantes de désactivation associées. Un doute subsiste tout de même quant à l'obtention ou non des complexes porteurs de ligands ancillaires 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène via cette technique d'auto-condensation. Bien que nous pensions que ces complexes ont été obtenus au cours de cette thèse, nous n'en avons pas encore de caractérisation non ambiguë. Cet axe de recherche constitue donc la

première perspective en lien avec ce chapitre. Il conviendra en effet de répéter les synthèses et d'arriver à caractériser les composés obtenus par résonance magnétique nucléaire ^1H ainsi que par spectrométrie de masse. Vu les propriétés photo-oxydantes des complexes à base de ligands ancillaires 1,10-phénanthroline, nous pouvons supposer que les complexes à base de ligands ancillaires 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène devraient posséder des propriétés remarquables.

Nous avons dans le cadre de ce travail synthétisé des ligands analogues au DPPZ, à savoir le TAPQX, le PDPPZ ainsi que le TAPQX. Bien que tous les complexes à base de ligands ancillaires 1,10-phénanthroline et 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène aient pu être synthétisés, nous ne sommes parvenu qu'à obtenir les complexes $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{DPQQX})]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{DPQQX})]^{2+}$ avec une pureté suffisante. Ces complexes ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire ^1H , spectrométrie de masse, électrochimie ainsi que via les techniques spectroscopiques habituelles. Il semblerait que ces complexes tendent à s'auto-assembler en solution. Cet auto-assemblage a pu être mis en évidence par résonance magnétique nucléaire, et des études préliminaires de dichroïsme circulaire vont également dans ce sens. C'est une des premières fois qu'un auto-assemblage de ce type peut être mis en évidence en solution, par des techniques relativement courantes. Les perspectives qui résultent de cette partie sont nombreuses. Il faudrait tout d'abord réaliser une étude approfondie de ce système par dichroïsme circulaire afin de confirmer les résultats préliminaires. Il serait également capital de réaliser des mesures de coefficient de diffusion pour les complexes à base du ligand DPQQX ainsi que pour des complexes qui ne forment pas de stacking π en solution. Ces mesures devraient nous donner des informations quant à la possible formation d'un auto-assemblage en solution. Il conviendrait également d'obtenir une structure cristalline du composé auto-assemblé, ce qui permettrait d'établir un parallèle entre l'espèce obtenue en phase solide et l'espèce présente en solution. Il serait également nécessaire de réaliser des expériences de luminescence à température variable afin d'essayer d'attribuer avec précision la transition associée à l'excitation photonique du complexe. Finalement, il conviendra d'optimiser les purifications sur les complexes à base de ligand TAPQX et PDPPZ afin de les caractériser et d'étudier leurs propriétés.

Finalement, la dernière partie de cette thèse résume une étude des processus de transferts d'électron à différents pH entre les complexes $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{HAT})]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{TAP})_3]^{2+}$ et des réducteurs comme la GMP, la N-acétyl-tyrosine et l'hydroquinone. Cet axe de recherche trouve son origine dans une collaboration avec le laboratoire de résonance magnétique nucléaire de l'Université libre de Bruxelles. Des mesures photo-CIDNP ont permis de démontrer que des signaux photo-CIDNP étaient toujours présents, et ce même en milieu fortement acide, là où la durée de vie de l'état excité des complexes de ruthénium est très courte. De plus, hormis le fait que certains signaux persistent en milieu acide, il a été montré pour le complexe $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{HAT})]^{2+}$ que de nouveaux signaux photo-CIDNP très intenses apparaissaient à pH très bas. Nous avons ici réalisé des expériences de Stern-Volmer pour déterminer les constantes de quenching associées aux différents systèmes ainsi que des mesures de photolyse éclair laser afin de caractériser les espèces transitoires formées. Nous avons pu mettre en évidence que le quenching est plus important en présence d'hydroquinone qu'en présence de N-acétyl-tyrosine, lui même plus important qu'en présence de GMP. Nous avons dès lors pu expliciter l'évolution des signaux observés en photo-CIDNP. Les mesures d'absorption transitoire ont permis de mettre en évidence que le quenching avait toujours bien lieu à pH 1 et que l'espèce formée correspondait au complexe mono-réduit mono-protonné. Pour le complexe $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{HAT})]^{2+}$, il semblerait qu'à pH très bas, la protonation s'effectue sur les atomes d'azote en position 9 et 12. Cette protonation changerait drastiquement la densité électronique du complexe de ruthénium dans son état excité, de telle manière que ce serait les positions 10 et 11 du ligand HAT qui seraient impliquées dans le processus Photo-CIDNP. Il serait intéressant dans le futur de réaliser des mesures photo-CIDNP avec les complexes $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{TAPHAT})]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{TAPHAT})]^{2+}$ en présence d'hydroquinone à différents pH. Le ligand TAPHAT possède dix atomes d'azote, dont deux qui sont chélatés au centre

de ruthénium^{II}. Chacun des huit atomes d'azote représente un site potentiel de protonation. Une étude systématique à différents pH pourrait également mettre en évidence une variation de la distribution électronique au sein du ligand TAPHAT.

D'une manière plus générale, nous avons pu au cours de cette thèse de doctorat montrer les difficultés qui accompagnent la synthèse de certains ligands polyazaaromatiques π -déficients. Nous avons également pu voir que le schéma photophysique « classique » du $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ n'est applicable que pour des complexes de ruthénium^{II} qui présentent des ligands polypyridiniques relativement petits et simples. En effet, en utilisant des ligands plans étendus, nous avons pu mettre en avant des états excités de type ^3LC . Il conviendra impérativement dans le futur de réaliser des mesures à températures variables afin d'établir un schéma photophysique complet pour les complexes $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{HATPHE})]^{2+}$, les complexes à base de DPQQX, PDPPZ, et TAPQX et surtout pour les complexes à base du ligand TAPHAT.