

#### Dépôt Institutionnel de l'Université libre de Bruxelles / Université libre de Bruxelles Institutional Repository Thèse de doctorat/ PhD Thesis

#### **Citation APA:**

Troian Gautier, L. (2014). Synthèse et étude de nouveaux complexes de ruthéniumII à base de ligands polyazaaromatiques étendus en vue

d'applications dans le domaine de l'opte-électronique (Unpublished doctoral dissertation). Université libre de Bruxelles, Faculté des Sciences – Chimie, Bruxelles.

Disponible à / Available at permalink : https://dipot.ulb.ac.be/dspace/bitstream/2013/209186/5/1a4acc81-07df-4076-89aa-1bde1270c7eb.txt

#### (English version below)

Cette thèse de doctorat a été numérisée par l'Université libre de Bruxelles. L'auteur qui s'opposerait à sa mise en ligne dans DI-fusion est invité à

prendre contact avec l'Université (di-fusion@ulb.be).

## Dans le cas où une version électronique native de la thèse existe, l'Université ne peut garantir que la présente version numérisée soit identique à la version électronique native, ni qu'elle soit la version officielle définitive de la thèse.

DI-fusion, le Dépôt Institutionnel de l'Université libre de Bruxelles, recueille la production scientifique de l'Université, mise à disposition en libre accès autant que possible. Les œuvres accessibles dans DI-fusion sont protégées par la législation belge relative aux droits d'auteur et aux droits voisins. Toute personne peut, sans avoir à demander l'autorisation de l'auteur ou de l'ayant-droit, à des fins d'usage privé ou à des fins d'illustration de l'enseignement ou de recherche scientifique, dans la mesure justifiée par le but non lucratif poursuivi, lire, télécharger ou reproduire sur papier ou sur tout autre support, les articles ou des fragments d'autres œuvres, disponibles dans DI-fusion, pour autant que :

- Le nom des auteurs, le titre et la référence bibliographique complète soient cités;
- L'identifiant unique attribué aux métadonnées dans DI-fusion (permalink) soit indiqué;
- Le contenu ne soit pas modifié.

L'œuvre ne peut être stockée dans une autre base de données dans le but d'y donner accès ; l'identifiant unique (permalink) indiqué ci-dessus doit toujours être utilisé pour donner accès à l'œuvre. Toute autre utilisation non mentionnée ci-dessus nécessite l'autorisation de l'auteur de l'œuvre ou de l'ayant droit.

------ English Version ------

This Ph.D. thesis has been digitized by Université libre de Bruxelles. The author who would disagree on its online availability in DI-fusion is

invited to contact the University (di-fusion@ulb.be).

## If a native electronic version of the thesis exists, the University can guarantee neither that the present digitized version is identical to the native electronic version, nor that it is the definitive official version of the thesis.

DI-fusion is the Institutional Repository of Université libre de Bruxelles; it collects the research output of the University, available on open access as much as possible. The works included in DI-fusion are protected by the Belgian legislation relating to authors' rights and neighbouring rights. Any user may, without prior permission from the authors or copyright owners, for private usage or for educational or scientific research purposes, to the extent justified by the non-profit activity, read, download or reproduce on paper or on any other media, the articles or fragments of other works, available in DI-fusion, provided:

- The authors, title and full bibliographic details are credited in any copy;
- The unique identifier (permalink) for the original metadata page in DI-fusion is indicated;
- The content is not changed in any way.

It is not permitted to store the work in another database in order to provide access to it; the unique identifier (permalink) indicated above must always be used to provide access to the work. Any other use not mentioned above requires the authors' or copyright owners' permission.

# D 04026

commun a her refuse

Faculté des Sciences Service de Chimie et Physicochimie Organiques



Synthèse et étude de nouveaux complexes de ruthénium<sup>II</sup> à base de ligands polyazaaromatiques étendus en vue d'applications dans le domaine de l'opto-électronique

Thèse de doctorat présentée par Ludovie 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



Université Libre de Bruxelles Faculté des Sciences Service de Chimie et Physicochimie Organiques



Synthèse et étude de nouveaux complexes de ruthénium<sup>II</sup> 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

### Remerciements

A la question trop souvent posée : « Et sinon, c'est une bonne situation ça, thésien ? », je répondrais par les mots d'Otis... : « Vous savez, moi je ne crois pas qu'il y ait de bonne ou de mauvaise situation. Moi, si je devais résumer ma vie aujourd'hui avec vous, je dirais que c'est d'abord des rencontres. Des gens qui m'ont tendu la main, peut-être à un moment où je ne pouvais pas, où j'étais seul chez moi. Et c'est assez curieux de se dire que les hasards, les rencontres forgent une destinée parce que quand on a le goût de la chose bien faite, le beau geste, parfois on ne trouve pas l'interlocuteur en face je dirais, le miroir qui vous aide à avancer. Alors ça n'est pas mon cas, comme je disais là, puisque moi au contraire, j'ai pu : et je dis merci à la vie, je lui dis merci, je chante la vie, je danse la vie... je ne suis qu'amour ».

Et j'aimerais donc tout naturellement remercier les gens qui m'ont tendu la main au cours de ces quelques années.

Une thèse commence tout d'abord par la confiance accordée par un promoteur. C'est donc par évidence que mes premiers remerciements iront au professeur Cécile Moucheron. Cécile, tu as su m'accueillir à bras ouverts au P2 lors de mon mémoire, en me proposant un sujet compliqué, qui allait durer un tout petit peu plus longtemps que le temps d'un mémoire. Tu m'as ensuite offert la possibilité de continuer mes recherches en effectuant une thèse. Je tiens donc à te remercier pour toute la confiance que tu m'as accordée ainsi que la liberté que tu m'as laissée au cours de cette thèse, liberté de papillonner, d'aller où la recherche me menait. Tu m'as également permis de goûter au plaisir d'être assistant en me donnant la possibilité d'encadrer les TPs Staudinger, une expérience riche à de nombreux niveaux.

Je tiens également à remercier le professeur Andrée (Fanny) Kirsch-De Mesmaeker. Fanny, je tiens également à te remercier pour les précieux conseils que tu as pu me donner au cours de ces quelques années. Malgré ta fâcheuse habitude à m'appeler Lio (il faut dire qu'on se ressemble, tant physiquement que par la passion de la synthèse organique), j'ai pu apprécier au cours de ces années les nombreuses discussions riches en enseignements qui m'ont notamment appris à ne pas venir de l'infini ainsi qu'à rendre les choses tellement simples qu'elles en deviennent solubles dans l'air.

J'aimerais également adresser mes remerciements à toute l'équipe du centre d'instrumentation en résonance magnétique nucléaire (CIREM pour les intimes). Merci au professeur Michel Luhmer, pour les nombreuses discussions ainsi que pour cette collaboration que nous avons pu commencer il y a deux ans. Je voudrais également remercier Lidjia Stefanoska, nouvelle recrue du CIREM. Un merci très particulier à Rita D'Orazio, qui est un plaisir à côtoyer, au niveau humain ainsi qu'au niveau professionnel. Un tout grand merci pour les nombreux coups de pouce que tu as pu me donner au fil des années.

J'aimerais également remercier le professeur Ivan Jabin qui a su me donner de précieux conseils au cours de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Jessica Knaepenbergh et Mohamed Mahjoubi qui s'assurent du bon fonctionnement quotidien du laboratoire. Un grand merci à vous deux qui m'avez permis d'effectuer ma thèse dans de très bonnes conditions et qui avez toujours été disponibles en cas de besoin.

Mes remerciements vont également au professeur Pascal Gerbaux ainsi qu'à Julien De Winter et Glenn Carroy de l'université de Mons, pour les nombreux relevés de spectres de masses ainsi que pour la collaboration que nous avons pu développer au fil des années, cela a été un véritable plaisir.

Toujours à l'université de Mons, j'aimerais remercier les docteurs Mathieu Surin et Jenifer Rubio Magnieto qui m'ont permis de réaliser les mesures de dichroïsmes circulaires présentées au cours de ce travail. J'aimerais remercier Nathalie Vaeck, Ivan Jabin, Michel Luhmer, Pascal Gerbaux et Albert Demonceau d'avoir accepté de faire partie du Jury amené à évaluer cette thèse de doctorat.

Je suis également extrêmement reconnaissant au F.R.I.A. pour m'avoir accordé une bourse m'ayant permis d'effectuer cette thèse. Je tiens également à remercier le FNRS, les bourses Debrouckère-Solvay, la bourse Michel Kaisin ainsi que l'action COST pour m'avoir attribué des fonds me permettant de me rendre à différents congrès.

J'adresse également mes remerciements à tous les membres de l'ULB qui nous permettent de travailler dans les meilleures conditions possibles. René, gardien hors-pair, humour aiguisé comme la scie qui t'a permis d'équiper notre labo de nouvelles portes. Mohamed, joueur de foot d'exception, qui veille à ce que l'ULB reste un endroit sûr et qui encourage le travail bien fait. Merci à tous les autres membres que je croise tous les jours au sein de notre Alma Mater. Un merci très particulier a Steph, Cédric, Adèle, Jenifer et les autres membres de l'équipe du KafKaf qui ont abreuvé ma soif de café pendant plus de cinq ans.

Bien qu'une thèse soit un travail fort personnel, ce travail est facilité (presque même rendu soluble dans l'air) par toutes ces personnes qui nous entourent au quotidien.

Il y a bien évidemment tous les résidents du fameux préfabriqué 2. Au fil des années, j'ai eu l'occasion d'encadrer sept mémorants que je tiens à remercier ici. De mes débuts hésitants avec Gaël et Jessica, jusqu'à l'encadrement d'Emile pendant ma dernière année, j'ai vraiment pu me développer dans cette tâche qui ma fois n'est pas toujours évidente. Il y a eu Antoine Billet, seule personne capable de briser un verre de la seule force d'une main ; Kawtar et Audrey, qui ont été mises à rude épreuve par ma pression quotidienne mais qui s'en sont toujours sorties avec brio ; Emile, qui a su prendre son indépendance dès le début en maîtrisant cette HPLC. Tu es d'une telle puissance que même l'inox de l'HPLC n'a pas su résister à tes gros bras. J'espère que tout se passera bien pour toi et que la chasse aux papillons te mènera loin. Et finalement, pas d'un point de vue chronologique, il y a Laureline. Timide d'apparence mais toujours dévergondée après la première lampée de Kasteel Red. Malgré nos quelques moments de tension (j'ai un caractère dur à gérer), tu as toujours été irréprochable ! Bien que tu n'aies pas continué en recherche fondamentale, je te souhaite beaucoup de plaisir dans cette tâche compliquée que sera l'enseignement. Cela m'amène au constat qu'aucune personne que j'ai encadrée n'a fait de thèse au P2... Est-ce que je fais si peur ? J'en profite également pour remercier le bâtiment U, qui a su accueillir les quelques déserteurs du P2. Merci à Alice pour ses crêpes toutes fines, à Balasko pour le simple fait de pouvoir t'appeler Balasko, à Cédric pour les soirées passées à déguster un Orangina autour d'une bonne pizza du restaurant la Pomme de pin, a Damien pour ces quelques cruches de chouffe partagées, et à Sara qui m'a toujours accueilli à bras ouverts, malgré les quelques blagues que j'ai pu te faire avec le temps. Un tout grand merci à Michel Kaisin, sans qui vraiment rien ne serait pareil, ainsi qu'à Marc Pamart pour sa sympathie et sa bonne volonté pour réparer la masse récalcitrante.

Il y a ensuite ceux qu'on n'encadre pas, mais avec qui on partage beaucoup. Je pense à tous ces doctorants qui contribuent chaque jour à l'ambiance du P2. Je pense bien évidemment à Kéké, notre ami « pacifiste » que ça. Acolyte de Gaétan, vous contribuez énormément à l'ambiance du P2. Un de vos plus grands accomplissements, et l'amateur de viande que je suis ne vous en sera jamais assez reconnaissant, a été de scier ce fût de 200L en deux pour en faire ce BBQ légendaire. Il y a aussi Jérôme, toujours flatté d'être accueilli par un « Salut les filles ». Tu dois être heureux d'avoir retrouvé la petite Dounia dans ton bureau. Parlons-en d'ailleurs, Dounia (ou Wendy pour les intimes, je pense être le seul à comprendre cette blague) qui, malgré sa tentative d'escapade à Grenoble, nous illumine chaque jour de son doux rire. Continue à persévérer comme tu le fais. Il y a également les nombreuses

espagnoles que j'ai pu côtoyer pendant cette thèse. Troncas, gracias por todo. Elisa, madrilène dans l'âme et dans le cœur. Tu m'as permis d'entraîner mon espagnol au fil des années. Je pense que je n'ai jamais rencontré une personne qui parlait aussi fort que toi. Je tiens à te remercier pour ces bons moments partagés autour d'un petit verre, d'un café, ou autour d'une tortilla (qu'il faut reconnaître, les Belges font mieux que les espagnoles). Sandra, Sandrita, déesse de la SPC. Avec toi j'ai pu parfaire mon espagnol et toi ton français. Je te souhaite beaucoup de bonheur dans tes prochaines expériences, mais je n'ai pas de doute pour toi. Et je viendrai bientôt en Irlande.

Mais voilà, le P2 n'est pas constitué uniquement du laboratoire de chimie organique et photochimie, il y a également tous les membres du premier étage. Je pense bien sûr à Matthieu et Emilio, que j'ai eu l'occasion de côtoyer plus sur un plan sportif que scientifique, mais est-ce vraiment un problème ? Simon, l'homme qui ne connaît pas la satiété culinaire. J'ai toujours été impressionné par ta faculté à faire des provisions pour l'hiver. Mélanie, je tiens aussi à te remercier pour ces quelques années au P2. Si les repas de Noël ont été aussi spectaculaires, je pense que tu as ta part de responsabilité là-dedans. Gilles (sans aucune transition bien sûr), je pense qu'il va falloir que je change de bâtiment pour qu'on commence à collaborer, mais j'ai beaucoup apprécié les discussions qu'on a pu avoir au fil des ans. J'aimerais également remercier les représentantes de la Fondation Wiener-Anspach, Francesca et Nicole. Sans vouloir faire de jalouse, j'aimerais remercier particulièrement Nicole, qui est un exemple à suivre pour nous apprendre que la vie vient comme elle veut, et qu'il faut juste en profiter. Karen, I would also like to thank you, even if you were only in P2 from time to time, the moments that we have spent were always quality time. Pour terminer avec le service des ingénieurs (non Flore, je ne t'oublie pas, patience), je tiens à te remercier, Kristin. C'est un merci tout particulier car je te dois beaucoup. Tu as su être là pour moi durant cette thèse (et pas seulement en m'apportant des couques) en me motivant dans le travail que je faisais et en m'encourageant à postuler pour les différentes bourses afin de réaliser un postdoc. Je te serai toujours reconnaissant de la confiance dont tu me fais preuve.

En cinq ans au P2, on en rencontre des gens, qui influencent votre vie avec plus ou moins d'importance. Mon arrivée au P2 est directement associée avec la rencontre de Mateusz, mon fameux colocataire polonais. Souvent réservé, tu as su me donner de précieux conseils photochimiques au cours des années. Mais soyez vigilants, derrière une apparence timide se cache un fan de Luis Mariano qui sera toujours partant pour boire une petite « triple Karmeliet » ou quelques « Wild Dogs ». Na zdrowie i dziękuję. Les autres énergumènes se situaient dans le bureau adjacent, Kathleen et Nico. Nico, tu étais un peu mon encadrant non attitré lors de mon mémoire, qui m'assenait presque quotidiennement de phrases telles que « t'as fait ta CCM ? », « Et alors ta patate, c'est synthétisé ? ». Sache que je n'oublierai pas tous tes précieux conseils qui m'ont servis tout du long, autant que les rues de Strasbourg dans le cadre de l'ISPPCC n'oublieront ton passage. Kathleen, je tiens à dire que le P2 est beaucoup moins tartine-roquette maintenant qu'il ne l'était quand je t'ai rencontré. Tu resteras toujours à mes yeux la reine de la bonne blague et du bon jeu de mot. J'espère que toi et Manu arriverez à transmettre tout cela au petit Matteo. Cette époque était également marquée par la présence de Jonathan (Jonny pour les cools, Jonatane pour les anglophones) et Diane (Dirty Diana). Vous étiez toujours partants pour venir me voir au labo quand je devais manipuler des produits dangereux, et comme si la pression de votre regard ne suffisait pas, il fallait également que Diane filme tout ça... En tout cas j'espère que l'on pourra vite se refaire une tournée des bières du Démon, car je regrette de ne pas avoir filmé cette soirée. Une pensée aussi pour Javiera, que je n'ai malheureusement pas beaucoup eu l'occasion de côtoyer au labo mais que je retrouve toujours avec grand plaisir autour d'un verre. Un très grand merci à Epiphanie qui m'a initié aux joies de la photo-CIDNP.

A mes yeux, une thèse est également marquée par ce lien d'amitié qui se tisse avec des personnes particulières.

Je pense tout d'abord à Jean (M. Ghostin) et François (M. Dabeux). Vous avez été les assistants rêvés. François, tu as trouvé les mots justes (et c'est un euphémisme) pour me motiver en tant qu'élève, et tu as su être une personne juste pour maintenir cette amitié après les études. Merci pour tout, et merci de m'avoir fait rencontrer les autres énergumènes que sont Chris, Pascal, Cédric, Dom et leurs pièces rapportées, cette rencontre n'a donné que des bons moments. Un grand merci également à Benja, qui n'a jamais hésité à être présent quand il le fallait.

L'autre assistant important à mes yeux, c'est évidemment Matthieu « petit puits d'eau salée » Goursaud, a.k.a. Matthieu Beaux-yeux. On s'est rencontré la première fois au KafKaf je pense, je sais désormais que tu étais très content que quelqu'un te dise bonjour. Ce KafKaf a été notre repère du matin, ou on pouvait jouir d'une bonne pause-café durement méritée. Un grand merci à toi pour tout, humour, conseil, amitié. Comme dirait G. M., « P2 changes people » mais en t'ayant rencontré, je sais que c'est un changement en mieux. PS : ça te manque pas la muscu ?

Paolo, l'acolyte de Matthieu. A mon arrivée tu as fui pour retourner à Rome, mais je sais que ce n'était que pour mieux revenir. Ton sens de l'humour a su égayer toutes mes journées. Ta blague des pièces au KafKaf restera dans les annales, pas comme la vidéo de Rocky (raffinée celle-là je sais). Luca, l'autre Italien, qui avec Paolo contribue à donner ses lettres de noblesse à la langue italienne. Tu as toujours su associer curiosité scientifique et plaisir de la vie. Toi comme moi, on partageait la même excitation dès qu'on découvrait quelque chose. J'ai toujours été fasciné par ta curiosité scientifique et ton application de ces principes dans la vie de tous les jours, que ce soit en faisant une feuille Excel pour noter l'évolution de la croissance de tes enfants, ou pour des sujets plus légers, comme savoir quand est-ce qu'il est physiquement possible ou non de pisser, le tout autour d'un petit litre de chouffe...

Flore, Florie, Florilège, Alco-Flore, Faune et j'en passe. Qu'est-ce que j'ai pu t'affubler de surnoms pendant tout ce temps. Grâce à toi, la sortie du mardi a été instaurée, car comme tout le monde le sait, on ne fait des choses que quand tu as volley. Cela devient d'ailleurs compliqué maintenant que tu as volley quatre jours par semaine... Tu vas avoir besoin de sucres lents... Heureusement que tu as un grand tupperware... Et à tous les détracteurs, je tiens à dire que Flore n'est pas une râleuse, elle est juste à flore de peau de temps en temps (c'était ma dernière mauvaise blague)...

De surnoms débiles, à toi aussi je t'en ai donné beaucoup. Sofia, Fatkaj, Fez, de la patience il m'en a fallu, et je reconnais qu'il t'en a fallu aussi. Je ne sais pas quoi dire tellement j'ai d'idées qui fusent dans ma tête... Trois ans que je te connais maintenant, ce qui fait presque 1000 jours, ce qui avec toi doit faire environ 5000 anecdotes. C'est là tout le dilemme, lesquelles choisir. Tu es, je pense, la seule à qui il faut apprendre la différence entre un rodage mâle et un rodage femelle, la seule qui se demande qui sont Marc Christ et Marc Incqué, la seule qui ne connaît pas la différence entre un demi-litre et 50 mL. Tu es également la seule qui est capable de pleurer quand on lui pose une question sur son calendrier FRIA... Comme dirait le livreur DHL « Waow », c'est impressionnant. Tout ça pour te dire merci pour toutes ces belles choses, car la thèse n'aurait pas été pareille sans toi.

Tu as tout vécu, au P2, en dehors du P2, mes états d'âme, mes rires, mes pleurs, toi aussi tu as subi mes nombreux surnoms, plus que n'importe qui. Nos chemins nous ont menés dans des directions

différentes, mais je tiens à te remercier pour tout. Tu as été un support indéfectible depuis que je te connais, et je sais que la personne que je suis ainsi que cette thèse, ne seraient pas le quart du tiers de ce qu'ils sont aujourd'hui si tu n'avais pas été là. Merci pour tout Rylou et pour tout ce que tu feras encore.

Un très grand merci également à la famille Lelakis-Stylidis, et plus particulièrement à Nitta, Alex et Alexia pour le support apporté tout au long de cette thèse ainsi que durant la période de rédaction. Alexia, cette rédaction n'aurait pas été aussi productive sans nos petites sessions.

Je pense également à toutes ces personnes qui ont été embarquées dans la même galère que moi. Stéphanie, qui a toujours été d'une patience incroyable, toujours disponible, que ce soit pour m'expliquer les secrets de l'électrochimie, ou pour partir une semaine au ski pour profiter des bonnes choses de la vie. Nancy et Nico, passés du côté obscur de la force en rejoignant l'alliance de la biochimie. Une petite pensée particulière pour toi Nancy, blonde au quotidien qui a émerveillé ces quelques années d'études de tes blagues à l'insu de ton plein gré. Bob, l'ami Luxembourgeois, merci à toi pour l'envoi d'un millier d'articles au cours de cette thèse, mais surtout pour l'amitié qui a continué à se développer malgré la distance. Merci à toi, Christine et toute la famille pour les nombreuses escapades à Weicherdange qui restent gravées dans mon foie et dans mon cœur. Cédric avec Aurélie, ton bras de la justice. Combien de fois n'ai-je pas entendu « allez Lud, sale macaroni, un dernier petit verre chez bistouille et on rentre ». Plus sérieusement, merci pour tout, car c'est une véritable amitié qui nous maintient, et je sais que tu essayes de fuir, Oxford, Berkeley, Harvard, mais continue à te cacher dans des petites universités, je viendrai toujours te chercher tu sais bien. Julie, une amie de longue date, qui tantôt venait jouer au foot, tantôt venait simplement supporter cette équipe des électrons libres. Merci pour tout, car tu restes aujourd'hui une personne très importante à mes veux, qui continue à venir au solbosch pour boire un café avec moi, et qui décore mon appartement de cartes postales des quatre coins du monde. Qui dit Julie, dit souvent Maud (pas de jalousie). Je n'oserais même pas énoncer les surnoms que je t'ai donnés depuis le temps qu'on se connaît (après on va iiincore me faire des remarques). Des escapades à la mer pour rédiger avec Julie, au Noël que tu passes en famille avec moi, en passant par nos soirées gorgonzola où les coups de fils de Béa retentissaient à 4 heures du matin, je crois que l'amitié qui nous unit parle d'elle-même. Merci pour tout.

Finalement, j'aimerais remercier ma famille, omniprésente tout au long de cette thèse. Merci pour le support, les corrections de toutes ces inepties, la compréhension. Merci du fond du cœur pour tout.

Ludo

### **Avant-propos**

Ce manuscrit vise à relater les résultats obtenus au cours de notre thèse de doctorat dans le cadre d'une bourse de spécialisation pour la formation à la recherche dans l'industrie et dans l'agriculture FRIA. Ce travail est scindé en onze chapitres, rassemblés dans trois volets distincts. Le premier volet est constitué de trois chapitres, un premier chapitre introductif, et deux chapitres qui sont consacrés à la synthèse de différents ligands organiques ainsi qu'à la mise au point d'une nouvelle méthodologie de synthèse. Le deuxième volet est quant à lui constitué de sept chapitres. Le premier chapitre consiste en une introduction photochimique permettant de poser les bases nécessaires à la compréhension des chapitres contenus dans ce deuxième volet. Le chapitre V est consacré à l'étude de la complexation du ligand 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène sur un centre de ruthénium<sup>II</sup>. Le chapitre VI utilise la mise au point de la synthèse du complexe [Ru(TAP)2(diNH2TAP)]2+ pour développer la synthèse du complexe [Ru(TAP)-(HATPHE)]<sup>2+</sup> qui constitue le dernier complexe de la série des complexes basés sur le ligand PHEHAT. Une étude des quatre complexes à base du ligand PHEHAT sera également développée au travers de ce chapitre. Le chapitre VII est entièrement consacré à la synthèse et l'étude photophysique et photochimique de complexes mono- et binucléaires de ruthénium<sup>II</sup> basés sur le ligand TAPHAT. Le chapitre VIII se concentre sur la synthèse et l'étude de nouveaux ligands polyazaaromatiques analogues au DPPZ et leur utilisation dans l'élaboration de complexe de ruthénium<sup>II</sup>. Le chapitre IX consiste en des études d'absorption transitoire des complexes [Ru(TAP)2(HAT)]2+ et [Ru(TAP)3]2+ en présence d'hydroquinone, de N-acétyl-tyrosine et de GMP afin d'essaver de rationnaliser les résultats obtenus en photo-CIDNP pour ces systèmes. Le dernier chapitre de ce volet consiste en une conclusion générale sur le travail effectué au cours de ces quatre années et les perspectives qui en découlent.

Le dernier volet rassemble les techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse ainsi que les différents modes opératoires nécessaires à la synthèse des différentes molécules organiques et des différents complexes de ruthénium<sup>II</sup>.

Il est important de signaler que de nombreux résultats présentés au cours de cette thèse ont été obtenus en collaboration avec d'autres équipes de recherche, y compris les sept mémorants que nous avons eu le plaisir de côtoyer durant cette thèse. Les spectres de masse présentés au cours du chapitre III ont été obtenus en collaboration avec le Pr. Pascal Gerbaux et le Dr. Julien De Winter de l'université de Mons. De nombreux spectres de masse ainsi que des spectres de masse haute résolution présentés au cours de ce travail ont également été obtenus en collaboration avec le Pr. Pascal Gerbaux et le Dr. Julien De Winter. Les spectres RMN présentés au cours du chapitre VIII ont été obtenus en collaboration avec le Pr. Michel Luhmer et le Dr. Luca Fusaro de l'Université libre de Bruxelles. Les données photo-CIDNP présentées lors du chapitre IX ont été obtenues par le Pr. Michel Luhmer et les Dr. Epiphanie Mugeniwabagara et Luca Fusaro.

## Table des matières

Remerciements Avant-propos Table des matières Structure des principaux ligands cités Résumé Chapitre I – Introduction générale

1.	Introduction générale	e	1	
2.	Le domaine de l'opte	oélectronique	1	
	2.1. Aspects fondam	nentaux	2	
	2.1.1. Absorption	n photonique et diagramme de Jablonski	2	
	2.1.2. Temps de	vie et rendement quantique de luminescence	3	
	2.1.3. Processus	2.1.3. Processus de quenching à l'état excité		
	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 solair	re comme source d'énergie renouvelable	9	
	2.2.1. Photosynt	hèse	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 comple	exes de métaux de transition	17	
	2.4.1. Photosensibilisation et supersensibilisation à l'aide de systèmes			
	colorants/réducteurs organiques			
	2.4.1.1.	Photosensibilisation	19	
	2.4.1.2.	Supersensibilisation	19	
	2.4.2. Utilisation	n du $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ancré sur TiO <sub>2</sub>	20	
	2.4.3. Supersensibilisation du [Ru(TAP) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>		20	
	2.4.4. Les cellule	es 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 j	production d'hydrogène	29	
	4.1. Complexes base	és sur des ligands plans étendus pour des utilisations en photo-catalyse	31	
	4.2. Développement	t de ligand ayant des plans davantage étendus	35	

	4.3. Complexes b	pasés sur des ligands plans étendus pour réaliser une		
	photo-accumulation d'électrons			
	4.3.1. Les OL	EDs	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 thé	èse	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 MeReO3	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 vératrole	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 $\lambda^5$	91
	1.3.1. L'acide 2-iodoxybenzoïque IBX	91
	1.3.1. L'acide 2-iodoxybenzoïque IBX	

	1.3.2. Le periodinane de Dess-Martin DMP	93
	1.4. Les composés $\lambda^3$	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

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

### Chapitre V – Synthèse et caractérisation de complexes de ruthénium<sup>II</sup> à base du ligand 9,10diamino-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 [Ru(phen) <sub>2</sub> (diNH <sub>2</sub> -TAP)] <sup>2+</sup>	141
	3.2. Synthèse du [Ru(TAP)2(diNH2-TAP)]2+	143
4.	Caractérisation photochimique	153
	4.1. Le [Ru(TAP) <sub>2</sub> (9-NH <sub>2</sub> -10-NO <sub>2</sub> -TAP)] <sup>2+</sup>	153
	4.2. [Ru(TAP)2(9,10-diNH2-TAP)]2+ et [Ru(TAP)2(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. [Ru(TAP) <sub>2</sub> (diNH <sub>2</sub> -TAP)] <sup>2+</sup>	160

	4.2.6.1.1.	Oxydation	160
	4.2.6.1.2.	Réduction	160
	4.2.6.2. [Ru	(TAP)2(diimino-TAP)] <sup>2+</sup>	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<sup>II</sup> 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 [Ru(TAP) <sub>2</sub> (PHEHAT)] <sup>2+</sup>	169
	2.2. Synthèse du [Ru(TAP) <sub>2</sub> (HATPHE)] <sup>2+</sup>	174
	2.2.1. Synthèse du [Ru(TAP) <sub>2</sub> (Tapdione)] <sup>2+</sup>	174
	2.2.2. Synthèse du [Ru(TAP)2(HATPHE)]2+ via le [Ru(TAP)2(9,10-diNH2TAP)]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<sup>II</sup> 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 [Ru(phen) <sub>2</sub> (TAPHAT)] <sup>2+</sup>	199
	3.2.1. Synthèse du [Ru(phen) <sub>2</sub> (9,10-diNH <sub>2</sub> -TAP)] <sup>2+</sup>	199
	3.2.2.Synthèse du [Ru(phen) <sub>2</sub> (TAPHAT)] <sup>2+</sup>	201
	3.3. $[Ru(phen)_2(TAPHAT)Ru(phen)_2]^{2+}$	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 presence de GMP	
	et d'hydroquinone	217
7.	Conclusions et perspectives	218

8. Références

Chapitre VIII – Synthèse de complexes de ruthénium<sup>II</sup> 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 <sup>II</sup>	
	5.2. Photostabilité	243
	5.2.1. Etude de photostabilité du [Ru(phen)2(DPQQX)]2+	243
	5.2.2. Etude de photostabilité du [Ru(TAP)2(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 ancillaries 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	253
	6.2. Mesures de dichroisme circulaire	254
7.	Conclusions et perspectives	256
8.	Références	258

# Chapitre IX – Etude du comportement transitoire à différents pH des complexes [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> 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 [Ru(TAP) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	264
	3.1. Description des résultats CIDNP	
	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 [Ru(TAP)3] <sup>2+</sup>	273

221

4.	Système [Ru(TAP) <sub>2</sub> (HAT)] <sup>2+</sup>	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 [Ru(TAP)2(HAT)]2+	279
5.	Conclusion et perspectives	281
6.	Références	281

### Chapitre X – Conclusions générales

## Chapitre XI – Partie expérimentale

1.	Techniques	expéri	mentales	289			
	1.1. Spectroscopie d'absorption						
	1.2. Spectroscopie d'émission stationnaire						
	1.3. Détermination des rendements quantiques de luminescence						
	1.4. Détermination des coefficients d'extinction molaire						
	1.5. Détermination des durée de vie de l'état excite						
	1.5.1. Par laser pulse						
	1.5.2. Par spectroscopie d'émission résolue dans le temps						
	1.6. Photolyse éclair laser						
	1.7. Résonance magnétique nucléaire						
	1.8. Spectrométrie de masse						
	1.9. Chromatographie liquide à haute performance						
	1.10.	Illumi	nation continue	292			
	1.11.	Voltar	Voltampérométrie cyclique				
	1.12. Spectroscopie infrarouge						
	1.13. Synthèse sous irradiation micro-ondes						
	1.14.	Analys	se centésimale	293			
	1.15.	Dichro	oïsme 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						
	2.1.2	2.1.	Synthèse du 1,2-diparatoluènesulfonamide-4-fluorobenzène	295			
	2.1.2	2.2.	Synthèse du 1,2-diparatoluènesulfonamide-4-fluoro-5-nitrobenzène	295			
	2.1.2	2.3.	Synthèse de la 1,2-diamino-4-fluoro-5-nitrobenzène	296			
	2.1.2	2.4.	Synthèse de la 6-fluoro-7-nitroquinoxaline	296			
	2.1.2	2.5.	Synthèse de la 6-méthoxy-7-nitroquinoxaline	296			
	2.1.2	2.6.	Synthèse de la 5-amino-7-méthoxy-6-nitroquinoxaline	297			
	2.1.2	2.7.	Synthèse de la 5,6-diamino-7-méthoxyquinoxaline	297			
	2.1.2	2.8.	Synthèse du 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	298			
	2.1.2	2.9.	Synthèse du 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	298			
	2.1.3	2.10.	Synthèse de la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione	299			

2.1.3. Synthèse	e 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. Synthès	e du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène et	
1,4,5,8,9	12-hexaazatriphénylène	302
2.1.5. Synthès	e alternative du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	302
2.1.5.1.	Synthèse de la 5,6-bis(p-toluènesulfonamido)quinoxaline	302
2.1.5.2.	Synthèse de la 5,6-bis(p-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. Protectio	on 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. Synthès	e du 9-amino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	307
2.1.8.Synthèse	e 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. Synthès	e 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(p-toluènesulfonamido)benzene	310
2.1.9.6.	Synthèse du 1,2-bis(p-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. Synthe	èse de dérivés du vératrole	313
2.1.10.1.	Synthèse du 4,5-dinitro-vératrole	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-diphtalimidobenzène	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-dimethoxy-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. Synthe	èse de différents ligands polyazaaromatiques	317
2.1.11.1.	Synthèse de la dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine (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.	Synthè	se 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. Synthès	se des n	nolécules présentées au chapitre III	320
2.1.12.1.	Synthè	se du BTI	320
2.1.12.2.	Oxyda	tion du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	320
2.1.12.3.	Oxyda	tion du 2-chloro-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	321
2.1.12.4.	Oxyda	tion du 3-chloro-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	321
2.1.12.5.	Oxyda	tion des 2- et 3-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	321
2.1.12.6.	Oxyda	tion du 2-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	322
2.1.12.7.	Oxyda	tion du 3-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	322
2.1.12.8.	Oxyda	tion du 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	322
2.1.12.9.	Oxyda	tion du 2-formyl-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	323
2.1.12.10.	Oxyda	tion du 2-méthyl-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	323
2.1.12.11.	Oxydat	tion du 2-éthanoloxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	324
2.1.12.12.	Oxydat	tion du 2,3-diméthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	324
2.1.12.13.	Oxydat	tion du 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène	324
2.1.12.14.	Oxydat	tion de la quinoxaline	325
2.1.12.15.	Oxydat	tion de la 6-chloro-quinoxaline	325
2.1.12.16.	Oxydat	tion de la 6-bromo-quinoxaline	325
2.1.12.17.	Oxydat	tion de la 6-iodo-quinoxaline	326
2.1.12.18.	Oxydat	tion de la 6-chloro-7-nitro-quinoxaline	326
2.1.12.19.	Oxydat	tion de la 6-bromo-7-nitro-quinoxaline	326
2.1.12.20.	Oxydat	tion de la 6-iodo-7-nitro-quinoxaline	327
2.1.12.21.	Oxydat	tion de la 6-méthoxy-7-nitro-quinoxaline	327
2.1.12.22.	Oxydat	tion de la 2-hydroxy-quinoxaline	327
2.1.12.23.	Oxydat	tion de la 6-nitro-quinoxaline	328
2.1.12.24.	Oxydat	ion de la 2-hydroxy-6-nitro-quinoxaline	328
2.1.12.25.	Oxydat	tion de la 6,7-dichloro-quinoxaline	329
2.1.12.26.	Oxydat	tion de la 5-chloro-6-nitro-quinoxaline	329
2.1.12.27.	Oxydat	ion de la 5-méthoxy-6-nitro-quinoxaline	329
2.1.12.28.	Oxydat	ion de la 5-méthyl-quinoxaline	330
2.2. Synthèse des c	omplex	es de ruthénium <sup>II</sup>	330
2.2.1. Synthèse	de Ru(	TAP) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	330
2.2.2. Synthèse	de Ru(	phen) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	330
2.2.3. Synthèse	de [Ru	$(TAP)_2(phendione)]^{2+}.2PF_6$	331
2.2.4. Synthèse	de [Ru	$(\text{phen})_2(\text{diNH}_2\text{TAP})]^{2+}.2\text{PF}_6$	332
2.2.5. Synthèse	de [Ru	(phen) <sub>2</sub> (diNH <sub>2</sub> phen)] <sup>2+</sup> .2Cl	332
2.2.6. Synthèse	de [Ru	(TAP) <sub>2</sub> (diNH <sub>2</sub> phen)] <sup>2+</sup> .2Cl <sup>-</sup>	332
2.2.7. Synthèse	de [Ru	$(TAP)_2(phen)]^{2+}.2NO_3^{-1}$	332
2.2.8. Synthèse	de [Ru	$(TAP)_3]^{2+}.2CI^{-}$	333
2.2.9. Synthèse	de [Ru	$(TAP)_2(PHEHAT)]^{2+}.2Cl^{-1}$	333
2.2.10. Synthès	se de [R	u(TAP) <sub>2</sub> (DPPZ)] <sup>2+</sup> .2Cl <sup>-</sup>	333
2.2.11. Synthèse des complexes [Ru(phen) <sub>2</sub> (DPQQX)] <sup>2+</sup> , [Ru(TAP) <sub>2</sub> (DPQQX)] <sup>2+</sup> ,			
[Ru(pho	en)2(PD	$PPZ)]^{2+} et [Ru(TAP)_2(PDPPZ)]^{2+}$	334
2.2.12. Synthès	se de [R	u(phen) <sub>2</sub> (TAPQX)] <sup>2+</sup> .2Cl <sup>-</sup>	335

	2.2.13.	Synthèse de [Ru(TAP)2(diiminoTAP)]2+.2Cl	335
	2.2.14.	Synthèse de [Ru(TAP)2(9-NH2-10-NO2TAP)]2+.2Cl	336
	2.2.15.	Synthèse de [Ru(TAP)2(diNH2TAP)]2+.2CI	337
	2.2.16.	Synthèse de[Ru(TAP)2(HATPHE)]2+.2Cl	337
	2.2.17.	Synthèse de [Ru(phen)2(TAPHAT)]2+.2Cl par condensation entre	
		le [Ru(phen)2(diNH2TAP)]2+ et la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione	338
	2.2.18.	Synthèse de [Ru(phen)2(TAPHAT)]2+.2Cl par condensation entre	
		le [Ru(phen)2(diNH2TAP)]2+ et le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène	338
	2.2.19.	Synthèse du [Ru(phen) <sub>2</sub> (TAPHAT)Ru(phen) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup>	339
3.	Références		340

## Structure des principaux ligands cités







(NH2TAP)



9-amino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène 9-amino-10-nitro-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène (9-NH2-10-NO2-TAP)



9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène



1,10-phénanthrolino[5,6-b]1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène (PHEHAT)

dipyrido[3,2-f:2',3'-h]quinoxalino[2,3-b]quinoxaline (DPQQX)



1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione



2,2'-bipyrazine

(bpz)

OMe

N=





1,4,5,8-tétraazaphénanthrèno[9,10-b]1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène (TAPHAT)

tétrapyrido[3,2-a:2';3'-c:3";2"-h:2"',3"-j]phénazine (TPPHZ)

pyrazino[2,3-i]dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phénazine (PDPPZ)

(9-MeO-TAP) (HAT)



NH2

9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

(diNH2TAP)

H<sub>2</sub>N



(9-OH-TAP)



1,4,5,8-tétraazaphénanthrène (TAP)







### Résumé

Les complexes de métaux de transition, et plus particulièrement de ruthénium<sup>II</sup>, ont connu un essor formidable depuis le milieu des années 1950 avec la découverte du complexe [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. Depuis lors, de nombreuses recherches et découvertes ont permis de mettre au point un schéma photophysique prototypique pour les complexes de ruthénium<sup>II</sup> 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<sup>II</sup> qui possèdent des applications dans des domaines variés. Ils sont par exemple utilisés dans le domaine de la photoconversion 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<sup>II</sup> 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  $\pi$ -accepteur prononcé. L'utilisation de tels ligands permet d'accéder à des complexes de ruthénium<sup>II</sup> dont le caractère photo-oxydant est davantage prononcé que celui de leurs analogues de type [Ru(bpy)3]24. 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<sup>II</sup>.

Les ligands  $\pi$ -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<sup>II</sup> 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 photoconversion 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-tétraazaphénanthrèno[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<sup>II</sup>. 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 [Ru(TAP)2(diNH2TAP)]2+ et [Ru(TAP)2(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 [Ru(TAP)2(diNH2TAP)]2+. Ce complexe précurseur a ensuite permis d'accéder à des complexes tels que le [Ru(TAP)2(HATPHE)]2+. Les complexes à base du ligand 9,10-diamino-1,4,5,8tétraazaphénanthrène, à savoir le [Ru(TAP)2(diNH2TAP)]2+ et le [Ru(phen)2(diNH2TAP)]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 [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> et [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup>. 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 <sup>1</sup>H 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<sup>II</sup>, 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<sup>II</sup> à savoir le [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup>. 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<sup>II</sup> 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 A

## Chapitre I

## **Introduction Générale**

We are like tenant farmers chopping down the fence around our house for fuel when we should be using Nature's inexhaustible sources of energy – sun, wind, and tide. [...] I'd put my money on the sun and solar energy. What a source of power ! I hope we don't have to wait until oil and coal run out before we tackle that.

Thomas Edison

### 1. Introduction générale

Devant le nombre limité des ressources énergétiques non-renouvelables sur terre, il a été nécessaire de conscientiser la société actuelle quant à leur utilisation, leur disponibilité ainsi qu'à des alternatives potentielles. Cette conscientisation sociétale est répercutée par un grand nombre de recherches fondamentales dans le domaine de la chimie. En effet, il devient courant d'orienter la recherche vers des domaines plus respectueux de l'environnement ou dans le but d'améliorer les technologies disponibles afin d'en augmenter le rendement, ou plus simplement pour essayer de diminuer les coûts engendrés afin de les rendre disponibles au plus grand nombre. Nous pouvons notamment citer des exemples en chimie organique, où certaines synthèses peuvent être améliorées en utilisant des catalyseurs recyclables, comme c'est le cas pour la synthèse de l'ibuprofène, procédant en six étapes selon le procédé développé par la compagnie Boots et en trois étapes selon le procédé catalytique développé par la compagnie BHC, permettant également une économie d'atomes. Cette stratégie « catalytique » est couramment utilisée en chimie organique ainsi qu'en chimie verte afin d'accéder rapidement à des composés habituellement compliqués à obtenir.

En photochimie, il est encore plus aisé de se rendre compte de l'implication de tels processus. En effet, au cours des dernières années, l'évolution des technologies a permis de passer de nos appareils énergivores tels que les écrans cathodiques ou les ampoules à incandescence à des systèmes d'éclairage basés sur les « light-emitting diodes » LEDs<sup>a</sup> ou les « organic light emitting diodes » OLEDs qui sont moins énergivores que leurs prédécesseurs<sup>[11]</sup>. De plus, cette conscientisation sociétale, probablement aussi générée par le premier choc pétrolier de 1973, a permis de développer davantage l'utilisation de panneaux solaires, utilisation jusque-là réservée à l'exploration de l'espace<sup>[21]</sup>. De nos jours encore, de nombreuses recherches visent à améliorer la productivité de ces panneaux solaires, à trouver des solutions pour le recyclage de ces derniers ou à mettre au point de nouveaux systèmes permettant d'augmenter le rendement de ceux-ci. De plus, toujours sous l'impulsion de la crise pétrolière, une recherche poussée a été consacrée au développement de nouvelles technologies permettant de convertir l'énergie solaire en énergie chimique ou en électricité. Ces systèmes se sont rapidement développés autour de certains métaux de transition et se sont principalement focalisés sur des complexes basés sur le ruthénium. Cette partie introductive sera donc centrée sur des complexes de métaux de transition.

### 2. Le domaine de l'optoélectronique

L'optoélectronique est un domaine scientifique qui consiste à mettre au point des composants électroniques qui émettent ou interagissent avec la lumière. Le domaine de l'optoélectronique englobe donc les cellules solaires qui vont interagir avec le rayonnement solaire pour produire de l'électricité, ainsi que le domaine qui consiste à convertir de l'électricité en lumière pour des applications comme l'éclairage et la fabrication d'OLEDs. Les matériaux utilisés dans le domaine de l'optoélectronique reposent principalement sur l'utilisation de métaux, bien que des matériaux purement organiques existent aussi<sup>[3, 4]</sup>. Ces derniers ne seront cependant pas développés dans la partie introductive de ce travail.

Le choix du métal est important pour les applications dans le domaine de l'optoélectronique. En effet, il faut que le complexe métallique soit stable à l'état fondamental ainsi qu'à l'état excité. En fonction des applications, il faut que le complexe absorbe la lumière dans une certaine gamme de longueurs

<sup>\*</sup> Notons également que Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura sont les récipiendaires du prix Nobel de physique 2014 pour leur invention des diodes électroluminescentes bleues efficaces, permettant d'obtenir des sources économiques de lumière blanche intense

d'onde ou émette de la lumière en un temps donné dans une gamme de longueurs d'onde précise. De plus, il est nécessaire que le complexe ait une durée de vie relativement longue. C'est donc pour ces raisons que les complexes de métaux de transition couramment utilisés dans le cadre des OLEDs sont basés sur des métaux appartenant à la classe d6 tels que le rhodium<sup>III</sup> ou iridium<sup>III</sup>. En effet, les complexes basés sur ces métaux ont un faible coefficient d'extinction molaire mais présentent un rendement quantique de luminescence très élevé<sup>[5,6]</sup>. D'autre part, les complexes basés sur des métaux de type rhénium<sup>I</sup>, ruthénium<sup>II</sup> ou osmium<sup>II</sup>, bien qu'utilisés également dans le développement d'OLEDs, trouvent principalement des applications dans le domaine de la conversion d'énergie solaire car ils présentent le plus souvent un coefficient d'extinction molaire élevé. Les métaux comme le Fe<sup>II</sup>, bien que fort intéressants d'un point de vue photochimique et qui possèdent une forte abondance naturelle, sont moins utilisés car ils sont souvent moins stables et présentent également une durée de vie de l'état excité qui est plus courte. Finalement, les métaux de type Cr (0), Mo (0) ou encore W (0) sont souvent instables suite au processus de transfert d'électron. Pour ce qui concerne la classe des composés d<sub>8</sub>, comme le Platine (II) ou le Palladium (II), ils sont rarement stables lorsque l'étage d'oxydation passe à +3. Pour la classe des métaux d<sub>10</sub>, comme le Cuivre (I), ces derniers sont rarement utilisés car ils s'accompagnent de changement structuraux lors du passage Cu(II/I). De plus, le cuivre est relativement labile, ce qui entraîne bien souvent un manque de stabilité de ces complexes.

### 2.1. Aspects fondamentaux

Avant de développer de manière plus approfondie les mécanismes et phénomènes impliqués dans le fonctionnement de matériaux utiles en optoélectronique, il convient de développer brièvement certains facteurs importants.

### 2.1.1. Absorption photonique et diagramme de Jablonski

L'absorption d'un photon d'énergie adéquate par une molécule permet de réaliser une transition d'un état fondamental vers un état excité. Cette transition est définie comme étant une transition verticale selon le principe de Franck-Condon. <sup>[7]</sup> Elle s'effectue en quelques femtosecondes et la molécule reste dans un état figé lors de cette transition de telle manière que la distance interatomique ne change pas. <sup>[8]</sup> Une fois à l'état excité, la molécule va céder de l'énergie vibrationnelle sur une échelle temporelle de quelques picosecondes de manière à peupler l'état excité de plus basse énergie.



Figure 1: Illustration de la transition verticale selon le principe de Franck-Condon

C'est au départ de cet état excité que la molécule peut participer à différents processus qui sont repris dans le diagramme de Perrin-Jablonski.<sup>[9, 10]</sup>



Figure 2: Diagramme de Perrin-Jablonski. VR correspond à une relaxation vibrationnelle, IC correspond à une conversion interne. Le terme ISC permet de définir la conversion inter-système.

En considérant tout d'abord l'état singulet excité, la molécule peut retourner à l'état fondamental via trois processus principaux. Le premier est la fluorescence, qui consiste en l'émission d'un photon de l'état excité singulet, permettant ainsi le retour vers l'état fondamental. Cette fluorescence a lieu généralement dans un laps de temps de quelques nanosecondes. La molécule peut également retourner à son état fondamental par relaxation non-radiative par échange d'énergie avec son environnement. Finalement, la dernière voie de désactivation peut être liée à une réaction chimique. Il peut s'agir d'une dissociation activée par la lumière, comme c'est le cas du diazométhane, d'une simple réaction chimique, d'un transfert d'énergie ou encore d'un transfert d'électron comme c'est le cas des réactions impliquant l'oxygène par exemple.

Un phénomène appelé « Intersystem Crossing » ISC peut également avoir lieu au départ de l'état singulet excité. Ce phénomène permet de convertir l'état excité de type singulet en un état excité de type triplet. Les mêmes processus de désactivation peuvent avoir lieu au départ de cet état triplet, à la seule différence que le phénomène d'émission est désormais qualifié de phosphorescence. Cette transition de l'état triplet excité vers l'état singulet fondamental est normalement interdite par les règles de sélection, de telle manière qu'elle s'effectue généralement avec une probabilité d'émission plus faible. Ceci a pour conséquence que l'échelle de temps de la phosphorescence est plus grande que celle de la fluorescence.

### 2.1.2. Temps de vie et rendement quantique de luminescence

Il existe plusieurs grandeurs physiques pour caractériser l'état excité de la molécule, à savoir la durée de vie et le rendement quantique de luminescence. Le temps de vie représente la vitesse de disparition d'une espèce A à l'état excité et prend en compte les différentes constantes de vitesse qui influencent cette durée de vie. L'équation de l'évolution de l'espèce A\* au cours du temps est alors donnée par :

$$[A^*]_{(t)} = [A^*]_{(0)}e^{-k_i t} = [A^*]_{(0)}e^{-\frac{t}{\tau}}$$
 avec  $\tau = \frac{1}{k_i}$ 

En effet, l'émission d'un photon est contrôlée par une constante de vitesse radiative k<sub>r</sub> alors que la désexcitation non radiative est contrôlée par une constante de désactivation non radiative k<sub>nr</sub>. Dans le cas des complexes de métaux de transition, un troisième phénomène, dit d'activation thermique, peut aussi constituer une source de désactivation. L'équation régissant la durée de vie peut être décrite comme telle :

$$\tau = \frac{1}{(k_r + k_{nr} + Ae^{\frac{-\Delta E}{RT}})}$$

Le rendement quantique de luminescence  $\phi$  est une grandeur physique qui représente la capacité d'un composé à émettre de la lumière. Cette grandeur a été introduite afin de pouvoir uniformiser les données établies par les nombreuses équipes de recherche. En effet, le rendement quantique de luminescence est une grandeur qui est indépendante de la source excitatrice, de telle manière que pour un même composé, le rendement quantique de luminescence sera identique, que la source excitatrice soit de très faible intensité ou au contraire très énergétique. Ce rendement quantique de luminescence correspond au rapport entre le nombre de photons qui sont émis par un échantillon et le nombre de photons qui sont absorbés. Il peut être défini comme suit :

$$\phi = \frac{kr}{k_r + \sum_i k_{nri}}$$

Expérimentalement, le rendement quantique de luminescence peut être mesuré par comparaison à un composé de référence dont le rendement quantique est connu et certifié. Il convient alors d'utiliser l'équation suivante.

$$\phi_{em} = \phi_{em}^{ref} \int \frac{I_{em}^{x} dv A_{ref}^{\lambda} \eta_{x}^{2}}{I_{em}^{ref} dv A_{x}^{\lambda} \eta_{ref}^{2}}$$

où  $\phi$  représente le rendement quantique de luminescence, I est relié à l'intensité d'émission, ou à l'aire sous la courbe d'émission, A représente l'absorbance et  $\eta$  correspond à l'indice de réfraction du milieu.

### 2.1.3. Processus de quenching de l'état excité

Nous avons pu observer sur le diagramme de Perrin-Jablonski (figure 2) qu'un processus dit de quenching pouvait également contribuer à la désactivation de l'état excité. Ce phénomène de quenching prend en compte les processus réactionnels à l'état excité, tels qu'une photo-réaction, un transfert d'énergie, un transfert de proton ou un transfert d'électron. Les quenching par transfert d'énergie ou d'électron seront détaillés par la suite. Il faut également noter qu'une distinction supplémentaire peut être faite entre un quenching dynamique et un quenching statique.

### 2.1.3.1. Quenching dynamique

Le phénomène de quenching dynamique a lieu entre une molécule à l'état excité A\* et un quencheur Q. Ces deux molécules doivent diffuser l'une vers l'autre pour que le processus de quenching puisse avoir lieu. L'équation de l'évolution de l'espèce A\* au cours du temps est alors donnée par :

$$[A^*] = [A^*]_0 e^{-\left(\frac{1}{\tau_0} + k_q[Q]\right)t}$$

4

Il est dès lors possible d'extrapoler la durée de vie de l'état excité de l'espèce A en présence de quencheur comme étant :

$$\tau = \frac{1}{\frac{1}{\tau_0} + k_q[Q]} = \frac{\tau_0}{1 + k_q \tau_0[Q]}$$

Nous pouvons dès lors extraire de cette expression l'équation de Stern-Volmer qui peut être exprimée en fonction de la durée de vie ou de l'intensité de luminescence de l'espèce A :

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0[Q] = 1 + K_{SV}[Q]$$

En portant en graphique  $\tau_0/\tau$  ou I<sub>0</sub>/I en fonction de la concentration en quencheur, il est possible de déterminer la constante de Stern-Volmer K<sub>SV</sub> qui correspond à la pente de la droite. Il est ensuite possible d'en extraire la valeur de la constante cinétique de quenching k<sub>q</sub>.

### 2.1.3.2. Quenching statique

Le quenching statique est un processus qui a lieu le plus souvent lorsque la concentration en quencheur est trop élevée ou lorsque le quencheur et l'espèce A forment un complexe de rencontre à l'état fondamental. Ce phénomène de quenching rend donc le processus de diffusion non nécessaire. A cause de sa nature, ce type de quenching affecte uniquement l'intensité d'émission du complexe, mais pas sa durée de vie. Il est ici encore possible de déterminer la constante de quenching statique via une équation de Stern-Volmer :

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

avec  $K_s$  qui correspond à la composante statique du quenching. Cette équation n'est d'application que si le processus de quenching est régi uniquement par un processus de quenching statique. Le plus souvent cependant, nous nous trouvons en présence d'un quenching statique ainsi que d'un quenching dynamique. L'équation de Stern-Volmer obtenue pour un régime dynamique doit alors être multipliée par celle obtenue en régime statique. L'équation devient ainsi :

$$\frac{I_0}{I} = (1 + K_D[Q])(1 + K_S[Q]) = 1 + (K_S + K_D)[Q] + K_S K_D[Q]^2$$

avec  $K_S$  qui correspond à la composante statique du quenching et  $K_D$  qui correspond à la composante dynamique du quenching et vaut  $k_q \tau_0$ . Cette équation peut être résolue à l'aide de mesures de durées de vie qui permettent de mesurer uniquement la partie dynamique du quenching.

### 2.1.4. Transfert d'énergie et transfert d'électron

Il est également possible, toujours au départ de l'état excité, que la molécule soit impliquée dans des processus de transfert d'énergie ou d'électrons qui vont entrer en compétition avec les autres processus précédemment décrits.

Les processus de transfert d'énergie entre un donneur D et un accepteur A peuvent être de deux types, à savoir un transfert d'énergie de type Förster ou de type Dexter. <sup>[11, 12]</sup>

### 2.1.4.1. Mécanisme de Förster

Le premier mécanisme de transfert d'énergie est le transfert de type Förster. Ce transfert correspond à un mécanisme coulombien de transfert d'énergie ou encore un transfert de type dipôle-dipôle. Le mécanisme de Förster peut être schématisé comme un balancier vertical :



Figure 3: Illustration du mécanisme de transfert d'énergie de Förster

Le mécanisme de Förster est applicable pour les molécules dont la distance est comprise entre 1 et 20 nm environ. A la vue du schéma et du mécanisme de balancier vertical, il apparaît immédiatement que le mécanisme de Förster n'est applicable que pour les molécules dont la multiplicité est de type singulet.

### 2.1.4.2. Mécanisme de Dexter

Le mécanisme de Dexter est applicable aux molécules qui sont très proches dans l'espace, à une distance plus petite qu'un nanomètre. Afin qu'un transfert d'énergie de type Dexter puisse se produire, il est également nécessaire qu'il y ait un bon recouvrement entre les orbitales HOMO et LUMO du donneur excité et celles de l'accepteur à l'état fondamental. Le mécanisme de Dexter peut être schématisé comme un balancier horizontal résultant en un double transfert d'électron :





Nous pouvons observer sur le schéma que ce type de transfert d'énergie est applicable pour les molécules dont la multiplicité est de type singulet ou triplet.

### 2.1.4.3. Transfert d'électron : théorie de Marcus<sup>[13]</sup>

Le processus de transfert d'électron répond au principe de Franck-Condon, c'est à dire que la géométrie des composés ainsi que du solvant qui les entoure reste figée pendant le processus de transfert d'électron. Comme le transfert d'électron induit un changement de polarisation, les molécules

de solvant ainsi que les produits formés doivent se réorganiser, avec une énergie de réorganisation  $\lambda$ . De plus, la théorie de Marcus introduit le fait que le système passe par un état de transition par activation thermique. Cet état de transition correspond au croisement entre la courbe de potentiel des réactifs et celle des produits.



Figure 5: Représentations des énergies libres, de réorganisation et d'activation dans le cadre de la théorie de Marcus

D'un point de vue énergétique, la constante de vitesse du transfert d'électron suit la même forme exponentielle que l'équation de Eyring, à savoir :

$$k_{ET} = Ae^{\left(\frac{-\Delta G^{*}}{RT}\right)}$$

où  $\Delta G^{\ddagger}$  correspond à l'énergie libre d'activation. L'intersection des courbes de potentiels permet de corréler l'énergie d'activation à l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^{\circ}$  et l'énergie de réorganisation  $\lambda$  selon l'équation suivante :

$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda}$$

Le terme préexponentiel A permet de prendre en compte le couplage électronique entre le donneur d'électron et l'accepteur d'électron. L'intensité de ce couplage électronique H<sub>AB</sub> offre la possibilité de déterminer si ce transfert d'électron est adiabatique ou non-adiabatique, en d'autres termes si ce transfert d'électron va procéder avec une forte probabilité, et donc un couplage électronique important ou si au contraire il va procéder avec une faible probabilité, et donc un couplage électronique faible.



Figure 6: Représentation du processus adiabatique de transfert d'électron

La force du couplage électronique entre le donneur et l'accepteur est donnée par le terme de couplage adiabatique  $H_{AB}$ . De manière générale, un processus de transfert d'électron peut être considéré comme adiabatique si ce couplage électronique correspond à au moins  $2H_{AB}$ . Si le couplage correspond à  $H_{AB}$ ,

le transfert d'électron peut être considéré comme non-adiabatique, et procède donc avec une probabilité plus faible. En prenant ces paramètres en compte, l'équation de Marcus devient alors :

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{h/2\pi} H_{AB}^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda RT}} e^{\left(\frac{-\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right)}$$

Il est également intéressant de noter que l'énergie d'activation, et donc la constante de vitesse du transfert d'électron, dépend de manière quadratique du terme ( $\lambda + \Delta G^{\circ}$ ). Cela implique que la vitesse du transfert d'électron devrait augmenter jusqu'à arriver à un maximum (cas où  $|\lambda| = |\Delta G^{\circ}|$ ). Cette région est définie comme étant la région *normale*. Par la suite, lorsque l'exergonicité devient davantage importante, la vitesse du transfert d'électron va diminuer et le système entre donc dans une région dite *inverse*. Ces différentes régions ont également été mises en évidence de manière expérimentale (figure 7) <sup>[14]</sup>.



Figure 7: Constante de transfert d'électron intramoléculaire en fonction de l'énergie libre. Figure reprise de la référence 14

Cette théorie de Marcus peut également s'appliquer à des molécules à l'état excité. C'est le cas de nombreuses réactions menées avec les complexes de ruthénium<sup>II</sup> développés au laboratoire de chimie organique et photochimie en présence de réducteurs. Dans le cas des complexes de ruthénium<sup>II</sup>, les propritétés oxydantes et réductrices sont influencées par l'excitation photonique du complexe métallique. A l'état excité, les propriétés oxydantes et réductrices du complexe de ruthénium<sup>II</sup> sont exaltées, comme représenté à la figure 8.



Figure 8: Illustration de l'augmentation du pouvoir oxydant et réducteur d'un complexe de ruthénium<sup>II</sup> à l'état excité

Une fois à l'état excité, le complexe de ruthénium<sup>II</sup> peut dès lors être réduit par transfert d'électron à partir d'un réducteur. De manière générale, il est possible d'estimer l'énergie libre d'un transfert d'électron en prenant en compte les potentiels d'oxydation et de réduction des espèces impliquées ainsi que le terme  $\Delta E_{0-0}$  qui correspond à la différence d'énergie entre l'orbitale HOMO et l'orbitale LUMO du luminophore.

$$\Delta G_{ET}^{0} = F\left(E_{\underline{D}^{\cdot+}}^{0} - E_{\underline{A}}^{0}\right) - \Delta E_{0-0}$$

Le terme  $\Delta E_{0-0}$  est généralement estimé à partir du maximum d'émission de l'espèce considérée.

### 2.2. L'énergie solaire comme source d'énergie renouvelable

Le développement des énergies renouvelables et principalement de la conversion d'énergie solaire connaît un intérêt considérable depuis le premier choc pétrolier de 1973.<sup>[15-18]</sup> Depuis lors, une prise de conscience à l'échelle mondiale a permis de montrer l'intérêt de convertir l'énergie solaire en énergie chimique, de manière analogue à la photosynthèse naturelle. Nous allons dès lors nous focaliser sur les différents systèmes qui ont été mis au point au fil des années et qui trouvent leur inspiration dans le schéma de la photosynthèse naturelle.

### 2.2.1. Photosynthèse

La photosynthèse représente une source d'inspiration incommensurable pour de nombreux chercheurs tant la nature a pu mettre au point un système complexe permettant à la vie de prendre place. Bien que le mécanisme de la photosynthèse soit fort compliqué et procède avec un rendement très faible, il est cependant intéressant de le développer dans cette partie du travail pour comprendre les mécanismes impliqués dans cette conversion d'énergie solaire en énergie chimique.





### 2.2.1.1. Le Photosystème II

La photosynthèse débute par l'absorption d'un photon par un pigment de chlorophylle *a* présent dans l'entité « Photosystème II » PSII. <sup>[20-26]</sup> Cette absorption va donc générer le pigment de chlorophylle excité, au départ duquel un transfert d'électron vers la phéophytine a lieu. Cette molécule de phéophytine n'est autre qu'une molécule de chlorophylle *a* dont le centre Mg<sup>2+</sup> est absent.



Figure 10: Molécule de chlorophylle a (haut) ainsi que la molécule de phéophytine (bas)

Cet électron est ensuite transféré à une molécule de plastoquinone. La molécule de plastoquinol peut finalement être obtenue lorsque deux protons et deux électrons ont été transférés vers la molécule de plastoquinone. <sup>[27, 28]</sup>



Figure 11: Molécule de plastoquinone et son analogue réduit, le plastoquinol

La molécule de plastoquinol peut ensuite réagir avec le cytochrome *b6f*, qui va lui même servir de relais dans cette cascade de transfert d'électron. Cette étape est primordiale pour le processus de photosynthèse car elle va permettre de générer un transfert de proton transmembranaire qui sera utilisé *in fine* pour produire de l'adénosine triphosphate, ATP. Le fonctionnement de cette étape de transfert de proton peut être représenté de la manière suivante : une molécule de plastoquinol se lie à une partie du cytochrome *b6f* avant d'être oxydée en semiquinone par le centre métallique du cytochrome. Ce centre métallique est en réalité une protéine de Rieske, c'est à dire qu'elle est composée d'un cluster de deux atomes de fer et de deux atomes de soufre. <sup>[29-33]</sup> Cette oxydation a pour résultat de libérer deux protons à l'intérieur de la membrane. Le centre métallique réduit peut dès lors transférer un électron vers une protéine de plastocyanine. La protéine de plastocyanine est une protéine qui contient un atome de cuivre<sup>II</sup>. Ce dernier est lié à quatre ligands différents lui conférant ainsi une structure pyramidale triangulaire distordue. Les quatre ligands sont deux histidines qui vont se lier via des liens azotés, ainsi qu'une cystéine et une méthionine qui vont se lier via des liens soufrés. <sup>[34-37]</sup>



Figure 12: Cœur de cuivre de la molécule de plastocyanine

La semiquinone préalablement générée peut ensuite transférer un électron au travers du centre Hème générant ainsi la plastoquinone. L'électron transféré au travers du centre Hème permet de réaliser la réaction inverse, à savoir réduire une molécule de plastoquinone en semiquinone. Le cycle peut ensuite être répété une seconde fois, à savoir qu'une molécule de plastoquinol va se lier au complexe, transférer deux protons ainsi qu'un électron vers une protéine de plastocyanine. La semiquinone générée va finalement transférer un dernier électron vers la molécule de semiquinone générée lors du premier cycle via le centre Hème, donnant lieu à une molécule de quinone complètement réduite qui va pouvoir à nouveau former la plastoquinol en se protonnant dans le milieu extracellulaire.



Figure 13: Représentation du processus de transfert d'électrons et de protons entre le plastoquinol et la plastocyanine

Après ce processus, quatre protons sont désormais présents dans le lumen, et deux électrons ont été transférés, chacun d'eux se trouvant sur une protéine de plastocyanine. La plastocyanine monoréduite va ensuite transférer cet électron au centre « Photosystème I » PSI, sur la partie P700 de ce dernier qui correspond à un dimère de chlorophylle *a* modifiée. <sup>[38, 39]</sup> La molécule ainsi réduite peut être excitée par absorption d'un rayonnement lumineux afin de continuer à transférer l'électron. Le centre PSI est en réalité constitué de plusieurs composants, à savoir la molécule de P700 qui va servir de premier relais d'électron ainsi que d'autres molécules de chlorophylle qui vont permettre d'acheminer les électrons jusqu'au centre de ferrédoxine qui correspond à un cluster de quatre atomes de fer et quatre atomes de soufre. <sup>[40-44]</sup> L'électron arrive finalement à l'enzyme ferrédoxine-NADP+ oxydoréductase (NADP = Nicotinamide adénine dinucléotide phosphate). Lorsque deux électrons sont acheminés jusqu'à cette enzyme, la production de NADPH peut être réalisée et cet NADPH peut finalement entrer dans le cycle de Calvin-Bassham-Benson. <sup>[45]</sup> Comme mentionné précédemment, lors de la réduction de la protéine de plastocyanine, quatre protons sont également transférés vers le milieu intracellulaire. Ce gradient de proton est capital car il permet à l'ATP synthase de produire de l'ATP qui constitue la source d'énergie pour toutes les molécules. Nous pouvons donc voir qu'au départ de

l'absorption de photons, une cascade électronique mène à la production de NADPH et d'ATP, vitaux pour l'organisme.

### 2.2.1.2. Une réaction secondaire - La scission de l'eau

Derrière ce processus naturel essentiel se cache également une réaction qui fascine le monde scientifique, à savoir la scission de la molécule d'eau. En effet, la deuxième étape de la photosynthèse, à savoir le transfert de l'électron du pigment de chlorophylle excité vers la phéophytine, va générer le pigment oxydé. Ce pigment oxydé est régénéré à l'aide d'un complexe appelé « Oxygen-Evolving Complex » OEC aussi connu sous le nom de « Water-Splitting Complex ». <sup>[46, 47]</sup> Ce complexe est constitué d'un cluster de quatre atomes de manganèse et un atome de calcium et permet de régénérer le pigment de chlorophylle en oxydant une molécule d'eau. Bien que la nature du manganèse dans le OEC ait été mise en évidence depuis longtemps, il a fallu attendre pour pouvoir confirmer qu'il s'agissait bien d'un cluster de quatre atomes de manganèse. <sup>[48-50]</sup>



Figure 14: Représentation du cluster de manganèse de l'oxygen-evolving complex OEC, figure reprise de [50]

Cette preuve a pu être fournie par des mesures d'EPR<sup>[51-53]</sup> démontrant par la même occasion qu'un intermédiaire de réaction était paramagnétique. Le calcium, bien que courant dans de nombreux organismes, n'a pas un rôle anodin dans le processus d'oxydation de l'eau.<sup>[54]</sup> En effet, il a été montré que le mode de liaison de ce métal dépendait de l'intermédiaire de réaction de l'OEC, qu'il pouvait lier une molécule d'eau et que de surcroît, il modifiait le potentiel d'oxydoréduction de l'OEC.

Le OEC va permettre de réaliser quatre réductions successives du pigment de chlorophylle oxydé. Une fois ces quatre réductions réalisées, le OEC est capable d'oxyder une molécule d'eau, générant ainsi une molécule de dioxygène. Cette réaction peut être décrite comme telle :

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

Chaque intermédiaire de réaction peut être nommé comme « état S<sub>n</sub> » avec n allant de 0 à 4, ce qui permet de développer le cycle décrit par Kok dans les années 1970. <sup>[55-57]</sup>



Figure 15: Cycle de Kok, figure reprise de [47]

L'état S<sub>0</sub> correspond au complexe OEC le plus réduit. Chaque étape du passage de S<sub>0</sub> à S<sub>4</sub> est induite de manière photochimique. La transition de S<sub>4</sub> à S<sub>0</sub> est extrêmement rapide et ne nécessite par contre pas d'activation photochimique. De plus, cette étape étant extrêmement rapide, il est difficile de caractériser entièrement l'intermédiaire. Il a cependant pu être démontré qu'une molécule de tyrosine, proche du cluster métallique, était impliquée dans la réaction entre S<sub>3</sub> et S<sub>0</sub>, passant donc par l'intermédiaire S<sub>4</sub>. La tyrosine joue également le rôle de connecteur électronique entre le OEC et la chlorophylle préalablement oxydée. <sup>[58-66]</sup>



Figure 16: Illustration du cluster métallique et de la molécule de tyrosine impliquée dans le cycle de Kok, figure reprise de [47]

Il est aisé de comprendre, au travers de cet exemple concernant la photosynthèse, pourquoi le domaine de l'énergie solaire a connu un tel engouement. Au départ de l'absorption d'un photon, il a en effet été montré qu'il était possible de produire de l'énergie chimique utilisable par l'organisme vivant ainsi que de convertir une molécule d'eau en dioxygène et en protons. Nous allons à présent exposer les différents systèmes qui ont été développés au cours des années dans le but de convertir cette énergie solaire en électricité ou de l'utiliser comme source d'énergie pour produire de l'hydrogène et de l'oxygène.

### 2.3. Conversion d'énergie solaire

L'effet photovoltaïque, rapporté pour la première fois par A. E. Becquerel en 1839<sup>[67]</sup> et suivi par la contribution majeure sur l'effet photo-électrique <sup>[68]</sup> a connu un développement rapide à partir des années 1950. En effet, dans les années 1950, les laboratoires Bell s'attelaient au développement de cellules solaires pour des applications spatiales. En 1954, les mêmes laboratoires ont développé le premier module qui présentait un rendement de conversion d'énergie solaire d'environ 6%. Devant le coût prohibitif de ces panneaux solaires, leur utilisation s'est essentiellement restreinte au domaine de la conquête de l'espace où l'énergie solaire est l'unique source d'énergie exploitable. Cependant, après la crise pétrolière de 1973, ce domaine a connu une véritable expansion. Comme nous pouvons le voir sur le graphique de la « National Renewable Energy Laboratory » (figure 17), de nombreuses technologies ont vu le jour au fil des années, chacune ayant ses spécificités et son efficacité. Nous allons nous focaliser ici sur trois types de cellules solaires. Nous allons tout d'abord aborder les cellules solaires basées sur le silicium. Nous aborderons ensuite une technologie très récente mais qui a connu une ascension rapide, à savoir les cellules à base de pérovskite. Finalement, nous aborderons les cellules à pigments photosensibles qui sont basées sur des colorants organiques. Ce choix de trois types de cellules solaires organiques. Ce choix de trois types de cellules solaires i des systèmes étudiés.



14
## 2.3.1. Système au silicium

Les cellules solaires au silicium représentent actuellement le type de cellules le plus courant. Ces cellules utilisent différentes formes de silicium, à savoir principalement du silicium monocristallin ou du silicium poly-cristallin. En fonction du domaine d'utilisation, une forme sera préférée à l'autre. En effet, le silicium monocristallin permet d'atteindre de hauts rendements mais son coût de fabrication est élevé. En revanche, le silicium polycristallin est moins onéreux à produire mais son rendement est inférieur aux cellules au silicium monocristallin. Le silicium polycristallin représente le matériau le plus utilisé pour la fabrication de panneaux solaires tels que nous les connaissons.

Les cellules solaires au silicium fonctionnent grâce à une jonction de type p-n. En effet, une cellule solaire peut être schématisée comme un semi-conducteur de type n, c'est-à-dire un semi-conducteur qui aura été dopé par un ajout d'électrons, fusionné à un semi-conducteur de type p, qui aura donc été dopé en trous. Lors de la mise en contact de ces deux semi-conducteurs, les électrons du semi-conducteur de type n vont diffuser vers le semi-conducteur de type p, entraînant ainsi une zone de distribution des électrons et des trous et entraînant également la formation d'un champ éléctrique. Par la suite, lorsqu'un photon d'énergie adéquate entre en contact avec la cellule solaire, il va transférer son énergie à un atome de silicium qui va éjecter un électron. <sup>[70-72]</sup>



Figure 18: Illustration du mouvement des électrons au sein d'une jonction p-n

Cet électron mobile va circuler au travers de la couche n, laissant un trou derrière lui. Ce trou va diffuser de manière progressive vers la couche p. La recombinaison entre l'électron et le trou peut finalement avoir lieu via un circuit externe, générant donc un courant électrique et dissipant ainsi son énergie.

Cellule solaire	Rendement (%)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	Fill factor (%)
Si (cristallin)	25,6	0,740	41,8	82,7
Si (polycristallin)	20,4	0,664	38,0	80,9
GaAs (thin film)	28,8	1,122	29,7	86,5
GaAs (polycristallin)	18,4	0,994	23,2	79,7
CIGS	20,5	0,752	35,3	77,2
CdTe	19,6	0,857	28,6	80,0
Pérovskite	14,1	1,007	21,34	65,7
Organique	10,7	0,872	17,75	68,9
Colorant	11,9	0,744	22,5	71,2

Tableau 1: Tableau rapportant les efficacités des différents types de cellules solaires [73]

V<sub>oc</sub> correspond à la tension en circuit ouvert à courant nul, J<sub>sc</sub> correspond à la densité de courant de court-circuit à tension nulle et le Fill factor correspond au rapport de la puissance électrique maximale par le produit du courant de court-circuit de la tension en circuit ouvert. Le Fill factor permet d'évaluer l'efficacité d'une cellule solaire.

Nous pouvons voir à l'aide de ce tableau que les rendements s'approchent de la limite théorique de Shockley-Queisser pour le silicium. <sup>[74]</sup> Cette limite représente le rendement maximal de 33,7% de conversion d'énergie solaire qui peut être atteint en utilisant une cellule solaire comportant une jonction p-n et composée d'un matériau ayant un « band gap » de 1,34 eV. Cette valeur limite peut cependant être dépassée lorsque l'on prend en compte les cellules multi-jonctions ou des concentreurs qui ne seront pas développés dans ce travail. Dans une cellule solaire au silicium, le « band gap » est d'environ 1,1 eV, ce qui signifie que la limite est inférieure au 33,7%. Cette limite de Shockley-Queisser provient en fait de trois facteurs importants. Le premier et le plus important tient compte du spectre solaire. En effet, tous les photons qui auront une énergie inférieure à 1,1 eV ne permettront pas le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. De plus, le passage de la bande de valence à la bande de conduction est évidemment possible en utilisant des photons de grande énergie, mais le surplus énergétique sera généralement dissipé sous forme de chaleur. En prenant en compte cet unique paramètre, il est estimé qu'une efficacité de 50% peut être atteinte en utilisant une cellule solaire au silicium. Les deux autres facteurs à prendre en compte résultent de pertes énergétiques au sein même du panneau solaire, soit par recombinaison entre un trou et un électron, ce qui va donc rendre le processus de conversion d'énergie solaire inefficace, soit par le phénomène d'émission d'un corps noir qui va dissiper de l'énergie du panneau sous forme de chaleur.

## 2.3.2. Utilisation de pérovskites

Les structures de type pérovskite ont été utilisées essentiellement dans le domaine de la physique. En effet, ces matériaux possèdent des propriétés particulières qui proviennent principalement de distorsions dans leur maille élémentaire. Ces composés sont couramment utilisés pour leurs propriétés de conductivité remarquables, en tant qu'électrode, de composés piezo- ou ferroélectrique ou encore en tant que supraconducteur avec l'exemple bien connu du YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub><sup>[75]</sup>.

Il a cependant fallu attendre 2009 pour utiliser les pérovskites dans le domaine de la conversion d'énergie solaire. [76] Les composés qui sont couramment utilisés sont dès lors des sels métalliques d'halogénure de méthylammonium, dont le métal est le plus souvent du plomb ou de l'étain. La formule générale de ce genre de matériaux est (CH3NH3)MX3-xYx (avec M qui est du plomb ou de l'étain et X et Y qui sont des halogénures de type chlorure, bromure ou iodure). [77-80] En 2009, Miyasaka obtint ainsi un rendement de 3,81% en utilisant la pérovskite (CH3NH3)PbI3. Ce faible rendement provient en réalité d'une dissolution partielle de la pérovskite dans l'électrolyte utilisé. Après quelques années sans publications majeures, le domaine a connu de nettes améliorations sur une courte période de temps. [81-93] Tout d'abord, l'électrolyte liquide a été remplacé par un transporteur de trou solide, à savoir le 2,2',7,7'-tétrakis(N,N-di-p-méthoxyphénylamine)-9,9'-spirobifluorène (spiro-MeOTAD). Cela a permis de porter le rendement aux alentours de 12%. Il a par la suite été montré que ces pérovskites pouvaient aussi être utilisées en tant que transporteurs de trous ou d'électrons et qu'il n'était donc pas forcément nécessaire d'avoir recours à d'autres matériaux. En utilisant une pérovskite mixte (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>, Ball et al. obtinrent ainsi un rendement de 12%, le tout en utilisant une couche d'une épaisseur de 350 nm. De manière plus impressionnante encore, Malinkiewicz et al. ont également atteint un rendement de 12% mais en utilisant un film de pérovskite de 285 nm, déposé par sublimation sous haut vide. Finalement, il est important de noter la contribution de Burschka et al. qui ont atteint un record de 15% de conversion d'energie solaire en déposant la perovskite de manière séquentielle, c'est à dire en ajoutant tout d'abord de l'iodure de plomb PbI2 sur de l'oxyde de titane avant de le transformer en pérovskite par traitement avec une solution d'iodure de méthylammonium.



Figure 19: Schéma d'une pérovskite. Chaque sphère verte représente un cation méthylammonium, chaque sphère mauve représente un atome d'iode et au centre de chaque octaèdre se trouve un atome de plomb<sup>[82]</sup>

Cette technologie s'avère très prometteuse tant par sa mise en œuvre que par le prix extrêmement faible des matières premières. De plus, en moins de cinq années, les rendements sont passés d'environ 4% à 15%, ce qui représente une progression impressionnante laissant entrevoir de nombreuses perspectives pour des développements futurs. L'inconvénient principal de cette technologie reste toutefois l'utilisation de plomb et la solubilité de ces pérovskites dans l'eau.

## 2.4. Vers les complexes de métaux de transition

Le troisième type de système capable d'utiliser cette énergie solaire que nous allons développer ici concerne des systèmes basés sur des complexes de métaux de transition, et principalement les complexes polypyridiniques du ruthénium. Avant de présenter les travaux réalisés au cours des dernières années, il convient tout d'abord de développer les notions nécessaires afin de comprendre les fondements pour le fonctionnement d'une cellule solaire basée sur des complexes de ruthénium. Une partie beaucoup plus détaillée de la photochimie des complexes de ruthénium sera présentée dans le chapitre IV de ce travail.

Nous allons nous focaliser sur le complexe de ruthénium<sup>II</sup> le plus courant, à savoir le [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. Ce complexe possède un centre de ruthénium<sup>II</sup> chélaté à trois ligands bidentés de 2,2'-bipyridine. La combinaison des orbitales moléculaires du métal et des ligands permet de construire les diagrammes des orbitales moléculaires pour ce complexe. Ce diagramme est couramment accepté pour la majorité des complexes de ruthénium.



Figure 20: Diagramme des orbitales moléculaires d'intérêt au sein d'un complexe de ruthénium<sup>II</sup>

Plusieurs transitions peuvent être observées pour ce complexe.

- Les transitions centrées sur le ligand LC (Ligand Centered)

Ces transitions sont assimilées au passage d'un électron d'une orbitale  $\pi$  liante du ligand vers une orbitale  $\pi^*$  anti-liante du même ligand. Ces transitions sont généralement observées sur le spectre d'absorption dans une gamme énergétique située dans l'UV proche, c'est à dire entre 200 et 300 nm. Pour certains ligands, il se peut également que cette transition se situe légèrement au dessus de 300 nm. Le coefficient d'extinction molaire pour ce type de transition est de l'ordre de 10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

- Les transitions centrées sur le métal MC (Metal Centered)

Ces transitions centrées sur le métal sont des transitions entre l'orbitale  $d\pi$  et l'orbitale  $d\sigma^*$  du complexe. Ce type de transition possède généralement un coefficient d'extinction molaire très faible, de l'ordre de 100 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. Bien qu'en théorie détectable, cette transition est située généralement aux alentours de 350 nm et est donc masquée par d'autres types de transitions.

 Les transitions de transfert de charge du métal vers un ligand MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer)

Les transitions de type MLCT sont les transitions qui revêtent un intérêt primordial pour la photochimie qu'elles induisent. Elles correspondent au transfert d'un électron de l'orbitale  $d\pi$  du métal vers l'orbitale  $\pi^*$  anti-liante du ligand et peuvent donc être perçues comme un processus d'oxydoréduction intramoléculaire. Les transitions de type MLCT s'observent le plus souvent dans la gamme énergétique du visible, et plus particulièrement dans une gamme centrée entre 400 et 500 nm pour les complexes de ruthénium usuels. Le coefficient d'extinction molaire pour ce type de transition est de l'ordre de 10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.



Figure 21: Spectre d'absorption et d'émission normalisés du complexe [Ru(bpy)3]2+ dans l'eau

Lorsque ce complexe absorbe un photon d'énergie adaptée, il transfère un électron de son orbitale HOMO vers son orbitale LUMO. Ce processus peut être représenté comme suit :

$$[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+} + h\upsilon \rightarrow [Ru^{III}(bpy^{-})(bpy)_2]^{2+*}$$

Cette transition de l'état fondamental à l'état excité est une transition de type Franck-Condon. L'état singulet excité subit alors une conversion intersystème rapide qui permet de peupler l'état <sup>3</sup>MLCT. C'est au départ de cet état <sup>3</sup>MLCT que divers processus peuvent se dérouler. En effet, le complexe peut se désactiver selon plusieurs voies qui seront développées plus en profondeur dans le chapitre IV. Il faut cependant noter que le complexe peut se désactiver par émission d'un photon, par désactivation non radiative ainsi que par passage à l'état <sup>3</sup>MC. De plus, à l'état excité <sup>3</sup>MLCT, le complexe peut également réaliser un transfert d'électron vers une entité acceptrice. C'est ce transfert d'électron qui est primordial pour le développement d'un système capable de convertir l'énergie solaire. En effet, étant donné son spectre d'absorption, le complexe polypyridinique de ruthénium<sup>II</sup> se comporte comme un chromophore permettant d'absorber une partie des rayonnements du soleil pour la transformer en énergie chimique ou électrique <sup>[94-96]</sup>. Parmi toutes les recherches effectuées au fil des années, il est intéressant de développer diverses contributions.

# 2.4.1. Photosensibilisation et supersensibilisation à l'aide de systèmes colorants/réducteurs organiques

# 2.4.1.1. Photosensibilisation

Le phénomène de photosensibilisation correspond au phénomène observé lorsqu'un système composé d'un semi-conducteur en contact avec un colorant est illuminé. <sup>[97-99]</sup> Ce phénomène résulte de l'excitation photonique du colorant utilisé. En effet, comme mentionné précédemment (figure 8), lors d'une excitation photonique, le pouvoir oxydant ainsi que le pouvoir réducteur du colorant sont exaltés.

Lorsque le semi-conducteur utilisé est de type n, le colorant excité va injecter un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur, à condition que l'énergie du niveau excité se trouve au dessus du niveau énergétique de la bande de conduction du semi-conducteur. Cette injection du courant entraîne donc la production d'un photo-courant d'oxydation. Si un semi-conducteur de type p est utilisé, c'est le phénomène inverse qui est observé, à savoir la production d'un courant de photo-réduction par un mécanisme de réduction du colorant à l'état excité.



Figure 22: Illustration de l'injection d'un électron dans la bande de conduction d'un semi-conducteur de type n (à gauche) et injection du semi-conducteur de type p vers le colorant (à droite)

## 2.4.1.2. Supersensibilisation

La supersensibilisation consiste à rajouter une tierce molécule dans le système afin de pouvoir régénérer le colorant et donc prolonger la durée de vie du système. <sup>[100-102]</sup> Dans le cas où un semiconducteur de type n est utilisé, le colorant se retrouve oxydé après l'injection impliquant donc que la tierce molécule doit être un réducteur. Si un courant de photo-réduction est observé, la tierce molécule devra par contre être un oxydant.

La réduction du colorant oxydé, par l'hydroquinone, peut procéder selon deux mécanismes. Le premier est la réduction par transfert d'électron au colorant oxydé. Le deuxième mécanisme fait intervenir le transfert d'électron de l'hydroquinone vers le colorant, avant photo-injection de celui-ci dans la bande de conduction. L'hydroquinone permet donc de réduire le complexe excité, lequel peut par la suite injecter son électron dans la bande de conduction du semi-conducteur.

# 2.4.2. Utilisation du [Ru(bpy)3]2+ ancré sur TiO2

Citons tout d'abord les travaux de Goodenough *et al.*, consacrés à l'étude et à la caractérisation de nombreux semi-conducteurs ainsi qu'à la sensibilisation de ces derniers à l'aide de complexes de ruthénium, sans supersensibilisateurs. <sup>[103, 104]</sup> Goodenough est un des premiers à utiliser un complexe de ruthénium polypyridinique ancré chimiquement sur un semi-conducteur d'oxyde de titane et à observer un photo-courant. En effet ce complexe, une fois excité, va injecter un électron dans la bande de conduction de l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>. Le complexe ainsi oxydé va pouvoir retrouver son état de charge en réalisant une oxydation partielle de l'eau. Le mécanisme décrivant cette oxydation partielle de l'eau n'est cependant pas décrit dans l'article de référence.



Figure 23: Illustration du système développé par J. B. Goodenough

# 2.4.3. Supersensibilisation du [Ru(TAP)3]2+

Citons ensuite les travaux réalisés par Kirsch-De Mesmaeker *et al.* <sup>[105-107]</sup>, consacrés à la photosensibilisation et supersensibilisation à l'aide de systèmes basés sur les complexes de ruthénium<sup>II</sup>. Dans leurs travaux, les auteurs ont utilisé un semi-conducteur d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> en contact avec une solution contenant le complexe  $[Ru(TAP)_3]^{2+}$  (où TAP = 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène). Lors de l'illumination de cette solution, aucun photo-courant n'est observé. Le manque de production de photo-courant peut être expliqué par les niveaux énergétiques des différentes entités. Le niveau de la LUMO du complexe est à peu près à la même énergie que la bande de conduction du semi-conducteur, empêchant dès lors une injection efficace de l'électron.



Figure 24: Complexe [Ru(TAP)3]2+ et le photosensibilisateur hydroquinone

Cependant, lors de l'ajout d'un réducteur tel que l'hydroquinone H<sub>2</sub>Q, le supersensibilisateur, un photo-courant d'oxydation peut être observé. Ce photo-courant est dépendant de la concentration en réducteur. L'utilisation du supersensibilisateur permet de convertir le complexe de ruthénium dicationique [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+\*</sup> en complexe monocationique [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> via un transfert d'électron de l'hydroquinone au complexe excité. Ce complexe monochargé possède un potentiel d'oxydation plus négatif que le potentiel de la bande de conduction du semi-conducteur utilisé, ce qui permet au dit complexe d'injecter un électron dans le semi-conducteur <sup>[108]</sup>. Le complexe retrouve ainsi son état de charge dicationique.

# 2.4.4. Les cellules à pigments photosensibles ou cellules de Grätzel

Nous allons finalement développer les cellules à pigments photosensibles couramment appelées cellules de Grätzel. C'est en 1991 que Grätzel et O'Regan mirent au point les cellules à pigments photosensibles. <sup>[109]</sup> Ces cellules ont tout d'abord été conçues en utilisant le même complexe que celui utilisé par Goodenough ancré sur l'oxyde de titane mais en y ajoutant un couple redox I<sub>3</sub><sup>-/</sup>I<sup>-</sup> permettant de régénérer le complexe initial. Ces cellules présentent l'avantage d'être peu onéreuses par rapport aux cellules solaires au silicium, elles offrent la possibilité d'être déposées sur des surfaces flexibles et de plus elles sont partiellement transparentes, ce qui offre la possibilité de les intégrer dans l'architecture d'un bâtiment. De manière générale, ces cellules sont composées de différentes parties. L'anode est constituée habituellement d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> dopé au fluor. De l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> est déposé à la surface de cette anode constituant ainsi l'électrode d'intérêt. On vient ensuite y lier le complexe de ruthénium, ce dernier jouant le rôle de chromophore. Une fois cette opération terminée, l'électrolyte I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> y est ajouté et la cellule peut dès lors être scellée et utilisée. Avant de développer davantage le mode de fonctionnement de ces cellules à pigments photosensibles, nous pouvons voir qu'il est possible d'optimiser le système à différents niveaux, à savoir au niveau de l'électrode, au niveau du colorant ainsi qu'au niveau de l'électrolyte.





Figure 25: Représentation d'une cellule solaire à pigments photosensibles [110]

Le fonctionnement d'une cellule à pigments photosensibles peut être décrit comme suit. <sup>[111-113]</sup> Le colorant greffé sur l'oxyde de titane absorbe le rayonnement solaire, ce qui entraîne une transition de l'état fondamental du colorant vers son état excité. Depuis cet état excité, le colorant va injecter un électron dans la bande de conduction de l'oxyde de titane, générant ainsi le complexe oxydé. L'électron peut ensuite être relayé au travers de l'oxyde de titane pour finalement générer le courant. Le complexe oxydé quant à lui est réduit par l'électrolyte constitué d'un couple rédox I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>. Ce transfert d'électron est primordial car il permet d'éviter le transfert d'électron en retour de l'oxyde de titane vers le complexe oxydé. Le triiodure formé par oxydation de l'iodure peut alors être réduit à la cathode et le cycle peut à nouveau être répété. (figures 25 et 26)



Figure 26: Fonctionnement d'une cellule à pigments photosensibles ainsi que les cinétiques impliquées pour une cellule fonctionnant avec un complexe de ruthénium<sup>II</sup>

L'excitation photonique entraîne le peuplement de l'état excité du colorant. A partir de cet état excité, ce dernier retourne soit à l'état fondamental en une centaine de nanosecondes, soit injecte un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur. Cette injection s'effectue sur des temps très courts compris entre 10<sup>-13</sup> et 10<sup>-11</sup> s. Une fois dans la bande de conduction du semi-conducteur, l'électron peut soit migrer vers la couche d'oxyde d'étain dopé au fluor (en 10<sup>-3</sup> s), générant au final un courant, soit entrer dans un processus de recombinaison avec le colorant mono-oxydé (en 10<sup>-4</sup> s). Ce processus de recombinaison avec le colorant mono-oxydé (en 10<sup>-6</sup> s). Ce processus de recombinaison avec le colorant est cependant le plus souvent inhibé par la reduction du colorant via le couple redox I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>. Ce dernier réduit le colorant oxydé en des temps allants de 10<sup>-6</sup> à 10<sup>-5</sup> s.

# 2.4.4.2. Choix de l'électrolyte

L'électrolyte de choix demeure pour l'instant le couple  $I_3^-/I^-$ . Ce succès provient en fait de la réaction de recombinaison qui se déroule en un temps très long (environ  $10^{-2}$  s). La réaction de recombinaison consiste au transfert de l'électron, préalablement injecté dans la bande de conduction du semiconducteur, au couple redox. Cette réaction est donc une réaction de fuite et est de ce fait non désirée dans les cellules à pigments photo-sensibles. C'est pourquoi une faible cinétique de recombinaison est désirée. D'autres systèmes redox ont été mis au point au fil du temps comme les couples (SCN)<sub>3</sub><sup>-</sup>/SNC<sup>-</sup>, (SeCN)<sub>3</sub><sup>-</sup>/ SeCN<sup>-</sup>, TEMPO ou encore des complexes de cobalt, Co<sup>2+/3+</sup>, mais ils se sont tous révélés moins efficaces que le couple  $I_3^-/I^-$ . <sup>[114-116]</sup>



Figure 27: Exemples d'électrolytes à base de cobalt

## 2.4.4.3. Exemples de complexes utilisés dans les cellules de Grätzel

Les complexes utilisés le plus couramment dans les cellules de Grätzel sont des complexes de ruthénium<sup>II</sup>. Ces complexes présentent généralement un spectre d'absorption relativement étendu dans le domaine du visible, ainsi qu'un bonne stabilité au cours du temps et une bonne résistance thermique.



Figure 28: Exemples de complexes de ruthénium<sup>II</sup> utilisés dans les cellules à pigments photosensibles

Au fil des années, de nombreux colorants basés sur d'autres métaux ont été développés dans le but d'augmenter le rendement de conversion d'énergie solaire ou d'optimiser le spectre d'absorption du complexe. C'est le cas notamment des complexes à base d'osmium<sup>II</sup>, de cuivre<sup>I</sup>, de rhénium<sup>I</sup>, de platine<sup>I</sup>. <sup>[117-120]</sup> D'autres composés, comme les porphyrines ou phthalocyanines, absorbant davantage dans l'infrarouge proche, ont également été utilisés. <sup>[121, 122]</sup> Ces complexes se sont cependant tous révélés moins bons que les complexes de ruthénium<sup>II</sup>, soit à cause des processus de régénération du colorant qui sont trop lents, soit parce que le spectre d'absorption n'est pas adéquat ou parce que les coefficients d'absorption sont trop faibles.



Figure 29: Exemples de complexes de métaux de transition utilisés dans les cellules à pigments photosensibles

Depuis, bien que les ligands aient varié, c'est ce type de cellule basée sur des complexes polypyridiniques de ruthénium<sup>II</sup> qui s'avère le plus prometteur en atteignant un rendement de l'ordre de 15%.

#### 3. Complexes polynucléaires et dendrimères

C'est également afin de collecter l'énergie solaire et de la convertir en électricité ou en énergie chimique que des complexes polynucléaires ainsi que des dendrimères de coordination ont été développés. En effet, ces édifices jouent le rôle d'antennes qui peuvent collecter cette énergie. L'avantage d'utiliser ce genre d'édifices réside dans le fait que ces composés absorbent généralement davantage de lumière que les entités mononucléaires.

### 3.1. Complexes polynucléaires basés sur le ligand 2,3-dpp

De manière générale, les dendrimères peuvent être synthétisés selon deux voies différentes. La première voie de synthèse est dite convergente car elle consiste à connecter entre elles des branches du dendrimère préalablement synthétisées. La seconde voie est dite divergente et elle consiste à réaliser des réactions sur un noyau central, permettant ainsi de faire croître différentes couches successives qui, dans le cas de dendrimères de coordination, sont couramment nommées « générations ». De manière à lier les différentes générations entres elles, il est nécessaire d'utiliser des ligands ou des ions métalliques qui sont capables de réaliser de multiples liaisons. Les cations métalliques, tels que le ruthénium<sup>II</sup> ou l'osmium<sup>II</sup>, ainsi que le ligand 2,3-dpp (2,3-bis-(2-pyridyl)pyrazine) (figure 30) sont des candidats parfaits pour la synthèse de tels dendrimères. Il nous paraît important de discuter ici des travaux pionniers en la matière qui vont permettre de comprendre l'importance du défi de la synthèse de dendrimères métalliques. En utilisant ces ligands ou ces centres métalliques, il a été possible de synthétiser de nombreux édifices polynucléaires, dont les propriétés dépendent drastiquement des ions métalliques qui sont présents ainsi que des ligands polypyridiniques qui sont utilisés (figure 30). [123-127] De manière générale, pour un complexe polymétallique, le transfert d'énergie ira toujours vers le métal dont la LUMO est la plus basse en énergie. Dans le cas d'un complexe de ruthénium et d'osmium, ce transfert d'énergie ira donc toujours vers le centre osmium. Dans le cas de composés polynucléaires de ruthénium contenant des ligands ayant une affinité électronique différente, le transfert d'énergie ira toujours vers le ligand possédant la meilleure affinité.



Figure 30: Représentation schématique des transferts d'énergie qui ont lieu au sein de l'espèce polynucléaire

En utilisant le ligand 2,3-dpp, le groupe de Balzani, Campagna et Denti a réussi à synthétiser le plus grand dendrimère de ruthénium, contenant vingt-deux centres métalliques, à savoir le  $[Ru{(\mu-2,3-dpp)Ru{(\mu-2,3-dpp)Ru{(\mu-2,3-dpp)Ru{(\mu-2,3-dpp)}}]_{2}}_{2}]_{2}}^{44+}$ . <sup>[128]</sup>



Figure 31: Un dendrimère de ruthénium contenant vingt-deux centres métalliques [128]

#### 3.2. Complexes polynucléaires basés sur le ligand HAT

Le 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène (HAT) a également trouvé de rapides applications dans le développement de dendrimères, grâce à ses trois sites de coordination et sa plus grande rigidité que celle du ligand 2,3-dpp.



Figure 32: Voie de synthèse divergente pour le complexe heptanucléaire contenant un centre RuII

Ce ligand a permis la synthèse d'un complexe heptanucléaire de ruthénium<sup>II</sup> (figure 32) <sup>[129, 130]</sup>, qui a été caractérisé par spectrométrie de masse en mode électrospray ainsi que par absorption transitoire à l'échelle de la femtoseconde. <sup>[131]</sup> De manière plus intéressante, ce ligand a aussi permis la synthèse du premier dendrimère métallique contenant un ligand comme cœur de coordination, permettant dès lors la synthèse du dendrimère nonanucléaire contenant différents ligands polypyridiniques (figure 33). <sup>[132]</sup> Le complexe heptanucléaire peut être synthétisé en deux étapes. La première étape est la réaction entre le complexe du Wilkinson, [Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] et le ligand HAT, ce qui donne lieu au complexe [Ru(HAT)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. Ce complexe peut ensuite être chélaté à six ions métalliques par réaction avec du [Ru(phen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], ce qui permet d'obtenir le complexe final {Ru(HAT)<sub>3</sub>[Ru(phen)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>}<sup>14+</sup>. Bien que ce complexe revête un intérêt synthétique impressionnant, il n'a pas trouvé d'applications dans le domaine de l'optoélectronique car il est non luminescent.



Figure 33: Voie de synthèse convergente pour le premier dendrimère nonanucléaire contenant un centre organique

La synthèse du complexe nonanucléaire, à savoir le  $[\mu$ -HAT{Ru[ $\mu$ -2,3-dpp)Ru(bpy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}<sub>3</sub>]<sup>18+</sup>, procède via la coordination du ligand HAT avec le complexe précurseur [Cl<sub>2</sub>Ru{( $\mu$ -2,3-dpp)Ru(bpy)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> selon la voie de synthèse convergente. Sa mise en évidence a notamment pu se faire grâce à l'électrochimie car le dendrimère présente deux processus d'oxydation, un à +1,53 V vs SCE et un deuxième à +2,13 V vs SCE. La première oxydation peut être attribuée à une oxydation simultanée des six cations de Ruthénium<sup>II</sup> périphériques, alors que la deuxième vague d'oxydation peut être attribuée à l'oxydation d'au moins un des trois cations de ruthénium<sup>II</sup> de la sphère intérieure. Comme ce potentiel d'oxydation est très proche de la limite mesurable expérimentalement, il n'a pas été possible de confirmer si ce processus était un processus à trois électrons ou à un seul. Les potentiels de réduction révèlent la particularité de ce dendrimère métallique. En effet, deux processus réversibles, à -0,56V et -0,68V vs SCE, sont observés. Ces deux processus réductifs peuvent être attribués à la réduction du ligand 2,3-dpp alors qu'aucune réduction du cœur HAT n'est observée. Il a dès lors été proposé que cela puisse provenir d'un phénomène d'écrantage qui empêche le contact entre le cœur HAT et la surface de l'électrode. Ce type d'écrantage a également été observé pour des dendrimères contenant des Co-phthalocyanines, des Zn-porphyrines et des clusters Fer-Soufre comme cœurs.<sup>[133-135]</sup>

Complexe	Oxydation, V vs SCE	Réduction, V vs SCE
[µ-HAT{Ru[µ-2,3-dpp)Ru(bpy)2]2}3]18+	+1,53(6) +2,13 <sup>a</sup>	-0,56 -0,68 <sup>b</sup>
$[Cl_2Ru{(\mu-2,3-dpp)Ru(bpy)_2}_2]^{4+}$	+0,82(1) $+1,57(2)$	-0,72(1) -0,88(1)
$[\mu-HAT{Ru(bpy)_2}_3]^{6+}$	+1,61(1) +1,87(1) +2,12(1)	-0,25(1) -0,58(1)
$[Ru{(\mu-2,3-dpp)Ru(bpy)_2}_3]^{8+}$	+1,53(3)	-0,56(1) -0,63(1)
[Ru{(µ-2,3-dpp)Ru[(µ-2,3-	+1,53(6) +2,11 +2,44(3)°	
dpp)Ru(bpy) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> } <sub>3</sub> ] <sup>20+</sup>		

Tableau 2: Potentiels redox mesurés dans l'acétonitrile vs SCE pour des complexes polynucléaires [132]

<sup>a</sup> Le nombre d'électron n'est pas défini, <sup>b</sup> Les deux réductions impliquent trois électrons, <sup>c</sup> Les deuxième et troisième processus sont mesurés dans du SO<sub>2</sub> liquide <sup>[136]</sup>

## 3.3. Complexes polynucléaires basés sur le ligand TPPHZ

Le ligand TPPHZ, possédant deux sites de coordination, a également trouvé de rapides applications dans la synthèse d'édifices de plus haute nucléarité tels que les polymères et les dendrimères. En augmentant le nombre de centres ruthénium<sup>II</sup>, le nombre de stéréoisomères qui sont présents dans le complexe polynucléaire final augmente également. Bien que les stéréoisomères aient été également présents dans les entités polynucléaires basées sur le ligand 2,3-dpp développées précédemment, aucun essai afin d'isoler les composés stéréochimiquement purs n'avait été réalisé. Cependant, un

travail draconien a été réalisé par les groupes de Campagna et MacDonnell pour isoler des dendrimères, basés sur le TPPHZ, stéréochimiquement purs. Bien qu'il n'existe que peu de littérature sur la photochimie de dendrimères stéréochimiquement purs, probablement à cause du défi synthétique, les auteurs ont cependant pu montrer qu'il n'y a pas de différences significatives dans le comportement photochimique entre les différents stéréoisomères. <sup>[137-138]</sup> En effet, pour le complexe {Ru[(TPPHZ)Ru(bpy)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>}<sup>#+</sup> il a été montré qu'un transfert d'énergie du centre Ru<sup>II</sup> vers les atomes de Ru<sup>II</sup> périphériques avait lieu. Il a aussi été démontré que la distance de 22Å entre deux atomes terminaux de Ru<sup>II</sup> empêche toute interaction coulombique entre ces atomes. C'est pour cela que les potentiels d'oxydation des trois atomes de ruthénium périphériques sont mesurés à la même valeur de +1,35 V vs SCE. Le même phénomène est observé pour la réduction, où la première vague correspond à un processus à trois électrons, ce qui signifie que les trois ligands TPPHZ sont réduits au même potentiel. Le même comportement est observé pour tous les stéréoisomères étudiés.

# 3.4. Complexes polynucléaires basés sur le ligand PHEHAT et TPAC

Le PHEHAT est un ligand pontant contenant un plan étendu analogue au TPPHZ mais possédant en outre la particularité d'être non-symétrique. Cette non-symétrie revêt un intérêt particulier puisqu'elle permet d'une certaine manière de diriger le transfert d'énergie dans les entités polynucléaires correspondantes. Jusqu'à maintenant, seuls des composés tétranucléaires où le ruthénium central est chélaté via la sous-unité phénanthroline du ligand PHEHAT ont pu être synthétisés. <sup>[139]</sup> Les analogues chélatés via la sous-unité HAT du ligand PHEHAT n'ont jamais pu être obtenus. Nous allons dès lors focaliser notre discussion sur deux complexes tétranucléaires basés sur le ligand PHEHAT, à savoir le  $\{Ru[\mu-PHEHAT-Ru(phen)_2]_3\}^{8+}$  et le  $\{Ru[\mu-PHEHAT-Ru(byy)_2]_3\}^{8+}$  (figure 34).



Figure 34: {Ru[µ-PHEHAT-Ru(phen)2]3}8+ (gauche) et {Ru[µ-PHEHAT-Ru(bpy)2]3}8+ (droite)

Des mesures électrochimiques indiquent qu'une oxydation mono-électronique réversible a lieu à +1,38V vs SCE et à +1,34V vs SCE respectivement pour les complexes {Ru[µ-PHEHAT-Ru(phen)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>}<sup>8+</sup> et {Ru[µ-PHEHAT-Ru(bpy)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>}<sup>8+</sup>. Cette oxydation est suivie d'une oxydation réversible à trois électrons à +1,56V et +1,54V vs SCE. En prenant en compte le nombre d'électrons impliqués dans chaque processus d'oxydation, et en comparant ces valeurs d'oxydation avec celles des analogues mononucléaires, il a été possible d'attribuer la première vague d'oxydation à l'abstraction

d'un électron de l'ion métallique central, et la deuxième à l'abstraction d'un électron de chaque ion métallique périphérique. En ce qui concerne la réduction, deux processus distincts impliquant trois électrons sont observés entre 0 et -1,20V vs SCE. Ces vagues sont attribuées à l'addition successive de deux électrons sur un ligand PHEHAT puisqu'elles ne sont pas suffisamment cathodiques pour correspondre à la réduction du ligand ancillaire (figure 35). Un scénario différent était observé pour les complexes de TPPHZ pour lesquels le second électron était ajouté sur le ligand ancillaire 1,10-phénanthroline.<sup>[140, 141]</sup> Cette différence est due au motif « HAT » présent sur le ligand PHEHAT qui rend ce dernier plus déficient en électron que son analogue TPPHZ.



Figure 35: Représentation des processus d'oxydation et de réduction sur les complexes tétranucléaires de PHEHAT et de TPPHZ

Un déplacement anodique peut être observé entre le complexe mononucléaire de PHEHAT [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> qui est réduit à -0,84V vs SCE et le complexe polynucléaire qui est réduit à -0,69V vs SCE. Cette réduction est cependant en accord avec celle observée pour le complexe binucléaire [(phen)<sub>2</sub>Ru(PHEHAT)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>.

Complexe	Oxydation, V vs SCE	Réduction, V vs SCE
[Ru(phen) <sub>3</sub> ] <sup>2+[142]</sup>	+1,27(1)	-1,35(1) -1,52(1)
[Ru(phen) <sub>2</sub> (TPPHZ)] <sup>2+ [137]</sup>	+1,34(1)	-1,00(1) -1,38(1) -1,69(1)
[Ru(phen)2(PHEHAT)]2+ [143]	+1,35	-0,84 -1,25
[(phen) <sub>2</sub> Ru(TPPHZ)Ru(phen) <sub>2</sub> ] <sup>4+[137]</sup>	+1,34(2)	-0,78(1) -1,36(2) -1,52
[(phen)2Ru(PHEHAT)Ru(phen)2]4+ [144]	+1,34(1) +1,55(1)	-0,68(1) -1,06(1)
[(phen) <sub>2</sub> Ru(TPPHZ)Ru(bpy) <sub>2</sub> ] <sup>4+ [137]</sup>	+1,34(1) +1,55(1)	-0,68(1) -1,07(1)
{Ru[(TPPHZ)Ru(phen)2]3}8+ [137]	+1,35(3) +1,46(1)	-0,78(3) -1,35 (3) -1,54
{Ru[(PHEHAT)Ru(phen)2]3}8+ [144]	+1,38(1) +1,56(3)	-0,70(3) -1,09(3)
{Ru[(PHEHAT)Ru(bpy)2]3}8+ [144]	+1,34(1) +1,54(3)	-0,69(3) 1,07(3)

Tableau 3: Potentiels redox mesurés dans l'acétonitrile vs SCE à température ambiante avec une solution électrolyte 0.1M en 'Bu4N<sup>+</sup>ClO4<sup>-</sup>. Le nombre d'électrons impliqués dans chaque processus est donné entre parenthèses

Ceci suggère que ces complexes tétranucléaires peuvent en fait être considérés comme trois complexes binucléaires identiques. Il est dès lors intéressant de comparer leurs propriétés photophysiques.



Figure 36: Représentation schématique d'une sous-unité dinucléaire présente dans le complexe dendritique.

Le complexe {Ru[PHEHAT-Ru(phen)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>}<sup>8+</sup> présente un maximum d'émission à 708 nm alors que {Ru[PHEHAT-Ru(bpy)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>}<sup>8+</sup> en présente un à 716 nm. De manière à estimer si un transfert d'énergie a lieu au sein des complexes polynucléaires, il est nécessaire de comparer ce maximum d'émission avec celui des espèces mononucléaires correspondantes. En effet, le [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> présente un maximum d'émission centré à 662 nm alors que le [Ru(phen)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> en a un centré à 694 nm et le [Ru(bpy)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> à 703 nm. En se basant sur ces valeurs d'émission, il apparaît clairement que l'émission provient de la sous unité Ru-HAT, c'est à dire du chromophore où le cation de Ruthénium<sup>II</sup> est chélaté à la sous-unité HAT du ligand PHEHAT. Ceci indique sans ambiguité qu'un transfert d'énergie a lieu de la partie interne du complexe tétranucléaire vers la partie externe de ce dernier. Jusqu'à présent, nous nous sommes focalisés sur la photophysique et l'électrochimie de ces complexes de ruthénium<sup>II</sup> basés sur des ligands plan étendu. Nous avons pu voir qu'un transfert d'électron était possible et pouvait être dirigé à l'aide du centre métallique ou à l'aide du ligand pontant. Nous allons à présent nous focaliser sur la manière dont tirer profit de ces propriétés pour développer des systèmes

# 4. Scission de l'eau et production d'hydrogène

Avant de concentrer notre discussion sur les complexes binucléaires basés sur des ligands polyazaaromatiques plan étendu comme catalyseur intramoléculaire pour la production d'hydrogène ou pour la scission de l'eau, il nous paraît important de souligner qu'il existe de nombreux systèmes capables de générer de l'hydrogène. En effet, depuis la découverte de [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> comme possible photo-sensibilisateur pour la scission de l'eau <sup>[145, 146]</sup>, de nombreuses recherches ont mené au développement de systèmes capables de produire de l'hydrogène.

qui présentent des applications en photo-catalyse, et particulièrement pour produire de l'hydrogène.



Figure 37: Utilisation de [Ru(bpy)3]2+ pour la scission de l'eau

En 1977, Lehn et Sauvage <sup>[147]</sup> ont introduit un système à quatre composants, à savoir un sensibilisateur polypyridinique de ruthénium, lié à un complexe bipyridinique de rhodium qui agit comme un relayeur d'électron, un donneur d'électron comme la triéthanolamine et une suspension colloïdale de platine qui sert de catalyseur pour la génération d'hydrogène. Ce type de système, bien que toujours utilisé, dépend fortement de processus contrôlés par la diffusion. Durant les années 80, Meyer <sup>[148, 149]</sup> et Grätzel <sup>[150]</sup> se sont concentrés sur le « Blue-dimer », à savoir un complexe dinucléaire de ruthénium oxo-ponté qui catalyse de manière efficace l'oxydation de l'eau. Dans les années 90, Brewer *et al.* ont développé un système basé sur du ruthénium<sup>II</sup>, de l'iridium<sup>III</sup> ou du rhodium<sup>III</sup> qui va agir en tant que collecteur d'électrons photo-activé, capable de stocker ces électrons sur leurs ligands pontants. <sup>[151, 152]</sup>



Figure 38: Système developpé par Brewer *et al.* pour la scission de l'eau (à gauche) et pour le stockage d'électrons (à droite)<sup>[148, 151]</sup>

Par la suite, Nocera *et al.* ont introduit un photocatalyseur moléculaire capable de générer de l'hydrogène au départ de solutions hydrohaliques. <sup>[153]</sup> Ces photocatalyseurs moléculaires consistent en un composé binucléaire de rhodium de valence mixte qui mène, après absorption de lumière et rupture de deux liens Rh<sup>II</sup>-X, au catalyseur de rhodium actif qui réagit finalement avec des acides hydrohaliques. Nocera *et al.* ont ensuite développé les « Oxygen Evolving Complexes » basés sur des amalgames de cobalt et phosphate <sup>[154]</sup>, ou de nickel et borate <sup>[155, 156]</sup> qui s'auto-assemblent in situ pour former le catalyseur d'intérêt. <sup>[157]</sup>



Figure 39: Système développé par Nocera et al. (à gauche) et par L. Sun et al. (au centre et à droite) [155, 173]

Depuis lors, de nombreuses publications sur les complexes moléculaires en tant que catalyseurs pour la scission de l'eau ont vu le jour. <sup>[158-163]</sup> Meyer, Sun *et al.* ont développé des catalyseurs mononucléaires de ruthénium <sup>[164-166]</sup>, ainsi que des dimères de ruthénium <sup>[167-170]</sup> pour l'oxydation catalytique de l'eau. Sakai quant à lui se focalise sur les complexes de platine<sup>II</sup>, ou sur des systèmes hybrides ruthénium<sup>II</sup>-platine<sup>II</sup> pour la production d'hydrogène au départ d'eau. <sup>[171, 172]</sup> Sun *et al.* ont pu développer un complexe mononucléaire de ruthénium qui a une fréquence de rotation supérieure à 300 s<sup>-1</sup>, ce qui est très proche de l'« Oxygen Evolving Complex » trouvé dans le photosystème II. <sup>[173]</sup>

Récemment, Collomb et al. ont rapporté l'utilisation d'un photocatalyseur polypyridinique basé sur deux chromophores de ruthénium<sup>II</sup> et un centre catalytique de rhodium<sup>III</sup> qui produit de l'hydrogène en solution aqueuse. [174]



Figure 40: Système mis au point par Collomb et al. pour la production d'hydrogène en solution aqueuse<sup>[174]</sup>

# 4.1. Complexes basés sur des ligands plans étendus pour des utilisations en photo-catalyse

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur les photocatalyseurs intramoléculaires qui sont utilisés pour la production d'hydrogène. Ces photocatalyseurs sont constitués d'un centre photo-actif, généralement un complexe de ruthénium<sup>II</sup>, capable d'absorber la lumière visible, d'un pont moléculaire qui va servir de relayeur d'électron ou de réservoir d'électron et d'un centre actif catalytiquement.

Un des premiers catalyseur intramoléculaire rapporté dans la littérature a été développé en utilisant le ligand TPPHZ.<sup>[175]</sup> Le mécanisme général d'activation de ce photocatalyseur peut être décrit de la manière suivante.



Figure 41: Fonctionnement d'un photo-catalyseur pour la production de dihydrogène

Premièrement, le complexe de ruthénium<sup>II</sup> absorbe un photon dans la gamme visible du spectre électromagnétique, ce qui permet au complexe d'atteindre un état excité de type <sup>1</sup>MLCT. Après conversion intersystème vers l'état <sup>3</sup>MLCT, l'électron est transféré vers le ligand pontant avant d'être transféré vers le centre palladium. Ce dernier transfert d'électron permet de réduire une première fois le centre catalytique. De la triéthylamine, présente dans le milieu, est ajoutée comme réducteur sacrificiel afin de faciliter la réduction du centre Ru<sup>III</sup> en Ru<sup>III</sup>. Cette réduction régénère le système initial et le mécanisme peut être répété jusqu'à ce qu'un centre Pd<sup>0</sup> soit obtenu. La réduction du centre palladium est généralement accompagnée de la substitution d'un ligand.



Dans la publication pionnière de 2006 [175]. Vos et al. ont investigué les différents paramètres devant être pris en compte afin de produire de l'hydrogène. Tout d'abord, en utilisant un complexe de ruthénium<sup>II</sup> mononucléaire portant un ligand TPPHZ (figure 42 a) ils ont montré que seulement une très faible quantité d'hydrogène pouvait être produite, impliquant dès lors que le complexe mononucléaire de ruthénium est un mauvais photocatalyseur. Ensuite, en utilisant un complexe homodinucléaire (figure 42 b), ils n'ont pu obtenir que de très faibles quantités d'hydrogène, induisant donc que la présence d'un centre redox-actif est nécessaire pour la production d'hydrogène photocatalysée. Les fréquences de rotation typiques pour le complexe mononucléaire ou le complexe homodinucléaire n'étaient que de 0,56 nmol/min. En remplaçant le ligand par le plus petit ligand polypyridinique pontant, à savoir la bipyrimidine (figure 42 d), le résultat n'a été qu'une perte de l'activité catalytique. Finalement, il a été montré que la concentration en triéthylamine avait aussi une influence importante sur la quantité d'hydrogène produit de manière photocatalytique. Il a donc été montré que la présence de trois composants, à savoir un centre photo-actif de ruthénium<sup>II</sup>, un ligand pontant plan étendu, et un centre redox catalytique étaient nécessaires pour le développement d'un photo-catalyseur efficace pour la production d'hydrogène. En utilisant leur système basé sur  $[Ru(tbbpy)_2(TPPHZ)PdCl_2]^{2+}$  (tbbpy = 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine) (figure 42 c), ils sont parvenus à obtenir un nombre de rotations de 56,4 mol d'hydrogène par mol de catalyseur avec une fréquence de rotation d'environ 1700 nmol/min.

La recherche s'est ensuite focalisée sur la compréhension des mécanismes de transfert d'électron afin d'essayer de développer les meilleurs photocatalyseurs possibles. Dans ce contexte, des études plus fondamentales ont été réalisées afin d'obtenir plus d'informations sur le comportement de ces systèmes. <sup>[176, 177]</sup> La résonance raman indique que l'excitation initiale est délocalisée sur les deux ligands tbbpy ainsi que sur une partie du ligand TPPHZ. Cette excitation est suivie d'un saut d'électron inter-ligand qui va transférer l'électron sur la sous-unité phénanthroline du ligand TPPHZ (figure 43), générant ainsi l'état excité de type <sup>3</sup>MLCT.



Figure 43: Distribution de charge lors de l'excitation électronique du complexe [Ru(tbbpy)2(TPPHZ)]2+ [177]

Ce transfert se déroule avec une durée de vie de l'état excité de 1,2 ps pour le complexe mononucléaire et une durée de vie de 0,8 ps pour le composé bimétallique (figures 43 et 44). Ensuite, la décroissance de l'état <sup>3</sup>MLCT vers un état ILCT (*Intra Ligand Charge Transfer*) localisé sur la sous-unité phénazine du ligand TPPHZ a lieu. Le processus est drastiquement influencé par la présence du centre de palladium. En effet, cette relaxation se déroule en 240 ps pour le complexe

mononucléaire et en 5 ps pour l'entité bimétallique. Finalement, un transfert de type LMCT (*Ligand to Metal Charge Transfer*) a lieu, ce qui entraîne la réduction du centre palladium avec une constante cinétique de 310 ps.



Figure 44: Distribution de charge lors de la transition électronique du complexe [Ru(tbbpy)2(TPPHZ)PdCl2]2+ [177]

Le ligand TPPHZ, partie centrale de ce système doit remplir plusieurs fonctions. Tout d'abord, il va servir de relais pour le transfert d'électron. Il assure donc une interaction entre les deux centres métalliques. Ce ligand a aussi une influence importante sur le schéma photophysique puisqu'il est impliqué dans la plupart des processus de désactivation. Par exemple, l'activité photocatalytique est contrôlée par la localisation du premier état excité du système. Puisque l'état <sup>1</sup>MLCT est délocalisé sur les ligands ancillaires tbbpy ainsi que sur une partie du ligand TPPHZ, il semblerait intéressant d'essayer de peupler uniquement le ligand TPPHZ lors de la transition <sup>1</sup>MLCT afin de développer un système photocatalytique efficace. <sup>[178]</sup> C'est dans ce but que certaines positions du ligand TPPHZ ont été substituées par des atomes de brome. <sup>[179, 180]</sup>



Figure 45: [Ru(tbbpy)2(TPPHZ)]2+ portant un ligand TPPHZ substitué par des atomes de brome

Dans le cas du dérivé dibromé présenté ci-dessus, le premier état excité peuplé correspond à un état MLCT qui implique la sous-unité phénanthroline du TPPHZ, sous-unité qui est stabilisée par la présence des atomes de brome. Cette stabilisation a cependant une influence sur la seconde étape, à savoir la relaxation vers le cœur phénazine, qui devient dès lors moins favorable, passant de 5 ps à 8 ps. De plus, le dernier procédé, à savoir le transfert de charge de type LMCT se voit aussi ralenti par rapport au cas du système non-substitué. Cette étape passe ainsi d'une durée de vie de 310 ps à 460 ps. L'introduction des substituants mène donc à une décélération des différents processus impliquant le transfert d'électron et dilue d'une certaine manière le gradient électronique. En passant de l'acétonitrile à un mélange acétonitrile/eau 9 :1, un mélange où le photocatalyseur devient actif, aucun changement spectral n'est observé, ce qui signifie que le schéma photophysique décrit est toujours

valable. Cependant, l'addition d'eau influence chacune des étapes du transfert d'électron, et de manière plus spécifique, l'étape impliquant le LMCT. Par exemple, l'étape ILCT qui se déroule en 5 ps pour le dérivé non-substitué et 8,2 ps pour le dérivé substitué, est décélérée à 6,1 ps et 10,5 ps respectivement. Bien que cette décélération ne soit pas très importante, l'étape LMCT quant à elle se voit décélérée de 310 ps à 800 ps pour le cas du dérivé non substitué et de 460 ps à 850 ps pour le dérivé substitué. Ces mesures indiquent donc que même si le gradient électronique est affecté par l'introduction de substituant de type brome, ces effets sont négligeables par rapport aux effets induits par le solvant.



Figure 46: Complexe de ruthénium<sup>II</sup> portant divers ligands plans étendus

Comme ce ligand plan étendu joue un rôle capital dans le développement du système photocatalytique, et tout en sachant que l'interaction avec l'eau influencera la transition LMCT, il semble opportun de varier le squelette du ligand.<sup>[181]</sup>

Changer une unité phénazine pour une unité acridine pourrait avoir comme influence de défavoriser les interactions avec les molécules d'eau au niveau du noyau central. Des études préliminaires ont montré que les complexes comportant un ligand TPAC (TPAC = tétrapyrido[3,2-a :2',3'-c :3'',2''h :2"'-3"'-j]acridine), dont le [Ru(phen)2(TPAC)]2+, ont un état excité qui est moins sensible vis-à-vis de l'eau que les analogues du TPPHZ. Deux constantes de temps peuvent décrire la photophysique du complexe [Ru(tbbpy)2(TPAC)PdCl2]2+ à savoir une à 4,4 ps et une autre à 580 ps dans l'acétonitrile. La composante longue peut être attribuée, par comparaison avec des études sur des complexes similaires, à une transition de type LMCT du centre acridine vers le centre de palladium. Dès lors, la première composante doit inclure deux étapes, à savoir le transfert de charge de l'état <sup>1</sup>MLCT vers l'état <sup>3</sup>MLCT localisé sur la sous-unité phénanthroline et le phénomène ILCT de la sous-unité phénanthroline vers le noyau acridine. Une fois de plus, lorsque 10% d'eau sont ajoutés, la première constante de temps n'est pas véritablement affectée. La deuxième constante de temps cependant est accélérée, diminuant de 580 ps à 340 ps, ce qui signifie que la transition LMCT du centre acridine vers le centre palladium est favorisée. Cette accélération est en accord avec le fait que les molécules d'eau interagissent principalement avec le centre de palladium, notamment par substitution d'atomes de chlore, et que la substitution d'un atome d'azote du TPPHZ par un groupement CH n'a que peu d'influence sur le processus général. Ce résultat permet de mettre en avant que le centre catalytique de palladium est aussi une sous unité très importante dans ce système catalytique, étant donné sa manière d'interagir avec les molécules d'eau.

Complexe	$\lambda_{abs}/nm$	$\lambda_{em}/nm$	τ/ns	Solvant (catalyse)	Donneur	TON (temps (h))
[Ru(tbbpy)2(TPAC)PdCl2]2+	475	617	180	ACN + 10% H <sub>2</sub> O	TEA	138.7 (18)
[Ru(tbbpy) <sub>2</sub> (TPPHZ)PdCl <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	445	650	27	ACN + 15% H <sub>2</sub> O	TEA	238.3 (18)
[Ru(tbbpy) <sub>2</sub> (Br <sub>2</sub> TPPHZ)PdCl <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	484	675	84	ACN + 7.1% H <sub>2</sub> O	TEA	94.2 (18)

Tableau 4: Données photophysiques et catalytiques pour certains complexes de ruthenium<sup>II</sup>. Les durées de vie sont mesurées dans l'acétonitrile sous air. La colonne « TON » correspond à la fréquence de rotation du système.<sup>[181]</sup>

Dans ce contexte, il est aussi intéressant de mentionner les expériences réalisées à l'aide du ligand PHAT (PHAT = phénanthroline-HAT = 9,10,19,20,29,30-hexaazahexapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''k:2''',3'''-m:3'''',2''''-u:2''''',3'''''-x]trinaphthylène). Ce ligand, synthétisé pour la première fois par l'équipe de Lehn <sup>[182]</sup> présente la particularité d'avoir un motif central de type HAT, relié à trois sous-unités phénanthroline. En utilisant ce ligand, Rau *et al.* ont synthétisé un complexe hétéronucléaire possédant deux centres de ruthénium<sup>II</sup> ainsi qu'une unité PdCl<sub>2</sub> afin de développer un système capable en théorie de produire de l'hydrogène. <sup>[183]</sup>



Figure 47: {[(Ru(tbbpy)2)2(µ-PHAT)]PdCl2}4+

Cependant, bien que ce système ait l'air prometteur, il ne permet pas de produire de l'hydrogène. Une explication possible pourrait être que l'électron serait transféré du chromophore de ruthénium<sup>II</sup> vers le ligand PHAT mais qu'il ne serait pas localisé sur la sous-unité de type phénazine mais plutôt délocalisé sur l'entièreté du cœur  $\pi$ -accepteur de type HAT. Cette délocalisation induirait une baisse de la « driving force » pour la réduction du centre métallique, ce qui induirait une perte complète d'activité.

# 4.2. Développement de ligand ayant des plans davantage étendus

La synthèse de complexes bimétalliques de ruthénium comportant un ligand pontant planaire, rigide et aromatique est un domaine de recherche actif depuis le milieu des années 90. Ces plateformes moléculaires ont permis le développement de dendrimères, de photocatalyseurs ainsi que de fils moléculaires. C'est dans ce contexte que Lehn *et al.* ont synthétisé le complexe trinucléaire basé sur le ligand tatpp (tatpp = 9,11,20,22-tétraazatétrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-1:2''',3'''-n]pentacène) <sup>[184]</sup> (figure 48).



Figure 48: Complexe trinucléaire basé sur le ligand tatpp [Pd{(tatpp)Ru(phen)2}2]6+

Par la suite, le groupe de Launay s'est attelé à la préparation du complexe binucléaire de ruthénium<sup>II</sup> basé sur le ligand bqpy (bqpy = bis{dipyrido[3,2-f':2',3'-h]quinoxalo}[2,3-e:2',3'-l]pyrène (figure 49) qui, étant donné son centre pyrène, peut induire un stacking par interactions  $\pi$ . <sup>[185]</sup>



Figure 49: [Ru(bpy)2(bqpy)Ru(bpy)2]4+

Malgré son plan largement étendu qui lui confère une taille de 20Å, ce complexe luminescent ne peut être vu que comme quatre parties indépendantes car une telle distance entre les deux centres métalliques empêche les interactions coulombiques. <sup>[186]</sup> En effet, ce complexe peut être vu comme deux complexes de  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  et deux sous-unités de type phénazine. La première oxydation est une vague biélectronique qui apparaît à +1,35V vs SCE et implique donc chaque centre métallique. Pour ce qui est de la réduction, deux processus mono-électroniques ont lieu à -0,9V et -1,07V vs SCE respectivement et ils sont déplacés de manière anodique par rapport au  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ . Ils sont donc attribués à l'addition successive de deux électrons sur le ligand bqpy. Cela est en accord avec le caractère  $\pi$ -accepteur plus important de ce ligand. La réduction simultanée des ligands bipyridine ancillaires a lieu à -1,31V et -1,52V vs SCE, en accord avec le potentiel de réduction de  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ . Finalement, un dernier processus de réduction, qui implique deux électrons, peut être observé à -1,86V vs SCE et correspond à une réduction supplémentaire du ligand bqpy.



Figure 50: Chemin d'oxydo-réduction pour le [Ru(bpy)2(bqpy)Ru(bpy)2]4+

Ce complexe binucléaire peut aussi être vu comme deux complexes de [Ru(bpy)<sub>2</sub>(TPPHZ)]<sup>2+</sup> qui sont séparés par un centre de pyrène, ce complexe présentant des similarités avec [Ru(bpy)<sub>2</sub>(TPPHZ)]<sup>2+</sup> en ayant presque les mêmes caractéristiques en ce qui concerne le maximum d'émission, la durée de vie ainsi que le rendement quantique.

# 4.3. Complexes basés sur des ligands plans étendus pour réaliser une photo-accumulation d'électrons

De manière à développer des systèmes capables d'accumuler plusieurs électrons et d'élaborer ainsi des systèmes photosynthétiques artificiels, MacDonnel *et al.* ont développé deux complexes binucléaires de ruthénium, à savoir le  $[Ru(phen)_2(tatpq)Ru(phen)_2]^{4+}$  (tatpq = 9,11,20,22-tétraazatétrapyrido[3,2-a :2',3'-c :3'',2''-1 :2''',3'''-n]pentacène-10,21-quinone) et le  $[Ru(phen)_2(tatpp)Ru(phen)_2]^{4+}$  (tatpp = 9,11,20,22-tétraazatétrapyrido[3,2-a :2',3'-c :3'',2''-1 :2''',3'''-n]pentacène). <sup>[187]</sup>

Le [Ru(phen)<sub>2</sub>(tatpq)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> est capable de photo-accumuler jusqu'à quatre électrons et quatre protons sur le ligand central. <sup>[188, 189]</sup> Ce complexe présente une vague d'oxydation biélectronique à +1,37V vs SCE, ce qui indique une mauvaise communication électronique entre les deux centres métalliques. De manière intéressante, ce complexe présente une vague de réduction mono-électronique réversible et une vague quasi-réversible respectivement à -0,23V et -0,60V. En comparant ces valeurs avec celles pour le complexe analogue [Ru(phen)<sub>2</sub>(TPPHZ)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>, il peut être estimé que la force motrice pour le transfert d'électron du centre de ruthénium<sup>II</sup> vers le centre quinone du ligand plan étendu est favorisée de -0,55 eV. Cela pourrait permettre d'expliquer que le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(tatpq)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> n'est pas luminescent dans l'acétonitrile, ni même à 77K dans une matrice rigide. Ce phénomène peut en effet être attribué à un transfert d'électron intramoléculaire vers l'unité quinone du ligand tatpq. Une fois localisé sur la quinone du ligand tatpq, cet électron va permettre de réaliser une réaction de réduction de la fonction cétonique.



Figure 51: Représentation des équilibres d'oxydoréduction et de protonation pour le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(tatpq)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>

L'excitation par une lumière visible induit un transfert d'électron du centre de Ruthénium<sup>II</sup> vers le ligand pontant. Ensuite, de la triéthylamine ou de la triéthanolamine utilisée comme réducteur sacrificiel, permet de réduire le centre Ru<sup>III</sup>, régénérant ainsi l'ion initial de Ru<sup>II</sup>. Le tatpq réduit est protoné, ce qui produit un système réduit neutre. Une seconde réduction peut ensuite avoir lieu. Cette séquence de réduction, protonation peut avoir lieu quatre fois jusqu'à ce que quatre électrons et quatres protons soient accumulés sur le ligand pontant. C'est pour cela que ce système, en présence d'un agent réducteur sacrificiel et dans une solution désoxygénée, peut être considéré comme un accumulateur d'électrons.

Le composé apparenté, à savoir le  $[Ru(phen)_2(tatpp)Ru(phen)_2]^{4+}$  (figure 52) présente aussi une oxydation biélectronique à +1,36V vs SCE, ce qui signifie ici aussi que les deux centres de ruthénium<sup>II</sup> se comportent comme deux chromophores indépendants. Le complexe peut dès lors être considéré comme deux chromophores  $[Ru(phen)_3]^{2+}$  et une unité centrale acceptrice, à savoir le tétraazapentacène. Avec le tatpp, deux réductions mono-électroniques réversibles peuvent être observées à -0,18V et -0,56V vs SCE. Encore une fois, une augmentation de la « driving force » pour le transfert d'électron de -0,60V est observée, ce qui peut à nouveau expliquer l'absence de luminescence dans l'acétonitrile ou dans une matrice rigide.

Il a été montré que le [Ru(phen)<sub>2</sub>(tatpp)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> pouvait accepter jusqu'à quatre électrons et deux protons sur son ligand central. <sup>[190, 191]</sup> De plus, il a également été montré que le comportement électrochimique du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(tatpp)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> est maintenu dans des mélanges constitués d'eau et d'acétonitrile. Le spectre d'absorption de ces deux espèces réduites dépend du pH de la solution, ce qui indique différentes voies de protonation des sites de réduction.



Figure 52: Processus de transferts d'électrons et de protons pour le [Ru(phen)<sub>2</sub>(tatpp)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> dans l'eau à pH 11 (rouge), 8,5 (bleu) et 6 (rose)

Jusqu'à sept espèces différentes pour  $[Ru(phen)_2(tatpp)Ru(phen)_2]^{4+}$  ont pu être identifiées en utilisant des techniques de spectroélectrochimie et de photochimie. Toutes ces espèces sont interconnectées via des transferts d'électrons ou des processus de protonation/déprotonation. Le mécanisme proposé pour les deux réductions dépend fortement du pH. Ainsi, lorsque le pH est supérieur à 11, une réduction séquentielle de P à P<sup>-</sup> jusqu'à P<sup>2-</sup> est favorisée. Lorsque le pH est plus bas, un processus biélectronique couplé à un transfert de proton est favorisé. Pour les pH de 11 et 8,5, il est clair qu'un processus séquentiel de transfert d'un électron suivi d'un processus de transfert d'électron couplé à un transfert de proton est observé. Ces processus fusionnent tous à pH  $\leq$  7.

Complexe	Oxydation	Réduction
[Ru(phen)2(tatpp)Ru(phen)2]4+ [192]	+1,32 (2)	-0,26 -0,75 -1,32 (2)
[Ru(phen) <sub>2</sub> (tatpq)Ru(phen) <sub>2</sub> ] <sup>4+ [187]</sup>	+1,37 (2)	-0,23 -0,60

Tableau 5: Potentiels redox mesurés dans l'acétonitrile vs SCE pour les complexes [Ru(phen)2(tatpp)Ru(phen)2]<sup>4+</sup> et [Ru(phen)2(tatpq)Ru(phen)2]<sup>4+</sup>. Le nombre d'électrons impliqués dans chaque processus est donné entre parenthèses

Le diagramme moléculaire d'énergie pour le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(tatpp)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> et ses dérivés photo-réduits est présenté à la figure 53.



Figure 53: Diagramme qualitatif des niveaux moléculaires pour les isomères réduits du [Ru(phen)2(tatpp)Ru(phen)2]<sup>4+</sup>

Il est important d'interpréter correctement le diagramme d'énergie afin de comprendre quelles orbitales sont impliquées dans les étapes importantes. L'orbitale  $\pi_1^*$  peut être vue comme la LUMO, similaire à la partie phénanthroline du ligand tatpp. Cette orbitale se peuple lorsque la bande MLCT est photo-excitée. Cette transition  $Ru(d\pi) - tatpp(\pi_1^*)$  est responsable du spectre d'absorption centré entre 440 et 480 nm. Des transitions supplémentaires à 325 nm et 445 nm sont attribuées à des transitions centrées sur le ligand tatpp lui-même, étant respectivement une transition  $\pi$ - $\pi_1^*$  (LC<sub>1</sub>) et une transition  $\pi$ - $\pi_0^*$  (LC<sub>0</sub>). Il est important de signaler que la transition entre l'orbitale Ru( $d\pi$ ) et l'orbitale  $\pi_0^*$  n'est pas observée en raison de la faible communication électronique entre ces deux orbitales. <sup>[193-195]</sup> Lorsque le [Ru(phen)<sub>2</sub>(tatpp)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> est réduit en P<sup>+</sup>, l'orbitale  $\pi_0^*$  est peuplée et entraîne une stabilisation de son niveau énergétique. Une nouvelle transition centrée sur le ligand, plus basse en énergie, est dès lors possible. Cette nouvelle transition LC<sub>2</sub> apparaît comme deux bandes, sans doute à cause d'une structure vibronique fine qui est centrée à 855 et 965 nm. La réduction de P en P<sup>2-</sup> conduit au peuplement intégral de l'orbitale  $\pi_0^*$  ce qui baisse davantage l'énergie de cette dernière et déstabilise légèrement l'orbitale n1\*. La transition LC2 subit donc un déplacement hypsochrome à 635 nm et 685 nm. Finalement, une disparition complète de la transition LC est observée lorsque le complexe est réduit en P4-.

En conséquence, dans le complexe  $[Ru(phen)_2(tatpp)Ru(phen)_2]^{4+}$ , le noyau central peut être vu comme l'espèce acceptrice et chaque fragment périphérique  $[Ru(phen)_2]^{2+}$  constitue une antenne collectrice de lumière. Ces trois composants sont faiblement couplés dans l'espèce binucléaire, ce qui implique que dans le ligand pontant tatpp, l'orbitale acceptrice terminale n'est que peu couplée avec l'orbitale d $\pi$  du métal. Même si cette orbitale est responsable de l'accumulation d'électron, ce n'est pas cette orbitale qui est peuplée lors de la photo-excitation. De plus, de multiples états réduits peuvent être atteints à des potentiels plus positifs que ceux de sous-unité phénanthroline terminale. Finalement, les atomes d'azote de la sous-unité tétraazaanthracène sont facilement accessibles pour la protonation.

# 4.3.1. Les OLEDs

Les « Organic Light Emitting Diodes » OLEDs <sup>[196, 197]</sup> sont constituées d'une cathode métallique, d'une couche de matériaux organiques qui va être responsable de la lumière émise, et d'une anode transparente conductrice d'oxyde d'indium et d'étain « ITO » (pour Indium Tin Oxide) déposée sur du verre. La couche de matériaux organiques est en fait constituée de divers assemblages de molécules. En effet, le fonctionnement d'une OLED repose sur l'application d'une différence de potentiel, qui va permettre l'injection au sein de la matrice de « trous » à l'anode, c'est à dire qu'un phénomène d'oxydation aura lieu entraînant alors la formation de « polarons+ », alors qu'à la cathode, ce sont des électrons, ou « polarons- », qui y seront injectés. Ces différentes espèces vont ensuite migrer l'une vers l'autre à travers une couche complexe de matériaux organiques qui est composée d'une couche transporteuse d'électrons (ETL pour « Electron Transport Layer ») et d'une couche transporteuse de trous (HTL pour « Hole Transport Layer »). Elles vont alors arriver dans la couche d'émission qui est une matrice comportant le matériau luminescent. Dans cette couche, la recombinaison des deux polarons va entraîner la formation d'un exciton, correspondant à une paire électron-trou liée par interaction coulombienne.



Figure 54: Schéma représentant le fonctionnement d'une OLED [196]

La désexcitation de cet exciton va finalement engendrer l'émission d'un photon. L'inconvénient des OLEDs repose sur le fait qu'une limite de 25% d'excitons qui émettent est rapidement atteinte. Les 75% restants sont généralement non-émissifs ou leur émission est éteinte par d'autres processus. L'explication de ce phénomène nous vient de la mécanique quantique et du couplage de spin de Russel-Saunders. <sup>[198]</sup> En effet, lors de la recombinaison d'un trou et d'un électron, il est possible que le spin de chaque entité soit parallèle ou antiparallèle, de telle manière qu'il est donc possible de trouver un moment de spin total S = {0,1} ce qui signifie que cette recombinaison entre un trou et un électron est réalisée avec une contribution singulet et une contribution triplet. La projection de spin Ms = 1 appartient à l'état triplet. Il est dès lors aisé de comprendre que 25% des excitons sont de type singulet et 75% d'excitons sont de type triplet.



Figure 55: Désactivation d'un exciton constitué de molécules organiques émettant exclusivement à partir de l'état <sup>1</sup>S

Afin d'augmenter le rendement de luminescence de ces OLEDs, il est possible de tirer profit des propriétés particulières des métaux de transition. En effet, les métaux de transition permettent de contourner les règles de sélection interdisant généralement le passage d'un état singulet vers un état triplet, et ce grâce au phénomène d'atome lourd. En effet, pour ces métaux de transition, le couplage spin-orbite devient plus important et le phénomène de croisement inter-système, ou « Inter-System Crossing » ISC devient prédominant et peut bien souvent atteindre une efficacité de 100%. <sup>[199, 200]</sup>



Figure 56: Désactivation d'un exciton constitué de complexes de métaux de transition

Il est dès lors aisé de voir que si l'ISC est efficace à 100%, l'émission ne peut plus provenir de l'état singulet, et toute la lumière émise provient donc de l'état triplet (figure 56). La règle des 75% d'états triplets et 25 % d'états singulets peut donc être contournée habilement.

Les éléments utilisés sont pour la plupart des métaux de transition tels que l'iridium <sup>[201, 202]</sup>, l'osmium <sup>[203]</sup>, le ruthénium <sup>[204, 205]</sup>, le cuivre <sup>[206]</sup>, le platine <sup>[207, 208]</sup>, le samarium <sup>[209]</sup> et bien d'autres. <sup>[210, 211]</sup>

De plus, l'utilisation de métaux de transition présente d'autres avantages. Les métaux utilisés dans le développement des OLEDs induisent le plus souvent une géométrie bien contrôlée. L'utilisation de ligands rigides va quant à elle permettre de diminuer la probabilité de réaliser des transitions non-radiatives et donc réduire la perte de luminescence par ce processus. La chélation de ligands rigides sur ces métaux de transition va au final permettre de construire des édifices présentant une luminescence accrue et pouvant généralement résister à de nombreux cycles d'excitation et d'émission.

#### 4.3.1.1. Couches d'intérêt pour la fabrication d'une OLED

Comme mentionné précédemment, il existe trois couches d'intérêt dans la fabrication d'une OLED, à savoir la couche qui va permettre de transporter les trous, celle qui va permettre de transporter les électrons et la dernière où la recombinaison aura lieu, générant ainsi l'émission d'un photon.

#### 4.3.1.2. Electron Transport Layer « ETL »

La couche transporteuse d'électrons est le plus couramment constituée d'un sel d'aluminium. Le composé de référence en la matière est le Alq<sub>3</sub> mis au point par Tang et Van Slyke. <sup>[212]</sup> Ce composé présente l'avantage d'avoir une bonne mobilité pour le transport d'électrons, une bonne stabilité thermique au cours du temps et il peut également être utilisé dans la couche émettrice car ce composé présente une luminescence dans le vert. En modulant les ligands, il est possible de modifier sa luminescence pour obtenir une gamme comprise entre le vert et le bleu. <sup>[213, 214]</sup>



Figure 57: Alq3 et ses dérivés développés au fil du temps<sup>[214]</sup>

# 4.3.1.3. Hole Transport Layer « HTL »

La couche transporteuse de trous est le plus couramment constituée d'unités carbazoles, de dérivés du fluorène, d'arylamines ou d'isoindoles. <sup>[215, 216]</sup> Ici encore, ces composés doivent être stables à haute température et présenter une grande stabilité lors de l'application de la différence de potentiel. De manière courante, le composé le plus utilisé est le 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phénylamino] biphényle (NPB).



Figure 58: 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phénylamino]biphényle (NPB)

# 4.3.1.4. Emissive Layer « EML »

La couche émissive est constituée d'une matrice contenant le composé luminescent. Cette matrice peut être constituée des mêmes composants que ceux qui constituent les couches HTL et ETL, ou elle peut être constituée d'autres composés tels que le CBP (4,4'-N,N'-dicarbazole-biphényle).



Figure 59: 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphényle

## 4.3.1.5. Exemples de molécules

Nous avons précédemment mentionné que les métaux les plus couramment utilisés dans le cadre du développement des OLEDs étaient principalement l'iridium<sup>III</sup> mais de nombreux métaux peuvent être utilisés. L'iridium<sup>III</sup> a trouvé ses lettres de noblesse dans le développement des OLEDs étant donné le rendement quantique de luminescence fort élevé des complexes résultants. C'est principalement pour cette raison que les complexes de métaux de transition comme le ruthénium<sup>II</sup> ou l'osmium<sup>II</sup> sont rarement utilisés dans le cadre du développement d'OLEDs. En effet, les complexes qui résultent de ces métaux de transition possèdent souvent des coefficients d'extinction molaire très élevés mais ne possèdent que de modestes rendements quantiques de luminescence.

Les complexes basés sur l'iridium<sup>III</sup> représentent la classe des composés les plus utilisés dans le développement d'OLEDs. En effet, en changeant ou en substituant les ligands, il est possible d'obtenir une gamme de couleurs très variée, comprenant le bleu, le vert, le jaune, l'orange ainsi que le rouge. D'un point de vue historique, le complexe d'iridium<sup>III</sup> [Ir(ppy)<sub>3</sub>] (ppy = 2-phénylpyridine) a été le premier complexe émettant une lumière verte à être utilisé dans les OLEDs. <sup>[217]</sup>



X = H, OMe

Figure 60: Exemples de complexes d'iridium<sup>III</sup> utilisés dans le développement d'OLEDs

D'autres composés basés sur des métaux appartenant à la famille d<sub>6</sub>, tels que le rhodium, le ruthénium ou encore le rhénium ont vu le jour au fil des années. <sup>[218-220]</sup> Ces composés demeurent toutefois moins utilisés que les complexes d'iridium.



Figure 61: Exemples de complexes de ruthénium<sup>II</sup>, de rhénium<sup>I</sup>, ainsi que de rhodium<sup>III</sup> et d'iridium<sup>III</sup> utilisés dans le développement d'OLEDs<sup>[218-220]</sup>

Il est également possible d'utiliser des composés basés sur des métaux appartenant à la famille  $d_8$  comme le platine<sup>II</sup>. <sup>[221-223]</sup> Le changement d'un métal  $d_6$  en un métal  $d_8$  s'accompagne bien évidemment d'un changement de géométrie de coordination. En effet, l'utilisation d'un métal  $d_6$  comme l'iridium permet un meilleur contrôle de la géométrie, et donne au complexe résultant une structure mieux définie et plus rigide, ce qui permet de diminuer les effets de quenching. Cependant, l'utilisation d'un métal de type  $d_8$  peut être bénéfique car les synthèses sont souvent plus rapides et plus aisées et, de plus, les métaux de la famille  $d_8$  sont également moins onéreux et plus abondants que ceux de la famille  $d_6$ . Les complexes carrés plans basés sur le platine<sup>II</sup> présentent aussi l'avantage d'avoir une luminescence qui peut être modulée dans la gamme du visible.



Figure 62: Exemples de complexes de platine<sup>II</sup> utilisés dans le développement d'OLEDs

Il est également possible de mettre au point des OLEDs émettant dans le vert en utilisant des métaux appartenant à la famille d<sub>10</sub> comme le cuivre<sup>I</sup>. <sup>[224, 225]</sup> Le cuivre présente l'avantage d'être très abondant et de faire partie des métaux les moins onéreux utilisables dans le domaine de la photochimie. Cependant, le cuivre<sup>I</sup> possède une géométrie tétraédrique et les complexes résultants sont très sensibles à l'oxydation et à la substitution des ligands. Une oxydation de Cu<sup>I</sup> en Cu<sup>II</sup> s'accompagne aussi d'un changement de géométrie. Tous ces facteurs sont à prendre en compte car ils induisent de nombreuses voies de perte de rendement par dégradation, ou via des processus de quenching. Une manière de pallier ce problème consiste à utiliser des ligands qui vont engendrer un fort encombrement stérique autour du centre métallique. Cet encombrement va protéger le centre métallique et va également augmenter la rigidité du complexe résultant.



Figure 63: Exemple de complexe de cuivre<sup>1</sup> utilisé dans le développement d'OLEDs

Finalement, il est intéressant de noter qu'il est possible d'utiliser la famille des lanthanides pour développer des OLEDs. <sup>[226-229]</sup> Cette classe particulière de composés possède une photophysique riche et fort différente de celle des complexes habituels. Ainsi, ces édifices présentent généralement des rendements quantiques de luminescence qui sont très élevés et leur luminescence peut être modulée jusque dans l'infrarouge.



Figure 64: Exemples de complexes de lanthanide utilisés pour le développement d'OLEDs

#### 5. Objectifs de la thèse

En nous basant sur cette vaste littérature, ainsi que sur le savoir-faire du laboratoire de chimie organique et photochimie, notre projet de thèse s'articule principalement autour du nouveau ligand 1,4,5,8-tétraazaphénanthréno[9,10-b]1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène, abrégé TAPHAT dans la suite de ce travail.



Figure 65: 1,4,5,8-tétraazaphénanthrèno[9,10-b]1,4,5,8,9,12-hexaaazatriphénylène (TAPHAT)

Ce ligand présente la particularité de posséder quatre sites de coordination, deux sites bidentés et deux sites tridentés, ce qui est rarement offert avec des ligands polyazaaromatiques. De plus, le TAPHAT appartient à la famille des ligands plans étendus et comporte dix atomes d'azote sur les 30 atomes du squelette carboné, ce qui devrait lui conférer un caractère  $\pi$ -déficient inédit et, par voie de conséquence, permettre l'élaboration de systèmes très photo-oxydants. La synthèse du TAPHAT revêt un intérêt évident, tant pour la formation de complexes mono- que polynucléaires et polymétalliques, présentant des applications possibles aussi bien dans le domaine de l'optoélectronique que dans le domaine biomédical non développé dans cette introduction.

En ce qui concerne les applications dans le domaine biomédical, bien que ce domaine ne constitue pas la thématique première de cette thèse, par analogie aux autres ligands plans étendus, le complexe monométallique de ruthénium (II) résultant devrait être capable de s'intercaler entre les paires de bases de la double hélice de l'ADN. Ce ligand devrait également conférer au complexe résultant un pouvoir photo-oxydant élevé, lui permettant de photo-réagir avec l'ADN ainsi qu'avec d'autres molécules biologiques. Le TAPHAT devrait donc permettre d'obtenir des complexes combinant à la fois une photo-réactivité considérable et une affinité très élevée pour l'ADN. De plus, pour les complexes polynucléaires ou polymétalliques contenant le motif central TAPHAT, leur interaction avec des topologies différentes d'ADN pourrait être étudiée afin de déterminer si une spécificité pour une de celles-ci peut être obtenue.

Pour les applications dans le domaine de la photo-conversion d'énergie solaire, il est important de noter que le complexe mononucléaire de ruthénium ne sera a priori pas utilisable comme les autres complexes polypyridiniques de ruthénium utilisés dans les cellules à pigment photosensible. En effet, comme mentionné précédemment, le complexe résultant doit être donneur d'électron à l'état excité, vis-à-vis de la bande de conduction du semi-conducteur. Or, comme le ligand TAPHAT comporte un motif TAP et un motif HAT, tous deux étant des ligands fortement  $\pi$ -déficients, il est raisonnable de supposer que le complexe résultant sera photo-oxydant, et qu'il n'aura donc pas tendance à injecter un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur. Cependant, cela ne représente qu'une barrière théorique car, en pratique, il a été montré <sup>[108]</sup> que l'utilisation d'un agent réducteur, tel que l'hydroquinone, permettait de générer un complexe mono-réduit transitoire très réactif, capable de réaliser l'injection d'un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur.

Le ligand TAPHAT présente aussi un intérêt en tant que ligand pontant, car il permettra d'élaborer des édifices polynucléaires ou polymétalliques de plus grande taille, possédant un coefficient d'extinction molaire plus élevé que le complexe mononucléaire correspondant.

Enfin, l'utilisation du ligand TAPHAT dans des édifices polynucléaires devrait permettre de concentrer plusieurs électrons en un même lieu, permettant dès lors d'envisager des applications en photocatalyse.

# 6. Références

<sup>1</sup> Khan, N., Abas, N. ; Comparative study of energy saving light sources, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2011, 15, 296-309.

<sup>2</sup> Goetzberger, A., Hebling, C., Schock H.-W. ; Photovoltaic materials, history, status and outlook, *Mater. Sci. Eng.*, 2003, 40, 1-46.

<sup>3</sup> Elbing, M., Bazan, D. C.; A new design strategy for organic optoelectronic materials by lateral boryl substitution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 834-838.

<sup>4</sup> Choy, W. C. H., Chan, W. K., Yuan, Y.; Recent advances in transition metal complexes and light-management engineering in organic optoelectronic devices, *Adv. Mater.*, 2014, 26 5368-5399.

<sup>5</sup> Yang, C.-H., Cheng, Y.-M., Chi, Y., Hsu, C.-J., Fang, F.-C., Wong, K.-T., Chou, P.-T., Chang, C.-H., Tsai, M.-H., Wu, C.-C. ; Blue-emitting heteroleptic iridium (III) complexes suitable for high-efficiency phosphorescent OLEDs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2418-2421.

<sup>6</sup> Chou, P.-T., Chin Y.; Phosphorescent dyes for organic light-emitting diodes, Chem. Eur. J., 2007, 13, 380-395.

<sup>7</sup> Franck, J.; Elementary processes of photochemical reactions, *Transaction of the Faraday Society*, **1926**, *21*, 536-542.

<sup>8</sup> Condon, E.; Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules, *Physical Review*, **1928**, *32*, 858-872.

<sup>9</sup> Perrin, F.; La fluorescence des solutions. Induction moléculaire – Polarisation et durée d'émission – Photochimie, Ann. Phys., 1929, 12, 169-275.

<sup>10</sup> Jabloński, A.; Efficiency of anti-Stokes fluorescence in dyes, Nature, 1933, 131, 839-840.

<sup>11</sup> Förster, T. ; Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz, Ann. Phys., 1948, 437, 55-75.

12 Dexter, D. L.; A theory of sensitized luminescenc in solids, J. Chem. Phys., 1953, 21, 836-

<sup>13</sup> Marcus, R. A., Sutin, N.; Electron transfers in chemistry and biology, *Biochim. Biophys. Acta*, 1985, 811, 265-322.

<sup>14</sup> Miller, J. R., Calcaterra, L. T., Closs, G. L.; Intramolecular long-distance electron transfer in radical anions. The effects of free energy and solvent on the reaction rates, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 3047-3049.

<sup>15</sup> Argazzi, R., Bignozzi, C. A., Hasselmann, G. M., Meyer, G. J. ; Efficient light-to-electrical energy conversion with dithiocarbamate-ruthenium polypyridyl sensitizers, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4533-4537.

<sup>16</sup> Staniszewski, A., Heuer, W. B., Meyer, G. J.; High-extinction ruthenium compounds for sunlight harvesting and hole transport, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 7062-7064.

<sup>17</sup> Chen, C.-Y., Wang, M., Li, J.-Y., Pootrakulchote, N., Alibabaei, L., Ngoc-le, C.-H., Decoppet, J.-D., Tsai, J.-H., Grätzel, C., Wu, C.-G., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., Highly efficient light-harvesting ruthenium sensitizer for thin-film dye-sensitized solar cells, *ACS Nano*, 2009, *3*, 3103-3109.

<sup>18</sup> Grätzel, M.; Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 6841-6851.

<sup>19</sup> http://legacy.owensboro.kctcs.edu/gcaplan/bio/notes/BIO%20Notes%20E%20Photosynthesis.htm

<sup>20</sup> Rögner, M., Dekker, J. P., Boekema, E. J., Witt, H. T.; Size, shape and mass of the oxygen-evolving photosystem II complex from the thermophilic cyanobacterium *Synechococcus* sp., *FEBS Lett.*, **1987**, *219*, 207-211.

<sup>21</sup> Holzenbur, A., Bewley, M. C., Wilson, F. H., Nicholson, W. V., Ford, R. C.; Three-dimensional structure of photosystem II, *Nature*, 1993, *363*, 470-472.
<sup>22</sup> Haag, E., Irrgang, K.-D., Boekema, E. J., Renger, G.; Functional and structural analysis of photosystem II

<sup>22</sup> Haag, E., Irrgang, K.-D., Boekema, E. J., Renger, G.; Functional and structural analysis of photosystem II core complexes from spinach with high oxygen evolution capacity, *Eur. J. Biochem.*, **1990**, *189*, 47-53.

<sup>23</sup> Santini, C., Tidu, V., Tognon, G., Ghiretti Magaldi, A., Bassi, R. ; Three-dimensional structure of the higherplant photosystem II reaction centre and evidence for its dimeric organization *in vivo*, *Eur. J. Biochem.*, 1994, 221, 307-315.

<sup>24</sup> Boekema, E. J., Hankamer, B., Bald, D., Kruip, J., Nield, J., Boonstra, A. F., Barber, J., Rögner, M.; Supramolecular structure of the photosystem II complex from green plants and cyanobacteria, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1995**, *92*, 175-179.

<sup>25</sup> Tsiotis, G., McDermott, G., Ghanotakis, D.; Progress towards structural elucidation of photosystem II, *Photosynth. Res.*, **1996**, *50*, 93-101.

<sup>26</sup> Yakushevska, A. E., Keegstra, W., Boekema, E. J., Dekker, J. P., Andersson, J., Jansson, S., Ruban, A. V., Horton, P. ; *Biochemistry*, 2003, 42, 608-613.

<sup>27</sup> Kern, J., Renger, G.; Photosystem II: structure and mechanism of the water: plastoquinone oxidoreductase, *Photosynth. Res.*, **2007**, *94*, 183-202.

<sup>28</sup> Renger, G., Renger, T.; Photosystem II: The machinery of photosynthetic water splitting, *Photosynth. Res.*, 2008, 98, 53-80. <sup>29</sup> Carrell, C. J., Zhang, H., Cramer, W. A., Smith, J. L.; Biological identity and diversity in photosynthesis and respiration : structure of the lumen-side domain of the chloroplast Rieske protein, *Structure*, **1997**, *5*, 1613-1625.
<sup>30</sup> Karnauchoc, I., Herrmann, R. G., Klösgen, R. B.; Transmembrane topology of the Rieske Fe/S protein of the cyctochrome b<sub>6</sub>/f complex from spinach chloroplasts, *FEBS Lett.*, **1997**, *408*, 206-210.

<sup>31</sup> Stroebel, D., Choquet, Y., Popot, J.-L., Picot, D.; An atypical haem in the cytochrome b<sub>6</sub>f complex, *Nature*, **2003**, *426*, 413-418.

<sup>32</sup> Kurisu, G., Zhang, H., Smith, J. L., Cramer, W. A.; Structure of the cytochrome b6f complex of oxygenic photosynthesis : Tuning the cavity, *Science*, **2003**, *302*, 1009-1014.

<sup>33</sup> Zhang, H., Kurisu, G., Smith, J. L., Cramer, W. A.; A defined protein-detergent-lipid complex for crystallization of integral membrane proteins : the cytochrome b6f complex of oxygenic photosynthesis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2003**, *100*, 5160-5163.

<sup>34</sup> Gorman, D. S., Levine, R. P.; Cytochrome f and plastocyanin : Their sequence in the photosynthetic electron transport chain of chlamydomonas reinhardi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1965**, *54*, 1665-1669.

<sup>35</sup> Weigel, M., Varotto, C., Pesaresi, P., Finazzi, G., Rappaport, F., Salamini, F., Leister, D.; Plastocyanin is indispensable for photosynthetic electron flow in *Arabidopsis thaliana*, *J. Biol. Chem.*, **2003**, *278*, 31286-31289

<sup>36</sup> Gross, E. L.; Plastocyanin : Structure and function, *Photosynth. Res.*, 1993, 37, 103-116.

<sup>37</sup> Sigfridsson, K. ; Plastocyanin, an electron-transfer protein, Photosynth. Res. 1998, 57, 1-28.

<sup>38</sup> Jordan, P., Fromme, P., Witt, H. T., Klukas, O., Saeger, W., Krauß, N.; Three-dimensional structure of cyanobacterial photosystem I at 2.5 Å resolution, *Nature*, 2001, 411, 909-917.

<sup>39</sup> Ben-Shem, A., Frolow, F., Nelson, N.; Crystal structure of plant photosytem I, Nature, 2003, 426, 630-635.

40 Fukuyama, K.; Structure and function of plant-type ferredoxins, Photosynth. Res., 2004, 81, 289-301.

<sup>41</sup> Karplus, P. A., Daniels, M. J., Herriott, J. R. ; Atomic structure of feredoxin-NADP+ reductase : prototype for a structurally novel flavoenzyme family, *Science*, **1991**, *251*, 60-66.

<sup>42</sup> Tagawa, K., Tsujimoto, H. Y., Arnon, D. I.; Role of chloroplast ferredoxin in the energy coversion process of photosynthesis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1963**, *49*, 567-572.

43 Arnon, D. I.; Role of ferredoxin in photosynthesis, Naturwissenschaften, 1969, 56, 295-305.

<sup>44</sup> Arnon, D. I.; Ferredoxin and photosynthesis, Science, 1965, 149, 1460-1470.

<sup>45</sup> Bassham, J. A., Benson, A. A., Calvin, M.; The path of carbon in photosynthesis VIII. The rôle of malic acid, *J. Biol. Chem.*, **1950**, *185*, 781-787.

<sup>46</sup> Mukhopadhyay, S., Manda, S. K., Bhaduri, S., Armstrong, W. H.; Managanese clusters with relevance to photosystem II, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 3981-4026.

<sup>47</sup> McEvoy, J. P., Brudvig, G. W.; Water-splitting chemistry of photosystem II, Chem. Rev., 2006, 106, 4455-4483.

<sup>48</sup> Zouni, A., Witt, H.-T., Kern, J., Fromme, P., Frauß, N., Saenger, W., Orth, P.; Crystal structure of photosystem II from *Synechococcus elongatus* at 3.8 Å resolution, *Nature*, **2001**, *409*, 739-743.

<sup>49</sup> Loll, B., Kern, J., Saenger, W., Zouni, A., Biesiadka, J.; Towards complete cofactor arrangement in the 3.0 Å resolution structure of photosystem II, *Nature*, **2005**, *438*, 1040-1044.

<sup>50</sup> Umena, Y., Kawakami, K., Shen, J.-R., Kamiya, N. ; Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at 1.9 Å resolution, *Nature*, **2011**, *473*, 55-60.

<sup>51</sup> Peloquin, J. M., Campbell, K. A., Randall, D. W., Evanchik, M. A., Pecoraro, V. L., Armstrong, W. H., Britt, R. D.; <sup>55</sup>Mn ENDOR of the S2-state multiline EPR signal of photosystem II : Implications on the structure of the tertranuclear Mn cluster, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10926-10942.

<sup>52</sup> Haddy, A.; EPR spectroscopy of the manganese cluster of photosystem II, *Photosynth. Res.*, 2007, 92, 357-368.

<sup>53</sup> Britt, R. D., Campbell, K. A., Peloquin, J. M., Lane Gilchrist, M. Aznar, C. P., Dicus, M. M., Robblee, J., Messinger, J.; Recent pulsed EPR studies of the photosystem II oxygen-evolving complex : implications as to water oxidation mechnisms, *BBA-Bioenergetics*, 2004, *1655*, 158-171.

<sup>54</sup> Yano, J., Yachandra, V.; Mn4Ca cluster in photosynthesis : where and how water is oxidized to dioxygen, *Chem. Rev*, **2014**, *114*, 4175-4205.

<sup>55</sup> Kok, B., Forbush, B., McGloin, M.; Cooperation of charges in photosynthetic O2 evolution-I. A linear four step mechanism, *Photochem. Photobiol.*, **1970**, *11*, 457-475.

<sup>56</sup> Shinkarev, V. P.; Oxygen evolution in photosynthesis: Simple analytical solution for the Kok Model, *Biophys. J.*, **2003**, *85*, 435-441.

<sup>57</sup> Messinger, J., Renger, G.; Photosynthetic water splitting, in Primary processes of photosynthesis, Principle and apparatus, Part 2: Reaction centers/photosystems, electron transport chains, photophosphorylation and evolution, Ed. by Renger, G., *Royal Society Chemistry*, Cambridge, UK, **2008**, 291-349.

<sup>58</sup> Debus, R. J., Barry, B. A., Sithole, I., Babcock, G. T., McIntosh, L.; Direct mutagenesis indicates that the donor to P 680+ in photosystem II is tyrosine-161 of the D1 polypeptide, *Biochemistry*, **1988**, *27*, 9071-9074.

<sup>59</sup> Metz, J. G., Nixon, P. J., Rogner, M., Brudvig, G. W., Diner, B. A.; Directed alteration of the D1 polypeptide of photosystem II : evidence that tyrosine-161 is the redox component, Z, connecting the oxygen-evolving complex to the primary electron donor, P680, *Biochemistry*, **1989**, *28*, 6960-6969.

<sup>60</sup> Hoganson, C. W., Babcock, G. T.; A metalloradical mechanism for the generation of oxygen from water in photosynthesis, *Science*, **1997**, *277*, 1953-1956.

<sup>61</sup> Blomberg, M. R. A., Siegbahn, P. E. M., Styring, S., Babcock, G. T., Åkermark, B., Korall, P. ; A quantum chemical study of hydrogen abstraction from manganese-coodinated water by a tyrosyl radical : A model for water oxidation in photosystem II, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 8285-8292.

<sup>62</sup> Hoganson, C. W., Lydakis-Simantiris, N., Tang, X.-S., Tommos, C., Warncke, K., Babcock, G. T., Diner, B. A., McCracken, J., Styring, S.; A hydrogen-atom abstraction model for the function of Y<sub>z</sub> in photosynthetic oxygen evolution, *Photosynth. Res.*, **1995**, *46*, 177-184.

<sup>63</sup> Tommos, C., Babcock, G. T.; Oxygen production in nature : A light-driven metalloradical enzyme process, Acc. Chem. Res., **1998**, 31, 18-25.

<sup>64</sup> Narzi, D., Bovi, D., Guidoni, L.; Pathway for Mn-Cluster oxidation by tyrosine-Z in the S2 state of photosystem II, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2014, 111, 8723-8728.

<sup>65</sup> Barry, B. A. ; Proton-coupled electron transfer : Free radicals under control, *Nature Chemistry*, **2014**, *6*, 376-377.

<sup>66</sup> Retegan, M., Cox, N., Lubitz, W., Neese, F., Pantazis, D. A.; The first tyrosyl radical intermediate formed in the S<sub>2</sub>-S<sub>3</sub> transition of photosystem II, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 11901-11910.

<sup>67</sup> Becquerel, E. ; Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires, *Comptes Rendus*, 1839, 11, 702-703.

<sup>68</sup> Einstein, A.; Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Annal. Phys.*, **1905**, *6*, 132-148.

69 http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\_chart.jpg

<sup>70</sup> Wenham, S. R., Green, M. A.; Silicon solar cells, Prog. Photovoltaics, 1996, 4, 3-33.

<sup>71</sup> Tiedje, T., Yablonovitch, E., Cody, G. D., Brooks, B. G. ; Limiting efficiency of silicon solar cells, *IEEE T. Electron. Dev.*, **1984**, *31*, 711-716.

<sup>72</sup> Carlson, D. E., Wronski, C. R. ; Amorphous silicon solar cell, Appl. Phys. Lett., 1976, 28, 617-673.

<sup>73</sup> Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. D.; Solar cell efficiency tables (version 43), *Prog. Photovolt : Res. Appl.*, **2014**, *22*, 1-9.

<sup>74</sup> Shockley, W., Queisser, H. J.; Detailed balance limit of efficiency of pn junction solar cells, J. Appl. Phys., **1961**, 32, 510-519.

<sup>75</sup> Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., Chu, C. W.; Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure, *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, *58*, 908-910.

<sup>76</sup> Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Miyasaka, T.; Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6050-6051.

<sup>77</sup> D. Weber ; CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, ein Pb(II)-system mit kubischer perowskitstruktur, *Naturforsch. B*, **1978**, *33*, 1443-1445.

<sup>78</sup> Kagan, C. R., Mitzi, D. B., Dimitrakopoulos, C. D.; Organic-inorganic hybrid materials as semiconductiong channels in thin-film field-effect transistors, *Science*, **1999**, *286*, 945-947.

<sup>79</sup> Mitzi, D. B., Feild, C. A., Harrison, W. T. A., Guloy, A. M.; Conducting tin halides with a layered organicbased perovskite structure, *Nature*, **1994**, *369*, 467-469.

<sup>80</sup> Tanaka, K., Takahashi, T., Ban, T., Kondo, T., Uchida, K., Miura, N.; Comparative study on the excitons in lead-halide-based perovskite-type crystals CH3NH3PbBr3 CH3NH3PbI3, *Solid State Commun.*, 2003, 127, 619-623.

<sup>81</sup> Park, N.-M.; Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, *4*, 2423-2429.

<sup>82</sup> Malinkiewicz, O., Yella, A., Lee, Y. H., Minguez Espallargas, G., Grätzel, M., Nazeeruddin, Md. K., Bolink, H. J.; Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers, *Nature Photonics*, 2014, 8, 128-132.

<sup>83</sup> Heo, J. H., Im, S. H., Noh, J. H., Mandal, T. N., Lim, C.-S., Chang, J. A., Lee, Y. H., Kim, H.-J., Sarkar, A., Nazeeruddin, Md. K., Grätzel, M., Seok, S. I.; Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors, *Nature Photonics*, 2013, 7, 486-491.

<sup>84</sup> Liu, M., Johnston, M. B., Snaith, H. J.; Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, *Nature*, **2013**, *501*, 395-398.

<sup>85</sup> Ball, J. M., Lee, M. M., Hey, A., Snaith, H. J.; Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 1739-1743.

<sup>86</sup> Lotsch, B. V.; New light on an old story : Perovskites go solar, Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53, 635-637.

<sup>87</sup> Baikie, T., Fang, Y., Kadro, J. M., Schreyer, M., Wei, F., Mhaisalkar, S. G., Grätzel, M., White, T. J., Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> for solid-state sensitised solar cell applications, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 5628-5641.

<sup>88</sup> Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, Md. K., Grätzel, M.; Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*, **2013**, *499*, 316-319.

<sup>89</sup> Docampo, P., Ball, J. M., Darwich, M., Eperon, G. E., Snaith, H. J., Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates, *Nature Commun.*, **2013**, *4*, 2761-2766.

<sup>90</sup> Kim, H.-S., Lee, J.-W., Yantara, N., Boix, P. P., Kulkarni, S. A., Mhaisalkar, S., Grätzel, M., Park, N.-G.; High efficiency solid-state sensitized solar cell-based on submicrometer rutile TiO<sub>2</sub> nanorod and CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite sensitizer, *Nano Lett.*, **2013**, *13*, 2412-2417.

<sup>91</sup> Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., Snaith, H. J.; Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, *Science*, **2012**, *338*, 643-647.

<sup>92</sup> Kim, H.-S., Lee, C.-R., Im, J.-H., Lee, K.-B., Moehl, T., Marchioro, A., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Yum, J.-H., Moser, J. E., Grätzel, M., Park, N.-G. ; Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%, *Sci. Rep.*, 2012, 2, 591-597.

<sup>93</sup> Etgar, L., Gao, P., Xue, Z., Peng, Q., Chandiran, A. K., Liu, B., Nazeeruddin, Md. K., Grätzel, M.; Mesoscopic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Heterojunction solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 17396-17399.

<sup>94</sup> Duan, L., Fischer, A., Xu, Y., Sun, L. ; Isolated seven-coordinate Ru(IV) dimer complex with [HOHOH]<sup>-</sup> bridging ligand as an intermediate for catalytic water oxidation, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 10397-10399.

<sup>95</sup> Jang, S-R., Yum, J-H., Klein, C., Kim, K.-J., Wagner, P., Officer, D., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K.; High molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for thin film dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 1998-2003.

<sup>96</sup> Youngblood, W. J., Anna Lee, S.-H., Kobayashi, Y., Hernandez-Pagan, E. A., Hoertz, P. G., Moore, T. A., Moore, A. L., Gust, D., Mallouk, T. E.; Photoassisted overall water splitting in a visible light-absorbing dyesensitized photoelectrochemical cell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 926-927.

97 Gerischer, H., Willig, F. ; Reaction of excited dye molecules at electrodes, Topic Curr. Chem., 1976, 31-84.

<sup>98</sup> Gerischer, H.; Electrochemical techniques for the study of photosensitization, *Photochem. Photobiol.*, **1972**, *16*, 243-260.

<sup>99</sup> Gerischer, H.; Electrochemical photo and solar cells principles and some experiments, *J. electroanal. Chem.*, **1975**, *58*, 263-274.

<sup>100</sup> Memming, R.; Photochemical and electrochemical processes of excited dyes at semiconductor and metal electrodes, *Photochem. Photobiol.*, **1972**, *16*, 325-333.

<sup>101</sup> Memming, R., Kürsten, G.; Photo- and electrochemical reactions of excited dyes at metal-electrodes, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, **1972**, *76*, 4-11.

<sup>102</sup> Memming, R.; Electron transfer process with excited molecules at semiconductor electrodes, *Prog. Surf. Sci.*, 1984, 17, 7-73.

<sup>103</sup> Anderson, S., Constable, E. C., Dare-Edwards, M. P., Goodenough, J. B., Hamnett, A., Seddon, K. R., Wright, R. D.; Chemical modification of a titanium (IV) oxide electrode to give stable dye sensitisation without a supersensitiser, *Nature*, **1979**, *280*, 571-573.

<sup>104</sup> Dare-Edwards, M. P., Goodenough, J. B., Hamnett, A., Seddon, K. R., Wright, R. D.; Sensitisation of semiconducting electrodes with ruthenium-based dyes, *Faraday Discuss. Chem. Soc*, **1980**, *70*, 285-298.

<sup>105</sup> Kirsch-De Mesmaeker, A., Nasielski, J., Willem, R. ; Photoelectrochemistry of Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> in basic medium at SnO<sub>2</sub> and metal electrodes, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1982**, *91*, 731-741.

<sup>106</sup> Kirsch-De Mesmaeker, A., Rochus-Dewitt, M., Nasielski, J.; Photoelectrochemical transients induced by pulsed laser illumination of the tin dioxide/tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) solution interface at different pH's, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 6657-6662.

<sup>107</sup> Frippiat, A., Kirsch-De Mesmaeker, A.; Kinetic study of laser-induced photoelectrochemical processes at a dye solution semiconductor interface, J. Phys. Chem., **1985**, 89, 1285-1290.

<sup>108</sup> Masschelein, A., Kirsch-De Mesmaeker, A.; The ruthenium tris-(1,4,5,8-tetraazaphenanthrene)hydroquinone system : a correlation between kinetic studies by flash photolysis and by pulsed laser induced photopotentials at an SnO<sub>2</sub> electrode, *New J. Chem*, **1987**, *11*, 329-335.

<sup>109</sup> O'Regan, B., Grätzel, M. ; A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature*, **1991**, *357*, 737-740.

<sup>110</sup> Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H.; Dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.*, 2010, *110*, 6595-6663.

<sup>111</sup> Grätzel, M.; Dye-sensitized solar cells, J. Photoch. Photobiol. C, 2003, 4, 145-153.

<sup>112</sup> Gong, J., Liang, J., Sumathy, K.; Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2012, 16, 5848-5860. <sup>113</sup> Narayan, M. R.; Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2012, *16*, 208-215.

<sup>114</sup> Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Moser, J.-E., Humphry-Baker, R., Grätzel, M.; A solvent-free, SeCN<sup>-</sup>/(SeCN)<sub>3</sub><sup>-</sup> based ionic liquid electrolyte for high-efficiency dye-sensitized naocrystalline solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 7164-7165.

<sup>115</sup> Zhang, Z., Chen. P, Murakami, T. N., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M.; The 2,2,6,6-tetramethyl-1piperidinyloxy radical: an efficient, iodine-free redox mediator for dye-sensitized solar cells, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 341-346.

<sup>116</sup> Klahr, B. M., Hamann, T. W.; Performance enhancement and limitations of cobalt bipyridyl redox shuttles in dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C.*, **2009**, *113*, 14040-14045.

<sup>117</sup> Sauvé, G., Cass, M. E., Coia, G., Doig, S. J., Lauermann, I., Pomykal, K. E., Lewis, N. S. ; Dye sensitization of nanocrystalline titanium dioxide with osmium and ruthenium polypyridyl complexes, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 6821-6836.

<sup>118</sup> Hasselmann, G. M., Meyer, G. J.; Diffusion-limited interfacial electron transfer with large apparent driving forces, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 7671-7675.

<sup>119</sup> Islam, A., Sugihara, H., Hara, K., Singh, L. P., Katoh, R., Yanagida, M., Takahashi, Y., Murata, S., Arakawa, H.; Dye sensitization of nanocrystalline titanium dioxide with square planar platinum (II) diimine dithiolate complexes, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 5371-5380.

<sup>120</sup> Bessho, T., Constable, E. C., Grätzel, M., Hernandez Redondo, A., Housecroft, C. E., Kylberg, W., Nazeeruddin, M. K., Neuburger, M., Schaffner, S. ; An element of surprise-efficient copper-functionalized dyesensitized solar cells, *Chem. Commun.*, 2008, 3717-3719.

<sup>121</sup> Nazeeruddin, M. K., Humphry-Baker, R., Officer, D. L., Campbell, W. M., Burrell, A. K., Grätzel, M.; Application of metalloporphyrins in nanocrystalline dye-sensitized solar cells for conversion of sunlight into electricity, *Langmuir*, 2004, 20, 6514-6517.

<sup>122</sup> Reddy, P. Y., Giribabu, L., Lyness, C., Snaith, H. J., Vijaykumar, C., Chandrasekharam, M., Lakshmikantam, M., Yum, J.-H., Kalyanasundaram, K., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K.; Efficient sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by near-IR-absorbing unsymmetrical zinc phthalocyanine, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 373-376.

<sup>123</sup> Marcaccio, M., Paolucci, F., Paradisi, C., Roffia, S., Fontanesi, C., Yellowlees, L. J., Serroni, S., Campagna, S., Denti, G., Balzani, V.; Electrochemistry of multicomponent systems. Redox series comprising up to 26 reversible reduction processes in polynuclear ruthenium (II) bipyridine-type complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10081-10091.

<sup>124</sup> Denti, G., Campagna, S., Serroni, S., Ciano, M., Balzani, V.; Decanuclear homo- and heterometallic polypyridine complexes: Syntheses, absorption spectra, luminescence, electrochemical oxidation, and intercomponent energy transfer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 2944-2950.

<sup>125</sup> Denti, G., Serroni, S.; Hexanuclear polypyridine complexes containing different metals, bridging ligands and/or terminal ligands. Absorption spectra, electrochemical oxidation, luminescence properties and intercomponent energy transfer, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 507-512.

<sup>126</sup> Denti, G., Serroni, S., Campagna, S., Ricevuto, V., Balzani, V.; Made-to-order control of the direction of electronic energy transfer in tetranuclear luminescent metal complexes, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, *111*, 227-236.

<sup>127</sup> Venturi, M., Serroni, S., Juris, A., Denti, G., Campagna, S., Balzani, V.; Designing dendrimers based on transition-metal complexes. Light-harvesting properties and predetermined redox patterns, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 26-34.

<sup>128</sup> Campagna, S., Denti, G., Serroni, S., Juris, A., Venturi, M., Ricevuto, V., Balzani, V.; Dendrimers of nanometer size based on metal complexes: Luminescent and redox-active polynuclear metal complexes containing up to twenty-two metal centers, *Chem. Eur. J.*, **1995**, *1*, 211-221.

<sup>129</sup> Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A., Dupont-Gervais, A., Leize, E., Van Dorsselaer, A.; Synthesis and characterization by electrospray mass spectrometry of a novel dendritic heptanuclear complex of ruthenium (II), *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 12834-12835.

<sup>130</sup> Latterini, L., Pourtois, G., Moucheron, C., Lazzaroni, R., Brédas, J.-L., Kirsch-De Mesmaeker, A., De Schryver, F. C.; STM imaging of a heptanuclear ruthenium (II) dendrimer, mono-add layer on graphite, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 1331-1336.

<sup>131</sup> Latterini, L., Schweitzer, G., De Schryver, F. C., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; Femtosecond transient dynamics of a heptametallic HAT-ruthenium (II) complex. A photophysical study, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 281, 267-271.

<sup>132</sup> Leveque, J., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A., Loiseau, F., Serroni, S., Puntoriero, F., Campagna, S., Nierengarten, H., Van Dorsselaer, A.; A mixed-bridging ligand nonanuclear Ru (II) dendrimer containing a tris-celating core. Synthesis and redox properties, *Chem. Commun.*, 2004, 878-879.
Kimura, M., Sugihara, Y., Muto, T., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, N.; Dendritic 133 metallophthalocyanines - synthesis, electrochemical properties, and catalytic activities, Chem. Eur. J., 1999, 5, 3495-3500.

134 Pollak, K. W., Leon, J. W., Fréchet, J. M. J., Maskus, M., Abruña, H. D.; Effects of dendrimer generation on site isolation of core moieties : electrochemical and fluorescence quenching studies with metalloporphyrin core dendrimers, Chem. Mater., 1998, 10, 30-38.

135 Gorman, C. B., Smith, J. C., Hager, M. W., Parkhurst, B. L., Sierzputowska-Gracz, H., Haney, C. A.; Molecular structure-property relationships for electron-transfer rate attenuation in redox-active core dendrimers, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 9958-9966.

136 Ceroni, P., Paolucci, F., Paradisi, C., Juris, A., Roffia, S., Serroni, S., Campagna, S., Bard, A. J.; Dinuclear and dendritic polynuclear ruthenium (II) and osmium (II) polypyridine complexes: electrochemistry at very positive potentials in liquid SO2, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 5480-5487.

<sup>137</sup> Campagna, S., Serroni, S., Bodige, S., MacDonnell, D. M.; Absorption spectra, photophysical properties, and redox behavior of stereochemically pure dendritic ruthenium (II) tetramers and related dinuclear and mononuclear complexes, Inorg. Chem., 1999, 38, 692-701.

138 Kim, M.-J., MacDonnell, F. M., Gimon-Kinsel, M. E., Du Bois, T., Asgharian, N., Griener, J. C.; Global chirality in rigid decametallic ruthenium dendrimers, Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39, 615-619.

139 Leveque, J., Elias, B., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; Dentritic tetranuclear Ru(II) complexes based on the nonsymmetrical PHEHAT bridging ligand and their building blocks: Synthesis, characterization, and electrochemical and photophysical properties, Inorg. Chem., 2005, 44, 393-400.

140 Bolger, J., Gourdon, A., Ishow, E., Launay, J.-P.; Mononuclear and binuclear tetrapyrido[3,2-a:2',3'c :3",2"-h :2",3"'-j]phenazine (tpphz) ruthenium and osmium complexes, Inorg. Chem., 1996, 35, 2937-2944.

141 Ishow, E., Gourdon, A., Launay, J.-P., Lecante, P., Verelst, M., Chiorboli, C., Scandola, F., Bignozzi, C.-A.; Tetranuclear tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazine ruthenium complex: Synthesis, wide-angle X-ray scattering, and photophysical studies, Inorg. Chem., 1998, 37, 3603-3609.

142 Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A. Ru(II) polypyridine complexes: Photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. Coord. Chem. Rev. 1988, 85-277.

<sup>143</sup> Elias, B., Herman, L., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; Dinuclear Ru<sup>II</sup>PHEHAT and -TPAC complexes: effects of the second Ru<sup>II</sup> center on their spectroelectrochemical properties, Inorg. Chem., 2007, 46, 4979-4988.

144 Leveque, J., Elias, B., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; Dentritic tetranuclear Ru(II) complexes based on the nonsymmetrical PHEHAT bridging ligand and their building blocks: Synthesis, characterization, and electrochemical and photophysical properties, Inorg. Chem., 2005, 44, 393-400.

145 Sprintschnik, G., Sprintschnik, H. W., Kirsch, P. P., Whitten, D. G.; Photochemical cleavage of water : A system for solar energy conversion using monolayer-bound transition metal complexes, J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 2337-2338.

<sup>146</sup> Kalyanasundaram, K., Grätzel, M.; Cyclic cleavage of water into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> by visible light with coupled redox catalysts, Angew. Chem. Int. Ed., 1979, 18, 701-702.

147 Lehn, J.-M., Sauvage, J.-P.; Chemical storage of light energy-catalytic generation of hydrogen by visible-light or sunlight-irradiation of neutral aqueous-solutions, Nouv. J. Chim, 1977, 1, 449-451.

148 Gilbert, J. A., Eggleston, D. S., Murphy, W. R., Geselowitz, D. A., Gersten, S. W., Hodgson, D. J., Meyer, T. J.; Structure and redox properties of the water-oxidation catalyst [(bpy)2(OH2)RuORu(OH2)(bpy)2]2+, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 3855-3864.

149 Gersten, S. W., Samuels, G. J., Meyer, T. J.; Catalytic oxidation of water by an oxo-bridged ruthenium dimer, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 4029-4030.

<sup>150</sup> Nazeeruddin, M. K., Rotzinger, F. P., Comte, P., Grätzel, M.; Spontaneous oxidation of water to oxygen by the mixed-valence u-oxo ruthenium dimer L<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Ru<sup>III</sup>-O-Ru<sup>IV</sup>(OH)L<sub>2</sub> (L=2,2'-bipyridyl-5,5'-dicarboxylic acid), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1988, 872-874.

<sup>151</sup> Nallas, G. N. A., Jones, S. W., Brewer, K. J.; bipyrimidine-bridged mixed-metal trimetallic complexes of ruthenium (II) with rhodium (III) or iridium (III), {[(bpy)2Ru(bpm)]2MCl2134, Inorg. Chem., 1996, 35, 6974-6980.

152 Molnar, S. M., Nallas, G., Bridgewater, J. S., Brewer, K. J.; Photoinitiated electron collection in a mixedmetal trimetallic complex of the form {[(bpy)2Ru(dpb)]2IrCl2}(PF6)5 (bpy = 2,2'-bipyridine and dpb = 2,3-bis(2pyridyl)benzoquinoxaline), J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 5206-5210. <sup>153</sup> Heyduk, A. F., Nocera, D. G.; Hydrogen produced from hydrohalic acid solutions by a two-electron mixed-

valence photocatalyst, Science, 2001, 203, 1639-1641.

154 Kanan, M. W., Nocera, D. G.; In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co2+, Science, 2008, 321, 1072-1075.

<sup>155</sup> Dincā, M., Surendranath, Y., Nocera, D. G.; A Nickel-Borate oxygen evolving catalyst that functions under benign conditions, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2010**, *107*, 10337-10341.

<sup>156</sup> Bediako, D. K., Surendranath, Y., Nocera, D. G.; Mechanistic studies of the oxygen evolution reaction mediated by a Nickel-Borate thin film electrocatalyst, J. Am. Chem. Soc., **2013**, 135, 3662-3674.

157 Nocera, D. G.; The artificial leaf, Acc. Chem. Res., 2012, 45, 767-776.

<sup>158</sup> Du, P., Eisenberg, R.; Catalysts made of earth-abundant elements (Co, Ni, Fe) for water splitting: recent progress and future challenges, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 6012-6021.

<sup>159</sup> La Ganga, G., Puntoriero, F., Campagna, S., Bazzan, I., Berardi, S., Bonchio, M., Sartorel, A., Natali, M., Scandola, F.; Light-driven water oxidation with a molecular tetra-cobalt (III) cubane cluster, *Faraday Discuss.*, **2012**, *155*, 177-190.

<sup>160</sup> McCool, N. S., Robinson, D. M., Sheats, J. E., Dismukes, G. C.; A Co<sub>4</sub>O<sub>4</sub> « cubane » water oxidation catalyst inspired by photosynthesis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 11446-11449.

<sup>161</sup> Berardi, S., La Ganga, G., Natali, M., Bazzan, I., Puntoriero, F., Sartorel, A., Scandola, F., Campagna, S., Bonchio, M.; Photocatalytic water oxidation : Tuning light-induced electron transfer by molecular Co<sub>4</sub>O<sub>4</sub> cores, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 11104-11107

<sup>162</sup> Gao, Y., Ding, X., Lio, J., Wang, L., Lu, Z., Li, L., Sun, L.; Visible light driven water splitting in a molecular device with unprecedentedly high photocurrent density, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 4219-4222.

<sup>163</sup> Zhang, B., Li, F., Yu, F., Wang, X., Zhou, X., Li, H., Jiang, Y., Sun., L.; Electrochemical and photoelectrochemical water oxidation by supported cobalt-oxo cubanes, *ACS Catal.*, **2014**, *4*, 804-809.

<sup>164</sup> Duan, L., Xu, Y., Zhang, P., Wang, M., Sun, L., Visible light-driven water oxidation by a molecular ruthenium catalyst in homogeneous system, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 209-215.

<sup>165</sup> Concepcion, J. J., Tsai, M.-K., Muckerman, J. T., Meyer, T. J.; Mechanism of water oxidation by single-site ruthenium complex catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 1545-1557.

<sup>166</sup> Staehle, R., Ton, L., Wang, L., Duan, L., Fischer, A., Ahlquist, M. S. G., Sun, L., Rau, S.; Water oxidation catalyzed by mononuclear ruthenium complexes with a 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylate (bda) ligand: how ligand environment influences the catalytic behavior, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 1307-1319.

<sup>167</sup> Duan, L., Fischer, A., Xu, Y., Sun., L.; Isolated seven-coordinate Ru(IV) dimer complex with [HOHOH]bridging ligand as an intermediate for catalytic water oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 10397-10399.

<sup>168</sup> Jiang, Y., Li, F., Zhang, B., Li, X., Wang, X., Huang, F., Sun, L.; Promoting the activity of catalysts for the oxidation of water with bridged dinuclear ruthenium complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *125*, 3482-3485.

<sup>169</sup> Concepcion, J. J., Jurss, J. W., Templeton, J. L., Meyer, T. J.; Mediator-assisted water oxidation by ruthenium « blue dimer » cis,cis-[(bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)RuORu(OH<sub>2</sub>)(bpy)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2008, 105, 17632-17635.

<sup>170</sup> Liu, F., Concepcion, J. J., Jurss, J. W., Cardolaccia, T., Templeton, J. L., Meyer, T. J.; Mechanisms of water oxidation from blue dimer to photosystem II, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 1727-1752.

<sup>171</sup> Ozawa, H., Sakai, K.; Homogeneous catalysis of platinum (II) complexes in photochemical hydrogen production from water, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 2753-2766.

<sup>172</sup> Ozawa, H., Haga, M.-A., Sakai, K.; A photo-hydrogen-evolving molecular device driving visible-lightinduced EDTA-reduction of water into molecular hydrogen, J. Am. Chem. Soc., **2006**, 128, 4926-4927.

<sup>173</sup> Duan, L., Bozoglian, F., Mandal, S., Steart, B., Privalov, T., Llobet, A., Sun, L.; A molecular ruthenium catalyst with water-oxidation activity comparable to that of photosystem II, *Nature Chemistry*, **2012**, *4*, 418-423.

<sup>174</sup> Stoll., T., Genneri, M., Fortage, J., Castillo, C. E., Rebarz, M., Sliwa, M., Poizat, O., Odobel, F., Deronzier, A., Collomb, M.-N.; An efficient Ru<sup>II</sup>-Rh<sup>III</sup>-Ru<sup>II</sup> polypyridyl photocatalyst for visible-light-driven hydrogen production in aqueous solution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 1654-1658.

<sup>175</sup> Rau, S., Schäfer, B., Gleich, D., Anders, E., Rudolph, M., Friedrich, M., Görls, H., Henry, W., Vos, J. G., A supramolecular photocatalyst for the production of hydrogen and the selective hydrogenation of tolane, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6215-6218.

<sup>176</sup> Tschierlei, S., Karnahl, M., Presselt, M., Dietzek, B., Guthmuller, J., González, L., Schimtt, M., Rau, S., Popp, J.; Photochemical fate: the first step determines efficiency of H<sub>2</sub> formation with a supramolecular photocatalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 3981-3984.

<sup>177</sup> Tschierlei, S., Presselt, M., Kuhnt, C., Yartsev, A., Pascher, T., Sundström, V., Karnahl, M., Schwalbe, M., Schäfer, B., Rau, S., Schmitt, M., Dietzek, B., Popp, J.; Photophysics of an intramolecular hydrogen-evolving Ru-Pd photocatalyst, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 7678-7688.

<sup>178</sup> Inagaki, A., Akita, M., Visible-light promoted bimetallic catalysis, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 1220-1239.

<sup>179</sup> Karnahl, M., Tschierlei, S., Kuhnt, C., Dietzek, B., Schmitt, M., Popp, J., Schwalbe, M., Krieck, S., Görls, H., Heinemann, F. W., Rau, S.; Synthesis and characterization of regioselective substituted tetrapyridophenazine ligands and their Ru(II) complexes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 2359-2370.

<sup>180</sup> Karnahl, M., Kuhnt, C., Ma, F., Yartsev, A., Schmitt, M., Dietzek, B., Rau, S., Popp, J.; Tuning of photocatalytic hydrogen production and photoinduced intramolecular electron transfer rates by regioselective bridging ligand substitution, *ChemPhysChem*, **2011**, *12*, 2101-2109.

<sup>181</sup> Karnahl, M., Kuhnt, C., Heinemann, F. W., Schmitt, M., Rau, S., Popp, J., Dietzek, B.; Synthesis and photophysics of a novel photocatalyst for hydrogen production based on a tetrapyridoacridine bridging ligand, *Chem. Phys.*, **2012**, *393*, 65-73.

<sup>182</sup> Wärnmark, K., Heyke, O., Thomas, J. A., Lehn, J.-M.; Stereoisomerically controlled inorganic architectures: synthesis of extended enantio-and diastereo-merically pure tris-ruthenium disks from enantiopure building blocks, *Chem. Commun.*, **1996**, 2603-2604.

<sup>183</sup> Pilz, T. D., Rockstroh, N., Rau, S.; Synthesis and characterization of heterooligonuclear ruthenium complexes with tri(phenanthrolino)hexaazatriphenylene ligands, *J. Coord. Chem.*, **2010**, *63*, 2727-2742.

<sup>184</sup> Wärnmark, K., Thomas, J. A., Heyke, O., Lehn, J.-M.; Stereoisomerically controlled inorganic architectures: synthesis of enantio-and diastereo-merically pure ruthenium-palladium molecular rods from enantiopure building blocks, *Chem. Commun.*, **1996**, 701-702.

<sup>185</sup> Ishow, E., Gourdon, A., Launay, J.-P.; Observation of supramolecular  $\pi$ - $\pi$  dimerization of a dinuclear ruthenium complex by <sup>1</sup>H NMR and ESMS, *Chem. Commun.*, **1998**, 1909-1910.

<sup>186</sup> Ishow, E., Gourdon, A., Launay, J.-P., Chiorboli, C., Scandola, F.; Synthesis, mass spectrometry, and spectroscopic properties of a dinuclear ruthenium complex comprising a 20 Å long fully aromatic bridging ligand, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 1504-1510.

<sup>187</sup> Kim, M.-J., Konduri, R., Ye, H., MacDonnell, F. M., Puntoriero, F., Serroni, S., Campagna, S., Holder, T., Kinsel, G., Rajeshwar, K.; Dinuclear ruthenium(II) polypyridyl complexes containing large, redox-active, aromatic bridging ligands: synthesis, characterization, and intramolecular quenching of MLCT excited states, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 2471-2476.

<sup>188</sup> Konduri, R., Ye, H., MacDonnell, F. M., Serroni, S., Campagna, S., Rajeshwar, K.; Ruthenium photocatalysts capable of reversibly storing up to four electrons in a single acceptor ligand: A step closer to artificial photosynthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 3185-3187.

<sup>189</sup> Wouters, K. L., de Tacconi, N. R., Konduri, R., Lezna, R. O., MacDonnell, F. M.; Driving multi-electron reactions with photons: dinuclear ruthenium complexes capable of stepwise and concerted multi-electron reduction, *Photosynth. Res.*, **2006**, *87*, 41-55.

<sup>190</sup> Konduri, R., de Tacconi, N. R., Rajeshwar, K., MacDonnell, F. M.; Multielectron photoreduction of a bridged ruthenium dimer, [(phen)<sub>2</sub>Ru(tatpp)Ru(phen)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub>: aqueous reactivity and chemical and spectroelectrochemical identification of the photoproducts, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 11621-11629.

<sup>191</sup> de Tacconi, N. R., Lezna, R. O., Konduri, R., Ongeri, F., Rajeshwar, K., MacDonnell, F. M.; Influence of pH on the photochemical and electrochemical reduction on the dinuclear ruthenium complex, [(phen)<sub>2</sub>Ru(tatpp)Ru(phen)<sub>2</sub>]Cl<sub>4</sub>, in water: proton-coupled sequential and concerted multi-electron reduction, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 4327-4339.

<sup>192</sup> Chiorboli, C., Fracasso, S., Ravaglia, M., Scandola, F., Campagna, S., Wouters, K. L., Konduri, R., MacDonnell, F. M.; Primary photoinduced processes in bimetallic dyads with extended aromatic bridges. Tetraazatetrapyridopentacene complexes of ruthenium (II) and Osmium (II), *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 8368-8378.
<sup>193</sup> Chiorboli, C., Rodgers, M. A., Scandola, F.; Ultrafast processes in bimetallic dyads with extended aromatic bridges. Energy and electron transfer pathways in tetrapyridophenazine-bridged complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, *125*, 483-491.

<sup>194</sup> MacDonnell, F. M., Ali, M. D. M., Kim, M.-J.; Robust chiral nanostructures : global chirality in supramolecules constructed from enantiopure ruthenium (II) trisdiimine building blocks, *Comments Inorg. Chem.*, 2000, 22, 203-225.

<sup>195</sup> Pourtois, G., Beljonne, D., Moucheron, C., Schumm, S., Kirsch-De Mesmaeker, A., Lazzaroni, R., Brédas, J.-L.; Photophysical properties of ruthenium(II) polyazaaromatic compounds : a theoretical insight, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, *126*, 683-692.

<sup>196</sup> Xu, H., Chen, R., Sun, Q., Lai, W., Su, Q., Huang, W., Liu, X. ; Recent progress in metal-organic complexes for optoelectronic applications, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 3259-3302.

<sup>197</sup> Thejokalyani, N., Dhoble, S. J.; Novel approaches for energy efficient solid state lighting by RGC organic light emitting diodes – A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2014**, *32*, 448-467.

<sup>198</sup> Russel, H. N., Saunders, F. A.; New regularities in the spectra of alkaline earths, Astrophys. J., 1925, 61, 38-69.

<sup>199</sup> Demas, J. N., Taylor, D. G.; On the «intersystem crossing» yields in ruthenium (II) and osmium (II) photosensitizers, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 3177-3179.

<sup>200</sup> Kasha, M.; Characterization of electronic transitions in complex molecules, *Discuss. Faraday Soc.*, **1950**, *9*, 14-19.

<sup>201</sup> Zhou, G., Wong, W-Y., Yao, B., Xie, Z., Wang, L.; Triphenylamine-dendronized pure red iridium phosphors with superior OLED efficiency/color purity trade-offs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1149–1151. <sup>202</sup> Lamansky, S., Djurovich, P., Murphy, D., Abdel-Razzaq, F., Lee, H.-E., Adachi, C., Burrows, P. E., Forrest, S. R., Thompson, M. E.; Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 4304-4312.

<sup>203</sup> Tung, Y-L., Wu, P-C., Liu, C-S., Chi, Y., Yu, J.-K., Hu, Y.-H., Chou, P.-T., Peng, S.-M., Lee, G.-H., Tao, Y., Carty, A. J., Shu, C.-F., Wu, F.-I.; Highly efficient red phosphorescent osmium (II) complexes for OLED applications, *Organometallics*, 2004, 23, 3745-3748.

<sup>204</sup> Bernhard, S., Barron, J. A., Houston, P. L., Abruña, H. D., Ruglovksy, J. L., Gao, X., Malliaras, G. G.; Electroluminescence in ruthenium (II) complexes, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 13624-13628.

<sup>205</sup> Gao, F. G., Bard, A. J.; Solid-state organic light-emitting diodes based on tris(2,2'-bipyridine)ruthenium (II) complexes, J. Am. Chem. Soc., **2000**, 122, 7426-7427.

<sup>206</sup> Zheng, X.Y., Zhu, W.Q., Wu, Y.Z., Jiang, X.Y., Sun, R.G., Zhang, Z.L., Xu, S.H.; A white OLED based on DPVBi blue light emitting host and DCJTB red dopant, *Displays*, **2003**, *24*, 121–124.

<sup>207</sup> Montes, V. A., Pérez-Bolivar, C., Agarwal, N., Shinar, J., Anzenbacher Jr., P. ; Molecular-wire behavior of OLED materials : Exciton dynamics in multichromophoric Alq<sub>3</sub>-oligofluorene-Pt(II)porphyrin triads, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12436-12438.

<sup>208</sup> Wong, W-Y., He, Z., So, S.-K., Tong, K.-L., Lin, Z.; A multifunctional platinum-based triplet emitter for OLED applications, *Organometallics*, **2005**, *24*, 4079- 4082.

<sup>209</sup> Reyes, R., Hering, E.N., Cremona, M., da Silva, C.F.B., Brito, H.F., Achete, C.A.; Growth and characterization of OLED with samarium complex as emitting and electron transporting layer, *Thin Solid Films*, **2002**, *420 – 421*, 23–29.

<sup>210</sup> Utochnikova, V., Kalyakina, A., Kuzmina, N.; New approach to deposition of thin luminescent films of lanthanide aromatic carboxylate, *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**, *16*, 4-7.

<sup>211</sup> Shuvaev, S., Kotova, O., Utochnikova, V., Vaschenko, A., Puntus, L., Baulin, V., Kuzmina, N., Tzivadze, A. ; Novel terbium luminescent complexes with *o*-phosphorylated phenolate ligands, *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**, *20*, 73-76.

<sup>212</sup> Tang, C. W., Van Slyke, S. A.; Organic electroluminescent diodes, Appl. Phys. Lett., 1987, 51, 913-915.

<sup>213</sup> Liao, S.-H., Shiu, J.-R., Lio, S.-W., Yeh, S.-J., Chen, Y.-H., Chen, C.-T., Chow, T. J., Wu, C.-I.; Hydroxynaphthyridine-derived group III metal chelates : wide band gap and deep blue analogues of green Alq<sub>3</sub> (tris(8-hydroxyquinolate)aluminium) and their versatile applications for organic light-emitting diodes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 763-777.

<sup>214</sup> Pérez-Bolivar, C., Takizawa, S.-Y., Nishimura, G., Montes, V. A., Anzenbacher, P. ; High-efficiency tris(8hydroxyquinoline)aluminium) (Alq<sub>3</sub>) complexes for organic white-light-emitting diodes and solid-state lighting, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 9076-9082.

<sup>215</sup> Chen, J. P., Klaerner, G., Lee, J.-I., Markiewicz, D., Lee, V. Y., Miller, R. D., Scott, J. C.; Efficient, blue light-emitting diodes using cross-linked layers of polymeric arylamine and fluorene, *Synthetic Met.*, **1999**, *107*, 129-135.

<sup>216</sup> Mi, B.-X., Wang, P.-F. Liu, M.-W., Kwong, H.-L., Wong, N.-B., Lee, C.-S., Lee, S.-T.; Thermally stable hole-transporting material for organic light-emitting diode : an isoindole derivative, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 3148-3151.

<sup>217</sup> Baldo, M. A., Lamansky, S., Burrows, P. E., Thompson, M. E., Forrest, S. R.; Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*, 4-6.

<sup>218</sup> Gildea, L. F., Batsanov, A. S., Gareth Williams, J. A.; Bright orange/ref-emitting rhodium (III) and iridium (III) complexes : tridentate N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N-cyclometallating ligands lead to high luminescence efficiencies, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 10388-10393.

<sup>219</sup> Zhu, Y., Gu, C., Tang, S., Fei, T., Gu, X., Wang, H., Wang, Z., Wang, F., Lu, D., Ma, Y.; A new kind of peripheral carbazole substituted ruthenium (II) complexes for electrochemical deposition organic light-emitting diodes, *J. Mater. Chem*, **2009**, *19*, 3941-3949.

<sup>220</sup> Mauro, M., Procopio, E. Q., Sun, Y., Chein, C.-H., Donghu, D., Panigati, M., Mercandelli, P., Mussini, P., D'Alfonso, G., De Cola, L.; Highly emitting neutral dinuclear rhenium complexes as phosphorescent dopants for electroluminescent devices, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 2607-2614.

<sup>221</sup> Che, C.-M., Kwok, C.-C., Lai, S.-W., Rausch, A. F., Finkenzeller, W. J., Zhu, N., Yersin, H. ; Photophysical properties and OLED applications of phosphorescent platinum (II) schiff base complexes, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 233-247.

<sup>222</sup> Yuen, M.-Y., Kui, S. C. F., Low, K.-H., Kwok, C.-C., Chui, S. S.-Y., Ma, C.-W., Zhu, N., Che, C.-M.; Synthesis, photophysical and electrophosphorescent properties of fluorene-based platinum (II) complexes, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 14131-14141.

<sup>223</sup> Kui, S. C. F., Lai, F.-F., Lai, S.-L., Yuen, M.-Y., Kwok, C.-C., Low, K.-H., Chui, S. S.-Y., Che, C.-M.; Luminescent organoplatinum (II) complexes with functionalized cyclometalated C^N^C ligands : structures, photophysical properties, and material application, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 96-109.

<sup>224</sup> Deaton, J. C., Switalski, S. C., Kondakon, D. Y., Young, R. H., Pawlik, T. D., Giesen, D. J., Karkins, S. B., Miller, A. J. M., Mickenberg, S. F., Peters, J. C.; E-type delayed fluorescence of a phosphine-supported Cu<sub>2</sub>(μ-NAr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> diamond core : Harvesting singlet and triplet excitons in OLEDs, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 9499-9508.

<sup>225</sup> Hashimoto, M., Igawa, S., Yashima, M., Kawata, I., Hoshino, M., Osawa, M. ; Highly efficient green organic light-emitting diodes containing luminescent three-coordinate copper(I) complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10348-10351.

<sup>226</sup> Li, Z., Yu, J., Zhou, L., Zhang, H., Deng, R., Guo, Z.; 1.54 μm Near-infrared photoluminescent and electroluminescent properties of a new erbium (III) organic complex, Org. Electron., **2008**, *9*, 487-494.

<sup>227</sup> Katkova, M. A., Pushkarev, A. P., Balashova, T. V., Konev, A. N., Fukin, G. K., Ketkov, S. Y., Bochkarev, M. N.; Near-infrared electroluminescent lanthanide [Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), and Yb(III)] N,O-chelated complexes for organic light-emitting devices, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 16611-16620.

<sup>228</sup> Xu, H., Wei, Y., Zhao, B., Huang, W.; Influence of bidentate structure of an aryl phosphine oxide ligand on photophysical properties of its Eu<sup>III</sup> complex, *J. Rare Earths*, **2010**, *28*, 666-670.

<sup>229</sup> Bünzli, J.-C. G., Piguet, C.; Taking advantage of luminescent lanthanide ions, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, 34, 1048-1077.

# Volet A

## Chapitre II

# Synthèse du ligand plan étendu TAPHAT

En persévérant on arrive à tout

Théocrite

#### 1. Stratégies de synthèse envisagées pour obtenir le TAPHAT

Dans le cadre de notre thèse, nous avons envisagé différentes voies de synthèse permettant d'obtenir le TAPHAT. Par analogie aux synthèses décrites dans la littérature relatives à des composés similaires, la condensation entre une dicétone et une diamine afin de créer le cœur pyrazinique constitue une voie classique.<sup>[1, 2]</sup> En effet, les synthèses permettant d'obtenir les composés connus tels que le DPPZ<sup>[3, 4]</sup>, le TPPHZ<sup>[1]</sup> ou encore le PHEHAT<sup>[2]</sup> procèdent toutes via ce type de condensation. C'est pourquoi nous avons envisagé dans un premier temps la double condensation entre la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione et le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène (figure 1).



Figure 1: Schéma général de la synthèse du ligand TAPHAT

La synthèse du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraaazaphénanthrène a été développée dans notre laboratoire et procède en quatre étapes qui seront présentées dans la suite de ce travail. <sup>[5-7]</sup> D'autre part, la synthèse de la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione n'a jamais été rapportée et constitue un défi synthétique ; il a donc été nécessaire d'envisager plusieurs voies de synthèse afin d'obtenir cet intermédiaire d'intérêt (figure 2).



Figure 2: Stratégies de synthèse envisagées pour la synthèse de la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione

Nous développerons par la suite les différentes stratégies envisagées à l'exception des stratégies G et H, que le résultat final ait permis d'isoler la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione ou non. Les stratégies G et H ne seront pas développées car elle n'ont pas été explorées au cours de cette thèse, les autres stratégies semblant plus prometteuses.

#### 2. Stratégie A - Synthèse au départ du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

#### 2.1. Synthèse du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

La première voie envisagée consiste en l'oxydation directe du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. De plus, comme le 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène est un ligand primordial dans l'élaboration des complexes de ruthénium<sup>II</sup> que nous allons développer au cours du volet B, il nous a semblé opportun de résumer le développement de la synthèse de ce ligand au cours du temps.

C'est en 1959 que fut rapportée pour la première fois la synthèse du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène<sup>[8]</sup>. Ce dernier, anciennement nommé 4,7-diaza-1,10-phénanthroline, fut synthétisé par Case et Brennan en six étapes au départ de la 6-nitroquinoxaline avec un rendement total de 11%.



Figure 3: Voie de synthèse du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène selon Case et Brennan [8]

Après réduction de la 6-nitroquinoxaline, la fonction amine peut être protégée à l'aide de chlorure de *p*-toluènesulfonyle. La nitration de ce dérivé, suivie par l'hydrolyse du groupement protecteur, permet d'obtenir la 6-amino-5-nitroquinoxaline. Après réduction du groupement nitro, une condensation à l'aide de glyoxal permet d'obtenir le produit d'intérêt.

Cette synthèse fut par la suite améliorée en 1975 par Nasielski-Hinkens et Benedek-Vamos<sup>[9]</sup>, permettant ainsi d'obtenir le 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène <sup>[10]</sup> en quatre étapes, avec un rendement de 30 % au départ de la 2-amino-4-nitroaniline ou un rendement de 36% au départ de la 6-nitroquinoxaline.



Figure 4: Voie de synthèse du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène selon Nasielski-Hinkens et Benedek-Vamos<sup>[9]</sup>

La première étape consiste en la condensation du glyoxal sur le précuseur diaminé. Après réaction, la 6-nitroquinoxaline est engagée dans une réaction de type substitution nucléophile vicariante rapportée par Mieczyslaw Makosza et Jerzy Winiarski <sup>[11]</sup>. Cette réaction permet de substituer un atome d'hydrogène par un groupement amino, le tout en position vicinale d'un groupement nitro.



Figure 5: Mécanisme de la réaction de substitution nucléophile vicariante

Cette voie de synthèse, utilisant du chlorhydrate d'hydroxylamine en milieu alcalin, permet de générer avec un rendement moyen des *o*-aminonitroarènes. C'est cette étape qui permet d'augmenter considérablement le rendement global de la synthèse du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène en raccourcissant drastiquement le nombre d'étapes.

Après réduction du groupement nitro à l'aide d'un système catalysé par du palladium métallique dispersé sur un support de charbon et de l'hydrate d'hydrazine, la diamine formée est engagée dans une dernière étape de condensation à l'aide de glyoxal, permettant d'obtenir le 1,4,5,8tétraazaphénanthrène.

Il est également intéressant de noter que le 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène peut être obtenu par voie photochimique. En effet, nous savons depuis les années 1960 que, sous illumination, le trans-stilbène subit une isomérisation trans-cis permettant d'obtenir le cis-stilbène. Toujours sous illumination, le cis-stilbène réagit via une photocyclisation concertée pour fournir le phénanthrène correspondant. Ce type de réaction implique une fermeture de cycle conrotatoire telle que décrite par Woodward et Hoffman<sup>[12-15]</sup>.



Figure 6: Photocyclisation oxydante du cis-stilbène

Par la suite, Shim et Lee <sup>[16-18]</sup> ont montré qu'il était possible de réaliser ce même type de cyclisation à l'aide de 1,2-bispyrazyléthylène (BPE). Après illumination et photo-isomérisation, le 1,2-bispyrazyléthylène subit une photocyclisation oxydante permettant d'obtenir le 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène avec un rendement de 82%.



Figure 7: Photocyclisation oxydante du 1,2-bispyrazyléthylène pour générer le 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Bien que ce type de synthèse photo-induite soit très attractive, la synthèse du ligand 1,4,5,8tétraazaphénanthrène est couramment réalisée au laboratoire par la voie développée par Nasielski-Hinkens et Benedek-Vamos, ce ligand étant exploité pour la synthèse de complexes de métaux de transition tels que le ruthénium <sup>[19-22]</sup>, le rhénium <sup>[23]</sup>, le platine <sup>[24, 25]</sup>, le rhodium <sup>[26, 27]</sup>, l'iridium <sup>[28]</sup>, leur conférant ainsi un caractère  $\pi$ -déficient prononcé. La synthèse du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène a été réalisée à de nombreuses reprises au cours de cette thèse et nous avons de plus pu réaliser une montée en échelle en utilisant dix fois les quantités nécessaires. Dans le cadre de la montée en échelle, les purifications par recristallisation ont été éliminées et une unique purification du composé final par chromatographie sur silice (éluant CHCl<sub>3</sub> :acétone de 100 :0 à 80 :20) a permis de récupérer le composé d'intérêt sous la forme d'un solide blanc.

#### 2.2. Essais d'oxydation directe du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Nous avons déjà indiqué que la première voie de synthèse que nous avions envisagée, consistait en l'oxydation directe du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Nous avons dans un premier temps réalisé des essais d'oxydation à l'aide d'oxydants classiques tel que l'oxyde de chrome<sup>VI</sup> ou le permanganate de potassium. Ces essais se sont avérés infructueux. Il a aussi été démontré qu'il était possible d'oxyder la 1,10-phénanthroline en 1,10-phénanthroline-5,6-dione à l'aide de bromure de potassium ou de sodium, d'acide sulfurique et d'acide nitrique, le tout à 130°C.<sup>[29]</sup>



Figure 8: Synthèse de la 1,10-phénanthroline-5,6-dione

Cette réaction permet d'obtenir la 1,10-phénanthroline-5,6-dione avec un rendement presque quantitatif et a été réalisée à de nombreuses reprises dans le cadre de cette thèse. Lors de la réaction du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène dans ces conditions oxydantes, nous n'avons à aucune reprise pu isoler le produit d'intérêt. Le produit récupéré après réaction n'a de fait jamais pu être caractérisé en raison de son insolubilité dans la majorité des solvants organiques. Le 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène s'est avéré être stable dans des conditions acides, ce qui implique que le manque d'efficacité de la réaction ne peut pas venir d'une dégradation du ligand dans le milieu, ni d'une trop haute température car le 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène est aussi très stable en milieu acide à haute température. L'inefficacité de cette réaction pourrait donc provenir du catalyseur au brome. L'ion bromure pourrait en effet avoir une influence sur la stabilité du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène à cette température, ce qui pourrait entraîner la dégradation du produit ou du réactif. Il serait aussi possible d'imaginer qu'un des intermédiaires de réaction soit instable et subisse une dégradation ou conduise à la formation de produits secondaires non désirés et non-identifiés.

Toutes les voies d'oxydation directes qui ont été réalisées se sont révélées inefficaces. Nous nous sommes dès lors focalisés sur d'autres stratégies qui seront présentées par la suite.

#### 3. Stratégie B - Synthèse au départ de 1,4,5,8-tetraazaphenanthrènes substitués en position 9

La synthèse de 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène substitué en position 9 s'avère être une voie prometteuse en vue d'obtenir la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione ou encore le TAPHAT directement. Il a en effet été montré à de nombreuses reprises qu'une quinone pouvait être obtenue au départ d'un cycle aromatique porteur d'une fonction méthoxy ou hydroxy <sup>[30-32]</sup>. Pour ce qui est de la fonction méthoxy, c'est le cas notamment des conversions réalisées à l'aide de « Cérium Ammonium Nitrate » abrégé en CAN. <sup>[33, 34]</sup>



Figure 9: Structure du cérium ammonium nitrate CAN

Ce type de réaction est connu pour fournir des *p*-quinones, lorsque la position *para* est libre, et des *o*quinones lorsque cette dernière est occupée.



Figure 10: Exemple de conversion d'un groupement méthoxy en quinone par du cérium ammonium nitrate [31]

Il s'est donc avéré intéressant de synthétiser le 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène en vue d'obtenir la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione.

De plus, le groupe de Saladino <sup>[35]</sup> a montré qu'une réaction d'oxydation, à l'aide de peroxyde d'hydrogène et d'un catalyseur au rhénium, à savoir le méthyltrioxorhénium permettait d'obtenir une quinone au départ d'un cycle aromatique porteur d'un groupement méthoxy ou hydroxy.



Figure 11: Exemple de conversion d'un groupement méthoxy ou hydroxy en quinone à l'aide de MeReO3 et de H2O2

Une fois le 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène obtenu, une déméthylation devrait pouvoir être réalisée, permettant d'obtenir le 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène qui pourrait à son tour être engagé dans une réaction d'oxydation à l'aide de MeReO<sub>3</sub>.

Il devrait aussi être possible, une fois le 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène obtenu, de réaliser des tests d'oxydation sur ce dernier afin d'obtenir soit le catéchol, soit la quinone correspondante. Ces réactions devraient pouvoir être menées notamment à l'aide des oxydants composés d'iode hypervalent, à savoir l'acide *o*-iodoxybenzoïque IBX <sup>[36]</sup>, le [bis(trifluoroacétoxy)iodo]benzène BTI <sup>[37]</sup>, l'acide periodique <sup>[38]</sup> ou encore le periodate de sodium NaIO<sub>4</sub> <sup>[39]</sup>. Cette classe d'agents oxydants est en effet devenue très populaire en raison de sa facilité à oxyder une large variété de composés <sup>[40-42]</sup>. Il existe deux catégories principales de dérivés d'iode hypervalent, à savoir les dérivés  $\lambda^5$  et les dérivés  $\lambda^3$ . Ces dérivés diffèrent uniquement par le nombre de liaisons qu'effectue l'atome d'iode ; cinq dans le cas des dérivés  $\lambda^5$  et trois dans le cas des dérivés  $\lambda^3$ . Ces dérivés seront développés plus en détail dans le chapitre III, toutefois il convient de développer brièvement quelques exemples pour plus de clarté. Les deux composés d'iode hypervalent  $\lambda^5$  les plus utilisés sont l'acide *o*iodoxybenzoïque IBX <sup>[43]</sup> et le periodane de Dess-Martin DMP <sup>[44]</sup>. Les deux composés d'iode hypervalent  $\lambda^3$  les plus utilisés sont le (diacétoxyiodo)benzène <sup>[45]</sup> abrégé DIB ainsi que le (bistrifluoroacétoxy)iodobenzène <sup>[46]</sup> abrégé BTL<sup>a</sup>



Figure 12: Exemples de composés d'iode hypervalent

C'est donc afin de pouvoir réaliser ces tests que les synthèses du 9-méthoxy-, du 9-hydroxy- ainsi que du 9-amino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène ont été entreprises. Il est à noter que la synthèse du 9méthoxy- et du 9-amino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène a déjà été rapportée dans la littérature <sup>[47, 48]</sup>. Le 9-amino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène pourra être engagé dans des réactions d'oxydation directe mais pourra peut-être aussi mener au 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène via une réaction de Sandmeyer.

## 3.1. Synthèse des 9-méthoxy- et 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

La synthèse du 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène est connue et procède en neuf étapes avec un rendement global de 15 %. [47]



Figure 13: Voie de synthèse du 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

La première étape consiste en la réduction du groupement nitro de la 4-fluoro-2-nitroaniline à l'aide d'hydrate d'hydrazine et de Palladium sur Charbon 10%. La diamine ainsi formée est ensuite protégée à l'aide de chlorure de *p*-toluènesulfonyle. Un mélange d'acide acétique glacial et d'acide nitrique fumant permet de former le dérivé nitré en ortho du groupement fluor. En effet, le fluor, étant donné son effet mésomère donneur, oriente la nitration en position *ortho*. La position 5 est davantage favorisée que la position 3 car la présence du groupement tosyle induit un encombrement stérique local. Après déprotection, la diamine est condensée avec du glyoxal pour fournir la quinoxaline

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Le (diacétoxyiodo)benzène est aussi couramment appelé phényliodine diacétate et peut également être abrégé PID, PIDA, IBD ou encore IBDA. Le (bistrifluoroacétoxy)iodobenzène peut également être nommé phényliodine bis(trifluoroacétate) et est aussi souvent abrégé PIFA.

correspondante. La substitution du fluor par l'ion méthylate permet d'obtenir la 6-méthoxy-7nitroquinoxaline. Si la même réaction est effectuée au départ des autres 6-halogéno-7nitroquinoxalines, c'est alors le groupement nitro qui est substitué par le méthylate. <sup>[49]</sup> Le mécanisme de la substitution du groupement nitro n'est à ce stade toujours pas expliqué.

Une fois le fluor substitué et la 6-méthoxy-7-nitroquinoxaline isolée, nous pouvons procéder à la synthèse du 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène via la voie décrite pour la synthèse du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène, à savoir une amination en *ortho* du groupement nitro, suivie d'une réduction du groupement nitro à l'aide d'hydrate d'hydrazine et de Palladium sur Charbon, permettant d'obtenir la 5,6-diamino-7-méthoxyquinoxaline qui peut être finalement condensée à l'aide de glyoxal pour obtenir le composé d'intérêt.

Nous avions au cours de notre mémoire réalisé de nombreux essais de déméthylation du 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène en vue d'obtenir le 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. C'était le cas notamment des déméthylations à l'aide d'iodure de triméthylsilyle, de BBr<sub>3</sub>, d'AlCl<sub>3</sub> en présence d'éthanethiol, de HBr, de sodium dans de l'hexaméthylphosphoramide ou encore à l'aide de chlorure de pyridinium. Toutes ces réactions s'étaient avérées infructueuses. Les déméthylations peuvent souvent s'avérer complexes, surtout lorsqu'il s'agit de déméthyler des composés présentant des doublets non-liants. En effet, le mécanisme qui est couramment accepté pour les déméthylation à l'aide d'iodure de triméthylsilyle <sup>[50]</sup>, de BBr<sub>3</sub> <sup>[51-53]</sup> ou d'AlCl<sub>3</sub> en présence d'éthanethiol <sup>[54]</sup> implique à chaque fois l'attaque nucléophile du doublet non-liant de l'oxygène du groupement méthoxy sur l'agent déméthylant.



Figure 14: Mécanisme de déméthylation d'un éther aromatique à l'aide d'iodure de triméthylsilyle

Dans notre cas, le 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène possède quatre atomes d'azote et chaque doublet non-liant peut interagir avec l'agent déméthylant, rendant dès lors la réaction inefficace.

Pour la déméthylation à l'aide de sodium et d'hexaméthylphosphoramide <sup>[55]</sup>, il semblerait que le mécanisme procède via un transfert d'électron du sodium vers le groupement méthoxy. La littérature nous renseigne sur deux mécanismes envisageables pour ce type de déméthylation. Soit le composé accepte un électron venant de la dissolution du sodium, avant de se séparer en un anion et une espèce radicalaire, soit il accepte plusieurs électrons et se scinde dès lors en deux anions.





Dans notre cas, cette réaction est sans doute rendue inefficace par la présence du squelette 1,4,5,8tétraazaphénanthrène. En effet, ce type de composé contenant un noyau pyrazinique est  $\pi$ -déficient. Il semble dès lors possible que ce transfert d'électron du sodium ne s'effectue pas sur le groupement méthoxy mais plutôt sur le squelette 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène.

Finalement, nous avons développé une voie de déméthylation à l'aide d'acide iodhydrique dans l'acide acétique permettant d'obtenir le 9-hydroxy-TAP avec un rendement presque quantitatif.



Figure 16: Mécanisme de la déméthylation du 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène à l'aide d'acide iodhydrique

Nous n'avons pas d'explication permettant de comprendre l'obtention du produit désiré à l'aide d'acide iodhydrique alors que nous n'obtenons pas le produit désiré à l'aide d'acide bromhydrique. Il a cependant été rapporté que des déméthylations à l'aide d'acide bromhydrique sur des quinoxalines conduisaient principalement à la rupture du noyau quinoxaline. <sup>[56]</sup> Une telle rupture de cycle permettrait d'expliquer pourquoi l'acide bromhydrique est inadapté à notre système, même si nous pourrions cependant envisager une réactivité similaire pour l'acide hydriodique.

Le 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène a été caractérisé par spectrométrie de masse, spectroscopie infrarouge ainsi que par résonance magnétique nucléaire (figure 17).



Figure 17: Spectre RMN <sup>1</sup>H du 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène relevé dans le CD<sub>3</sub>OD à température ambiante à 300 MHz

Sur le spectre RMN <sup>1</sup>H, il est possible d'observer quatre doublets distincts qui intègrent chacun pour un proton. La constante de couplage de 2,1 Hz pour chacun de ces signaux est en accord avec le couplage attendu pour des protons de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Le signal à 7,58 ppm présente une multiplicité de type singulet et correspond donc au proton en ortho du groupement hydroxy. Le spectre de RMN <sup>1</sup>H étant relevé dans le méthanol deutéré, la présence de la fonction phénolique ne peut être observée. Cependant, les signaux correspondant aux protons du groupement méthoxy ne sont plus présents sur le spectre (non montré à la figure 17), signifiant donc que la réaction de déméthylation a fonctionné.

#### 3.2. Essais d'oxydation des 9-méthoxy- et 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphenanthrène

#### 3.2.1. Essais d'oxydation à l'aide de MeReO3

Il a été rapporté à de nombreuses reprises qu'il était possible d'obtenir, à l'aide d'un catalyseur de méthyltrioxorhénium (VII) MeReO<sub>3</sub>, une quinone au départ d'un composé aromatique substitué soit par un groupement méthoxy, soit par un groupement hydroxy ou encore par un groupement de type ester. Le MeReO<sub>3</sub> est dans un premier temps converti *în situ* en monoperoxorhénium [MeRe(O)<sub>2</sub>.O<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O] par l'action de peroxyde d'hydrogène. Cette espèce mène ensuite à la formation du complexe bis(peroxo)rhénium [MeRe(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O.H<sub>2</sub>O] qui constitue l'espèce active. Toutefois, il a également été démontré que les conversions du dérivé méthoxy en quinone n'étaient pas toujours complètes.



Figure 18: Complexe méthyltrioxorhénium (à gauche), monoperoxorhénium (au milieu) et bis(peroxo)rhénium (à droite)

De nombreux essais ont été réalisés dans l'acide acétique en modifiant les concentrations ainsi que la température. L'analyse par résonance magnétique nucléaire du brut réactionnel présente une multitude de signaux dans la zone aromatique du spectre. Il ne nous a cependant jamais été possible de séparer les différents composés car les produits formés ne s'éluent pas sur colonne de silice ou d'alumine. Nous avons dès lors dû envisager l'utilisation d'autres oxydants afin d'obtenir la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione.

#### 3.2.2. Essais d'oxydation avec le nitrate de cérium et d'ammonium CAN

Le nitrate de cérium et d'ammonium CAN (figure 9) est un oxydant capable de convertir un composé aromatique porteur d'une fonction méthoxy en quinone. Le mode opératoire préconise le plus souvent l'utilisation d'un mélange constitué d'acétonitrile et d'eau, ainsi que des températures allant de -10°C à 65°C. Le nitrate de cérium et d'ammonium est quant à lui utilisé en très large excès, à savoir 40 équivalents. La réaction à -10°C ne permet pas de convertir le composé d'intérêt en quinone et c'est uniquement le produit de départ qui est récupéré après réaction. A température ambiante, l'apparition d'un précipité est notée au cours du temps. Ce précipité est cependant à nouveau insoluble dans la majorité des solvants organiques couramment utilisés au laboratoire. Une analyse infrarouge a cependant permis de mettre en évidence deux bandes principales, à savoir une bande intense à 3372 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'une bande à 1652 cm<sup>-1</sup>. Vu l'allure fortement élargie ainsi que l'énergie associée à la transition à 3372 cm<sup>-1</sup> devrait quant à elle correspondre à une fonction de type carbonyle, et pourrait donc être associée à la formation de la quinone. Il est dès lors possible de supposer que nous nous trouvons dans une situation de tautomérie entre la forme catéchol et la forme céto-énolique.



Figure 19: Tautomérie énol-cétone

Finalement, la réaction effectuée à 65°C n'a pas donné lieu à la précipitation d'un produit, et l'extraction du milieu réactionnel n'a permis de récupérer que le produit de départ. Il semblerait donc que cette réaction procède mieux à température ambiante, peut-être à cause d'une dégradation du nitrure de cérium et d'ammonium à température plus élevée.

#### 3.2.3. Essais d'oxydation avec des dérivés de l'iode hypervalent

Dans le cadre de notre thèse, nous avons dès lors examiné la capacité des composés d'iode hypervalent à réaliser l'oxydation de dérivés du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Nous avons tout d'abord utilisé un dérivé  $\lambda^3$  de l'iode hypervalent, à savoir le [(bistrifluoroacétoxy)iodo]benzène (BTI). Nous avons premièrement engagé le 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène en réaction avec le BTI, dans un mélange d'acétonitrile et d'eau. En cours de réaction, nous avons noté l'apparition d'un précipité blanc. Après réaction, ce produit a été analysé par spectrométrie de masse ainsi que par résonance magnétique nucléaire. De manière surprenante, l'analyse des résultats a permis de mettre en évidence une oxydation du noyau pyrazinique du 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène et non pas de la fonction méthoxy (figures 20 et 21).



Figure 20: Réaction d'oxydation du 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène à l'aide de BTI



Figure 21: Spectre RMN <sup>1</sup>H du produit d'oxydation du 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Le spectre RMN <sup>1</sup>H a été relevé dans le DMSO-*d*<sub>6</sub> à température ambiante à 300 MHz

Nous pouvons en effet observer sur le spectre RMN <sup>1</sup>H que le signal du groupement méthoxy est toujours présent à 4,05 ppm, signe que l'oxydation n'a pas eu lieu sur la bonne position. Nous pouvons de plus toujours observer la présence du singulet à 7,29 ppm qui correspond au proton en ortho du groupement méthoxy, ainsi que deux doublets qui possèdent une constante de couplage classique pour un squelette de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Cependant, l'absence de deux doublets indique que deux positions vicinales du squelette 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène ont été substituées. De plus, le signal élargi à 11,87 ppm indique la présence de protons labiles de type amide.

Cette analyse par RMN, couplée aux expériences de spectrométrie de masse, nous amène donc à proposer la structure reprise à la figure 20.

Face à ces résultats, nous avons décidé d'investiguer davantage les paramètres influençant la réaction, et tenté de rationaliser cette oxydation afin de pouvoir élaborer un mécanisme réactionnel. <sup>[57]</sup> Ces résultats seront présentés lors du chapitre III.

En utilisant un composé apparenté au BTI, à savoir le DIB (diacétoxyiodo)benzène, aucune réaction n'a été observée sur le 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Cependant, en utilisant ce même oxydant d'iode hypervalent, il a été possible d'oxyder le 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène en 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione, démontrant dès lors que le groupement phénolique est primordial pour ce genre d'oxydation.



Figure 22: Spectre RMN <sup>1</sup>H de la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione relevé dans le DMSO-d<sub>6</sub> à température ambiante à 300 MHz

Sur le spectre RMN <sup>1</sup>H (figure 22), nous pouvons observer la présence de deux doublets, à 8,78 et 8,73 ppm. Chaque doublet possède une constante de couplage de 2,4 Hz. Le nombre de signaux, le déplacement chimique ainsi que la constante de couplage sont en accord avec la structure d'un composé symétrique tel que la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione. Nous pouvons également observer la présence d'un signal élargi à 7,2 ppm. Ce signal, ainsi que celui à 1,91 ppm ne font pas partie des signaux de la 1,4,5,8-tétraazaphénanthène-9,10-dione mais indiquent la présence d'acide acétique provenant du dérivé de l'iode hypervalent. Afin de s'assurer que le composé obtenu était bien porteur de groupements cétoniques, nous avons relevé un spectre infrarouge (figure 23).



Figure 23: Spectre infrarouge de la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione relevé en mode réfléxion totale atténuée sur cristal de germanium

Nous pouvons observer sur le spectre infrarouge un pic intense à 1688,1 cm<sup>-1</sup>. Ce pic, grâce à sa forme et son intensité, peut être attribué sans ambiguïté au groupement carbonyle présent sur la molécule. La spectroscopie infrarouge ainsi que la résonance magnétique nucléaire nous permettent donc de montrer sans la moindre ambiguïté que le composé synthétisé par oxydation du 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène correspond bien à la 1,4,5,8-tétraazaphénanthène-9,10-dione.

#### 3.3. Synthèse du 9-amino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Le 9-amino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène peut être synthétisé en 4 étapes au départ du 1,3dichlorobenzène (figure 24). <sup>[58]</sup>



Figure 24: Voie de synthèse du 9-amino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène et du 5-amino-1,4,6,9-tétraazaanthracène

La première étape consiste à réaliser la trinitration à l'aide d'un mélange d'oléum et de nitrate de potassium. Cette réaction procède avec un rendement de 73%. Ce composé peut ensuite être engagé dans une réaction d'ammonolyse afin de substituer les atomes de chlore pour obtenir le 1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzène avec un rendement de 90%. Une réduction de type Birch dans l'ammoniac à l'aide de sodium permet d'obtenir le pentaaminobenzène hautement réactif. Ce dernier est ensuite

engagé dans l'étape de condensation permettant d'obtenir un mélange de 9-amino-1,4,5,8tétraazaphénanthrène et de 5-amino-1,4,6,9-tétraazaanthracène. Le 9-amino-1,4,5,8tétraazaphénanthrène est obtenu sous la forme d'un solide jaune alors que le 5-amino-1,4,6,9tétraazaanthracène est obtenu sous la forme d'un solide mauve. Ces deux composés sont obtenus respectivement avec des rendements de 37% et 8% au départ du 1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzène. Les spectres RMN <sup>1</sup>H des espèces aminées sont représentés à la figure 25.



Figure 25: Spectres RMN <sup>1</sup>H du 5-amino-1,4,6,9-tétraazaanthracène (à gauche) et du 9-amino-1,4,5,8tétraazaphénanthrène (à droite) relevés à 300 MHz dans le CDCl<sub>3</sub> à température ambiante

A la figure 25 nous pouvons observer les spectres RMN pour les ligands 9-amino-1,4,5,8tétraazaphénanhtrène et 5-amino-1,4,6,9-tétraazaphénanthrène. Ce dernier présente un axe de symétrie, ce qui engendre la présence d'un singulet à 8,05 ppm intégrant pour un proton ainsi que la présence de deux doublets qui intègrent au total pour quatre protons. Ces signaux, en plus du signal élargi à 6,47 ppm, signe dans ce cas de la présence d'une fonction amine, permettent de confirmer que le produit isolé est bien le 5-amino-1,4,6,9-tétraazaphénanthrène. En ce qui concerne le second produit, nous remarquons tout d'abord la présence de six signaux appartenant au composé. Nous sommes en présence de quatre doublets qui se situent dans une région comprise entre 8,75 et 9,3 ppm. Ces signaux intègrent chacun pour un proton. En plus de ces signaux, nous observons la présence d'un singulet à 7,29 ppm intégrant pour un proton. Ce signal peut être attribué sans ambiguïté au proton en ortho du groupement amine substituant, dont la présence est confirmée par le signal élargi à 5,45 ppm. Nous pouvons dès lors confirmer que la synthèse décrite à la figure 24 permet bien d'obtenir un mélange de 9-amino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène et de 5-amino-1,4,6,9-tétraazaphénanthrène.

#### 3.3.1. Essais d'oxydation du 9-amino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Nous avons également réalisé quelques tests d'oxydation sur le dérivé 9-amino-1,4,5,8tétraazaphénnanthrène en vue d'obtenir la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione ou le 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Les essais réalisés avec le [(bistrifluoroacetoxy)iodo]benzène, comme rapporté dans la littérature<sup>[59]</sup>, n'ont pas permis d'obtenir la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione. Le 9-amino-1,4,5,8-tétraazaphénnanthrène est en effet consommé au cours de la réaction mais nous ne sommes jamais parvenus à identifier le composé obtenu. Il est possible de supposer que ce type d'oxydation sur des amines aromatiques ne fonctionne que sur des composés relativement « simples » et que des réactions secondaires apparaissent pour des dérivés plus complexes.

Nous avons également procédé à une réaction de type Sandmeyer sur le 9-amino-1,4,5,8tétraazaphénnanthrène en vue d'obtenir le 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Cette réaction nécessite l'utilisation d'acide sulfurique, de nitrite de sodium et, dans le cas de la formation d'un phénol, elle nécessite l'utilisation d'eau. Cette réaction a permis d'obtenir un mélange de 1,4,5,8tétraazaphénanthrène non substitué ainsi que le 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène (figure 26).



Figure 26: Spectres RMN <sup>1</sup>H du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène (en haut) et du produit issu de la réaction de Sandmeyer sur le 9-amino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Ces spectres ont été relevés à 300 MHz et à température ambiante dans le CDCl<sub>3</sub>

Comme nous pouvons observer sur le spectre RMN <sup>1</sup>H, nous sommes en présence de plusieurs produits dont les signaux RMN présentent des multiplicités et des constantes de couplage qui sont en accord avec un squelette de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Certains des signaux peuvent être attribués au ligand 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène sans ambiguïté par comparaison avec un échantillon de référence. Nous pouvons observer que les signaux 'H restants sont au nombre de 6. Nous sommes en présence de quatre doublets avant chacun une constante de couplage de 2,1 Hz correspondant aux protons des cycles pyrazine du squelette 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Nous pouvons également observer un singulet à 7,70 ppm qui correspond au proton H10. Finalement, un signal élargi est également observé à 8,24 ppm et correspond au groupement phénol observable dans les conditions utilisées pour relever le spectre RMN 1H. Nous avons cependant rencontré énormément de problèmes lors de la purifaction à tel point qu'il nous a été impossible de récolter le produit d'intérêt pur. En effet, alors que le 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène s'élue facilement sur les colonnes d'alumine ou de silice avec des éluants relativement classiques, il n'en est rien du 9-hydroxy-1,4,5,8tétraazaphénanthrène qui tend à s'adsorber énormément sur les support utilisés. Bien que nous n'ayons pas été à même de séparer les deux produits formés, nous avons cependant pu montrer qu'une réaction de type Sandmeyer sur le 9-amino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène était bel et bien possible.

#### Stratégie C - Synthèse au départ du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

#### 4.1. Synthèse du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène peut intervenir à différents niveaux. Tout d'abord, ce composé est un intermédiaire clé dans la synthèse du TAPHAT. Il peut être utilisé pour la condensation à l'aide de la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione afin d'obtenir le produit désiré. Il peut être engagé dans une réaction de Sandmeyer pour peut-être obtenir la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione et il peut aussi servir d'intermédiaire clé dans la synthèse de complexes de ruthénium<sup>II</sup> que nous développerons dans le volet B de ce travail.

Bien que la synthèse de ce composé, intimement lié à la synthèse du HAT, ait connu de nombreuses évolutions au fil des années, la synthèse d'application aujourd'hui dans le laboratoire de chimie organique et photochimie procède en quatre étapes au départ de 1,3,5-trichlorobenzène. <sup>[60]</sup> En effet, le 1,3,5-trichlorobenzène peut être trinitré à l'aide de nitrate de potassium dans l'Oléum afin d'obtenir le 1,3,5-trichloro-2,4,6-trinitrobenzène. L'ammonolyse de ce dernier à l'aide d'ammoniac gazeux permet d'obtenir le 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzène. Une réduction de Birch (figure 27) permet de convertir le 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzène en hexaaminobenzène en réduisant les groupements nitro à l'aide de sodium dans de l'ammoniac à reflux à -33°C. Les électrons<sup>b</sup> permettant la réduction des groupements nitro proviennent de la dissolution du sodium métallique dans l'ammoniac, alors que les protons permettant d'obtenir l'amine correspondante proviennent du méthanol anhydre présent dans le milieu réactionnel.



Figure 27: Mécanisme de la réduction d'un groupement nitro dans les conditions de Birch

L'hexaaminobenzène peut finalement être engagé dans la dernière étape qui est une étape de condensation avec le glyoxal. Cela permet d'obtenir soit le 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène, soit un mélange de 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène et de 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène qui peuvent être séparés par chromatographie.

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Lorsque le sodium se dissout dans l'ammoniac, il libère des électrons, générant ainsi un composé appelé "electride" qui est constitué d'un complexe de sodium et d'ammoniac dont le contre-ion est un électron.



Figure 28: Synthèse du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène et du 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène

#### 4.2. Réactions sur le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Il n'existe que peu d'exemples dans la littérature qui relatent la formation d'*ortho*-diazonium au départ d'une diamine. <sup>[61, 62]</sup> Nous avons réalisé ici des réactions de type Sandmeyer sur deux composés diaminés, à savoir la 1,10-phenanthroline-5,6-diamine, qui a été synthétisée selon deux voies (figure 29), et le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène.



Figure 29: Voies de synthèse de la 1,10-phénanthroline-5,6-diamine au départ de 1,10-phénanthroline

De manière générale, la diamine d'intérêt est solubilisée dans de l'acide sulfurique concentré, le tout à 0°C. On y ajoute alors le nitrite de sodium tout en maintenant la température à 0°C pendant 2 heures. Après ce laps de temps, le milieu est versé sur de l'eau et chauffé à reflux pendant quelques heures. Après un retour à température ambiante, un précipité de couleur blanche est récupéré par filtration. L'analyse par spectrométrie de masse en mode d'ionisation électronique (figure 30) sur le composé issu de la réaction de type Sandmeyer sur la 1,10-phénanthroline-5,6-diamine montre un pic parent à un rapport m/z de 221 alors que la 1,10-phénanthroline-5,6-dione censée être obtenue via cette voie possède une masse exacte de 210,04 Da. Il est important de noter que la spectrométrie de masse en mode d'ionisation électronique figure sont correspondant à l'ion moléculaire non fragmenté ainsi que de nombreux fragments. Les pics observés sont tous monochargés et ne peuvent correspondre à des adduits avec des ions tels que le sodium par exemple.



Figure 30: Spectre de masse relevé en mode d'ionisation électronique du produit issu de la réaction de Sandmeyer sur la 1,10-phénanthroline-5,6-diamine

L'analyse par spectrométrie de masse indique donc que la réaction désirée n'a pas fonctionné. Le pic correspond sans doute à une réaction secondaire se produisant lors de la réaction de type Sandmeyer. La réaction secondaire envisagée pourrait correspondre à une réaction intramoléculaire du diazonium afin de former le triazole correspondant (figure 31). En effet, ce type de composé présente une masse exacte de 221,07 g/mol. Le pic le plus intense observé à un rapport m/z de 221 en EI-MS permet d'appuyer cette hypothèse de cyclisation intramoléculaire. Les autres pics présents sur le spectre seraient issus de la fragmentation de ce composé. Notons par exemple la perte de 28 entre le pic parent et le pic de fragmentation à 193 Th. Cette perte de 28 correspondrait à la perte de diazote, renforçant l'hypothèse émise. Des pertes typiques de 27 Th, correspondant à la perte de HCN du noyau 1,10-phénanthroline, sont également présentes sur le spectre.



Figure 31: Structure proposée pour le composé issu de la réaction de Sandmeyer sur la 1,10-phénanthroline-5,6diamine

Bien que non efficace sur la 5,6-diamino-1,10-phénanthroline, la réaction de type Sandmeyer a tout de même été réalisée sur le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Ici encore, après réaction, un produit blanc cassé peut être récupéré par filtration. Le spectre de masse relevé en mode impact électronique est représenté à la figure 32.



Figure 32: Spectre de masse relevé en mode d'ionisation éléctronique du produit issu de la réaction de Sandmeyer sur le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

L'allure du spectre est cette fois différente de celle du spectre précédent. Pour rappel, la masse exacte de la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione attendue est de 212,03 Da. Il est possible d'observer sur le spectre deux pics intenses à 252 Th ainsi qu'à 224 Th. En envisageant une réaction de condensation intramoléculaire, comme décrit précédemment, nous obtiendrions un composé ayant une masse exacte de 223,06 g/mol. Or dans ce cas, le pic correspondant n'est pas observé. Etant donné que nous travaillons en mode d'ionisation électronique, nous n'observons que des produits de fragmentation ainsi que des cations radicaux. De plus, il n'est pas possible d'effectuer la protonation d'une molécule. Nous pouvons tout de même observer un pic correspondant à la perte de 28 Th, ce qui peut être attribué à la perte de diazote. Cette perte n'est envisageable que si la molécule possède deux atomes d'azote liés. Nous observons également certains fragments correspondant à une perte de 27 Th, ce qui est une nouvelle fois attribué à des fragments de type HCN, indicatif que le squelette 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène est conservé. Cette analyse nous conduit donc à proposer la structure suivante (figure 33) comme étant le composé obtenu. Il semblerait donc qu'une nitrosation supplémentaire ait eu lieu sur le cycle triazole, générant un composé ayant une masse exacte de 252,05 Da.



Figure 33: Structure proposée pour le composé issu de la réaction de Sandmeyer sur le 9,10-diamino-1,4,5,8tétraazaphénanthrène

Le manque d'efficacité de cette réaction est donc essentiellement attribué à une réaction de cyclisation intramoléculaire favorisant la formation d'un cycle triazole. Pour la synthèse procédant au départ du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène, une nitrosation supplémentaire du cycle triazole semble se produire.

#### 5. Stratégie D - Synthèse au départ du 3-chloropyrazine-2-carbaldéhyde

#### 5.1. Synthèse au départ du 3-chloropyrazine-2-carbaldéhyde

En 2007, You *et al.* ont rapporté une méthode de couplage catalytique de type Ullmann-Pinacol permettant de synthétiser des analogues de la phénanthrène-dione au départ d'un benzaldéhyde halogéné et en utilisant un catalyseur au nickel. <sup>[63]</sup> Ce type de couplage s'est avéré efficace pour l'obtention de composés aromatiques tricycliques au départ de noyaux aromatiques benzéniques dérivatisés. Le couplage procède en deux étapes. La première correspond à un couplage de type Ullman faisant intervenir le zinc (figure 34).



Figure 34: Représentation du couplage de type Ullman faisant intervenir le zinc

La deuxième étape fait également intervenir le zinc et correspond à un couplage de type pinacol (figure 35).



Figure 35: Représentation du couplage de type pinacol faisant intervenir le zinc ou le magnésium

You *et al.* ont également montré que si le cycle benzénique était remplacé par un cycle pyridinique, le couplage de type Ullmann avait toujours lieu, mais la réaction de couplage de type pinacol ne pouvait plus être effectuée. L'explication avancée provient de l'utilisation de zinc métallique lors de cette synthèse. Ce zinc métallique va être transformé au cours de la réaction en cation Zn<sup>2+</sup>, lequel va pouvoir se coordiner aux doublets non-liants de la pyridine et empêcher dès lors le système d'adopter la géométrie adéquate pour réaliser le dernier couplage.



Figure 36: Exemple de couplage Ullman-pinacol non complet dû à la présence d'un noyau pyridine

L'utilisation dans notre cas de noyaux pyraziniques pourrait présenter un avantage car les azotes du cycle aromatique offrent la possibilité de réaliser une chélation supplémentaire avec les ions de zinc présents au sein du milieu (figure 37). L'utilisation d'un noyau pyrazinique pourrait dès lors offrir une géométrie de chélation adéquate pour réaliser ce couplage de type Ullmann-Pinacol.



Figure 37: Avantage possible de l'utilisation d'un noyau de type pyrazine

Toutefois, le 3-chloropyrazine-2-carbaldéhyde n'étant pas commercial, nous avons dû, dans un premier temps, mettre au point une voie de synthèse permettant de l'obtenir.



Figure 38: Schéma général de la synthèse du 3-chloropyrazine-2-carbaldéhyde [64]

La première étape repose sur la *télé*-substitution de la 2,6-dichloropyrazine à l'aide de 1,3-dithiane. Bien que cette étape ait déjà été décrite dans la littérature, de nombreuses modifications ont dû être apportées sur le temps de réaction, les quantités de réactifs, les quantités de solvants ainsi que sur la méthode de purification. Toutes ces modifications ont permis de passer d'un rendement annoncé dans la littérature de 69% à un rendement reproductible de 75%.



Figure 39: Mécanisme de télé-substitution prenant place lors de la réaction de l'ion 1,3-dithiane avec la 2,6dichloropyrazine

La deuxième étape est la conversion du groupement dithiane en aldéhyde à l'aide d'iodométhane et de carbonate de calcium. Cette synthèse, partiellement mentionnée dans la littérature, a aussi demandé des optimisations sur les quantités de réactifs, les mélanges de solvants employés, le temps de réaction et principalement sur la méthode de purification.



Figure 40: Mécanisme de la conversion du groupement dithiane en aldéhyde à l'aide d'iodométhane

Ces optimisations ont permis de mettre au point une voie de synthèse reproductible permettant d'obtenir le 3-chloropyrazine-2-carbaldéhyde avec un rendement de 50%.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du composé obtenu, présenté à la figure 41, permet de conclure sans la moindre ambiguïté que le composé est bien celui désiré.



Figure 41: Spectre RMN <sup>1</sup>H du 3-chloropyrazine-2-carbaldéhyde relevé à 300 MHz dans le CDCl<sub>3</sub>

Nous pouvons observer sur le spectre RMN <sup>1</sup>H la présence de trois signaux caractéristiques. Le premier signal à 10,30 ppm, intégrant pour un proton, présente le déplacement chimique caractéristique des protons de type aldéhyde. Les deux autres signaux, présents sous la forme de doublets, intègrent chacun pour un proton avec une constante de couplage de 2,4 Hz, typique des protons pyraziniques.

#### 5.2. Essais de couplage du 3-chloropyrazine-2-carbaldéhyde

Le 3-chloropyrazine-2-carbaldéhyde ayant été synthétisé, nous avons réalisé les premiers essais de couplage catalytique à l'aide du catalyseur dichlorobis(triphénylphosphine)nickel(II) (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub>. Les essais de synthèse ont été réalisés dans du diméthylformamide anhydre à 60°C, sous rampe à vide afin d'assurer une atmosphère d'argon permanente. Après réaction, la disparition du produit de départ est confirmée par la RMN <sup>1</sup>H (figure 42). Nous n'obtenons cependant pas de résultats reproductibles. En fonction des essais, il semblerait que nous obtenions soit le produit complètement cyclisé (figure 43), mais non aromatique, soit le produit couplé catalytiquement, mais pas totalement cyclisé.



Figure 42: Spectre RMN <sup>1</sup>H relevé dans le DMSO-d6 en fin de réaction de couplage au nickel

L'analyse du spectre RMN révèle la présence de doublets ayant une constante de couplage de 2,4 Hz à un déplacement chimique compris entre 8,2 et 9 ppm. L'ordre de grandeur de ces constantes de couplage est classique des noyaux pyraziniques. Il semblerait cependant que l'oxydation lors de la réaction ne s'effectue pas de manière complète et que le composé obtenu s'apparente plutôt au produit non cyclisé qu'à la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione. D'autres essais ont permis d'obtenir un composé qui s'apparenterait plutôt au 9,10-dihydro-9,10-dihydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène.



Figure 43: Structure supposée issue de la réaction catalysée au nickel

Nous pouvons aussi noter la présence d'autres signaux sur le spectre RMN <sup>1</sup>H. Alors que les signaux aux alentours de 7,5 ppm pourraient correspondre à un reste de catalyseur non éliminé, les autres signaux pourraient correspondre aux protons CH<sub>2</sub> phénanthrène. C'est pourquoi, bien que ces résultats soient très encourageants, il reste encore à mettre au point une technique efficace de purification afin d'isoler et de caractériser tous les produits. Il sera nécessaire de mettre au point une dernière étape de couplage ainsi que d'oxydation.

## 6. Stratégie E - Synthèse au départ de dérivés du vératrole

Vu les difficultés que nous avions rencontrées afin d'oxyder le 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène, que ce soit par oxydation directe, ou via des oxydations plus spécifiques, nous avons élaboré deux voies de synthèse au départ d'un composé comportant déjà deux oxygènes sur sa structure, le vératrole ou 1,2diméthoxybenzène, ce qui pourrait permettre d'éviter l'étape d'oxydation critique. Les deux voies procèdent par une première étape de dinitration du composé d'intérêt (figure 44). <sup>[65, 66]</sup>



Figure 44: 1<sup>ère</sup> étape commune de dinitration du vératrole

Par la suite, les deux voies divergent (figure 45). La première voie consiste tout d'abord en l'halogénation du dérivé dinitré. Le but est de substituer par la suite les halogènes à l'aide d'ammoniac gazeux, de réduire les groupements nitro et de condenser la tétraamine résultante à l'aide de glyoxal, pour obtenir le 9,10-diméthoxy-1,4-5,8-tétraazaphénanthrène qui pourra finalement être déméthylé.



Figure 45: 1er schéma général de synthèse de la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione au départ du vératrole

Au cours de cette synthèse, nous sommes parvenu à isoler les composés dichlorés ainsi que les dérivés dibromés. Nous avons cependant dû abandonner cette voie de synthèse à cette étape car l'ammonolyse n'a jamais donné de résultats satisfaisants, que ce soit lorsque la synthèse était réalisée dans le méthanol ou dans le toluène.

La deuxième voie développée consiste à réduire les groupements nitro afin d'obtenir la diamine correspondante. Cette diamine est très peu stable et s'oxyde en moins d'une journée si elle est laissée à l'air. Elle peut cependant être conservée plusieurs jours au surgélateur sous atmosphère d'argon. La diamine peut ensuite être protégée via différents groupements protecteurs avant d'être engagée dans une étape de dinitration. Alors que la protection par un groupement acétyle fonctionne très bien, le groupement protecteur n'a jamais résisté aux divers essais de nitration, entraînant ainsi une dégradation du produit. Nous nous sommes donc focalisés sur trois autres groupements protecteurs, à savoir les groupements tosyle, benzyle et phthalimide.



Figure 46: 2<sup>ème</sup> schéma général de synthèse de la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione au départ du vératrole

A partir de ces trois dérivés, seule la nitration du composé protégé par les groupements phthalimides mène au produit dinitré désiré. Cependant, cette double nitration procède avec un rendement faible de 20%. La déprotection du dérivé phthalimide à l'aide d'hydrate d'hydrazine fonctionne avec un rendement presque unitaire et permet d'obtenir un composé hexasubstitué stable à l'air. Nous nous sommes cependant heurtés, comme attendu, à de nombreux problèmes lors de l'étape de réduction. En

effet, comme la réduction de type Birch n'est pas réalisable en présence de groupement méthoxy, nous avons opté pour une réduction classique à l'aide d'hydrate d'hydrazine et de palladium sur charbon, le tout sous atmosphère d'argon. Tous les essais que nous avons réalisés dans le cadre de cette thèse n'ont conduit qu'à la dégradation du produit tétraaminé, soit dans les conditions de température lors de la réduction, ou encore lors de la filtration pour éliminer le catalyseur.

Force est de constater que l'utilisation des vératroles ne constitue pas la voie la plus efficace pour obtenir le produit d'intérêt. Bien qu'elle présente l'attrait de procéder au départ de produits commerciaux peu coûteux, de nombreuses étapes présentent cependant des rendements faibles. De plus, l'étape de réduction, bien qu'à nos yeux réalisable, demande encore de nombreuses optimisations afin d'arriver au 9,10-diméthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène dont les réactions successives demanderont encore de l'optimisation.

## 7. Stratégie F - Utilisation d'analogues du stilbène

#### 7.1. Synthèse du dihydroxy-azastilbène

La dernière voie de synthèse pour obtenir la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione que nous allons développer ici consiste à appliquer le schéma de photocyclisation décrit précédemment, à un analogue du stilbène, à savoir un dihydroxy-tétraazastilbène <sup>[67]</sup>.



Figure 47: Voie de synthèse du dihydroxy-azastilbène

Ce composé peut être synthétisé en trois étapes au départ de l'acide pyrazinoïque. L'estérification en milieu acide suivie d'une réduction à l'aide d'hydrure de lithium et d'aluminium permet d'obtenir le pyrazine-2-carbaldéhyde. Ce dernier peut finalement réagir avec le cyanure de potassium selon le mécanisme de condensation benzoïne décrit à la figure 48 pour fournir le dihydroxy-tétraazastilbène correspondant.



Figure 48: Mécanisme de condensation benzoine

Ensuite, afin de déterminer si une réaction de cyclisation était réalisable ou non, nous avons entrepris l'illumination du composé pendant six heures, en utilisant un filtre permettant d'absorber les longueurs d'ondes inférieures à 400 nm. Cette illumination doit permettre une photo-isomérisation trans-cis. Une fois le composé dans sa forme cis, un deuxième photon devrait alors permettre la cyclisation et donc la formation d'un lien covalent entre les deux cycles aromatiques. Dans ce cas, le spectre final sera différent du spectre avant réaction car l'isomérisation de la forme *cis* vers la forme *trans* ne pourra plus avoir lieu. Si la cyclisation n'a pas lieu, le composé pourra retourner à sa forme trans, plus stable énergétiquement, et nous devrons donc obtenir le spectre d'absorption initial.



Figure 49: Illumination au cours du temps de la pyrazoine dans le cyclohexane

Au cours de l'illumination pendant une durée de six heures, nous observons un effet hypochrome des bandes d'absorption centrées aux alentours de 320 nm et 400 nm ainsi qu'un point isosbestique à 290 nm. Bien que le spectre d'absorption n'ait pas une allure différente du spectre initial, l'effet hypochrome ainsi que le point isobestique pourraient suggérer qu'une photo-isomérisation a bien eu lieu. De plus, le fait que le spectre ne retourne pas à son état initial après deux jours à température ambiante constitue un élément en faveur d'une photoréaction effective.

Nous avons donc par la suite tenté de réaliser le même type de photocyclisation à l'aide d'une lampe au xénon d'une puissance de 500 W. Après une illumination de 24 heures, la réaction est arrêtée et le milieu réactionnel est évaporé sous pression réduite. L'analyse par résonance magnétique nucléaire ne montre cependant que la présence du produit de départ. Nous ne pouvons à ce stade pas expliquer la raison de ce manque de réactivité. Il se pourrait que la lampe utilisée ne convienne pas pour ce genre d'expérience. Dans une autre expérience, il pourrait peut-être être judicieux de rajouter de l'iode ou de faire barboter de l'oxygène dans la solution afin d'oxyder complètement la molécule et d'ainsi permettre une aromatisation complète du squelette 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène.

A ce stade, étant donné qu'une autre voie de synthèse avait permis d'obtenir la 1,4,5,8tétraazaphénanthrène-9,10-dione tant désirée, nous n'avons pas investigué davantage ce schéma réactionnel. Il constitue cependant une perspective intéressante qui permettrait de diminuer le nombre d'étapes.

## 8. Synthèse du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrèno[9,10-b]1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène

Nous avons pu voir au cours de cette partie les difficultés rencontrées lors de la synthèse de la dicétone, précurseur pour la synthèse du ligand TAPHAT. Le TAPHAT étant un ligand polyazaaromatique plan étendu contenant sept cycles aromatiques, nous nous attendons, par analogie aux ligands de type PHEHAT ou TPPHZ, à ce que la condensation entre le dérivé diaminé et le dérivé dicétonique fonctionne avec de bons rendements et soit accompagnée par la précipitation du produit désiré. Nous allons donc détailler la synthèse du TAPHAT, mais il sera nécessaire de prévoir une voie de synthèse alternative pour la synthèse des complexes. En effet, vue la probable insolubilité du ligand ainsi que le nombre élevé de sites de coordination, il sera intéressant de développer une synthèse où le ligand sera construit de manière séquentielle sur le complexe précurseur. Plus clairement, il sera donc nécessaire de synthétiser un complexe précurseur portant un ligand diaminé ou dicétonique, pour réaliser ensuite la condensation entre ce complexe et la deuxième partie du ligand.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé deux voies de synthèse permettant d'obtenir le ligand TAPHAT.

## 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

La première voie de synthèse consiste en la condensation entre le 9,10-diamino-1,4,5,8tétraazaphénanthrène et la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione, soit dans l'éthanol, soit dans un mélange d'acide acétique, d'éthanol et d'eau (figure 50). Cette synthèse permet d'obtenir après réaction le dérivé d'intérêt sous la forme d'un solide gris.



Figure 50: Schéma de synthèse du TAPHAT par condensation du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène et de la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione

Comme pressenti, le TAPHAT précipite en cours de réaction et est insoluble dans la majorité des solvants organiques, rendant ainsi l'analyse et la caractérisation de ce composé fort compliquées. Néanmoins, nous sommes parvenus, en collaboration avec le Prof. P. Gerbaux de l'université de Mons, à obtenir un spectre de masse du composé désiré (figure 51).



Figure 51: Spectre de masse du TAPHAT

Etant donné que le TAPHAT présente une solubilité infime dans de nombreux solvants, il est normal que le spectre de masse présente une multitude de pics, et que les pics d'intérêt soient peu intenses. Les valeurs des rapports m/z des pics d'intérêt sont reprises dans le tableau 1.

m/z mesuré	Attribution	m/z calculé	Intensité relative
389,1	[M+H <sup>+</sup> ] <sup>+</sup>	389,10	34%
411,0	[M+Na <sup>+</sup> ] <sup>+</sup>	411,08	39%
427,0	$[M+K^{+}]^{+}$	427,06	10%

Tableau 1: Données d'intérêt obtenues par spectrométrie de masse

Nous pouvons observer trois pics d'intérêt. Le plus intense à 411,0 Th correspond à l'adduit du ligand TAPHAT avec un cation sodium. Deux autres pics d'intensité plus faible, à 389,1 Th et 427 Th correspondent respectivement au TAPHAT protonné ainsi qu'à l'adduit du ligand TAPHAT avec un cation potassium. Cette analyse de spectrométrie de masse permet donc de conclure que la synthèse élaborée permet d'obtenir le composé d'intérêt.

## 8.2. Synthèse par auto-condensation du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

La deuxième voie de synthèse que nous avons envisagée consiste à réaliser l'auto-condensation du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène en conditions oxydantes. Cette voie de synthèse a été inspirée par deux publications fondamentales, à savoir la publication de Ishow *et al.* ainsi que celle de Gajiwala *et al.* <sup>[68, 69]</sup> La première détaille la synthèse d'un complexe de ruthénium qui a été très utilisé durant les dernières années pour la synthèse de dérivés du ruthénium comportant des ligands plans étendus. Il s'agit de la synthèse du complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>phen)]<sup>2+</sup>. Dans leur publication, Ishow *et al.* stipulent que dans les conditions de réaction, sous air, la synthèse mène à la formation d'un complexe dinucléaire du TPPHZ, produit certainement par ces conditions oxydantes. La deuxième publication nous a permis de mettre au point un mode opératoire. En effet, les auteurs utilisent des conditions oxydantes en faisant barboter de l'oxygène gazeux dans l'eau, en présence d'acétate de sodium, pour générer une tétraaminophénazine au départ de tétraaminobenzène.

En ayant toutes ces informations à notre disposition, nous avons donc réalisé une auto-condensation du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène dans l'eau, en présence d'acétate de sodium, et sous barbotage d'oxygène (figure 52).



Figure 52: Synthèse du TAPHAT par autocondensation du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Cette synthèse permet d'isoler à nouveau le composé d'intérêt sous la forme d'un solide gris avec un rendement de 92%. Etant donné le manque de solubilité de ce composé, nous avons procédé à son analyse élémentaire via la compagnie Medac Ltd. Les résultats sont repris dans le tableau 2.

Eléments	С	Н	N
% Théorique (C20H12N10O2)	56,60	2,85	33,01
% Mesuré 1	55,94	2,98	32,02
% Mesuré 2	56,01	2,83	32,05

Tableau 2: Résultats de l'analyse élémentaire obtenus par la compagnie Medac Ltd.

Les analyses élémentaires permettent de confirmer que le produit obtenu correspond bien au ligand TAPHAT dihydraté.

A la vue du potentiel de cette réaction, nous avons tenté de proposer un mécanisme (figure 53).



Figure 53: Mécanisme proposé pour la formation du ligand TAPHAT par auto-condensation du 9,10-diNH2-1,4,5,8tétraazaphénanthrène

Dans un premier temps, l'oxygène introduit par bullage permet d'oxyder une partie du ligand 9,10diNH<sub>2</sub>-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène en son analogue diimino. Cette oxydation rend le carbone au pied du groupement imine plus électrophile. Il peut donc subir une attaque nucléophile par le ligand 9,10diNH<sub>2</sub>-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Il est ensuite possible de proposer différents processus de prototropies ainsi que le départ d'une molécule d'ammoniac avant la deuxième attaque nucléophile du deuxième groupement amino. Nous avons décidé dans le cas présent de représenter la double attaque du 9,10-diNH<sub>2</sub>-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène permettant ainsi d'obtenir le produit cyclique.

#### 9. Conclusions

Nous avons montré au cours de ce chapitre la difficulté que représente la synthèse de la 1,4,5,8tétraazaphénanthrène-9,10-dione, et par la même occasion, la synthèse du 1,4,5,8tétraazaphénanthrèno[9,10-b]1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène. Nous avons exploré de nombreuses voies de synthèse. Bien que la synthèse au départ du 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène soit pour l'instant l'unique voie qui permette d'obtenir le composé désiré avec certitude, les autres voies sont cependant riches en enseignements. La stratégie A s'est avérée non adaptée pour la formation de la dione d'intérêt. Il semblerait donc qu'une méthode d'oxydation directe ne permette pas d'obtenir le composé d'intérêt, sans doute car le composé non substitué est trop réfractaire à l'oxydation. En ce qui concerne la stratégie B, elle a permis de développer une voie de synthèse permettant d'obtenir la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione mais elle a également permis de mettre en évidence un phénomène particulier d'oxydation de noyaux quinoxaline à l'aide de dérivés de l'iode hypervalent. Ce phénomène a été investigué dans le cadre de notre thèse et constituera le troisième chapitre de celle-ci. La stratégie C n'a pas non plus permis d'obtenir la dione d'intérêt. En effet, une cyclisation intramoléculaire a été observée par spectrométrie de masse, lors de tous les essais. La stratégie D constitue une des perspectives intéressantes de ce chapitre. Nous avons en effet consacré une partie importante de notre travail à la mise au point d'une méthode reproductible permettant d'obtenir le 3chloropyrazine-2-carbaldéhyde. Force est de constater cependant que nous avons rencontré de nombreux problèmes lors de l'étape de couplage catalytique. Nous restons cependant persuadés que cette voie de synthèse reste prometteuse tant elle permettrait de diminuer le nombre d'étapes de synthèse. La stratégie E, au départ de dérivés du vératrole, bien qu'intéressante également, présente de nombreux problèmes qu'il sera sans doute difficile de résoudre. En effet, la seule étape de nitration qui fonctionne ne procède qu'avec un rendement de 20%. De plus, l'étape de réduction s'est révélée être délicate tant le composé produit est réactif. Il nous semble toutefois possible d'optimiser cette étape de réduction, en changeant la méthode de réduction. Bien qu'une réduction dans les conditions de Birch eût été optimale à mettre en œuvre, elle n'est cependant pas réalisable sur des composés possédant des substituants de type éther. La dernière stratégie à avoir été développée au cours de cette thèse de doctorat est la stratégie F basée sur une photo-isomérisation suivie d'une photo-cyclisation. Cette méthode de photo-cyclisation, lorsqu'elle est appliquée à la synthèse du ligand 1,4,5,8tétraazaphénanthrène, procède avec de bons rendements et l'optique d'avoir une réaction réalisée sous l'action de la lumière demeure fascinante. Il conviendrait dès lors d'optimiser cette réaction de photoisomérisation entrainant la cyclisation intramoléculaire du composé, et générant ainsi le composé d'intérêt.

En ce qui concerne l'obtention du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrèno[9,10-b]1,4,5,8,9,12hexaazatriphénylène, cette synthèse n'a pas présenté de problèmes. En effet, ce type de double condensation est aisé et a donc permis d'obtenir le composé d'intérêt avec un bon rendement. De plus, nous avons également pu mettre au point une méthode d'auto-condensation du 9,10-diamino-1,4,5,8tétraazaphénanthrène qui représente une réaction fort attrayante. L'utilisation d'eau et d'oxygène est peu courante en chimie organique et représente un des attraits de cette réaction. De plus, celle-ci procède avec un rendement presque quantitatif.

Il faut cependant noter que le 1,4,5,8-tétraazaphénanthrèno[9,10-b]1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène est insoluble, ce qui était pressenti pour ce genre de composé. Il conviendra donc, dans les chapitres traitant de l'utilisation de ce ligand pour la synthèse de complexes de ruthénium<sup>II</sup>, de trouver des voies alternatives permettant d'obtenir les complexes désirés avec de bons rendements.

#### 10. Références

<sup>1</sup> Bolger, J., Gourdon, A., Ishow, E., Launay, J.-P.; Stepwise syntheses of mono- and di-nuclear ruthenium tpphz complexes [(bpy)<sub>2</sub>Ru(tpphz)]<sup>2+</sup> and [(bpy)<sub>2</sub>Ru(tpphz)Ru(bpy)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> {tpphz = tetrapyrido[3,2-a :2',3'-c :3'',2''-h :2''',3'''-j]phenazine}, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1995**, 1799-1800.

<sup>2</sup> Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A., Choua, S.; Photophysics of Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)<sup>2+</sup>: A novel « light switch » for DNA and photo-oxidant for mononucleotides, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 584-592.

<sup>3</sup> Dickeson, J.E.; Summers, L.A. Derivatives of 1,10-phenanthroline-5,6-quinone. Aust. J. Chem. 1970, 23, 1023-1027.

<sup>4</sup> Friedman, A. E., Chambron, J.-C., Sauvage, J.-P., Turro, N. J., Barton, J. K.; A molecular light switch for DNA: Ru(bpy)<sub>2</sub>(DPPZ)<sup>2+</sup>, J. Am. Chem. Soc., **1990**, 112, 4960-4962.

<sup>5</sup> Nasielski-Hinkens, R., Benedek Vamos, M., Maetens, D. ; 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene and its chromium carbonyl complexes, J. Organomet. Chem., **1981**, 217, 179-182

<sup>6</sup> Kohne, B., Praefcke, K.; Eine neue une einfache synthese des dipyrazino[2,3-f:2',3'-h]-chinoxalin Ringsystem, *Lieb. Ann. Chem.*, **1985**, 522-528

7 Rogers, D. Z.; Improved synthesis of 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene, J. Org. Chem., 1986, 51, 3904-3905.

<sup>8</sup> Case, F. H., Brennan, J. A.; Substituted 1,10-phenanthrolines. XI. Aza Derivatives, J. Am. Chem. Soc, 1959, 81, 6297-6301.

<sup>9</sup> Nasielski-Hinkens, R., Benedek Vamos, M.; Synthesis of di- and tetra-substituted 1,4,5,8-tetraazaphenanthrene (pyrazino[2,3-f]quinoxalines), J. Chem. Soc. Perkin I., 1975, 1229.

<sup>10</sup> Maetens, D., Nasielski, J., Nasielski-Hinkens, R.; Group vib carbonyl complexes of pyrazino[2,3f]quinoxaline or 1,4,5,8-tetraazaphenanthrene (tap), J. Organomet. Chem., **1979**, 168, 177-181.

<sup>11</sup> Makosza, M., Winiarski, J.; Vicarious nucleophilic substitution of hydrogen, Acc. Chem. Res., 1987, 20, 282-289.

<sup>12</sup> Woodward, R. B., Hoffmann, R.; Stereochemistry of electrocyclic reactions, J. Am. Chem. Soc, 1965, 87, 395-397.

<sup>13</sup> Woodward, R. B., Hoffmann, R.; The conservation of orbital symmetry, Angew. Chem. Int. Ed., 1969, 8, 781-932.

14 Hoffmann, R., Woodward, R. B.; Conservation of orbital symmetry, Acc. Chem. Res., 1968, 1, 17-22.

<sup>15</sup> Hoffmann, R., Woodward, R. B. ; Orbital symmetries and endo-exo relationships in concerted cycloaddition

reactions, J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 4388-4389.

<sup>16</sup> Shim, S. C., Lee, S. K. ; Synthesis of 1,4,5,8-tetraazaphenanthrene, Synthesis, 1980, 116.

<sup>17</sup> Shim, S. C., Lee, S. K.; Photocyclization of 1,2-bispyrazylethylene and 2-styrylpyrazine, Bull. Kor. Chem. Soc., 1980, 1, 68-70.

<sup>18</sup> Shim, S. C., Park, S. K., Shin, E. J., Kang, H. K.; Photophysical properties of 1,4,5,8-tetraazaphenanthrene, J. Photochem., 1987, 37, 59-67.

<sup>19</sup> Jacquet, L., Davies, R. J. H., Kirsch-De Mesmaeker, A., Kelly, J. M.; Photoaddition of Ru(tap)<sub>2</sub>(bpy)<sup>2+</sup> to DNA: A new mode of covalent attachment of metal complexes to duplex DNA, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 11763-11768.

<sup>20</sup> Ghesquière, J., Le Gac, S., Marcélis, L., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; What does the future hold for photo-oxidizing Ru<sup>II</sup> complexes with polyazaaromatic ligands in medicinal chemistry, *Curr. Top. Med. Chem.*, 2012, 12, 185-196.

<sup>21</sup> Marcélis, L., Ghesquière, J., Garnir, K., Kirsch-De Mesmaeker, A., Moucheron, C.; Photo-oxidizing Ru<sup>II</sup> complexes and light : Targeting biomolecules via photoadditions, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, 256, 1569-1582.

<sup>22</sup> Servaty, K., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; Trinuclear ruthenium dendrons based on bridging PHEHAT and TPAC ligands, *Dalton Trans.*, 2011, 40, 11704-11711.

<sup>23</sup> Klein, A., Vogler, C., Kaim, W. ; The  $\delta$  in 18+  $\delta$  electron complexes: importance of the metal/ligand interface for the substitutional reactivity of "Re (0)" complexes ( $\alpha$ -diimine-)Re<sup>l</sup>(CO)<sub>3</sub>(X), *Organomet.*, **1996**, *15*, 236-244. <sup>24</sup> Vogler, C., Schwederski, B., Klein, A., Kaim, W. ; Electrochemistry, electron spin resonance, optical spectroscope, and reactivity of organometallic platinum (II) complexes containing strongly  $\pi$ -accepting aromatic  $\alpha$ -diimine ligands, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 367-378.

<sup>25</sup> Klein, A., Van Slageren, J., Zalis, S.; Co-ligand involvement in ground and excited states of electron-rich (polypyridyl)Pt<sup>II</sup> complexes, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, 1927-1938.

<sup>26</sup> Bieda, R., Ott, I., Dobroschke, M., Prokop, A., Gust, R., Sheldrick, W. S.; Structure-activity relationships and DNA binding properties of apoptosis inducing cytotoxic rhodium(III) polypyridyl complexes containing the cyclic thioether [9]aneS<sub>3</sub>, *J. Inorg. Biochem*, **2009**, 698-708.

<sup>27</sup> Bieda, R., Ott, I., Gust, R., Sheldrick, W. S.; Cytotoxic rhodium(III) polypyridyl complexes containing the tris(pyrazolyl)methane coligand: Synthesis, DNA binding properties and structure activity relationships, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3821-3831.
<sup>28</sup> Berger, S., Fiedler, J., Reinhardt, R., Kaim, W. ; Metal vs ligand reduction in complexes of dipyrido[3,2a:2';3'-c]phenazine and related ligands with  $[(C_5Me_5)CIM]^+$  (M = Rh or Ir): Evidence for potential rather than orbital control in the reductive cleavage of the metal-chloride bond, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 1530-1538.

<sup>29</sup> Yamada, M., Tanaka, Y., Yoshimoto, Y., Kuroda, S., Shimao, I.; Synthesis and properties of diaminosubstituted dipyrido[3,2-a :2',3'-c]phenazine, Bull. Chem. Jpn., 1992, 65, 1006-1011.

<sup>30</sup> Saladino, R., Neri, V., Mincione, E., Marini, S., Coletta, M., Fiorucci, C., Filippone, P. ; A new and efficient synthesis of *ortho-* and *para-* benzoquinones of carbanol derivatives by the catalytic system MeReO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans.*, **2000**, *1*, 581-586.

<sup>31</sup> Corey, E. J., Tramontano, A. ; Total synthesis of the quinonoid alcohol dehydrogenase coenzyme (1) of methylotrophic bacteria, J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 5599-5600.

<sup>32</sup> Adam, W., Herrmann, W. A., Saha-Möller, C. R., Shimizu, M. ; Oxidation of methoxybenzenes to *p*benzoquinones catalyzed by methyltrioxorhenium(VII), *J. Mol. Cat. A: Chem*, **1995**, 15-20.

<sup>33</sup> Nair, V., Deepthi, A.; Cerium(IV) ammonium nitrate – A versatile single-electron oxidant, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 1862-1891.

<sup>34</sup> Nair, V., Balagopal, L., Rajan, R., Mathew, J.; Recent advances in synthetic transformations mediated by cerium(IV) ammonium nitrate, *Acc. Chem. Res.*, **2004**, *37*, 21-30.

<sup>35</sup> Saladino, R., Neri, V., Mincione, E., Filippone, P. ; Selective oxidation of phenol and anisole derivatives to quinones with hydrogen peroxide and polymer-supported methylrhenium trioxide system, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 8493-8500.

<sup>36</sup> Magdziak, D., Rodriguez, A. A., Van De Water, R. W., Pettus, T. R. R.; Regioselective oxidation of phenols to *o*-quinones with *o*-iodoxybenzoic acid (IBX), *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 285-288.

<sup>37</sup> Wu, A., Duan, Y., Xu, D., Penning, T. M., Harvey, R. G. ; Regiospecific oxidation of polycyclic aromatic phenols to quinones by hypervalent iodine reagents, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 2111-2118.

<sup>38</sup> Yamazaki, S. ; Chromium (VI) oxide-catalyzed oxidation of arenes with periodic acid, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 3355-3357.

<sup>39</sup> Nemoto, H., Nishiyama, T., Akai, S.; Nucleophilic deoxyfluorination of catechols, Org. Lett., 2011, 13, 2714-2717.

<sup>40</sup> Ladziata, U., Zhdankin, V. V.; Hypervalent iodine (V) reagents in organic synthesis, *Arkivoc*, 2006, *ix*, 26-58.
<sup>41</sup> Zhdankin, V. V., Stang, P. J.; Chemistry of polyvalent iodine, *Chem. Rev.*, 2008, *108*, 5299-5358.

<sup>42</sup> Stang, P. J., Zhdankin, V. V.; Organic polyvalent iodine compounds, Chem. Rev., 1996, 96, 1123-1178.

<sup>43</sup> More, J. D., Finney, N. S.; A simple and advantageous protocol for the oxidation of alcohols with *o*-iodoxybenzoic acid (IBX), Org. Lett., 2002, 4, 3001-3003.

<sup>44</sup> Dess, D. B., Martin, J. C.; A useful 12-I-5 triacetoxyperiodinane (the Dess-Martin periodinane) for the selective oxidation of primary or secondary alcohols and a variety of related 12-I-5 specties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7277-7287.

<sup>45</sup> Ochiai, M., Miyamoto, K.; Catalytic version of and reuse in hypervalent organo-λ<sup>3</sup>- and -λ<sup>5</sup>-iodane oxidation, Eur. J. Org. Chem., 2008, 25, 4229-4239

<sup>46</sup> Moriarty, R. M., Prakash, O.; Oxidation of phenolic compounds with organohypervalent iodine reagents, Org. React, 2001, 57, 327-415.

<sup>47</sup> Nasielski-Hinkens, R., Benedek Vamos, M., Maetens, D.; Synthesis of 9-substituted-1,4,5,8tetraazaphenanthrenes, *J. Heterocycl. Chem.*, **1980**, *17*, 873-876

<sup>48</sup> Nasielski-Hinkens, R., Levêque, P., Castelet, D., Nasielski, J. ; The four 6-halo-7-nitroquinoxalines, *Heterocycles*, **1987**, *26*, 2433-2442.

<sup>49</sup> P. Levêque, *Thèse de doctorat*, Synthèse d'halogénonitroquinoxalines et leur réactivité vis-à-vis de nucléophiles, *Université libre de Bruxelles*. **1988**.

<sup>50</sup> Kraft, P., Eichenberger, W.; Conception, characterization and correlation of new marine odorants, *Eur. J.* Org. Chem., **2003**, 19, 3735-3743.

<sup>51</sup> Zhang, J.-T., Dai, W., Harvey, R. G.; Synthesis of higher oxidized metabolites of dibenz[a,j]anthracene implicated in the mechanism of carcinogenesis, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 8125-8132.

<sup>52</sup> Ghebremariam, B., Matile, S.; Synthesis of asymmetric septi-(*p*-phenylene)s, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 5335-5338.

<sup>53</sup> Kuo, F., Gillespie, T. A., Kulanthaivel, P., Lantz, R. J., Ma, T. W., Nelson, D. L., Threlkeld, P. G., Wheeler, W. J., Yi, P., Zmijewski, M.; Synthesis and biological activity of some known and putative duloxetine metabolites, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2004**, *14*, 3481-3486.

<sup>54</sup> Node, M., Nishide, K., Fuji, K., Fujita, E. ; Hard acid and soft nucleophile system. 2. Demethylation of methyl ethers of alcohol and phenol with an aluminium halide-thiol system, *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, 4275-4277.

<sup>55</sup> Testaferri, L., Tiecco, M., Tingoli, M., Chianelli, D., Montanucci, M.; Selective dealkylations of aryl alkyl ethers and thioethers by sodium in HMPA, *Tetrahedron*, **1982**, *38*, 3687-3692.

<sup>56</sup> Heilporn, S., *Thèse de doctorat*, Etude des réactions de Meisenheimer et de Reissert sur des dérivés du uinoxaline-N-oxyde, *Université libre de Bruxelles*, **1989**.

<sup>57</sup> Troian-Gautier, L., De Winter, J., Gerbaux, P., Moucheron, C. ; A direct method for oxidizing quinoxaline, tetraazaphenanthrene, and hexaazatriphenylene moieties using hypervalent  $\lambda^3$ -iodinane compounds, *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 11096-11101.

<sup>58</sup> Praefcke, K., Kohne, B., Korinth, F., Psaras, P., Nasielski, J., Verhoeven, C., Nasielski-Hinkens, R.; Benzenepentamine – its easy accessibility and usi in syntheses of pyrazinoquinoxalines, *Liebigs Ann. Chem.*, **1989**, 7, 617-621.

<sup>59</sup> Barret, R., Daudon, M. ; Oxidation of phenols to quinones by bis(trifluoroacetoxy)iodobenzene, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *31*, 4871-4872.

<sup>60</sup> Moucheron, C., Thèse de doctorat, Synthèse d'1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylènes substitués et leur complexation avec le ruthénium (II) et le cuivre (I), Université libre de Bruxelles, 1992.

<sup>61</sup> Gassmann, J., Voss, J.; Electroreduction of organic compounds, 36 [1]. Electroreduction of chlorinated methyl benzoates, Z. Naturforsch, 2008, 63b, 1291-1299.

<sup>62</sup> Bergmann, E. D., Berkovic, S., Ikan, R.; A new method for the preparation of aromatic fluorine compounds, J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 6037-6039.

<sup>63</sup> Lin, S.-Z., Chen, Q.-A., You, T.-P.; A novel nickel(0)-catalyzed cascade Ullmann-Pinacol coupling : From obromobenzaldehyde to trans-9,10-dihydroxy-9,10-dihydrophenanthrene, Synlett, 2007, 13, 2101-2105.

<sup>64</sup> Torr, J. E., Large, J. M., Horton, P. N., Hursthouse, M. B., McDonald, E.; On the nucleophilic *tele*-substitution of dichloropyrazines by metallated dithianes, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 31-34.

<sup>65</sup> Judele, R., Laschat, S., Baro, A., Nimtz, M.; Gallic esters of 4,5-dinitrocatechol as potential building blocks for thermotropic liquid crystals, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 9681-9687.

<sup>66</sup> Rosa, D. T., Reynolds III, R. A., Malinak, D. M., Coucouvanis, D., Ali, M., MacDonnell, F. M.; Useful reagents and ligands. 4,5-diaminocatechol: A useful building block in synthesis of multimetallic complexes, *Inorg. Synth.*, **2002**, *33*, 112-119.

<sup>67</sup> Ligiero, C. B. P., Visentin, L. C., Giacomini, R., Filgueiras, C. A. L., Miranda, P. C. M. ; 2,3,5,6tetra(pyrazin-2-yl)pyrazine: a novel bis-bidentate, bis-tridentate chelator, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 4030-4032.

<sup>68</sup> Ishow, E., Gourdon, A., Launay, J.-P., Chiorboli, C., Scandola, F. ; Synthesis, Mass spectrometry, and spectroscopic properties of a dinuclear Ruthenium complex comprising a 20 Å long fully aromatic bridging ligand, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 1504-1510.

<sup>69</sup> Gajiwala, H. M., Zand, R.; Synthesis and characterization of thermally stable polymers containing phenazine, *Polymer*, **2000**, *41*, 2009-2015.

# Volet A

# Chapitre III

# Oxydation de noyaux quinoxalines à l'aide de dérivés de l'iode hypervalent

ll y a des fleurs partout pour qui veut bien les voir

Henri Matisse

# 1. Introduction

### 1.1. L'hypervalence en chimie

La théorie de Lewis-Langmuir<sup>[1, 2]</sup> sur l'état de valence attribue la stabilité des molécules à leur capacité à placer leurs électrons de valence dans des liaisons, de manière à former un « octet » stable. Cette théorie est couramment appliquée pour les atomes allant du lithium au fluor où seules les orbitales 2s et 2p sont impliquées. Cependant, même au sein de cette série, la règle de l'octet n'est pas toujours respectée car les atomes qui possèdent moins de quatre électrons de valence ne complètent généralement pas l'octet, mais tendent plutôt vers une règle du duet.

De plus, cette théorie a montré ses limites pour les éléments ayant des orbitales *d* disponibles. Ces orbitales *d* ont généralement un niveau énergétique proche des orbitales *p*, ce qui permet donc leur peuplement électronique, étendant ainsi la règle de l'octet. Pour les molécules formées au départ d'atomes des groupes V à VIII du tableau périodique, comme le pentachlorure de phosphore PCl<sub>5</sub>, le diméthylsulfoxyde DMSO, l'hexafluorure de soufre ou encore l'acide perchlorique HClO<sub>4</sub>, on se réfère alors à une règle de l'octet étendue et à l'implication d'orbitales *d* dans le schéma d'hybridation. « On classe comme molécules ou ions « hypervalents » tous ceux formés par des éléments des groupes V à VIII du tableau périodique, dans n'importe quel état de valence autre que leur plus petite valence stable de 3,2,1 et 0 respectivement ». <sup>[3]</sup> Il est important de noter que pour les non-métaux, la coordinence maximale varie de 5 à 8 pour les atomes des groupes allant de V à VIII.



Figure 1: Exemples de dérivés hypervalents

Les molécules qui ont une structure de Lewis avec plus de 8 électrons dans la coque valencielle de l'atome central, comme PCl<sub>5</sub> ou SF<sub>6</sub> sont appelées molécules hypervalentes, alors que celles avec moins de 8 électrons, comme BF<sub>3</sub> sont appelées molécules hypovalentes.

### 1.2. L'iode hypervalent [4-7]



Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés aux molécules d'iode hypervalent, dont l'importance en chimie organique ne cesse d'augmenter. La première molécule d'iode hypervalent à avoir été synthétisée est le dichloroiodobenzène, PhICl<sub>2</sub>, en 1885, grâce aux recherches de Conrad Willgerodt. <sup>[8, 9]</sup> Ce composé, utilisé principalement pour

des réactions de chloration, est synthétisé par bullage de chlore gazeux au travers d'une solution d'iodobenzène dans du chloroforme. Il peut être utilisé comme précurseur de nombreux dérivés d'iode hypervalent tels que ArIO<sub>2</sub>, ArI(OAc)<sub>2</sub>, etc.<sup>[10]</sup>

Les molécules porteuses d'iode hypervalent existent principalement sous deux formes qu'il convient de différencier. En effet, ces dernières possèdent l'appellation  $\lambda^3$  ou  $\lambda^5$ , selon que l'iode réalise respectivement 3 et 5 liaisons. L'atome d'iode dans les  $\lambda^3$ -iodinanes a un total de dix électrons et une géométrie globale en forme de « T », pouvant être distordue selon la nature des ligands. Dans les  $\lambda^5$ -iodinanes, la géométrie dépend fortement de la nature des ligands de telle manière que ces composés peuvent adopter une géométrie pyramidale à base carrée, bipyramide trigonale ou encore octaèdre distordu, l'atome d'iode comporte également dix électrons (figure 3).



Figure 3: Illustration de la structure bipyramide trigonale ainsi que la géométrie globale en forme de « T »

# 1.3. Les composés λ<sup>5</sup>

Les composés  $\lambda^5$  sont devenus particulièrement intéressants depuis l'essor d'entités telles que l'IBX, acide 2-iodoxybenzoïque ou 1-hydroxy-1-oxo-1H-1 $\lambda^5$ -benzo[d][1,2]iodoxol-3-one selon la nomenclature IUPAC, et le periodinane de Dess-Martin DMP. Selon le composé, ils peuvent être utilisés notamment pour des oxydations d'alcools <sup>[11, 12]</sup>, d'amines <sup>[13, 14]</sup> et de phénols <sup>[15, 16]</sup>.

# 1.3.1. L'acide 2-iodoxybenzoïque IBX

L'IBX est probablement le représentant le plus important des hétérocycles d'iode pentavalent. Il fut synthétisé pour la première fois en 1893 par Hartman et Mayer<sup>[17]</sup>. Cette voie de synthèse consiste en l'oxydation en milieu acide de l'acide 2-iodobenzoïque à l'aide de bromate de potassium KBrO<sub>3</sub> (figure 4).



Figure 4: Schéma général de la synthèse de l'IBX

Plus récemment, une voie de synthèse plus respectueuse de l'environnement a pu être développée et utilise l'oxone ®, peroxymonosulfate de potassium KHSO<sub>5</sub>, comme oxydant (figure 4). <sup>[18]</sup> L'IBX est cependant un composé peu soluble dans la majorité des solvants organiques, et c'est pourquoi il a fallu attendre jusqu'en 1994, lorsque le groupe de Marco Santagostino a publié ses travaux en utilisant de l'IBX solubilisé dans du DMSO, afin d'entrevoir les usages de l'IBX en synthèse organique. <sup>[19]</sup> Depuis lors, l'IBX est couramment utilisé dans de nombreuses réactions telles que l'oxydation d'alcools et de phénols. Dans le mécanisme rapporté dans la littérature, <sup>[20]</sup> il est important de noter que l'atome d'oxygène permettant d'oxyder le phénol provient directement du composé IBX et non pas du solvant utilisé. De plus, ce mécanisme permet de rationnaliser la formation d'*ortho*-quinone par l'utilisation d'IBX, et d'exclure la formation de la *para*-quinone (figure 5).



Figure 5: Mécanisme d'oxydation d'un dérivé phénolique par l'IBX

Cependant, l'usage du DMSO comme solvant présente une sérieuse limitation liée à son point d'ébullition de 189°C. Afin de pallier cet inconvénient, d'autres solvants peuvent être utilisés, tels que le THF, l'acétate d'éthyle, le chloroforme ainsi que le 1,2-dichloroéthane. Les réactions d'oxydation à l'aide d'IBX sont cependant préférentiellement réalisées dans de l'acétate d'éthyle ou du 1,2-dichloroéthane, solvants inertes aux dérivés d'iode hypervalent, au contraire du THF <sup>[21]</sup> (voir figure 6). De plus, l'utilisation de ces solvants permet de faciliter le traitement post-réactionnel, les produits secondaires de l'IBX étant insolubles dans ces solvants.



Figure 6: Reaction secondaire entre l'Ibx et le THF

Il est intéressant de noter que l'IBX existe sous deux formes cristallines différentes, particularité qui confère des cinétiques de solubilisation différentes selon la forme cristalline utilisée. La proportion des deux formes cristallines dépend de facteurs peu contrôlables tels que la vitesse d'agitation lors de la réaction. Cependant, il est possible d'obtenir une seule forme cristalline en précipitant rapidement une solution basique d'IBX à l'aide d'acide chlorhydrique concentré. Ce paramètre de solubilité joue un rôle essentiel lorsque l'IBX est utilisé dans la synthèse du periodinane de Dess-Martin mais n'a pas d'influence lorsque l'IBX est utilisé comme oxydant dans le DMSO.

Enfin, il est important de noter que l'IBX est un composé potentiellement explosif lors d'un chauffage à une température supérieure à 130°C ou lors de l'exposition à un choc. Cette explosivité est cependant souvent attribuée à un échantillon d'IBX moins pur ou à des traces de bromates lorsque le KBrO<sub>3</sub> est utilisé. Afin de remédier à ce problème d'explosivité, une formulation stabilisée d'IBX (SIBX), contenant un mélange d'acide 2-iodoxybenzoïque (49%), d'acide isophthalique (29%) et d'acide benzoïque (22%) a été développée et commercialisée. Le SIBX présente donc l'intérêt d'être plus sûr à l'utilisation, tout en gardant les mêmes propriétés oxydantes que l'IBX non stabilisé.

### 1.3.2. Le periodinane de Dess-Martin DMP

Le periodinane de Dess-Martin a été rapporté pour la première fois en 1983 par Daniel Benjamin Dess et James Cullen Martin. <sup>[22]</sup> Sa synthèse consiste en la réaction entre de l'IBX et de l'anhydride acétique ainsi que de l'acide acétique (figure 7).



Figure 7: Schéma général de la synthèse du DMP

Cette synthèse permet d'obtenir le dérivé désiré qui présente l'intérêt principal d'être soluble dans la majorité des solvants organiques. De plus, ce composé est relativement stable dans le temps et présente peu de caractère explosif. Le periodinane de Dess-Martin est utilisé principalement pour l'oxydation des alcools en aldéhydes et cétones. <sup>[23, 24]</sup> Plusieurs paramètres peuvent cependant moduler sa réactivité. En effet, il a été observé que lors de l'oxydation d'un alcool, un des groupements acétoxy était rapidement substitué par une molécule d'alcool (figure 8). L'étape menant à l'oxydation finale est par la suite relativement lente. Cependant, lorsque deux groupements acétoxy sont substitués par des molécules d'alcool, la réaction d'oxydation menant au produit d'intérêt est drastiquement accélérée. <sup>[4]</sup>



Figure 8: Activation du DMP lors de l'oxydation d'un alcool

Au cours de ce processus, une molécule d'alcool reste liée au dérivé iodé, limitant ainsi la conversion totale de l'alcool, ou nécessitant l'utilisation d'un large excès d'alcool. Une voie alternative consiste à activer le dérivé de Dess-Martin à l'aide d'un alcool tertiaire, permettant ensuite de substituer le deuxième groupement acétoxy par l'alcool à convertir (figure 9).<sup>[4]</sup>



rigure 5. Activation on 15.11 a rande a un alcost ter tante

Il est aussi important de mentionner les recherches effectuées par mesures <sup>17</sup>O RMN ainsi que par DFT, qui montrent que les groupements acétoxy sont constitués de liens fluxionnels, en échange rapide, et qu'un réarrangement sigmatropique [1,3] entre l'atome d'iode et les deux atomes d'oxygène du groupement carboxylique, pouvait avoir lieu (figure 10). <sup>[25]</sup>



Figure 10: Représentation du réarrangement sigmatropique [1,3]

Ce type de réarrangement sigmatropique [1,3] pourrait expliquer la grande réactivité des composés d'iode hypervalent vis-à-vis d'une multitude de réactifs ou de solvants. En effet, les groupements liant l'atome d'iode sont pour la plupart très labiles et s'échangent rapidement avec des molécules de solvant. Ce phénomène prend toute son importance dans les réactions impliquant le DMP qui se déroulent généralement dans un solvant, ou un mélange de solvants, contenant une certaine proportion en eau. Il a ainsi été montré que les molécules d'eau transforment le dérivé de Dess-Martin en un dérivé moins soluble mais plus actif (figure 11), augmentant dès lors les vitesses et rendements de réaction <sup>[26]</sup>. Cela implique que dans le cas d'oxydations réalisées à l'aide du dérivé de Dess-Martin, il est préconisé de travailler dans des conditions qui ne sont pas rigoureusement anhydres.



Figure 11: Réaction entre le DMP et l'eau

# 1.4. Les composés $\lambda^3$

Dans le cadre de ce travail, nous nous concentrerons uniquement sur deux dérivés  $\lambda^3$  de l'iode hypervalent, à savoir le (diacétoxy)iodobenzène (DIB) <sup>[27]</sup> ainsi que le [bis(trifluoroacétoxy)iodo]benzène (BTI) (figure 12).<sup>[28]</sup>



Figure 12: (diacétoxy)iodobenzène (DIB) et [bis(trifluoroacétoxy)iodo]benzène (BTI)

Ces deux composés sont utiles dans de nombreuses réactions chimiques, telles que l'acétoxylation <sup>[29]</sup> ou la trifluoroacétoxylation <sup>[30]</sup> de doubles liaisons, mais aussi pour des réactions d'oxydation d'alcools, d'amines ou de phénols. <sup>[31-35]</sup> Il est à noter que lorsque des groupements électro-attracteurs sont présents sur la molécule réactive d'iode hypervalent, que ce soit sur le noyau aromatique ou sur les groupements acyloxy, le pouvoir oxydant du composé résultant est augmenté. C'est pourquoi le BTI permet d'oxyder certains phénols réfractaires à l'oxydation à l'aide de DIB.

Ces composés sont également connus pour convertir des groupements méthoxy ou des amines aromatiques en quinones.<sup>[34]</sup> De plus, ils présentent aussi l'avantage d'être commerciaux et non explosifs par rapport à l'IBX. Ces composés iodés ont été couramment utilisés dans les dernières décennies et ont permis de synthétiser de nombreuses nouvelles molécules. <sup>[36-39]</sup> Dans ce cadre,

Daudon et Barret se sont attachés à l'oxydation de dérivés du naphthol (figure 13). Ils ont ainsi pu montrer que l'oxydation à l'aide de BTI fournissait toujours la p-quinone d'intérêt, avec de bons rendements. Ils ont aussi pu montrer que les amines aromatiques réagissent avec le BTI pour former la p-quinone d'intérêt. Il semblerait que la réaction procède via un intermédiaire de type quinone-imine qui est ensuite hydrolysée *in situ* pour former la p-quinone d'intérêt.



Figure 13: Récapitulatif des résultats obtenus par Daudon et Barret [34]

#### 1.5. Mécanismes réactionnels

Le mécanisme réactionnel proposé dans la littérature diffère selon la fonctionnalisation du substrat. Lorsqu'un phénol est utilisé, un adduit se forme par attaque nucléophile de l'oxygène sur l'atome d'iode. Après réarrangement, l'attaque nucléophile de l'eau présente dans le milieu permet d'obtenir la quinone correspondante. A l'inverse du mécanisme décrit pour l'IBX, l'atome d'oxygène qui formera la quinone d'intérêt ne provient cette fois-ci pas du dérivé d'iode hypervalent, mais bien de l'eau présente comme co-solvant. Cette particularité entraîne la formation d'*ortho* et de *para* quinone, si aucune des deux positions n'est substituée, avec une préférence pour la formation de la *para*-quinone, plus stable au niveau thermodynamique.<sup>[40]</sup>



Figure 14: Mécanisme de l'oxydation de phénols à l'aide de BTI ou de DIB

Lorsque le substituant est un groupement méthoxy, la réaction peut procéder via un Single Electron Transfer (SET), générant ainsi le radical cation délocalisé sur le cycle aromatique ou via une déméthylation oxidative comme représenté à la figure 15.<sup>[41]</sup>



Figure 15: Mécanisme de la déméthylation oxydative à l'aide de DIB ou de BTI

### 2. Oxydation de dérivés polyazaaromatiques à l'aide de BTI

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux réactions entre les dérivés du 1,4,5,8tétraazaphénanthrène substitué en position 9 et le BTI. Ces réactions nous ont permis de mettre en évidence un nouveau type de réaction permettant d'oxyder facilement différents analogues de quinoxalines.

Comme mentionné dans le chapitre II, lors de la réaction du 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène avec le BTI, dans un mélange acétonitrile/eau, nous avons observé la précipitation d'un produit blanc cassé qui, après séparation, a pu être caractérisé par RMN et spectrométrie de masse. A la vue des analyses, ce composé a pu être identifié comme étant le produit de départ ayant subi une oxydation des positions 2 et 3 (figure 16).



Figure 16: Oxydation du 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène à l'aide de BTI

Ce résultat suggère que le groupement méthoxy ne joue plus le rôle habituellement décrit dans la littérature. Pour les composés de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène et autres dérivés polyazaazomatiques, il semblerait que le mécanisme implique les deux azotes du cycle de type quinoxaline. L'attaque nucléophile d'un azote cyclique sur le BTI perturbe l'aromaticité du composé, générant de plus une charge positive sur l'azote. Cette charge peut être neutralisée par l'attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur le carbone adjacent, générant ainsi le dérivé mono-hydroxylé. Une fois que le premier oxygène est présent, le schéma réactionnel classique, comme celui décrit pour un phénol, est réinstauré.

Ce phénomène n'ayant jamais été rapporté dans la littérature pour des systèmes déficients en électrons, nous avons jugé intéressant de réaliser une analyse systématique d'une variété de composés contenant un noyau de type quinoxaline. Nous nous sommes donc focalisés sur les réactions entre le BTI et le 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène ainsi que sur les dérivés de la quinoxaline et du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène, bien que les quinoxalinedione correspondantes puissent généralement être obtenues par condensation entre de l'acide oxalique et une diamine. <sup>[42]</sup> De manière générale, les composés polyazaaromatiques de type quinoxaline, tétraazaphénanthrène et hexaazatriphénylène sont considérés comme étant des molécules  $\pi$ -déficientes, très difficiles à oxyder. En effet, lorsqu'un oxydant classique est utilisé en réaction avec la quinoxaline, tel que le permanganate de potassium, la réaction ne fournit que le diacide pyrazine-2,3-carboxylique (figure 17). <sup>[43]</sup>



Figure 17: Produit de synthèse issu de la réaction entre la quinoxaline et le permanganate de potassium

A la vue des résultats obtenus sur le 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène, nous nous sommes tout d'abord focalisés sur l'oxydation des 2- et 3-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrènes. En utilisant du BTI ainsi que du DIB, nous sommes parvenus à oxyder les deux isomères en la quinoxalinedione correspondante, et ce avec des rendements oscillant entre 84 et 89% (figure 18). Cette oxydation est en parfait accord avec la littérature rapportée pour les oxydations phénoliques à l'aide de dérivés  $\lambda^3$  de l'iode hypervalent.



Figure 18: Oxydation des 2- et 3-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrènes

Par la suite, cette réaction d'oxydation a été testée sur les isomères 2- et 3-méthoxy-1,4,5,8tétraazaphénanthrène (figure 19). Alors que le DIB n'a jamais fourni de produit d'oxydation, le BTI a fourni le produit au sein duquel le noyau de type quinoxaline non-substitué est oxydé.



Figure 19: Oxydation des 2- et 3-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrènes à l'aide de BTI

Ce résultat suggère donc que l'unité sensible à l'oxydation est bien le noyau quinoxaline et non pas le groupement méthoxy, comme rapporté dans la littérature pour d'autres dérivés méthoxy. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé le BTI et le DIB sur des composés non substitués, contenant un noyau quinoxaline, à savoir la quinoxaline, le 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène et le 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène (figure 20). Si le DIB a été inefficace dans tous les cas, l'utilisation du BTI permet d'obtenir les quinoxaline-diones correspondantes et ce avec de très bons rendements. Il convient de souligner l'importance de ce résultat, tant ces dérivés sont généralement extrêmement compliqués à oxyder. Il est également important de mentionner que le produit oxydé précipite en cours de réaction, empêchant dès lors une oxydation supplémentaire. La réaction sur les dérivés non substitués a pu être menée jusqu'à l'échelle du gramme de réactif de départ.



Figure 20: Oxydation de noyaux quinoxalines non substituées à l'aide de BTI

Afin d'étendre le champ d'application de cette réaction, nous avons utilisé le BTI sur de nombreux dérivés de la quinoxaline et du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Le 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène a été substitué en position 2 ou 3 par des groupements de type méthoxy, chlore, formyl, éthanoloxy ainsi que méthyle. Dans tous les cas, l'oxydation a lieu sur le noyau de type quinoxaline non substitué, et aucun des substituants ne semble sensible à cette oxydation.



Figure 21: Oxydation de dérivés du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène à l'aide de BTI

Les quinoxalines ont elles aussi été substituées par de nombreux groupes fonctionnels différents, comme des halogènes (Cl, Br, I), des groupes nitro, hydroxyl, méthoxy ainsi que méthyles. A nouveau, l'oxydation a lieu exclusivement sur les positions 2 et 3 de la quinoxaline et aucun des substituants ne semble sensible à l'oxydation à l'aide de BTI (figure 22).



Figure 22: Oxydation de dérivés de la quinoxaline à l'aide de BTI ou de DIB

Afin de déterminer les paramètres influençant la réaction d'oxydation, nous avons engagé le BTI en réaction avec de nombreux systèmes différents, à savoir la pyrazine, la pyridine, des dérivés de la pyridine, la quinoléine et la 1,10-phénanthroline. La comparaison entre la pyrazine et la pyridine permet de définir si la sous-unité réactive est de type pyridinique ou si la présence de deux atomes d'azote est nécessaire pour que l'oxydation ait lieu. Une comparaison entre le système pyrazine/quinoxaline et le système pyridine/quinoléine permet quant à elle d'indiquer si la présence d'un deuxième cycle aromatique est nécessaire pour l'oxydation.

Malgré nos efforts, les réactions entre le BTI et la pyridine, la quinoléine ou la pyrazine n'ont jamais fourni les produits attendus. Cela suggère qu'en plus de la présence de deux atomes d'azote, la présence d'un second cycle aromatique est nécessaire pour que l'oxydation ait lieu. La réaction entre le BTI et la pyridine, la quinoléine, la pyrazine ainsi que la 1,10-phénanthroline fournit à chaque fois l'iodylbenzène PhIO<sub>2</sub>, résultant de l'oxydation de l'iode et entraînant dès lors la perte des groupements trifluoroacétates (figure 23).



Figure 23: Hydrolyse de BTI dans un mélange ACN/H2O

Cette oxydation ne requiert toutefois pas la présence d'un dérivé hétérocyclique, elle s'effectue en effet tout aussi bien en agitant le dérivé iodé dans un mélange d'acétonitrile et d'eau. Ce résultat a été confirmé par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C, ainsi que par spectroscopie infrarouge et par spectrométrie de masse haute résolution (figure 24).



Figure 24: Spectre de masse haute résolution de l'iodylbenzène issu de l'hydrolyse du BTI

Nous pouvons observer à la figure 24 un pic à un rapport masse sur charge de 258,9232 Th. Ce pic correspond au produit d'intérêt additionné à un cation sodique, et ce avec une erreur de 0 ppm.

Les résultats obtenus avec la pyrazine et les dérivés de la quinoxaline indiquent que, même si la présence de deux atomes d'azote est nécessaire pour ce type d'oxydation, seuls les composés qui possèdent un cycle aromatique supplémentaire permettent d'isoler le produit d'oxydation attendu.

Sur la base des résultats obtenus au cours de cette étude, nous pouvons proposer le mécanisme réactionnel suivant (figure 25). Ce mécanisme est représenté de manière à pouvoir montrer qu'il est possible de recycler les produits secondaires, afin de les réengager dans la synthèse du BTI. Nous ne nous sommes cependant pas attachés au recyclage du produit de réaction iodobenzène dans le cadre de ce travail de thèse de doctorat.



Figure 25: Mécanisme proposé pour l'oxydation d'un noyau quinoxaline à l'aide de BTI

Premièrement, une attaque nucléophile d'un des atomes d'azote de la quinoxaline sur l'atome d'iode hypervalent entraîne la libération d'un groupement trifluoroacétate. Par la suite, une molécule d'eau s'additionne sur la position *ortho* de l'azote substitué, générant ainsi le dérivé hydroxy. Cette attaque nucléophile d'une molécule d'eau est sans doute favorisée par la présence du second atome d'azote, qui diminue davantage la densité électronique sur l'atome de carbone par rapport à l'analogue pyridinique. Le second cycle aromatique, bien que non impliqué dans ce schéma réactionnel, doit probablement stabiliser l'intermédiaire de réaction avant l'attaque nucléophile de la molécule d'eau. Une fois que le premier groupement hydroxy est présent sur la molécule, le mécanisme standard, proposé dans la littérature, permet de rationnaliser la formation du produit final. L'hypothèse

concernant cette dernière étape est renforcée par le fait que les dérivés 2- et 3-hydroxy-1,4,5,8tétraazaphénanthrène fournissent le même produit d'oxydation, où seule l'oxydation phénolique a eu lieu et où aucune oxydation du noyau quinoxaline n'est observée (figure 26).



Figure 26: Illustration de la sélectivité du BTI pour l'oxydation d'un phénol

Un élément supplémentaire à l'appui du mécanisme proposé vient d'une expérience réalisée en présence d'eau lourde. La quinoxaline a été oxydée à l'aide de BTI dans un mélange de solvants CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub><sup>18</sup>O. Cette expérience a permis d'isoler la quinoxaline-dione enrichie en <sup>18</sup>O. En effet, en comparant les spectres de masse de la quinoxaline-dione et de la quinoxaline-dione enrichie en <sup>18</sup>O (figures 27 et 28), nous pouvons observer très facilement une différence de masse de 4 Th entre les deux composés, confirmant dès lors l'enrichissement en <sup>18</sup>O et, en conséquence, que l'atome d'oxygène permettant d'oxyder la quinoxaline provient bien du solvant et non pas du dérivé d'iode hypervalent.



Figure 27: Spectre de masse en mode ionisation électronique de la quinoxaline-dione



Figure 28: Spectre de masse en mode ionisation électronique de la quinoxaline-dione enrichie en <sup>18</sup>O

### 3. Conclusion

Nous avons rapporté dans le cadre de cette étude une nouvelle méthode d'oxydation de composés contenant un noyau quinoxaline à l'aide de [bis(trifluoroacétoxy)iodo]benzène. Cette oxydation a été testée sur de nombreux composés tels que les quinoxalines substituées et non substituées, des dérivés du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène ainsi que sur le 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène. Cette réaction a toujours fourni les quinoxaline-diones désirées avec des rendements bons à très bons. De plus, cette réaction s'effectue à température ambiante, et il est envisageable de récupérer l'iodobenzène généré en cours de réaction pour le réengager dans la synthèse du [bis(trifluoroacétoxy)iodo]benzène. Il a été possible de réaliser cette réaction sur un gramme des composés non substitués, à savoir la quinoxaline, le 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène ainsi que le 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène, sans perte significative de rendement. Dans le futur, il serait intéressant de pouvoir investiguer la réactivité des quinoxalines, en utilisant un autre nucléophile que l'eau. Si cette réaction s'avère généralisable à divers nucléophiles, elle ouvrira la voie vers des substitutions aisées de dérivés polyazaaromatiques.

### 4. Références

<sup>1</sup> Lewis, G. N.; The atom and the molecule, J. Am. Chem. Soc., 1916, 38, 762-785.

<sup>2</sup> Langmuir, L. ; The arrangement of electrons in atoms and molecules, J. Am. Chem. Soc., 1919, 41, 868-934.

<sup>3</sup> Musher, J. I.; The chemistry of hypervalent molecules, Angew. Chem. Internat. Edit., 1969, 8, 54-68.

<sup>4</sup> Varvoglis, A.; Hypervalent Iodine in Organic Synthesis, Academic Press, 1997.

<sup>5</sup> Stang, P. J., Zhdankin, V. V. ; Organic polyvalent iodine compounds, Chem. Rev., 1996, 96, 1123-1178.

<sup>6</sup> Zhdankin, V. V., Stang, P. J.; Chemistry of polyvalent iodine, Chem. Rev., 2008, 108, 5299-5358.

<sup>7</sup> Zhdankin, V. V. ; Hypervalent iodine(III) reagents in organic synthesis, Arkivoc, 2009, i, 1-62.

<sup>8</sup> Willgerodt, C.; Tageblatt der 58. Versammlung deutscher Naturforscher and Aerzte zu Strassburg, 1885.

<sup>9</sup> Willgerodt, C.; Ueber einige aromatische Jodidchloride, J. Prakt. Chem., 1886, 33, 154-160.

10 Lucas, H. J.; Kennedy, E. R.; Iodoxybenzene, Org. Synth., 1955, 22, 72-74.

<sup>11</sup> Wirth, T.; IBX-New reactions with an old reagent, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 2812-2814.

<sup>12</sup> Stickley, S. H., Martin, J. C., A mild 10-I-4<sup>1</sup> iodinane oxide oxidant for primary and secondary alcohols, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 9117-9120.

<sup>13</sup> Quideau, S., Pouységu, L., Ozanne, A., Gagnepain, J. ; Oxidative dearomatization of phenols and anilines via  $\lambda^3$ - and  $\lambda^5$ -iodane-mediated phenylation and oxygenation, *Molecules*, **2005**, *10*, 201-216.

<sup>14</sup> Hashemi, M. M., Akhbari, M.; Oxidation of aromatic amines to quinones by iodic acid under microwave irradiation in the presence of Montmorillonite K10 and silica gel, *Monatsh. Chem.*, **2003**, *134*, 1561-1563.

<sup>15</sup> Mitchell, A. S., Russell, R. A.; Oxidations of substituted phenols with hypervalent iodine : applications to the phthalide annulation route to anthraquinones, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 545-548.

<sup>16</sup> Musso, H.; Phenol oxidation reactions, Angew. Chem. Int. Ed., 1963, 2, 723-735.

<sup>17</sup> Hartmann, C., Mayer, V.; Ueber die darstellung der Jodobenzoësäure, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1894, 27, 426-432.

<sup>18</sup> Frigerio, M., Santagostino, M., Sputore, S.; A user-friendly entry to 2-iodoxybenzoic acid (IBX), J. Org. Chem., **1999**, 64, 4537-4538.

<sup>19</sup> Frigerio, M., Santagostino, M.; A mild oxidizing reagent for alcohols and 1,2-diols : o-iodoxybenzoic acid (IBX) in DMSO, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 8019-8022.

<sup>20</sup> Magdziak, D., Rodriguez, A. A., Van De Water, R. W., Pettus, T. R. R.; Regioselective oxidation of phenols to o-quinones with o-iodoxybenzoic acid (IBX), Org. Lett., 2002, 4, 285-288.

<sup>21</sup> Nicolaou, K. C., Baran, P. S., Kranich, R., Zhong, Y.-L., Sugita, K., Zou, N.; Mechanistic studies of periodinane-mediated reactions of anilides and related systems, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 202-206.

<sup>22</sup> Dess, D. B., Martin, J. C.; Readily accessible 12-I-5 oxidant for the conversion of primary and secondary alcohols to aldehydes and ketones, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 4155-4156.

<sup>23</sup> Dess, D. B., Martin, J. C.; A useful 12-I-5 triacetoxyperiodinane (the Dess-Martin periodinane) for the selective oxidation of primary or secondary alcohols and a variety of related 12-I-5 specties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7277-7287.

<sup>24</sup> Nagatomo, M., Koshimizu, M., Masuda, K., Tabuchi, T., Urabe, D., Inoue, M.; Total synthesis of ryanodol, J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 5916-5919. <sup>25</sup> Fusaro, L., Luhmer, M., Cerioni, G., Mocci, F.; On the fluxional Behavior of Dess-Martin periodinane : A DFT and <sup>17</sup>O NMR study, J. Org. Chem., 2009, 74, 8818-8821.

<sup>26</sup> Meyer, S. D., Schreiber, S. L.; Acceleration of the Dess-Martin oxidation by water, J. Org. Chem., 1994, 59, 7549-7552.

<sup>27</sup> Kazmierczak, P., Skulski, L., Kraszkiewicz, L. ; Syntheses of (diacetoxyiodo)arenes or iodylarenes from iodoarenes, with sodium periodate as the oxidant, *molecules*, **2001**, *6*, 881-891.

<sup>28</sup> S. Spyroudis, A. Varvoglis, Dehydrogenations with phenyliodine ditrifluoroacetate, Synthesis, 1975, 445-447.

<sup>29</sup> Criegee, R., Beucker, H. ; Jodosoverbindungen als oxydationsmittel, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1939**, *541*, 218-238.

<sup>30</sup> Spyroudis, S., Varvoglis, A.; Cleavage of benzyl ethers with [bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzene, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1979**, 615-616.

<sup>31</sup> Pelter, A., Elgendy, S. M. A.; Phenolic oxidation with (diacetoxyiodo)benzene, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, *29*, 677-680.

<sup>32</sup> Pelter, A., Elgendy, S. M. A.; Phenolic oxidations with phenyliodonium diacetate, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1993, 1891-1896.

<sup>33</sup> Xu, D., Penning, T. M., Blair, I. A., Harvey, R. G.; Synthesis of phenol and quinone metabolites of benzo[a]pyrene, a carcinogenic component of tobaco smoke implicated in lung cancer, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 597-694.

<sup>34</sup> Barret, R., Daudon, M.; Oxidation of phenols to quinones by bis(trifluoroacetoxy)iodobenzene, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *31*, 4871-4872.

<sup>35</sup> De Mico, A., Margarita, R., Parlanti, L., Vescovi, A., Piancatelli, G.; A versatile and highly selective hypervalent iodine (III)/2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxyl-mediated oxidation of alcohols to carbonyl compounds, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 6974-6977.

<sup>36</sup> Moriarty, R. M.; Organohypervalent iodine : Development, applications, and future directions, J. Org. Chem., **2005**, 70, 2893-2903.

<sup>37</sup> Richardson, R. D., Wirth, T. ; Hypervalent iodine goes catalytic, Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 4402-4404.

<sup>38</sup> Charpentier, J., Früh, N., Togni, A.; Electrophilic trifluoromethylation by use of hypervalent iodine reagents, *Chem. Rev.*, **2014**, *ASAP* 

<sup>39</sup> Mizar, P., Wirth, T.; Flexible stereoselective functionalizations of ketones through umpolung with hypervalent iodine reagents, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 5993-5997.

<sup>40</sup> Kürti, L., Herczegh, P., Visy, J., Simonyi, M., Antus, S., Pelter, A.; New insights into the mechanism of phenolic oxidation with phenyliodonium(III) reagent, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* **1999**, 379-380.

<sup>41</sup> Tohma, H., Morioka, H., Harayama, Y., Hashizume, M., Kita, Y.; Novel and efficient synthesis of p-quinones in water via oxidative demethylation of phenol ethers using hypervalent iodine(III) reagents, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 6899-6902.

<sup>42</sup> Phillips, M. A.; CCCXVII. – The formation of 2-substituted benzimidazoles, J. Chem. Soc., 1928, 2393-2399.
<sup>43</sup> Jones, R. G.; McLaughlin, K. C.; 2,3-pyrazinedicarboxylic acid, Org. Synth., 1950, 30, 86-88.

# Volet B

Chapitre IV

# Photophysique de complexes de métaux de transition porteurs de ligands polyazaaromatiques plan étendu

Le monde m'est nouveau à mon réveil, chaque matin

Colette

### 1. Complexes mononucléaires de Ruthénium<sup>II</sup>

# 1.1. [Ru(bpy)3]2+

La synthèse du [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (figure 1) a été rapportée pour la première fois en 1936 <sup>[1]</sup> par Burstall mais sa luminescence n'a été observée qu'en 1959. <sup>[2]</sup>



Figure 1: [Ru(bpy)3]2+

Depuis lors, le  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  a été l'objet de nombreuses études qui ont permis le développement du schéma photophysique couramment accepté et extrapolé à de nombreux autres complexes. <sup>[3-20]</sup> L'absorption d'un photon permet de peupler l'état singulet « Metal to ligand Charge Transfer » <sup>1</sup>MLCT qui a une durée de vie de  $40 \pm 15$  fs <sup>[21]</sup>. Due à la présence de l'atome lourd de ruthénium, une conversion intersystème ISC permet de peupler l'état <sup>3</sup>MLCT, localisé sur un seul ligand. Cette conversion intersystème s'effectue en environ 75 fs et le complexe atteint alors l'état THEXI-<sup>3</sup>MLCT pour « thermally equilibrated excited state ». Cet état <sup>3</sup>MLCT de  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  peut être vu comme  $[Ru(III)(bpy)_2(bpy-)]^{2+*}$ . Les études de Crosby *et al.* ont permis de mettre en évidence que cet état <sup>3</sup>MLCT est en fait composé de trois états MLCT séparés de 10-90 cm<sup>-1</sup> et en équilibre rapide. Ces différents états ne peuvent être distingués qu'à 77K. Par la suite, Von Zelewsky et Meyer ont identifié un quatrième état MLCT, plus haut en énergie de quelques centaines de cm<sup>-1</sup> et qui possède un caractère singulet davantage prononcé.

 $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$  hv  $[Ru^{III}(bpy^{\bullet^*})(bpy)_2]^{2+*}$ 

Une fois que cet état <sup>3</sup>MLCT est peuplé, différentes voies de désactivation peuvent exister. Premièrement, une désactivation radiative dissipe l'énergie du complexe métallique par émission d'un photon. Cette émission permet de ramener le complexe de son état excité à son état fondamental. Cette désactivation, contrôlée par la constante de désactivation radiative k<sub>r</sub>, est responsable de la luminescence caractéristique de nombreux complexes de ruthénium<sup>II</sup>. Deuxièmement une désactivation non radiative, contrôlée par la constante cinétique de désactivation non radiative k<sub>nr</sub>, permet de ramener le complexe métallique vers l'état fondamental par dissipation d'énergie, principalement sous forme de chaleur. Finalement un troisième procédé, appelé activation thermique, a dû être pris en compte pour expliquer la dépendance de la durée de vie avec la température. Cette activation thermique mène au peuplement de l'état <sup>3</sup>MC « metal centered ». Ce peuplement résulte en une diminution de l'énergie du lien métal-ligand et peut ainsi induire la perte d'un ligand. Cette perte de ligand est contrôlée par la constante cinétique de déchélation k<sub>Dec</sub>. En prenant en compte les différentes voies de désactivation, il est possible de décrire la durée de vie de l'état excité à l'aide de l'équation suivante :

$$\tau = \frac{1}{(k_r + k_{nr} + Ae^{\frac{-\Delta E}{RT}})}$$

Chapitre IV - Photophysique de complexes de métaux de transition porteurs de ligands

105

∆E représente la différence d'énergie entre l'état <sup>3</sup>MLCT et l'état <sup>3</sup>MC. Ce schéma photophysique est couramment accepté comme étant le modèle prototypique des complexes homoleptiques ainsi que de nombreux complexes hétéroleptiques de ruthenium<sup>II</sup>. (figure 2).



Figure 2: Schéma photophyique de [Ru(bpy)3]2+

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la désactivation de l'état excité de [Ru(bpy)3]2+ est contrôlée par deux constantes cinétiques, à savoir kr et knr ainsi que par l'activation thermique vers l'état <sup>3</sup>MC. Il est important de noter que des effets de solvants vont avoir une influence sur ces constantes. En effet, après la transition verticale Franck-Condon de l'état fondamental à l'état excité, l'état excité de [Ru(bpy)3]2+ présente alors un moment dipolaire non nul. De ce fait, les molécules de solvant qui entourent le complexe doivent se réorganiser pour stabiliser l'état excité <sup>3</sup>MLCT de ce dernier. Un solvant ayant une polarité élevée va stabiliser davantage l'état excité du complexe, ce qui va induire une émission déplacée vers les plus petites énergies, correspondant donc à un déplacement bathochrome de l'émission. Dans les solvants polaires, l'état <sup>3</sup>MLCT est stabilisé, ce qui implique que la différence d'énergie entre l'état <sup>3</sup>MLCT et l'état <sup>3</sup>MC augmente. Au contraire, lorsque des solvants moins polaires sont utilisés, l'état <sup>3</sup>MLCT est moins stabilisé et donc la différence d'énergie entre l'état <sup>3</sup>MLCT et l'état <sup>3</sup>MC diminue, facilitant dès lors l'activation thermique vers cet état <sup>3</sup>MC. De plus, il a été montré que kr ne dépend que peu de la nature du solvant, mais que les valeurs de kn tendent à augmenter lorsque l'énergie de l'émission diminue, en accord avec la « Energy gap law ». Les paramètres qui sont les plus influencés par le solvant sont les termes qui sont inclus dans le terme dépendant de la température, à savoir le facteur pré-exponentiel A ainsi que  $\Delta E$ .

# 1.2. [Ru(bpy/phen)2(DPPZ)]2+

Pour certains complexes, le schéma photophysique peut s'avérer être différent du schéma photophysique « classique ». C'est le cas des complexes de ruthénium contenant le ligand plan étendu DPPZ (DPPZ = dipyrido[3,2-a :2',3'-c]phénazine), tel que [Ru(bpy/phen)<sub>2</sub>(DPPZ)]<sup>2+</sup> (figure 3).



Figure 3: [Ru(phen)2(DPPZ)]2+ (gauche) et [Ru(bpy)2(DPPZ)]2+ (droite)

Ces deux complexes présentent un comportement qui ne peut être expliqué par le schéma photophysique classique, à savoir l'effet « light-switch ». <sup>[22]</sup> Cet effet « light-switch » contrôle la luminescence du complexe, le rendant luminescent dans les solvants organiques, mais totalement non

émissif dans les solutions aqueuses. Il a été proposé que ce phénomène de « light-switch off » est une conséquence d'un quenching induit par transfert de proton, réduisant ainsi le rendement quantique de luminescence. <sup>[22-24]</sup> Cependant, il a fallu attendre jusqu'en 1997 pour qu'un nouveau schéma photophysique puisse être proposé par Barbara *et al.* <sup>[25]</sup> Ce schéma photophysique introduit un état excité MLCT supplémentaire (MLCT'') qui est impliqué dans le processus de désactivation et qui est supposé être très sensible à l'environnement direct du complexe afin de prendre en compte cet effet de solvant.

Par la suite, un autre modèle a été élaboré après les études réalisées par Papanikolas, Meyer *et al.* sur le complexe  $[Ru(bpy)_2(DPPZ)]^{2+}$ . Ces auteurs ont réalisé une expérience ingénieuse, en mesurant la durée de vie de l'état excité du complexe, dans le butyronitrile, en fonction de la température (de 170 à 360 K). <sup>[26, 27]</sup> Les résultats de cette expérience sont schématisés à la figure 4. Comme précédemment expliqué, pour les complexes classiques de type  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ , la durée de vie de l'état excité augmente de manière continue lorsque la température diminue. Cependant, pour le complexe  $[Ru(bpy)_2(DPPZ)]^{2+}$  un maximum est observé dans la gamme de températures analysées. Le comportement ne pouvait être expliqué ni par le schéma photophysique classique, ni par le modèle proposé en 1997. Cette diminution de la durée de vie de l'état excité ne pouvait être expliquée que par la présence d'un état non luminescent, à savoir un état « Dark », dont le niveau énergétique est plus bas que celui de l'état luminescent, impliquant dès lors que le peuplement de cet état est directement contrôlé par la température.



Figure 4: Représentation schématique de l'évolution de la durée de vie de luminescence de [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et [Ru(bpy)<sub>2</sub>(DPPZ)]<sup>2+</sup>

Un nouveau schéma photophysique a dès lors pu être publié, qui inclut les états suivants :

- Un état <sup>3</sup>MC plus haut en énergie
- Un état luminescent <sup>3</sup>MLCT « Bright state » qui correspond à un transfert de charge du centre métallique ruthénium<sup>II</sup> vers la partie 1,10-phénanthroline du ligand DPPZ.
- Un état noir « Dark state », non luminescent et plus bas en énergie, qui implique l'unité phénazine du DPPZ.

Ce modèle offre donc un équilibre dynamique entre un état luminescent et un état noir, plus bas en énergie (figure 5).



Figure 5: Schéma photophysique de [Ru(bpy/phen)2(DPPZ)]2+ dans l'eau

Ce nouveau modèle a permis de proposer une nouvelle équation de désactivation qui peut être corrélée à la constante de désactivation des deux états, « Bright » (B) et « Dark » (D), le tout pondéré par la moyenne de population de chaque état.

$$k_{obs} = \rho_B (k_B + k_{MC}(T)) + \rho_D k_D$$

 $\rho_B$  et  $\rho_D$  correspondent respectivement aux populations relatives de l'état «Bright» et de l'état «Dark». Ces populations varient avec la température.  $k_B$  et  $k_D$  sont les constantes cinétiques de relaxation vers l'état fondamental alors que  $k_{MC}$  est la constante cinétique d'activation vers l'état <sup>3</sup>MC. Il a été possible, en analysant les données expérimentales, d'extrapoler que l'équilibre est complètement déplacé vers l'état luminescent lorsque la température atteint 260K. La population relative de ces deux états est gouvernée par la constante d'équilibre :

$$K_{eq} = \frac{\rho_D}{\rho_B} = e^{\frac{-\Delta G^0}{k_B T}} = e^{-\frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{k_B T}}$$

 $\Delta H^{\circ}$  correspond au changement d'enthalpie impliqué dans le processus d'échange de « Bright » à « Dark » et  $\Delta S^{\circ}$  est le changement d'entropie pour le même processus. L'état « Dark » est donc favorisé enthalpiquement ( $\Delta H^{\circ}<0$ ), impliquant dès lors que lorsque la température est basse, l'état « Dark » sera principalement peuplé ( $K_{eq}>>1$ ) alors qu'à haute température, c'est l'état luminescent qui sera peuplé, favorisé par un gain d'entropie ( $K_{eq}<<1$ ).

Il est important de noter que toutes les observations qui ont été réalisées pour développer le schéma photophysique proposé par Barbara *et al.* en 1997 peuvent aussi être incluses dans ce nouveau modèle car les différents états qui sont impliqués dans le schéma photophysique peuvent être stabilisés par différents solvants. Un solvant protique tel que l'eau va stabiliser davantage l'état « Dark » via la formation de liens H que l'état « Bright », baissant ainsi son niveau énergétique et augmentant dès lors la différence d'énergie entre l'état « Bright » et l'état « Dark ». Cette stabilisation a comme effet que l'état « Dark » sera principalement peuplé à température ambiante, résultant dès lors en une extinction de la luminescence. D'autre part, lorsqu'un solvant aprotique est utilisé, l'état « Dark » est moins stabilisé que dans un solvant protique, et l'état « Bright » devient dès lors accessible à température ambiante (figure 6).



Figure 6: Influence du solvant sur les états « Dark » et « Bright »

La sophistication du modèle par des mesures réalisées dans des solvants polyols suggère que [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPPZ)]<sup>2+</sup> présente trois états excités <sup>3</sup>MLCT différents qui se distinguent principalement par les interactions du solvant avec l'unité phénazine <sup>[28-30]</sup>. Parmi ces états, deux sont luminescents, et le troisième état correspond à l'état « Dark » (figure 7). En effet, la photo-excitation permet de peupler l'état précurseur <sup>[31]</sup> (figure 7, A) qui se relaxe ensuite vers un état excité localisé sur le ligand DPPZ mais où aucune formation de lien H n'a lieu (figure 7, B). Cet état excité se relaxe ensuite rapidement vers un état excité où un des atomes d'azote du noyau phénazine est impliqué dans la formation d'un

lien H avec le solvant (figure 7, C). Cet état est en équilibre avec un dernier état excité, le « Dark state », où les deux atomes d'azote du noyau phénazine sont impliqués dans la formation de liens H avec le solvant (figure 7, D). Il est important de noter que les deux modèles décrits dans cette partie ne sont pas en contradiction l'un avec l'autre car un des modèles est développé dans les solvants polyols, capables de réaliser des liens H, alors que l'autre modèle résulte d'expériences effectuées dans des solvants incapables de réaliser ce genre de liens, mis à part l'eau qui avait aussi été utilisée comme solvant.



Figure 7: Représentation schématique de chemin de relaxation du [Ru(phen)2(DPPZ)]2+ dans des solvants polyols

### 1.3. Complexes de Ruthénium<sup>II</sup> comportant des analogues du DPPZ

Depuis la découverte de l'effet « light-switch » et de manière à comprendre le comportement photophysique de ces composés, de nombreux analogues du DPPZ ont vu le jour au fil des années (figure 8).

En 1992, Barton a publié un article reprenant sept dérivés du DPPZ <sup>[32]</sup>, mais aucun d'entre eux ne permettait de synthétiser des complexes pouvant être définis comme de vrais « light-switches », même si certains d'entres eux présentaient une augmentation de l'émission d'un facteur 300 lorsqu'ils étaient intercalés dans l'ADN.



Figure 8: Les sept dérivés du DPPZ rapportés par Barton en 1992 [32]

Certains complexes à base de ces ligands seront discutés dans la suite de cette introduction. En 2004, Lincoln<sup>[29]</sup> a analysé deux complexes précédemment rapportés dans la littérature, où le ligand DPPZ est substitué par un groupement méthyle en position 10 ( $R_3 = CH_3$ ) ou par des groupements méthyles en position 11 et 12 ( $R_1 = R_2 = CH_3$ ) <sup>[27, 33, 34]</sup>. Les complexes résultants présentent une augmentation de la durée de vie de luminescence ainsi que des rendements quantiques de luminescence dans les solvants polyols à température ambiante qui sont plus élevés que le composé parent [ $Ru(phen)_2(DPPZ)$ ]<sup>2+</sup>. Les études de Lincoln ont montré que l'ajout d'un substituant méthyle diminue la formation de lien H entre les molécules de solvant et l'état excité du complexe. Cette diminution de formation de lien H peut être expliquée par des raisons entropiques, à savoir que les groupements méthyles, en position 10 ou 11 et 12 vont créer une gène stérique qui va désorganiser l'entièreté de la cage de solvatation localisée autour du complexe de ruthénium<sup>II</sup>.

Si ces substituants méthyles, électro-donneurs et hydrophobes, sont ajoutés sur l'unité 1,10phénanthroline du DPPZ (figure 9), il est possible d'observer la modulation de certaines propriétés [35].



Figure 9: [Ru(bpy)2(dmDPPZ)]2+

L'introduction de groupement méthyles sur ces positions va notamment permettre de restaurer la luminescence du complexe de ruthénium<sup>II</sup> correspondant, par rapport au complexe parent [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPPZ)]<sup>2+</sup>.

En analysant le comportement électrochimique, l'introduction de groupements donneurs d'électrons va déplacer les potentiels d'oxydation et de réduction vers des valeurs plus négatives, comme cela avait déjà été montré pour des ligands 2,2'-bipyridine et 1,10-phénanthroline <sup>[36, 37]</sup> dérivatisés par des groupements méthyles.

Finalement, de manière encore plus impressionnante, les substituants méthyles ont une influence sur la durée de vie de l'état excité. En effet dans le méthanol, pour ce genre de composés, il est courant de voir la durée de vie doubler ou tripler de valeur par rapport au complexe non substitué. Dans le cas du [Ru(bpy)<sub>2</sub>(dmDPPZ)]<sup>2+</sup> (dmDPPZ = 1,8-diméthyl-DPPZ), la durée de vie est augmentée d'un facteur 27, passant de 30 ns pour [Ru(bpy)<sub>2</sub>(DPPZ)]<sup>2+</sup> à 820 ns pour [Ru(bpy)<sub>2</sub>(dmDPPZ)]<sup>2+</sup>. Cette augmentation peut être expliquée par un phénomène d'écrantage du noyau phénazine par les groupements méthyles, rendant dès lors l'interaction entre les molécules de solvant et les atomes d'azote du noyaux phénazine plus compliquée.

En 2010, le groupe de Turro a publié le comportement inhabituel du composé  $[Ru(bpy)_2(dpqp)]^{2+}$  où dpqp correspond au ligand pyrazino[2',3':5,6]pyrazino[2,3-f][1,10]phenanthroline (figure 10) <sup>[38]</sup>.



Figure 10: [Ru(bpy)2(dpqp)]2+ (gauche) et [Ru(bpy)2(dppp2)]2+ (droite)

Même si ce complexe est fort similaire au complexe parent  $[Ru(bpy)_2(DPPZ)]^{2+}$ , son comportement photophysique est drastiquement différent. En effet, alors que  $[Ru(bpy)_2(DPPZ)]^{2+}$  se comporte comme un véritable « light-switch »,  $[Ru(bpy)_2(dpqp)]^{2+}$  quant à lui présente une luminescence intense dans l'eau à température ambiante. De plus, des changements du spectre d'absorption en variant le pH ont permis de mettre en évidence que le complexe  $[Ru(bpy)_2(dpqp)]^{2+}$  peut être protonné deux fois à l'état fondamental, là où le complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(DPPZ)]<sup>2+</sup> ne peut l'être qu'une seule fois. Pour [Ru(bpy)<sub>2</sub>(DPPZ)]<sup>2+</sup>, la protonation a lieu sur le noyau phénazine, et la première protonation empêche une seconde protonation à cause de répulsions électrostatiques. En revanche, pour [Ru(bpy)<sub>2</sub>(dpqp)]<sup>2+</sup>, la première protonation a lieu sur le noyau phénazine, et la deuxième a lieu sur le dernier cycle pyrazinique. En analysant les changements de l'intensité de luminescence en fonction du pH, le groupe de Turro a pu extrapoler un pKa de l'état excité pKa\* de 2,1 pour [Ru(bpy)<sub>2</sub>(dpqp)]<sup>2+</sup>. Cette valeur de pKa\* se situe dans la gamme classique des pKa\* pour des complexes de ruthénium <sup>[39-42]</sup> (tableau 1).

D'un point de vue photophysique, la luminescence qui est observée est attribuée à un état excité <sup>3</sup>MLCT qui est localisé sur le ligand ancillaire 2,2'-bipyridine ou sur une portion du ligand dpqp qui est proche du centre métallique. En effet, il a été montré que le niveau énergétique de la MLCT impliquant la partie distale du ligand dpqp est plus bas en énergie que celui impliquant le noyau phénazine pour le complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(DPPZ)]<sup>2+</sup>. Si l'émission devait provenir de la partie distale du ligand dpqp, celle-ci devrait être observée à une énergie plus faible que l'émission de [Ru(bpy)<sub>2</sub>(DPPZ)]<sup>2+</sup>, or ce n'est pas le cas : l'émission du complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(dpqp)]<sup>2+</sup> est plus proche de celle de [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. De plus, [Ru(bpy)<sub>2</sub>(dpqp)]<sup>2+</sup> et [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> présentent une structure vibronique à 77K ainsi qu'une absorption transitoire qui sont fort semblables.

Complexe	pKa*(app)		
[Ru(TAP)3]2+	3.5		
[Ru(TAP)2(bpy)]2+	4		
[Ru(TAP)(bpy)2]2+	3.1		
[Ru(bpy)2(dpqp)]2+	2.1		
[Ru(bpz) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	3.30		
[Ru(bpz) <sub>2</sub> (bpm)] <sup>2+</sup>	3.4		
[Ru(bpm) <sub>2</sub> (bpz)] <sup>2+</sup>	3.5		
[Ru(bpz)2(bpy)]2+	3.4		
[Ru(bpy)(bpz)(bpm)]2+	3.1		
[Ru(bpy)2(bpz)]2+	2.8		
[Ru(bpm) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	2.35		
[Ru(bpm) <sub>2</sub> (bpy)] <sup>2+</sup>	2.25		
[Ru(bpy)2(bpm)]2+	1.90		
[Ru(bpy)2(dpqp)]2+	2.1		

Tableau 1: pKa apparent de l'état excité pour différents complexes porteurs de ligands bpy (2,2'-bipyridine), bpm (2,2'-bipyrimidine), bpz (2,2'-bipyrazine), TAP (1,4,5,8-tétraazaphénanthrène) et dpqp (pyrazino[2',3':5,6]pyrazino[2,3-f][1,10]phénanthroline) <sup>[39-42]</sup>

Un autre complexe apparenté au [Ru(bpy)<sub>2</sub>(DPPZ)]<sup>2+</sup> est le [Ru(bpy)<sub>2</sub>(dppp2)]<sup>2+</sup> (figure 10) <sup>[34, 43, 44]</sup>. Ce complexe ne peut lui non plus être considéré comme un composé « light-switch » car il ne présente pas une augmentation de luminescence lorsqu'il est lié à l'ADN, principalement parce que l'écart énergétique entre l'état « Dark » et l'état « Bright » est trop important et empêche dès lors le phénomène de « light-switch ». De manière plus impressionnante, la luminescence des complexes du ruthénium<sup>II</sup> comportant des ligands dppp2 présente une forte dépendance avec la nature du solvant. En effet, le [Ru(bpy)<sub>2</sub>(dppp2)]<sup>2+</sup> luminesce à 653 nm dans le dichlorométhane, son émission est déplacée à 752 nm dans l'acétonitrile et aucune luminescence n'est observée dans l'éthanol. (figure 11)



Figure 11: Diagrammes de Jablonski pour [Ru(bpy)2(dppp2)]<sup>2+</sup> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (gauche), CH<sub>3</sub>CN (centre), et CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (droite). MLCT<sup>dist</sup> représente la portion distale du ligand DPPP2 alors que MLCT<sup>prox</sup> représente la portion proximale du DPPP2

Un effet aussi important peut être attribué à la présence d'un atome d'azote sur la partie distale du ligand dppp2, atome d'azote qui serait fort sensible à la polarité du solvant. Lorsque l'acétonitrile est utilisé, l'état excité <sup>3</sup>MLCT<sup>dist</sup> est fortement stabilisé, ce qui résulte en une énergie d'émission plus faible ainsi qu'en une durée de vie plus courte. Lorsqu'un solvant moins polaire est utilisé, tel que le dichlorométhane, l'état excité <sup>3</sup>MLCT<sup>dist</sup> est moins stabilisé et est donc plus proche de l'état excité <sup>3</sup>MLCT<sup>prox</sup>. La conséquence de cette moindre stabilisation est une augmentation dans l'énergie d'émission ainsi qu'une durée de vie plus longue. La non luminescence dans l'éthanol est due à la formation de lien H entre l'éthanol et l'atome d'azote du ligand dppp2, de manière analogue à l'interaction d'un solvant protique avec le noyau phénazine du DPPZ.

Finalement, lorsque les ligands ancillaires 1,10-phénanthroline de  $[Ru(phen)_2(DPPZ)]^{2+}$  sont substitués par des ligands polyazaaromatiques  $\pi$ -accepteurs, tels que le 1,4,5,8-tétraaazaphénanthrène (TAP), le complexe résultant, i.e.  $[Ru(TAP)_2(DPPZ)]^{2+}$  (figure 12) présente une luminescence dans l'eau ainsi que dans des solvants organiques.<sup>[45-47]</sup>



Figure 12: [Ru(TAP)2(DPPZ)]2+

Ce comportement peut être facilement corrélé au fait que la première onde de réduction en électrochimie correspond à une réduction du ligand le plus  $\pi$ -accepteur, à savoir le TAP, indiquant dès lors que la LUMO du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPPZ)]<sup>2+</sup> est localisée sur le TAP et non pas sur le ligand DPPZ. Par conséquent, l'état excité <sup>3</sup>MLCT le plus bas en énergie correspond à [Ru<sup>III</sup>(TAP)(TAP<sup>-</sup>)(DPPZ)]<sup>2+</sup>\*.

# 1.4. Complexes de Ruthénium<sup>II</sup> contenant des analogues trischélates du DPPZ

En 2009, le groupe de Turro a publié une classe de complexes de ruthénium<sup>11</sup> portant le ligand tridenté pydppn (pydppn = 3-(pyrid-2'-yl)-4,5,9,16-tétraaza-dibenzo[a,c]naphthacène) (figure 13)<sup>[48]</sup>.



Figure 13: Ligands tridentés utilisés dans les études réalisées par C. Turro<sup>[48]</sup>

Les complexes résultants, c'est à dire  $[Ru(tpy)_n(pydppn)_{2-n}]^{2+}$  présentent un schéma photophysique qui est radicalement différent des complexes porteurs du ligand pydppz (figure 14). Alors que les complexes  $[Ru(tpy)_n(pydppz)_{2-n}]^{2+}$  ont un état excité le plus bas en énergie qui correspond à un état <sup>3</sup>MLCT, avec des durées de vie allant de 1 à 4 ns, les complexes comme  $[Ru(tpy)_n(pydppn)_{2-n}]^{2+}$  présentent un état excité de plus basse énergie qui correspond à un état de type  ${}^{3}\pi\pi^{*}$  centré sur le ligand, localisé sur le ligand pydppn, avec une durée de vie de l'ordre de 20 µs.



Figure 14: Complexes de ruthénium<sup>II</sup> porteurs de ligands pydppn (gauche) ou pydppz (droite)

Parallèlement à ces études, le groupe de Thomas s'est focalisé sur les propriétés photophysiques du complexe  $[Ru(bpy)_2(dppn)]^{2+}$ , où dppn correspond à benzo[i]dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phénazine <sup>[49]</sup> (figure 15). Cette étude a montré que l'état excité le plus bas en énérgie correspondait aussi à un état excité  ${}^3\pi\pi^*$  centré sur le ligand dppn. En changeant de pydppn à pydbn (où pyHdbn = 3-(pyrid-2'-yl)-4,5,9,16-triazadibenzo[a,c]naphtacène) (figure 15), à savoir un analogue cyclométalé du pydppn, le schéma photophysique est une nouvelle fois différent <sup>[50]</sup>.



Figure 15: benzo[i]dipyrido[3,2-a :2',3'-c]phénazine (dppn) à gauche et 3-(pyrid-2'-yl)-4,5,9,16triazadibenzo[a,c]naphtacène (pyHdbn) à droite

En effet, même si les systèmes aromatiques du ligand pydppn et pydbn sont très similaires, l'utilisation d'un ligand cyclometalé chargé négativement augmente la densité électronique sur le

centre métallique de ruthénium<sup>II</sup>. Cette modification dans la densité électronique a une influence importante sur le comportement photophysique du complexe résultant. Cela a comme conséquence que l'état excité le plus bas en énergie a un caractère mixte, qui provient de contributions d'un état <sup>3</sup>MLCT ainsi que d'un état <sup>3</sup> $\pi\pi^*$  (figure 16).



Figure 16: Diagrammes de Jablonski pour différents complexes de ruthénium. Le ligand pydppx correspond au 2-(pyrid-2'-yl)-11,12-diméthyldipyrido[3,2-a :2',3'-c]phénazine

De manière à étendre le champ d'analyse de ce ligand cyclométalant, le groupe de Turro s'est attaché à la préparation d'une série de complexes de ruthénium<sup>II</sup> portant le ligand dppn, ainsi qu'un ligand ancillaire déprotonné, à savoir la 2-phénylpyridine (ppy)<sup>[51]</sup>. Ces complexes ont été comparés avec leurs analogues 2,2'-bipyridine (figure 17).



Figure 17: Complexes de ruthénium<sup>II</sup> porteurs de ligands dppn, bpy et ppy

Il a été montré que bien que  $[Ru(bpy)_2(dppn)]^{2+}$  et  $[Ru(bpy)(dppn)_2]^{2+}$  présentent un état excité de longue durée de vie de type  ${}^3\pi\pi^*$  centré sur le ligand dppn ( $\tau = 20 \ \mu$ s), les analogues ppy  $[Ru(ppy)(bpy)(dppn)]^+$  et  $[Ru(ppy)(dppn)_2]^+$  présentent quant à eux un état excité  ${}^3MLCT$ , résultant d'un transfert de charge du centre ruthénium<sup>II</sup> vers le ligand dppn, avec une durée de vie dans l'acétonitrile déterminée par absorption transitoire de 25 et 45 ps respectivement.





Bien que le ligand DPPZ et ses dérivés aient été le sujet de nombreuses recherches au cours des années, et qu'ils continueront sans doute à fasciner la communauté scientifique dans le futur, de nombreux dérivés, plus volumineux, ou ayant la possibilité de lier plusieurs centres métalliques ont été développés de manière à étendre le champ d'application des complexes de métaux de transition. C'est le cas notamment des ligands (figure 19) de type HAT (1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène) [52-54], [55, TPPHZ (tétrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phénazine) 56] PHEHAT (1, 10 -[57] phénanthrolino[5,6-b]1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène) TATPP (9,11,20,22tétraazatétrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-1:2''',3'''-n]pentacène) [58-61] et TATPO (9,11,20,22tétraazatétrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-1:2''',3'''-n]pentacène-10,21-quinone) [61] (figure 19).



Figure 19: Exemples de ligands ayant un système π-étendu

Ces ligands, qui seront discutés dans la suite de ce chapitre, présentent tous les caractéristiques nécessaires pour des applications en optoélectronique, à savoir (i) un caractère conjugué qui pourrait permettre une bonne communication entre les différents centres métalliques, (ii) au moins deux site de chélation, (iii) une longueur définie et (iv) une structure rigide et robuste qui offre une bonne stabilité au système et qui évite les problèmes de conformation.

### 1.5. Complexes mononucléaires de Ruthenium<sup>II</sup> portant le ligand TPPHZ

Le groupe de Launay a introduit le ligand TPPHZ pour la première fois en 1995 [55]. Ce ligand peut être vu comme une unité DPPZ à laquelle on aurait rajouté deux substituants de type pyridine. Il offre l'avantage d'avoir deux sites de coordination bidentés équivalents, ce qui implique qu'il pourra être utilisé dans la synthèse de composés binucléaires ou d'édifices de plus haute nucléarité. Le complexe mononucléaire de TPPHZ, à savoir le [Ru(bpy)2(TPPHZ)]2+, présente le même effet « light-switch » que le composé parent basé sur le DPPZ. Le complexe [Ru(bpy)2(TPPHZ)]2+ n'est pas luminescent dans l'eau, mais lorsqu'il est irradié à 447 nm dans l'acétonitrile anhydre, il présente une luminescence intense à 616 nm avec une durée de vie de 628 ns sous air et 1090 ns sous argon. Comme le TPPHZ présente un système aromatique étendu, le complexe résultant présente des transitions de type n- $\pi^*$  et  $\pi$ - $\pi^*$  dans la gamme allant de 300 à 400 nm. De plus, comme le TPPHZ possède un caractère  $\pi$ -accepteur davantage prononcé que la 2,2'-bipyridine, le processus de réduction s'en voit facilité (-0,87V pour [Ru(bpy)2(TPPHZ)]2+ comparé à -1.31V pour [Ru(bpy)3]2+ vs SCE). Ce potentiel est toutefois similaire au potentiel mesuré pour [Ru(bpy)2(DPPZ)]2+] (Ered = -0.88V vs SCE). Depuis son développement, le TPPHZ a été utilisé dans la synthèse de complexes polynucléaires qui sont utilisés dans des domaines tels que la biologie [62-65], la chimie des polymères [66-68], la synthèse de dendrimères [69-71] ainsi que la photo-catalyse [72, 73].

Après la découverte de l'effet « light-switch » pour le complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(TPPHZ)]<sup>2+</sup>, le groupe de Launay s'est rapidement focalisé sur la synthèse de composés mononucléaires et binucléaires de ruthénium<sup>II</sup> et d'osmium<sup>II</sup> <sup>[56]</sup>. Les complexes binucléaires présentent un intérêt considérable car ils permettent de réaliser des transferts d'énergie et d'électron entre différents centres métalliques. Par exemple, dans le complexe hétérodinucléaire Ru-Os, un transfert d'énergie et/ou d'électron a lieu du centre Ru<sup>II</sup> vers le centre Os<sup>II</sup>, et ce avec une vitesse extrêmement grande (k>10<sup>9</sup> s<sup>-1</sup>). Ces phénomènes de transfert d'énergie et d'électron, rendus possibles grâce au ligand TPPHZ, seront développés dans la partie suivante de l'introduction.

Complexe	Oxydation	Réduction
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> <sup>[20]</sup>	+1,27	-1,31 -1,50 -1,77
[Ru(phen) <sub>3</sub> ] <sup>2+ [74]</sup>	+1,27	-1,35 -1,52
[Os(bpy)3] <sup>2+ [56, 75]</sup>	+0,78	- 1,30 -1,48 -1,78
[Ru(phen)2(TPPHZ)]2+ [70] a	+1,34	-1,00 -1,38 -1,69
[Ru(bpy)2(TPPHZ)]2+ [56]	+1,33	-0,87 -1,33 -1,51 -1,73
[Os(bpy)2(TPPHZ)]2+ [56]	+0,88	-0,87 -1,24 -1,53 -1,79
[Ru(bpy)2(TPPHZ)Ru(bpy)2]4+ [56]	+1,34 (2)	-0,71 -1,31 (2) -1,51 (2) -1,72
[Os(bpy)2(TPPHZ)Os(bpy)2]4+[56]	+0,89(2)	-0,70 -1,21 (2) -1,44 (2)
[Ru(bpy)2(TPPHZ)Os(bpy)2]4+[56]	+0,89 +1,33	-0,70 -1,27 (2) -1,48 (2) -1,66 -2,06

Tableau 2: Potentiels redox E(V) vs SCE pour divers complexes de ruthénium<sup>11</sup>. Les potentiels d'oxydation sont mesurés dans l'acétonitrile et ceux de réduction sont mesurés dans le DMF vs SCE. Le nombre d'électrons impliqués est donné entre parenthèses. \* Les potentiels d'oxydation et de réduction sont mesurés dans l'acétonitrile

Il a été montré que l'état excité le plus bas en énergie <sup>3</sup>MLCT pour le complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(TPPHZ)]<sup>2+</sup> est localisé sur le ligand TPPHZ. De plus, le niveau d'énergie de cet état <sup>3</sup>MLCT dépend fortement de la possible protonation ou métalation de l'unité « phénanthroline » terminale du ligand.

De manière à développer des systèmes où le transfert d'électron peut être dirigé, l'équipe de Rau a synthétisé des complexes de ruthénium<sup>II</sup> portant un ligand TPPHZ substitué par des atomes de brome <sup>[76]</sup>. L'introduction de ce type de groupement électro-attracteur n'a pas d'influence sur la structure du ligand lui même, ni sur la structure du complexe correspondant. (figure 20)



Figure 20: [Ru(tbbpy)<sub>2</sub>(TPPHZ)]<sup>2+</sup> porteur de substituants brome (à gauche) et le complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(dmTPPHZ)]<sup>2+</sup> (à droite). tbbpy = 4,4'-tertbutyl-bipyridine et dmTPPHZ = 1,8-diméthyl-TPPHZ

Cependant, le site de coordination prend ici toute son importance car les propriétés du complexe résultant seront différentes si la partie substituée du TPPHZ est proche du centre métallique ou si au contraire elle en est éloignée. Les substituants qui sont loin du centre métallique n'ont que peu d'influence sur le comportement du complexe, alors que lorsqu'ils en sont proches, le comportement photophysique et électrochimique s'en voit affecté. En effet, le maximum d'émission est déplacé de 21 nm dans le dichlorométhane, et la durée de vie de l'espèce bromée est augmentée d'environ 160 ns par rapport à l'espèce non substituée (tableau 3).

Complexe	$\lambda_{em}/nm$ (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	λ <sub>em</sub> /nm (CH <sub>3</sub> CN)	(τ/ns) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(τ/ns) CH <sub>3</sub> CN	Oxydation	Réduction
[Ru(tbbpy)2(TPPHZ)]2+	629	638	404.7	150.3	+0,83	-1,39 -1,88
$R_1 = R_2 = H$						-2,05 -2,26
[Ru(tbbpy)2(TPPHZ)]2+	650	661	560.3	218.3	+0,89	-1,18 -1,87
$R_1 = Br, R_2 = H$						-2,03 -2,18
[Ru(tbbpy)2(TPPHZ)]2+	633	645	390.0	92.1	+0,91	-1,25 -1,89
$R_1 = H R_2 = Br$						-2,06 -2,25

Tableau 3: Potentiels d'oxydo-réduction E[V] vs Fc/Fc<sup>+</sup> dans l'acétonitrile avec 0,1M en tétrafluoroborate de tétrabutylammonium comme électrolyte support [76]

Lorsque le 4,7-diméthyl-TPPHZ (dmTPPHZ) est utilisé, c'est-à-dire lorsque des substituants donneurs sont introduits, il est possible de réaliser une analogie par rapport au cas préalablement développé du DPPZ substitué par des groupements méthyles. Ici encore, l'introduction de groupements méthyles permet de protéger le centre phénazine des molécules de solvant. Cet écrantage résulte en une augmentation de la durée de vie de l'état excité qui est cependant moins importante que dans le cas du DPPZ substitué.

# 1.6. Complexes mononucléaires ruthénium<sup>II</sup>-TPAC

Nous avons pu voir dans la première partie de cette introduction que le centre phénazine jouait un rôle primordial dans le comportement des complexes résultants. C'est pour cela que Demeunynck *et al.* ont développé le ligand TPAC (tétrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]acridine) qui est un analogue au ligand TPPHZ mais au sein duquel le centre phénazine a été remplacé par un centre acridine <sup>[42, 77, 78]</sup> (figure 21).



Figure 21: [Ru(phen)2(TPAC)]2+

Le complexe résultant  $[Ru(phen)_2(TPAC)]^{2+}$  présente, comme la majorité des complexes polypyridiniques de ruthénium<sup>II</sup>, une absorption intense dans la région des UV ainsi qu'une bande d'absorption relativement large dans la région visible, avec un maximum à 448 nm  $(1.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ . Il est intéressant de constater que, après excitation à 450 nm, le complexe  $[Ru(phen)_2(TPAC)]^{2+}$ présente une émission à 608 nm dans l'acétonitrile et à 613 nm dans l'eau. Ce résultat représente une différence significative par rapport à la photophysique des complexes analogues de TPPHZ et de DPPZ. Des mesures en fonction de la température ont permis de mettre en évidence un léger déplacement du maximum d'émission pour le complexe  $[Ru(phen)_2(TPAC)]^{2+}$ , allant de 596 nm à 350K à 608 nm à 210K. Il a dès lors été proposé que deux états excités MLCT existaient, dont la population variait avec la température  $[^{78}]$ . Il a aussi été suggéré que ces deux états excités correspondent à un état où l'électron est localisé sur la partie phénanthroline du ligand TPAC à haute température, et à un état où l'électron est localisé sur la partie acridine du ligand TPAC à basse température.

polyazaaromatiques plan étendu

Ces deux états peuvent aussi expliquer l'évolution de la durée de vie de luminescence avec la température. En effet, lorsque la température est baissée jusqu'à 77K, l'évolution de la durée de vie du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(TPAC)]<sup>2+</sup> est différente de celle de son analogue binucléaire symétrique. Entre 300K et 240K, la durée de vie du complexe mononucléaire n'augmente que très peu, passant d'environ 500 ns à 600 ns, alors qu'elle augmente drastiquement pour le complexe binucléaire, passant d'environ 500 ns à 1400 ns. Cela pourrait également indiquer que deux états luminescents différents participent au phénomène de désactivation.

A nouveau, lorsque le ligand ancillaire 1,10-phénanthroline est remplacé par un ligand de type 1,4,5,8tétraazaphénanthrène, l'électron est localisé sur le ligand TAP après photo-excitation, et non plus sur le ligand TPAC.

De manière à obtenir davantage d'informations sur les processus qui contrôlent le schéma photophysique de [Ru(phen)2(TPAC)]2+, l'effet de la protonation sur les propriétés spectroscopiques des complexes de TPAC comportant des ligands 1,10-phénanthroline ou 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène a été investigué. Comme aucun changement n'a pu être observé pour les complexes [Ru(phen)2(TPAC)]2+ et [Ru(TAP)2(TPAC)]2+ dans la gamme de pH allant de 1 à 14, il a été nécessaire d'aller vers des acidités plus importantes et d'utiliser la fonction d'acidité de Hammet Ho <sup>[79]</sup> pour caractériser ces systèmes. Les changements dans les propriétés photophysiques sont différents selon que le ligand ancillaire est la 1,10-phénanthroline ou qu'il s'agit du ligand 1,4,5,8tétraazaphénanthrène. Lorsque le complexe Ru(TAP)2(TPAC)]2+ est utilisé, la protonation de l'état fondamental s'accompagne d'un changement drastique dans le spectre d'absorption. Après excitation et relaxation, l'électron est localisé sur le ligand TAP. Le niveau d'énergie de cet état excité MLCT est stabilisé par la protonation des atomes d'azote, ce qui induit un déplacement bathochrome dans le spectre d'émission. En effet, une faible luminescence est observée à 900 nm, par rapport à 642 nm pour le complexe non-protonné [42]. En ce qui concerne le complexe [Ru(phen)2(TPAC)]2+, un très faible déplacement bathochrome est observé dans le spectre d'absorption pour l'espèce protonnée. Par contre, aucune émission n'est observée pour la forme protonnée. Cela pourrait indiquer que la photoexcitation transfère un électron du centre métallique de ruthénium" vers la partie phénanthroline proximale du ligand TPAC, ce qui donne lieu au luminophore correspondant à Ru<sup>II</sup>-TPAC. D'un autre côté, la première protonation se déroule sur la partie « phénanthroline » non-chélatante du ligand TPAC, causant dès lors une localisation de l'électron soit au niveau de l'unité acridine, soit sur la partie « phénanthroline » non chélatante, générant ainsi un état excité 3MLCT non luminescent.

### 1.7. Complexes mononucléaires ruthénium<sup>II</sup>-PHEHAT

Afin d'expliquer le comportement des complexes de ruthénium<sup>II</sup> basés sur le ligand PHEHAT <sup>[57]</sup>, il est intéressant de développer la photochimie des complexes de ruthénium<sup>II</sup> basés sur le ligand HAT (HAT = 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène) <sup>[80-83]</sup>.



Figure 22: [Ru(phen)2(HAT)]2+

Le ligand HAT, étant donné son cycle pyrazine supplémentaire, est davantage  $\pi$ -accepteur que le ligand TAP. Le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> (figure 22) par exemple présente un état excité de type

Chapitre IV - Photophysique de complexes de métaux de transition porteurs de ligands

polyazaaromatiques plan étendu

<sup>3</sup>MLCT centré sur le ligand HAT <sup>[83]</sup>, menant donc à un état luminescent qui correspond à [Ru<sup>III</sup>(phen)<sub>2</sub>(HAT<sup>-</sup>)]<sup>2+\*</sup>.

Le ligand PHEHAT quant à lui présente la particularité d'être symétrique le long d'un axe, et asymétrique le long d'un autre. Cette dissymétrie revêt un intérêt considérable pour la photochimie des complexes résultants. Il a en effet été montré que le schéma photophysique du complexe chélaté via la partie « HAT » du ligand PHEHAT est différent de celui proposé pour le complexe au sein duquel le centre métallique est chélaté via la partie « phen » <sup>[84]</sup> (figure 23).



Figure 23: [Ru(phen)2(PHEHAT)]2+ (gauche) et [Ru(phen)2(HATPHE)]2+ (droite)

Lorsque le centre métallique de ruthénium<sup>II</sup> est complexé au PHEHAT via l'unité « HAT », i.e. lorsque le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> est utilisé, l'émission du complexe est très similaire à celle du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup>, signifiant dès lors que l'état excité <sup>3</sup>MLCT est localisé sur la partie HAT du ligand PHEHAT et que l'unité phénanthroline n'a que très peu d'influence <sup>[84]</sup>. De manière plus intéressante, lorsque la chélation est réalisée via l'unité « phenanthroline », i.e. lorsque le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> est utilisé, le schéma photophysique devient beaucoup plus compliqué et présente des similarités avec le schéma photophysique du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPPZ)]<sup>2+</sup>, car il y a en effet plus d'un état excité responsable du comportement photophysique.

Comme c'était le cas pour le complexe [Ru(bpy/phen)<sub>2</sub>(DPPZ)]<sup>2+</sup>, la durée de vie de l'état excité ainsi que l'intensité d'émission de [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> dans le butyronitrile présentent un maximum lorsque la température est baissée de 340K à 220K. Il pourrait dès lors être supposé que le schéma photophysique soit le même que pour [Ru(bpy/phen)<sub>2</sub>(DPPZ)]<sup>2+</sup>. Cependant, une différence importante par rapport au composé de DPPZ est à noter.

En effet, l'étude de [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> à différentes températures a permis de mettre en évidence un changement dans le maximum d'émission, allant de 720 nm à 220K, à 630 nm à 340K. Ces deux longueurs d'ondes différentes peuvent être attribuées à deux états luminescents différents, un premier à 720 nm, plus bas en énergie, et un deuxième, à 630 nm, plus haut en énergie. Ce genre de phénomène n'avait jamais été rapporté pour les composés analogues basés sur le ligand DPPZ <sup>[27]</sup>. Nous pouvons également estimer les énergies des différents niveaux impliqués dans le schéma photophysique. Une longueur d'onde d'émission de 630 nm correspond à une énergie de 1,97 eV alors qu'une longueur d'onde d'émission de 720 nm correspond à une énergie de 1,72 eV. Nous avons donc un écart énergétique de 0,25 eV. Cependant, ces longueurs d'ondes sont observées à des températures de 220K et 340 K, ce qui correspond à un écart de température de 120K. Cet écart de température quant à lui correspond à un écart énergétique de 0,01 eV, ce qui semble insuffisant pour justifier un équilibre. Pourtant, les deux états luminescents ont été observés de manière expérimentale. Nous pourrions dès lors supposer que le couplage entre les deux états luminescents provienne d'un état vibrationnel excité.

Cependant, ces deux états luminescents ne peuvent expliquer toutes les observations expérimentales. En effet, lorsque la durée de vie est mesurée en fonction de la température, une durée de vie de 150 ns à 220K est observée. La durée de vie du deuxième état, plus bas en énergie, est de 281 ns. En prenant en compte ces observations, un troisième état, plus bas en énergie et non luminescent a dû être

introduit. Cela a permis de proposer un schéma photophysique (figure 24) qui contient deux états « bright » en équilibre avec un état « Dark ».



Figure 24: Schéma photophysique de [Ru(phen)2(PHEHAT)]2+

Les deux états luminescents sont attribués à différentes parties du ligand.

- B1, peuplé à haute température pourrait correspondre à un état <sup>3</sup>MLCT où l'électron est localisé sur la partie « phénanthroline » du ligand PHEHAT, dont les caractéristiques sont proches de [Ru(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>.
- B2, plus bas en énergie, peuplé à basse température, pourrait correspondre à un état <sup>3</sup>MLCT où l'électron est localisé sur la partie « HAT » du ligand. Cet état excité présente des similitudes avec le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup>.

Ici encore, lorsque les ligands ancillaires de type 1,10-phénanthroline sont remplacés par des ligands 1,4,5,8-tétrazaphénanthrène, le comportement photophysique s'en voit affecté. En effet, pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup>, la LUMO est encore une fois localisée sur l'unité TAP, comme indiqué par les mesures de voltampérométrie cyclique.<sup>[78]</sup>.

Le tableau suivant regroupant quelques propriétés photophysiques des complexes de ruthénium permet de clôturer cette partie dédiée aux complexes mononucléaires de ruthénium<sup>II</sup>.

Complexe	λ <sub>em</sub> /nm CH <sub>3</sub> CN	τ/ns CH₃CN desoxygéné	λ <sub>em</sub> /nm H <sub>2</sub> O	τ/ns H <sub>2</sub> O desoxygéné
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+ [17]</sup>	620	855	626	630
[Ru(phen) <sub>3</sub> ] <sup>2+ [85]</sup>	604	460	604	920
[Ru(bpy)2(DPPZ)]2+ [38]	631	750		
[Ru(phen)2(DPPZ)]2+ [24]	607	663		
[Ru(bpy) <sub>2</sub> (dpqp)] <sup>2+ [38]</sup>	618	921	617	582
[Ru(TAP)2(DPPZ)]2+ [47]	621		636	1090
[Ru(phen)2(TPPHZ)]2+ [70]	625	1250		
[Ru(phen)2(TPAC)]2+ [42]	608	253	613	839
[Ru(TAP)2(TPAC)]2+ [42]	624	1127	640	952
[Ru(phen)2(HAT)]2+ [84]	696	776	732	137
[Ru(phen)2(PHEHAT)]2+ [84]	662	262		
[Ru(phen)2(HATPHE]2+ [84]	692	666	730	130

Tableau 4: Propriétés émissives de certains complexes mononucléaires de ruthenium<sup>II</sup>

Chapitre IV - Photophysique de complexes de métaux de transition porteurs de ligands

polyazaaromatiques plan étendu

120

### 2. Complexes binucléaires

### 2.1. Complexes binucléaires de TPPHZ

Le ligand TPPHZ a été utilisé dans la synthèse de composés binucléaires <sup>[56, 86, 87]</sup> et polynucléaires <sup>[69, 70, 88]</sup>. Au fil des années, de nombreuses études sur le comportement photophysique des complexes homodinucléaires et hétérodinucléaires basés sur le ruthénium et l'osmium ont été publiées (figure 25). Ces études incluent des mesures spectroscopiques à l'échelle des nano-, pico- et femtosecondes. Les résultats significatifs seront décrits dans la suite de cette introduction.



# 2.1.1. Complexes binucléaires Ru<sup>II</sup>-Ru<sup>II</sup> et Os<sup>II</sup>-Os<sup>II</sup>

[Ru(bpy)2(TPPHZ)Ru(bpy)2]4+ Pour les complexes homodinucléaires et [Os(bpy)2(TPPHZ)Os(bpy)2]4+, les données photophysiques révèlent la présence de deux états MLCT, à savoir, MLCT<sub>1</sub> et MLCT<sub>0</sub>, tous les deux localisés sur le ligand pontant TPPHZ. Le MLCT<sub>1</sub> est localisé sur l'unité 1,10-phénanthroline du ligand TPPHZ et est responsable des propriétés d'absorption du complexe alors que le MLCT<sub>0</sub> est localisé sur la pyrazine centrale du noyau phénazine. L'emission provient de cet état MLCT<sub>0</sub> plus bas en énergie que MLCT<sub>1</sub> et stabilisé par des solvants polaires. Les expériences réalisées dans le dichlorométhane ainsi que dans l'acétonitrile ont permis de mettre en évidence l'influence de la polarité sur le niveau d'énergie de l'état MLCT<sub>0</sub>. Des mesures à temps très courts (femtosecondes) ont montré qu'après le peuplement de l'état MLCT1, un transfert d'électron intraligand (ILET = intraligand electron transfer) prend place, ce qui entraîne le transfert de l'électron de l'état MLCT1 vers l'état MLCT0 plus bas en énergie.

Pour le complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(TPPHZ)Ru(bpy)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>, cet ILET se déroule en 140 ps dans le dichlorométhane et en 1,5 ps dans l'acétonitrile. Pour le complexe [Os(bpy)<sub>2</sub>(TPPHZ)Os(bpy)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>, ce transfert se déroule en 100 ps dans le dichlorométhane et en 0,9 ps dans l'acétonitrile. Ces deux complexes retournent finalement à l'état fondamental avec des durées de vie qui peuvent être obtenues par des mesures spectroscopiques à l'échelle de la nanoseconde. Comme attendu, la durée de vie des complexes de Os<sup>II</sup> est plus courte que celles des composés de Ru<sup>II</sup>, dû à l'effet d'atome lourd (figure 26 et 27).



Figure 26: Chemin de désactivation photophysique, dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (gauche) et CH<sub>3</sub>CN (droite), pour le complexe binucléaire Ru<sup>II</sup>-Ru<sup>II</sup> basé sur le ligand pontant TPPHZ



Figure 27: Chemin de désactivation photophysique, dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (gauche) et CH<sub>3</sub>CN (droite), pour le complexe binucléaire Os<sup>II</sup>-Os<sup>II</sup> basé sur le ligand pontant TPPHZ

# 2.1.2. Complexes binucléaires Ru<sup>II</sup>-Os<sup>II</sup>

122

Le schéma photophysique pour le composé hétérobimétallique est plus intéressant car les deux centres métalliques peuvent être considérés comme des chromophores ayant chacun un état MLCT<sub>1</sub> et un état MLCT<sub>0</sub>. Les processus de désactivation peuvent dès lors être plus compliqués et de multiples chemins pour les transferts d'électron ou d'énergie peuvent être envisagés. De manière surprenante, Scandola *et al.* ont montré que le processus de transfert d'électron ou d'énergie était différent s'il procédait dans le dichlorométhane ou s'il procédait dans l'acétonitrile<sup>[87]</sup>. En effet, dans le dichlorométhane, un transfert d'énergie de 18 ps (EnT) du centre de Ru<sup>II</sup> vers le centre Os<sup>II</sup> se déroule au départ de l'état MLCT<sub>1</sub>. Par la suite, un procédé ILET qui permet la relaxation de l'état MLCT<sub>1</sub> du centre Os<sup>II</sup> vers

polyazaaromatiques plan étendu
l'état MLCT<sub>0</sub> se déroule en 120 ps. Finalement, l'état excité MLCT<sub>0</sub> se désactive vers l'état fondamental avec une durée de vie de 1,5 ns.

Dans l'acétonitrile, le comportement est complètement différent, de telle manière que la première étape est un processus ILET qui se déroule en 1,3 ps et qui permet la relaxation de l'état  $MLCT_1$  du centre  $Ru^{II}$  vers l'état  $MLCT_0$  correspondant. La deuxième étape est un transfert d'énergie entre le centre  $Ru^{II}$  et le centre  $Os^{II}$  via l'état  $MLCT_0$ . Ce transfert peut être vu comme un état excité de type transfert d'électron de métal à métal (MMET) qui se déroule en 13 ps. Le dernier processus de désactivation correspond à la relaxation vers l'état fondamental et se déroule en 380 ps au départ de l'état  $MLCT_0$  du centre  $Os^{II}$  (figure 28).



Figure 28: Représentation de la distribution de charge le long du chemin photophysique pour le complexe binucléaire Ru<sup>II</sup>-Os<sup>II</sup> basé sur le ligand pontant TPPHZ, dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (bleu) et CH<sub>3</sub>CN (rouge)

#### 2.1.3. Complexes binucléaires Ru<sup>II</sup>-Os<sup>III</sup>

En utilisant le complexe hétérobimétallique  $[Ru^{II}(bpy)_2(TPPHZ)Os^{III}(bpy)_2]^{5+}$  obtenu par oxydation du centre osmium (E = 0,89 V vs SCE) dans l'acétonitrile, trois processus peuvent être observés. Après excitation du chromophore Ru<sup>II</sup>, un saut d'électron en deux étapes est observé, premièrement par un processus ILET qui se déroule en 2,1 ps au départ de l'état MLCT<sub>1</sub> vers l'état MLCT<sub>0</sub> suivi d'un transfert d'électron de ligand à métal (LMET) qui se déroule en 30 ps. Finalement, un MMET du centre osmium vers le centre ruthénium prend place, ce qui permet de repeupler l'état fondamental en 230 ps (figure 29).



Figure 29: Chemin de désactivation photophysique dans CH3CN pour le complexe binucléaire Ru<sup>II</sup>-Os<sup>III</sup> basé sur le ligand pontant TPPHZ

#### 2.2. Complexes binucléaires de HAT

En voyant comment les centres métalliques s'influencent, il nous a semblé intéressant de discuter également des complexes développés à l'aide d'un ligand pontant de plus petite taille, à savoir le 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène<sup>[83]</sup>. Il a été possible, en utilisant le HAT, de synthétiser une variété de complexes mono- et polynucléaires.



Figure 30: {[Ru(bpy)2]2(HAT)]4+

Les propriétés photophysiques de trois complexes mononucléaires du HAT sont rassemblées dans le tableau 5.

Complexe	$\lambda_{em}/nm H_2O$	(τ/ns) H <sub>2</sub> O	λem/nm CH3CN	(t/ns) CH3CN
[Ru(bpy)2(HAT)]2+	742	104	703	620
[Ru(phen)2(HAT)]2+	732	137	698	817
[Ru(TAP)2(HAT)]2+	608	315	595	102

Tableau 5: Propriétés photophysiques de complexes du HAT<sup>[83]</sup>

Il est important de noter que quand un deuxième centre ruthénium est chélaté sur le ligand HAT, la communication électronique est tellement importante que l'émission à température ambiante est déplacée vers des valeurs supérieures à 800 nm pour les complexes bimétalliques, et supérieures à 900 nm pour les complexes trimétalliques.

En utilisant l'électrochimie, il a été possible de mettre en évidence les propriétés suivantes : d'une part, la première oxydation a toujours lieu sur l'ion ruthénium<sup>II</sup> qui est chélaté au ligand le plus  $\sigma$ donneur, d'autre part, la première réduction a toujours lieu sur le ligand le plus  $\pi$ -déficient, et dans ce cas il s'agira toujours du ligand HAT, que ce soit pour les complexes monométalliques ou pour les complexes polymétalliques, puisque la polycomplexation tend à stabiliser l'énergie de la LUMO localisée sur le HAT.

Complexe	Oxydation	Réduction
[Ru(bpy)2(HAT)]2+	+1,56	-0,84 -1,43 -1,63
[Ru(phen)2(HAT)]2+	+1,53	-0,86 -1,42 -1,69
{[Ru(bpy)2]2(HAT)}4+	+1,53 +1,78	-0,49 -1,06 ª
{[Ru(phen)2]2(HAT)}4+	+1,52 +1,78	-0,49 -1,07 ª
{[Ru(bpy)2]3(HAT)}4+	+1,61 +1,87 +2,12	-0,25 -0,58 -1,07
{[Ru(phen)2]3(HAT)}4+	+1,61 +1,88 +2,16	-0,30 -0,64 -1,12

Tableau 6: Données électrochimiques V vs SCE pour certains complexes du HAT dans l'acétonitrile, en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme électrolyte support<sup>[80, 83]</sup>. <sup>a</sup> De nombreuses vagues de réduction sont observées mais sont trop proches pour être distinguées et attribuées

De manière à analyser l'influence du deuxième et troisième centre métallique, il est intéressant de comparer la première vague de réduction de ces complexes. En effet, lorsque l'on considère les complexes basés sur le ligand 2,2'-bipyridine et 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène, le complexe mononucléaire  $[Ru(bpy)_2(HAT)]^{2+}$  présente une première vague de réduction à -0,84V vs SCE. Lorsque les complexes binucléaires et trinucléaire sont considérés, i.e.  $\{[Ru(bpy)_2]_2(HAT)\}^{4+}$  et  $\{[Ru(bpy)_2]_3(HAT)\}^{6+}$ , la première vague de réduction est déplacée respectivement à -0,49 V et -0,25V vs SCE. Ces déplacements anodiques induits par la complexation du deuxième et troisième centre métallique indiquent une communication importante pour les systèmes basés sur le HAT, avec un  $\Delta E_{red}$  de 0,35V pour l'addition d'un deuxième centre Ru<sup>II</sup> et un  $\Delta E_{red}$  de 0,59V lorsque trois centres Ru<sup>II</sup> sont présents.

#### 2.3. Complexes binucléaires de PHEHAT

Nous allons tout d'abord nous focaliser sur les propriétés photophysiques et électrochimiques de deux complexes binucléaires basés sur le ligand PHEHAT non symétrique, à savoir le [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> et le [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)Ru(bpy)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (figure 31) <sup>[89]</sup>.



Figure 31: [Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(phen)2]4+ (gauche) et [Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(bpy)2]4+ (droite)

Il a été montré par électrochimie que les deux complexes présentent deux vagues d'oxydation monoélectroniques à +1,34V et +1,55V vs SCE. La comparaison avec des complexes de ruthénium apparentés, à savoir  $[Ru(phen)_2(PHEHAT)]^{2+}$  et  $[Ru(phen)_2(HAT)]^{2+}$ , a permis d'attribuer la première vague d'oxydation à +1,34V comme étant une oxydation du centre de Ru<sup>II</sup> chélaté à la partie phénanthroline du ligand PHEHAT, et l'oxydation à +1,55V comme étant l'oxydation du centre Ru<sup>II</sup> chélaté à la partie HAT du ligand PHEHAT. Cela indique une stabilisation plus importante de l'orbitale d $\pi$  impliquant le Ru<sup>II</sup> chélaté via la partie HAT par rapport au centre chélaté via la partie phénanthroline. De plus, la comparaison avec le composé parent indique que les deux centres ruthénium sont peu influencés l'un par l'autre, ce qui suggère une communication électronique relativement faible entre les deux centres.

polyazaaromatiques plan étendu

Complexe	Oxydation	Réduction
$[Ru(phen)_3]^{2+[90]}$	+1,27	-1,35 -1,52
[Ru(TAP) <sub>3</sub> ] <sup>2+ [90]</sup>	+1,94	-0,75 -0,88 -1,10 -1,60 -1,80
[Ru(phen) <sub>2</sub> (HAT)] <sup>2+ [83]</sup>	+1,53	-0,86 -1,42 -1,69
[Ru(TAP)2(HAT)]2+ [83]	+2,02	-0,68 -0,86 -1,08
[Ru(phen) <sub>2</sub> (PHEHAT)] <sup>2+[78]</sup>	+1,35	-1,00 <sup>a</sup> -1,25
[Ru(phen)2(HATPHE]2+ [78, 84]	+1,56	-0,83 -1,01
[Ru(TAP)2(PHEHAT)]2+[78]	+1,80	-0,75
[Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(TAP)2]4+ [78]	+1,39 +2,10 <sup>a</sup>	-0,52 -0,76
[Ru(phen) <sub>2</sub> (PHEHAT)Ru(phen) <sub>2</sub> ] <sup>4+ [89]</sup>	+1,34 +1,55	-0,68 -1,06
[Ru(TAP)2(PHEHAT)Ru(phen)2]4+ [78]	+1,50 +1,86	-0,57 -0,79

Tableau 7: Potentiels d'oxydoréduction E (V) vs SCE pour une sélection de complexes de ruthénium<sup>II</sup>. <sup>a</sup> signal mal résolu

En réduction, deux vagues sont observées, une à -0,68 V et l'autre à -1,06 V vs SCE (-1,07 pour [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)Ru(bpy)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>). Ces réductions correspondent à deux additions successives d'un électron sur le ligand PHEHAT. En effet, ces potentiels ne sont pas suffisamment cathodiques pour être attribués à la réduction du ligand phénanthroline puisque la réduction de cette dernière a lieu à un potentiel de -1,35 V vs SCE.

Comme nous l'avons montré précédemment, il est possible d'observer pour certains complexes binucléaires un transfert d'électron ou un transfert d'énergie d'un centre métallique vers un autre. Si tel est le cas, après photo-excitation, la relaxation vers l'état excité de plus basse énergie a lieu, et si le transfert est efficace à 100%, l'émission observée ne provient que de l'état excité le plus bas en énergie [91, 92]. Le complexe [Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(phen)2]4+ présente une émission centrée à 706 nm dans l'acétonitrile. Il est possible de considérer le complexe dinucléaire comme deux entités séparées, à savoir [Ru(phen)2(PHEHAT)]2+ et [Ru(phen)2(HAT)]2+. Dans l'acétonitrile, ces deux espèces présentent une émission centrée à 662 nm et 694 nm respectivement. Il est dès lors proposé que l'émission de [Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(phen)2]4+ provienne du centre RuII chélaté via la partie ligand PHEHAT. Le même raisonnement peut HAT du être effectué pour [Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(bpy)2]4+ qui émet à 714 nm dans l'acétonitrile. Cette valeur peut en effet être corrélée à l'émission de [Ru(bpy)2(HAT)]2+ qui prend place à 703 nm dans l'acétonitrile. Ces données indiquent qu'un transfert d'énergie a lieu dans ces complexes homodinucléaires au départ du Ru<sup>II</sup> chélaté à la partie phénanthroline du ligand PHEHAT vers le Ru<sup>II</sup> chélaté à la partie HAT du même ligand.

En raison des propriétés particulières de ce ligand PHEHAT, les espèces binucléaires portant des ligands ancillaires 1,10-phénanthroline et 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène ont été étudiées, à savoir le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(PHEHAT)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> ainsi que le [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)Ru(TAP)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (figure 32)<sup>[78]</sup>.



Figure 32: [Ru(TAP)2(PHEHAT)Ru(phen)2]4+ (gauche) et [Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(TAP)2]4+ (droite)

Pour ces complexes, l'oxydation a lieu à des potentiels plus positifs que ceux précédemment rapportés, à savoir que le  $[Ru(TAP)_2(PHEHAT)Ru(phen)_2]^{4+}$  présente deux vagues d'oxydation monoélectroniques à des potentiels de +1,50 V et +1,86V vs SCE et le  $[Ru(phen)_2(PHEHAT)Ru(TAP)_2]^{4+}$  présente également deux vagues d'oxydation mono-électroniques à +1,39V et > 2,10V vs SCE. En comparant ces valeurs avec celles observées pour les espèces mononucléaires, il est possible d'attribuer la première vague à l'oxydation du centre Ru<sup>II</sup> ayant les ligands ancillaires de type 1,10phénanthroline et la deuxième vague au centre Ru<sup>II</sup> ayant des ligands ancillaires de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène.

En réduction, seules les deux premières vagues ont pu être mesurées puisqu'à des potentiels plus cathodiques, seules des vagues irréversibles ou faiblement résolues ont pu être obtenues. Deux vagues -0,79V mono-électroniques successives à -0,57V et VS SCE pour le complexe [Ru(TAP)2(PHEHAT)Ru(phen)2]4+ et -0.52V VS SCE pour le et -0.76V complexe[Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(TAP)2]4+ ont été mesurées et attribuées, comme précédemment, à deux réductions successives du ligand PHEHAT.

Parmi ces deux complexes, seul le [Ru(TAP)2(PHEHAT)Ru(phen)2]4+ est luminescent à température ambiante. L'émission centrée à 701 nm dans l'acétonitrile peut être corrélée à une émission provenant du centre de Ru<sup>II</sup> chélaté à la partie HAT du ligand PHEHAT. Pour le [Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(TAP)2]4+ aucune émission à température ambiante ne peut être observée dans l'acétonitrile, seule une luminescence à 604 nm dans une matrice à 77K peut être observée. Cette luminescence pourrait être attribuée à une émission provenant de l'unité [Ru(phen)2(PHEHAT)]2+. En effet, à 77K, l'émission de [Ru(phen)2(PHEHAT)]2+ a lieu à 598 nm, alors que l'émission de  $[Ru(TAP)_2(HAT)]^{2+}$  est observée à 575 nm à cette température. Alors que le schéma photophysique pour le composé luminescent binucléaire de PHEHAT était relativement simple, il est dès lors plus compliqué pour le composé [Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(TAP)2]4+ non luminescent. Nous avions préalablement décrit le schéma photophysique de [Ru(phen)2(PHEHAT)]2+ qui présentait deux états luminescents et un état « Dark » dont la population variait drastiquement avec la température. Dans le cas du [Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(TAP)2]4+, comme il est également non luminescent à température ambiante, les auteurs ont postulé l'existence d'un état « Dark ». De plus, l'utilisation de ligands TAP tend à stabiliser l'état excité. Pour expliquer dès lors la non-luminescence du [Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(TAP)2]4+, il a été suggéré qu'à haute température, l'état excité allait se désactiver extrêmement rapidement vers l'état « Dark » et qu'à 77K, dans une matrice rigide, la relaxation vers des états plus bas en énergie grâce à des échanges avec le solvant était défavorisée, de telle manière que l'état luminescent reste peuplé [93] (figure 33).



Figure 33: Représentation schématique pour la désactivation du complexe [Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(TAP)2]4+

#### 2.4. Complexes binucléaires de TPAC

Nous allons à présent nous focaliser sur deux complexes binucléaires symétriques basés sur le ligand TPAC, à savoir le [Ru(phen)<sub>2</sub>(TPAC)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> ainsi que le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(TPAC)Ru(TAP)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (figure 34) <sup>[42, 78]</sup>.



Figure 34: [Ru(phen)2(TPAC)Ru(phen)2]4+ (gauche) et [Ru(TAP)2(TPAC)Ru(TAP)2]4+ (droite)

En comparant le potentiel d'oxydation de ces complexes binucléaires avec celui des analogues mononucléaires préalablement décrits, il apparaît que l'oxydation se déroule approximativement au même potentiel. En effet, le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(TPAC)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> présente une vague d'oxydation biélectronique à +1,31 V vs SCE (+1,33 V vs SCE pour l'analogue mononucléaire) alors que le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(TPAC)Ru(TAP)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> présente une vague d'oxydation biélectronique à +1,76 V vs SCE (+1,70 V vs SCE pour l'analogue mononucléaire). Cela indique que la chélation d'un deuxième centre métallique de ruthénium<sup>II</sup> sur le ligand TPAC n'a que peu d'influence sur le potentiel d'oxydation, suggérant dès lors une faible communication électronique entre ces deux centres. En réduction, la première vague pour le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(TPAC)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> a lieu à -1,10V vs SCE et peut être attribuée à la réduction du ligand TPAC, alors que les deuxième et troisième vagues de réduction à -1,32V et -1,57V vs SCE sont en accord avec deux additions successives de deux électrons sur les ligands 1,10-phénanthroline.

Pour le complexe [Ru(TAP)2(TPAC)Ru(TAP)2]4+, les première et deuxième vagues de réduction ont lieu à -0.76V et -0.92V vs SCE et peuvent être attribuées à deux additions successives de deux électrons sur les ligands 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène, alors que la réduction du ligand TPAC a lieu à un potentiel de -1,26V vs SCE. Une fois de plus. l'émission du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(TPAC)Ru(TAP)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> implique un état <sup>3</sup>MLCT localisé sur le ligand TAP π-déficient, ce qui rend l'analyse de l'influence du ligand pontant compliquée pour cette espèce binucléaire. Pour le [Ru(phen)2(TPAC)Ru(phen)2]4+, le luminophore peut être corrélé au [Ru(phen)2(TPAC)]2+ ou au [Ru(phen)3]2+ à cause du peu d'influence qu'exerce le deuxième centre métallique. Nous devons cependant noter que l'évolution de la durée de vie avec la température est différente pour le [Ru(phen)2(TPAC)Ru(phen)2]4+ et pour le complexe mononucléaire [Ru(phen)2(TPAC)]2+. Avec le complexe dinucléaire, aucune variation du maximum d'émission avec la température n'est observée. Il semblerait donc que le complexe [Ru(phen)2(TPAC)Ru(phen)2]4+ possède un seul état luminescent alors que le [Ru(phen)2(TPAC)]2+ en possède deux.

#### 2.5. Complexes binucléaires de TATPP

Après avoir énuméré les nombreuses modifications qui ont été introduites sur le ligand TPPHZ au cours des années, il nous paraît opportun de discuter brièvement des ligands qui possèdent un système  $\pi$  davantage étendu. Le ligand tatpp (tatpp = 9,11,20,22-tétraazatétrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-l:2''',3'''-n]pentacène) a dans ce cadre été développé pour la synthèse des composés binucléaires Ru<sup>II</sup>-Ru<sup>II</sup> et Os<sup>II</sup>-Os<sup>II</sup> [<sup>94]</sup> (figure 35).



Figure 35: [Ru(phen)2(tatpp)Ru(phen)2]4+ (gauche) et [Os(phen)2(tatpp)Os(phen)2]4+ (droite)

Complexe	Oxydation	Réduction	
[Ru(bpy)2(TPPHZ)Ru(bpy)2]4+ a [56]	+1,34 (2)	-0,71 -1,31 (2) -1,51 (2) -1,72	
[Os(bpy)2(TPPHZ)Os(bpy)2]4+ a [56]	+0,89(2)	-0,70 -1,21 (2) -1,44 (2)	
[Ru(bpy)2(TPPHZ)Os(bpy)2]4+ a [56]	+0,89 +1,33	-1,27 (2) -1,48 (2) -1,66 -2,06	
[Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(bpy)2]4+[89]	+1,34 +1,55	-0,68 -1,07	
[Ru(TAP)2(PHEHAT)Ru(phen)2]4+ [78]	+1,50 +1,86	-0,57 -0,79	
[Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(TAP)2]4+[78]	+1,39 +2,10	-0,52 -0,76	
[Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(phen)2]4+[89]	+1,34 +1,55	-0,68 -1,06	
[Ru(phen)2(TPAC)Ru(phen)2]4+ [78]	+1,31 (2)	-1,10 -1,32 (2) -1,57 (2)	
[Ru(TAP)2(TPAC)Ru(TAP)2]4+[78]	+1,76 (2)	-0,76 (2) -0,92 (2) -1,26 (1)	
[Ru(phen)2(tatpp)Ru(phen)2]4+[94]	+1,32 (2)	-0,26 -0,75 -1,32 (2)	
[Os(phen) <sub>2</sub> (tatpp)Os(phen) <sub>2</sub> ] <sup>4+[94]</sup>	+0,85 (2)	-0,07 -0,24 -1,27 (2)	

Tableau 8: Potentiels d'oxydoréduction V vs SCE pour une série de complexes de ruthénium<sup>11</sup> comportant des lígands plans étendus. Ces potentiels sont mesurés dans l'acétonitrile (sauf indication). Le nombre d'électrons impliqués dans chaque processus est indiqué entre parenthèses. <sup>a</sup> Potentiel de réduction mesuré dans le DMF.

Peu importe le complexe binucléaire considéré (Os-Os, Ru-Ru, TPPHZ, tatpp...), l'oxydation du centre métallique apparaît toujours comme un procédé unique impliquant deux électrons, ce qui indique une fois de plus que les deux centres métalliques sont peu couplés. L'oxydation du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(tatpp)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> et [Os(phen)<sub>2</sub>(tatpp)Os(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> a lieu respectivement à +1.32V et +0.85V vs SCE. En analysant les potentiels de réduction, il a été montré que le ligand tatpp était beaucoup plus facile à réduire que l'analogue TPPHZ. En effet, la première réduction est facilitée de 0,45V pour l'analogue de ruthénium<sup>II</sup>, et de 0,63V pour l'analogue d'osmium<sup>II</sup>. De plus, en utilisant le ligand tatpp, deux processus de réduction mono-électronique peuvent être observés sur le ligand tatpp, alors qu'un seul processus mono-électronique était observé pour les analogues du TPPHZ. Ces deux réductions mono-électroniques sont plus positives pour le complexe d'osmium que pour le complexe de ruthénium (de 0,19V pour la première réduction et de 0,51V pour la deuxième).

Il est généralement accepté <sup>[85]</sup> que, pour les complexes de ruthénium<sup>II</sup> tels que  $[Ru(bpy)_3]^{2^+}$ , l'énergie de la transition MLCT peut être directement corrélée au potentiel électrochimique obtenu par voltampérométrie cyclique. Cependant, cela n'est plus vrai si les orbitales impliquées dans les processus optiques sont différentes de celle impliquées dans les processus électrochimiques. La réduction à -0,26V vs SCE, déplacée anodiquement de 0,52V par rapport à l'analogue TPPHZ, i.e.  $[Ru(phen)_2(TPPHZ)Ru(phen)_2]^{4^+}$  et 1.05V comparée à  $[Ru(bpy)_3]^{2^+}$  (tableau 9) devrait donc avoir une influence drastique sur l'absorption de la bande MLCT, si une telle corrélation spectroélectrochimique était bel et bien présente. La bande MLCT en absorption devrait dès lors être déplacée à environ 700 nm, ce qui n'est pas le cas<sup>[85]</sup>.

Complexe	Oxydation	Réduction	
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+ [20]</sup>	+1,28	-1,35 -1,55 -1,79	
[Ru(phen)2(TPPHZ)Ru(phen)2]4+[70]	+1,34 (2)	-0,78 -1,36 -1,52	
[Ru(phen) <sub>2</sub> (tatpp)Ru(phen) <sub>2</sub> ] <sup>4+ [94]</sup>	+1,32 (2)	-0,26 -0,75 -1,32 (2)	

Tableau 9: Potentiels d'oxydoréduction V vs SCE, mesurés dans l'acétonitrile, pour trois complexes de ruthénium<sup>II</sup> avec une augmentation de l'étendue du système π

Des calculs DFT ont montré que l'état MLCT le plus bas en énergie implique un transfert d'électron du centre métallique vers l'orbitale du ligand tatpp qui est localisée principalement sur la partie centrale du ligand tatpp, et très peu vers la sous-unité de type phénanthroline du ligand tatpp. Cette transition a cependant une force d'oscillateur relativement faible, comparé à celle de la MLCT de plus haute énergie. En effet, la transition qui est observée à plus haute énergie correspond à la promotion d'un électron du centre métallique vers la sous-unité de type phénanthroline du ligand tatpp, qui possède une force d'oscillateur plus importante. Ceci est en accord avec la bande d'absorption MLCT localisée expérimentalement autour de 450 nm, avec un possible recouvrement avec la transition MLCT impliquant les ligands 1,10-phénanthroline ancillaires. Ces données confirment donc le fait qu'aucune corrélation spectroélectrochimique ne peut être établie pour ces composés.

Il est intéressant d'investiguer le comportement photophysique de ces complexes binucléaires de ruthénium<sup>II</sup> et d'osmium<sup>II</sup> étant donné que ces deux complexes sont non luminescents. Des mesures d'absorption transitoire ont permis à MacDonnell, Scandola, Campagna *et al.* de faire les estimations suivantes sur les complexes binucléaires de tatpp.

En ce qui concerne le complexe binucléaire de ruthénium<sup>II</sup>, une espèce transitoire se forme à 580 nm qui relaxe en quelques nanosecondes dans l'acétonitrile dégazé et possède une longue durée de vie (1,3 µs) dans le dichlorométhane dégazé. En comparant la photophysique du complexe de ruthénium avec celle du ligand tatpp (sous forme d'un adduit avec l'ion de zinc électroniquement innocent), il a été établi que ce transitoire à 580 nm correspond à un <sup>3</sup>LC localisé sur le tatpp et non pas à un état MLCT [97]. Puisque cet état <sup>3</sup>LC possède un moment dipolaire quasi nul, son énergie relative n'est pas supposée changer en modifiant la nature du solvant, ce qui correspond aux observations expérimentales. Par contre, le changement dans la durée de vie du transitoire en passant du dichlorométhane à l'acétonitrile doit être le résultat de l'état MLCT qui est sensible au solvant et qui doit donc jouer un rôle dans le processus de désactivation de l'état <sup>3</sup>LC. Dans le dichlorométhane, la différence entre l'état <sup>3</sup>MLCT et l'état <sup>3</sup>LC est telle que l'état <sup>3</sup>LC se désactive de manière indépendante, avec une durée de vie de 1,3 µs. Lorsque l'acétonitrile est utilisé, l'état <sup>3</sup>MLCT est stabilisé, ce qui conduit à une voie de désactivation de l'état <sup>3</sup>LC via l'état <sup>3</sup>MLCT en environ 5 ns. L'existence d'un état <sup>3</sup>LC est peu commun en photochimie des complexes polypyridiniques de ruthénium<sup>II</sup>, et peut être corrélée à la présence d'un ligand avec un système aromatique très étendu (figure 36).





En ce qui concerne le complexe binucléaire d'osmium, le comportement en absorption transitoire présente de nombreuses différences. Tout d'abord, l'absorption transitoire observée entre 500 et 560 nm décroît en quelques picosecondes. Puisque nous utilisons de l'osmium, il est accepté que l'état MLCT soit plus bas en énergie que l'état MLCT des analogues de ruthénium. C'est pourquoi pour le complexe d'osmium, il paraît plausible que l'état excité le plus bas en énergie soit bien un état <sup>3</sup>MLCT qui relaxe vers l'état fondamental en 60 ps dans le dichlorométhane et en 4 ps dans l'acétonitrile. Les transitions qui sont observées en absorption transitoire ont dès lors été attribuées à une conversion de l'état <sup>3</sup>LC vers l'état <sup>3</sup>MLCT qui a lieu en 3,8 ps dans le dichlorométhane et en 450 fs dans l'acétonitrile (figure 37).



Figure 37: Niveaux énergétiques de l'état excité <sup>3</sup>MLCT et <sup>3</sup>LC pour le complexe homodinucléaire Os<sup>II</sup>-tatpp dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (gauche) et CH<sub>3</sub>CN (droite)

En utilisant donc le même ligand, mais en variant le métal, il est possible d'identifier deux états excités les plus bas en énergie différents pour ces complexes. Lorsque le [Ru(phen)2(tatpp)Ru(phen)2]4+ est utilisé, le ligand pontant avec son système aromatique étendu baisse le niveau d'énergie de la MLCT mais baisse davantage l'énergie de la LC, ce qui résulte en une inversion de l'état excité comparé aux analogues du TPPHZ, et mène donc a un état excité de type <sup>3</sup>LC (figure 38). Pour le complexe [Os(phen)2(tatpp)Os(phen)2]4+, même si les niveaux énergétiques des états excités sont baissés, une telle inversion des états excités n'est pas observée, de telle manière que l'état excité le plus bas en énergie est toujours un état <sup>3</sup>MLCT.



Figure 38: Energies relatives des états excités <sup>3</sup>MLCT et <sup>3</sup>LC des complexes de Ru<sup>11</sup> et Os<sup>11</sup> basés sur le ligand TPPHZ et tatpp

Pour conclure cette partie traitant des complexes binucléaires et de la communication entre les centres métalliques, il nous paraît important de comparer les potentiels des premières vagues de réduction des complexes binucléaires avec celles des complexes mononucléaires. Une telle comparaison nous permet de discuter davantage de la communication électronique fortement influencée par la nature du ligand pontant. Pour les complexes comportant un ligand HAT, un déplacement anodique de 0,37V est observé, allant de -0,86V vs SCE pour [Ru(phen)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> à -0,49 V vs SCE pour [(phen)<sub>2</sub>Ru(HAT)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>. Pour les complexes de TPPHZ, un déplacement anodique de 0,22V est observé. En effet, la première vague de réduction pour le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(TPPHZ)]<sup>2+</sup> a lieu à -1,00V vs SCE alors qu'elle a lieu à -0,78V vs SCE pour l'espèce binucléaire [(phen)<sub>2</sub>Ru(TPPHZ)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>. Une telle comparaison mène à un déplacement de seulement 0,04 V

pour les complexes à base de tatpp. En prenant en compte tous ces déplacements anodiques induits par la chélation du second centre métallique, il a été possible de déterminer que la communication électronique augmente de tatpp ( $\Delta E_{red} = 0,04V$ ) à TPAC ( $\Delta E_{red} = 0,05V$ ) à PHEHAT ( $\Delta E_{red} = 0,16V$ ) à TPPHZ ( $\Delta E_{red} = 0,22V$ ) et finalement au HAT ( $\Delta E_{red} = 0,37V$ ) où elle est la plus importante.

Complexe	Oxydation, V vs SCE	Réduction, V vs SCE
[Ru(phen) <sub>2</sub> (HAT)] <sup>2+[83]</sup>	+1,53	-0,86 -1,42 -1,69
[Ru(phen) <sub>2</sub> (TPPHZ)] <sup>2+[70]</sup>	+1,34	-1,00 -1,38 -1,69
[Ru(phen)2(PHEHAT)]2+ [78]	+1,35	-0,84 -1,25
[Ru(phen) <sub>2</sub> (TPAC)] <sup>2+[78]</sup>	+1,33	-1,15 -1,25 -1,35
[Ru(phen) <sub>2</sub> (tatpp)] <sup>2+ [59]</sup>	+1,33	-0,30 -0,83 -1,38
[(phen)2Ru(TPPHZ)Ru(phen)2]4+ [70]	+1,34 (2)	-0,78 -1,36(2) -1,52
[(phen) <sub>2</sub> Ru(HAT)Ru(phen) <sub>2</sub> ] <sup>4+ [83]</sup>	+1,52 +1,78	-0,49 -1,07
[(phen) <sub>2</sub> Ru(TPAC)Ru(phen) <sub>2</sub> ] <sup>4+ [78]</sup>	+1,31 (2)	-1,10 -1,32 (2) -1,57 (2)
[(phen) <sub>2</sub> Ru(PHEHAT)Ru(phen) <sub>2</sub> ] <sup>4+ [89]</sup>	+1,34 +1,55	-0,68 -1,06
[(phen)2Ru(PHEHAT)Ru(bpy)2]4+ [89]	+1,34 +1,55	-0,68 -1,07
[Ru(phen) <sub>2</sub> (tatpp)Ru(phen) <sub>2</sub> ] <sup>4+ [94]</sup>	+1,32 (2)	-0,26 -0,75 -1,32 (2)

Tableau 10: Potentiels d'oxydoréduction, mesurés dans l'acétonitrile vs SCE, pour les complexes de Ru<sup>II</sup> mononucléaires et leurs analogues binucléaires. Le nombre d'électrons impliqués dans chaque processus est indiqué entre parenthèses.

#### 3. Objectifs du travail

Nous avons pu voir au cours de cette partie introductive tout l'intérêt qui réside dans l'élaboration de complexes de métaux de transition et, dans notre cas, de ruthénium<sup>II</sup>. Depuis les travaux fondateurs qui ont permis de mettre au point le schéma photophysique classique généralement accepté pour les complexes de ruthénium<sup>II</sup>, de nombreux composés basés sur des ligands polypyridiniques ont vu le jour et se sont écartés de ce schéma photophysique classique. Dans le cadre de cette thèse de doctorat, nous nous sommes focalisés sur la synthèse de différents complexes de ruthénium<sup>II</sup> qui peuvent trouver des applications en photo-catalyse, dans le domaine de l'optoélectronique, dans la synthèse de dendrimères ou également dans le domaine biologique. Nous allons détailler ici quels ont été les objectifs visés dans le cadre de cette thèse et quelle a été la motivation de notre recherche.

Dans un premier temps, nous nous sommes focalisés sur la synthèse du  $[Ru(TAP)_2(HATPHE)]^{2+}$ . Nous avons en effet pu voir dans la partie introductive tout l'intérêt des complexes à base du ligand PHEHAT, principalement pour la particularité du schéma photophysique de certains complexes à base de ce ligand. Le  $[Ru(TAP)_2(HATPHE)]^{2+}$  constitue la pièce manquante de la série des complexes à base du ligand pontant PHEHAT. De plus, il s'agirait peut-être ici d'un complexe ayant un intérêt particulier car, en raison de son plan étendu, il pourrait s'intercaler dans l'ADN, mais de manière plus singulière, le ligand qui serait responsable de la transition MLCT, et donc responsable de la photoréactivité du complexe à l'état excité, pourrait être le ligand intercalant HATPHE. Or, à notre connaissance, il n'existe pas d'exemples où le ligand intercalant est le ligand photo-réactif. Il conviendra donc de mettre au point la synthèse de ce complexe et d'en étudier les propriétés photophysiques et électrochimiques. Nous définirons également les constantes cinétiques de quenching de l'état excité en présence de différents réducteurs afin de définir de l'efficacité avec laquelle le complexe  $[Ru(TAP)_2(HATPHE)]^{2+}$  peut réaliser des transferts d'électrons photo-induits. La synthèse du complexe  $[Ru(TAP)_2(HATPHE)]^{2+}$  implique la synthèse des complexes précurseurs porteurs du ligand « dione » ou du ligand « diamine » sur lesquels devront être réalisées les réactions de condensation (figure 39).



Figure 39: Complexes précurseurs [Ru(phen)<sub>2</sub>(tapdione)]<sup>2+</sup> (X = CH), [Ru(TAP)<sub>2</sub>(tapdione)]<sup>2+</sup> (X = N), [Ru(phen)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup> (X = CH), [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup> (X = N)

La synthèse des ces différents complexes, et particulièrement la synthèse du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(9,10-diNH<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup> sera développée au cours de ce travail. Une étude plus approfondie des complexes à base du ligand 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène sera également effectuée au cours de cette thèse. Une fois ces complexes à notre disposition, nous pourrons les engager dans la synthèse de complexes à base du ligand TAPHAT.

Le ligand TAPHAT, comme mentionné dans le premier volet de cette thèse, présente l'avantage d'être plan étendu, possède quatre sites de chélation, est symétrique et possède une grand nombre d'azotes ce qui devrait conférer aux complexes résultants un caractère  $\pi$ -déficient inédit. Nous proposons donc de synthétiser les complexes mononucléaires et binucléaires symétrique du ligand TAPHAT comportant des ligands ancillaires de type 1,10-phénanthroline ou 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène (figure 40). Il conviendra ensuite de réaliser les mesures photophysiques et électrochimiques nécessaires pour caractériser au mieux ces complexes inédits.



Figure 40: Complexes  $[Ru(phen)_2(TAPHAT)]^{2+}$  (X = CH),  $[Ru(TAP)_2(TAPHAT)]^{2+}$  (X = N),  $[Ru(phen)_2(diNH_2TAP) Ru(phen)_2]^{4+}$  (X = CH),  $[Ru(TAP)_2(diNH_2TAP) Ru(TAP)_2]^{4+}$  (X = N)

Nous comparerons ensuite ces nouveaux complexes avec des analogues issus de la littérature, c'est à dire les complexes porteurs du ligand PHEHAT ou du ligand TPPHZ. Ces comparaisons nous permettront de rationnaliser les comportements observés et de mettre en avant les propriétés apportées par le ligand TAPHAT.

Nous avons également pu voir au cours de cette introduction l'intérêt des ligands analogues au DPPZ. Ces derniers présentent souvent une photophysique riche et différente des complexes « classiques » tels que le [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. Nous souhaitons dans ce chapitre examiner l'influence de la taille des ligands, ainsi que celle du positionnement et du nombre d'azotes au sein de la structure de certains ligands, sur les propriétés photophysiques et électrochimiques des complexes résultants. Nous proposons donc de synthétiser trois ligands analogues au DPPZ et de synthétiser les complexes correspondants (figure 41).

polyazaaromatiques plan étendu



Figure 41: Structure des ligands étudiés au cours de cette thèse de doctorat

Le ligand TAPQX possède des analogies avec le ligand DPPZ ainsi qu'avec le ligand HAT. Cette double analogie devrait conférer au complexe résultant des propriétés particulières. Ce ligand permet de garder une taille similaire à celle du ligand DPPZ, mais d'augmenter le nombre d'azotes, rendant dès lors le ligand TAPQX davantage  $\pi$ -déficient, ce qui devrait rendre le complexe résultant plus photo-oxydant que l'analogue DPPZ. De plus, les complexes analogues porteurs de ligands ancillaires de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène ou 1,10-phénanthroline devraient s'intercaler entre les paires de bases de l'ADN, comme c'est le cas des complexes à base du ligand DPPZ. En prenant en compte le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(TAPQX)]<sup>2+</sup>, il se pourrait que, grâce à son unité HAT, l'état excité soit localisé sur le ligand TAPQX. Ici encore, nous aurions peut-être accès à un complexe dont le ligand intercalant est le ligand photo-réactif. Nous pourrions dès lors le comparer également au complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>.

En ce qui concerne les ligands DPQQX et PDPPZ, nous allons dans ce cas garder une taille ainsi qu'un nombre d'azotes identiques, mais nous allons modifier le positionnement de ces atomes. La synthèse du ligand DPQQX a déjà été rapportée dans la littérature mais il n'a encore jamais été utilisé pour la synthèse de complexes de ruthénium<sup>II</sup>. Ce ligand sera comparé au ligand PDPPZ, dont la synthèse n'a jamais été rapportée dans la littérature. Il sera dès lors intéressant de proposer un schéma photophysique pour les complexes résultants.

Avec ces complexes à notre disposition, nous pourrons étudier l'influence de la taille du ligand sur les propriétés photophysiques des complexes, et nous pourrons également étudier l'influence de la position des atomes d'azote sur les propriétés photophysiques et électrochimiques de ces complexes. Nous pourrons ensuite tenter de rationnaliser les résultats obtenus à l'aide des données pour des complexes analogues issus de la littérature.

#### 4. Références

<sup>1</sup> Burstall, F. H.; Optical activity dependent on coordinated bivalent ruthenium, J. Chem. Soc., 1936, 173-175.

<sup>2</sup> Brandt, W. W., Paris, J. P.; Charge transfer luminescence of a ruthenium (II) chelate, J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 5001-5002.

<sup>3</sup> Harrigan, R. W., Hager, G. D., Crosby, G. A.; Evidence for multiple-state emission from ruthenium (II) complexes, *Chem. Phys. Lett.*, **1973**, *21*, 487-490.

<sup>4</sup> Demas, J. N., Taylor, D. G.; On the «intersystem crossing» yields in ruthenium (II) and osmium (II) photosensitizers, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 3177-3179.

<sup>5</sup> Durham, B., Caspar, J. V., Nagle, J. K., Meyer, T. J.; Photochemistry of Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>, J. Am. Chem. Soc., 1982, 75, 4803-4810.

<sup>6</sup> Kober, E. M., Meyer, T. J.; An electronic structural mode for the emitting MLCT excited states of Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> and Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 3877-3886.

<sup>7</sup> Yersin, H., Gallhuber, E.; On the lowest excited states of [Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> single crystals, J. Am. Chem. Soc., **1984**, 106, 6582-6586.

<sup>8</sup> Meyer, T. J.; Photochemistry of metal coordination complexes: metal to ligand charge transfer excited states, *Pure. Appl. Chem.*, **1986**, *58*, 1193-1206.

<sup>9</sup> Damrauer, N. H., Cerullo, G., Yeh, A., Boussie, R. R., Shank, C. V., McCusker, J. K.; Femtosecond dynamics of excited-state evolution in [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, Science, 1997, 275, 54-57.

<sup>10</sup> Makuta, T., Fukazawa, N., Murata, K., Inagaki, A., Akita, M., Tanaka, S., Koshihara, S., Onda, K. ; Infrared vibrational spectroscopy of [Ru(bpy)<sub>2</sub>(bpm)]<sup>2+</sup> and [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> in the excited triplet state. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2481–2490.

<sup>11</sup> Braun, D., Huber, J., Wudy, J., Schmidt, J., Yersin, H.; Electron delocalization and localization in mixedligand [Ru(LL)<sub>n</sub>(LL')<sub>3-n</sub>]<sup>2+</sup> complexes, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *98*, 8044-8049.

<sup>12</sup> Malone, R. A., Kelley, D. F.; Interligand electron transfer and transition state dynamics in Ru(II)trisbipyridine, J. Phys. Chem., 1991, 95, 8970-8976.

<sup>13</sup> Cooley, L. F., Bergquist, P., Kelley, D. F.; Determination of excition hopping rates in Ruthenium (II) tris(bipyridine) complexes by picosecond polarized absorption spectroscopy, J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 2612-2617.

<sup>14</sup> Kober, E. M., Sullivan, B. P., Meyer, T. J.; Solvent dependence of metal-to-ligand charge transfer transitions. Evidence for initial electron localization in MLCT excited states of 2,2'-bipyridine complexes of Ruthenium (II) and Osmium (II), *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2098-2104.

<sup>15</sup> Barqawi, K. R., Llobet, A., Meyer, T. J.; Synthetic design of MLCT excited states. Ligand-substituted, mono-2,2'-bipyridine complexes of Ru (II), J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 7751-7759.

<sup>16</sup> Demas, J. N., Crosby, G. A.; Quantum efficiencies on transition metal complexes. II. Charge-transfer luminescence, J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 2841-2847.

<sup>17</sup> Caspar, J. V., Meyer, T. J.; Photochemistry of Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>. Solvent effects, *Inorg. Chem.*, **1983**, *105*, 5583-5590.

<sup>18</sup> Van Houten, J., Watts, R. J.; Photochemistry of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium (II) in aqueous solutions, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 3381-3385.

<sup>19</sup> Van Houten, J., Watts, R. J.; Temperature dependence of the photophysical and photochemical properties of the tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium (II) ion in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 4853-4858.

<sup>20</sup> Rillema, D. P., Allen, G., Meyer, T. J., Conrad, D.; Redox properties of Ruthenium (II) tris chelate complexes containing the ligands 2,2'-bipyrazine, 2,2'-bipyridine, and 2,2'-bipyrimidine, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 1617-1622.

<sup>21</sup> Bhasikuttan, A. C., Suzuki, M., Nakashima, S., Okada, T.; Ultrafast fluorescence detection in tris(2,2'bipyridine)ruthenium (II) complex in solution: relaxation dynamics involving higher excited states, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 8389-8405.

<sup>22</sup> Friedman, A. E., Chambron, J.-C., Sauvage, J.-P., Turro, N. J., Barton, J. K.; A molecular light switch for DNA: Ru(bpy)<sub>2</sub>(DPPZ)<sup>2+</sup>, J. Am. Chem. Soc., **1990**, 112, 4960-4962.

<sup>23</sup> Turro, C., Bossmann, S. H., Jenkins, Y., Barton, J. K., Turro, N. J.; Proton transfer quenching of the MLCT excited state of Ru(phen)<sub>2</sub>DPPZ<sup>2+</sup> in homogeneous solution and bound to DNA, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 9026-9032.

<sup>24</sup> Nair, R. B., Cullum, B. M., Murphy, C. J.; Optical properties of [Ru(phen)<sub>2</sub>DPPZ]<sup>2+</sup> as a function of nonaqueous environment, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 962-965.

<sup>25</sup> Olson, E. J. C., Hu, D., Hörnman, A., Jonkman, A. M., Arkin, M. R., Stemp, E. D. A., Barton, J. K., Barbara, P. F.; First observation of the key intermediate in the "light-switch" mechanism of [Ru(phen)<sub>2</sub>DPPZ]<sup>2+</sup>, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 11458-11467.

<sup>26</sup> Brennaman, M. K., Alstrum-Acevedo, J. H., Fleming, C. N., Jang, P., Meyer, T. J., Papanikolas, J. M.; Turning the [Ru(bpy)<sub>2</sub>DPPZ]<sup>2+</sup> light-switch on and off with temperature, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 15094-15098.

<sup>27</sup> Brennaman, M. K., Meyer, T. J., Papanikolas, J. M.; [Ru(bpy)<sub>2</sub>DPPZ]<sup>2+</sup> light-switch mechanism in protic solvents as studied through temperature-dependent lifetime measurements, *J. Phys. Chem. A.*, **2004**, *108*, 9939-9944.

<sup>28</sup> Önfelt B., Olofsson J., Lincoln P., Nordén B.; Picosecond and steady-state emission of [Ru(phen)<sub>2</sub>DPPZ]<sup>2+</sup> in glycerol: anomalous temperature dependence, *J. Phys. Chem. A.*, **2003**, *107*, 1000-1009.

<sup>29</sup> Olofsson, J., Wilhelmsson, L. M., Lincoln, P.; Effects of methyl substitution on radiative and solvent quenching rate constants of [Ru(phen)<sub>2</sub>DPPZ] in polyol solvents and bound to DNA, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 15458-15465.

<sup>30</sup> Olofsson, J., Önfelt, B., Lincoln, P.; Three-state light switch of [Ru(phen)<sub>2</sub>DPPZ]<sup>2+</sup>: distinct excited-state species with two, one or no hydrogen bonds from solvent, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 4391-4398.

<sup>31</sup> Coates, C. G., Olofsson, J., Coletti, M., McGarvey, J. J., Önfelt, B., Lincoln, P., Nordén, B., Tuite, E., Matousek, P., Parker, A. W., Picosecond time-resolved resonance raman probing of the light-switch states of [Ru(phen)<sub>2</sub>DPPZ]<sup>2+</sup>, J. Phys. Chem. B, 2001, 105, 12653–12664.

<sup>32</sup> Hartshorn, R. M., Barton, J. K.; Novel dipyridophenazine complexes of ruthenium(II): exploring luminescent reporters of DNA, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 5919-5925.

<sup>33</sup> Ling, L.-S., He, Z.-K., Song, G.-W., Zeng, Y. E., Wang, C., Bai, C.-L., Che, X.-D., Shen, P.; High sensitive determination of DNA by use of molecular « light switch » complex of Ru(phen)<sub>2</sub>(dppx)<sup>2+</sup>, *Anal. Chem. Acta.*, **2001**, *436*, 207-214.

<sup>34</sup> Sun, Y., Lutterman, D. A., Turro, C.; Role of electronic structure on DNA light-switch behavior of Ru(II) intercalators, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 6427-6434.

<sup>35</sup> Komatsuzaki, N., Katoh, R., Himeda, Y., Sugihara, H., Arakawa, H., Kasuga, K.; Structure and photochemical properties of ruthenium complexes having dimethyl-substituted DPPZ or TPPHZ as a ligand, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3053-3054.

<sup>36</sup> Lin, C. T., Boettcher, W., Chou, M., Creutz, C., Sutin, N.; Mechanism of the quenching of the emission of substituted polypyridineruthenium(II) complexes by iron(III), chromium(III), and europium(III) ions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 6536-6544.

<sup>37</sup> Mabrouk, P. A., Wrighton, M. S.; Resonance raman spectroscopy of the lowest excited state of derivatives of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II): substituent effects on electron localization in mixed-ligand complexes, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 526-531.

<sup>38</sup> Sun, Y., Collins, S. N., Joyce, L. E., Turro, C.; Unusual photophysical properties of a ruthenium (II) complex related to [Ru(bpy)<sub>2</sub>(DPPZ)]<sup>2+</sup>, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 4257-4262.

<sup>39</sup> Kirsch-De Mesmaeker, A., Jacquet, L., Nasielski, J.; Ruthenium(II) complexes of 1,4,5,8tetraazaphenanthrene (TAP) and 2,2'-bipyridine (bpy). Ground- and excited-state basicities of  $Ru^{2+}$ (bpy)<sub>n</sub>(TAP)<sub>3-n</sub> (n = 0, 1, 2): Their luminescence quenching by organic buffers, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 4451-4458.

<sup>40</sup> Sun, H., Hoffman, M. Z.; Protonation of the excited states of ruthenium (II) complexes containing 2,2'bipyridine, 2,2'-bipyrazine, and 2,2'-bipyrimidine ligands in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 5014-5018.

<sup>41</sup> Crutchley, R. J., Kress, N., Lever, A. B. P.; Protonation equilibria in excited-state tris(bipyrazine)ruthenium(II), J. Am. Chem. Soc., **1983**, 105, 1170-1178.

<sup>42</sup> Herman, L., Elias, B., Pierard, F., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; Effects of protonation on the spectroscopic properties of tetrapyridoacridine (TPAC) mono- and dinuclear Ru(II) complexes in their ground and <sup>3</sup>MLCT excited states, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 9756-9763.

<sup>43</sup> Sun, Y., Liu, Y., Turro, C.; Ultrafast dynamics of the low-lying <sup>3</sup>MLCT states of [Ru(bpy)<sub>2</sub>(dppp2]<sup>2+</sup>, J. Am. Chem. Soc., **2010**, 132, 5594-5595.

<sup>44</sup> R Sun, Y., Turro, C.; Highly solvent dependent luminescence from  $[Ru(bpy)_n(dppp2)_{3-n}]^{2+}$  (n = 0-2), *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5025-5032.

<sup>45</sup> Elias, B., Creely, C., Doorley, G. W., Feeney, M. M., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A., Dyer, J., Grills, D. C., George, M. W., Matousek, P., Parker, A. W., Towrie, M., Kelly, J. M.; Photooxidation of guanine by a ruthenium dipyridophenazine complex intercalated in a double-stranded polynucleotide monitored directly by picosecond visible and infrared transient absorption spectroscopy, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 369-375.

<sup>46</sup> Coates, C. G., Callaghan, P., McGarvey, J. J., Kelly, J. M., Jacquet, L., Kirsch-De Mesmaeker, A.; Spectroscopic studies of structurally similar DNA-binding ruthenium (II) complexes containing the dipyridophenazine ligand, *J. Mol. Struct.*, **2001**, *598*, 15-25.

<sup>47</sup> Ortmans, I., Elias, B., Kelly, J. M., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPPZ)]<sup>2+</sup> : a DNA intercalating complex, which luminesces strongly in water and undergoes photo-induced proton-coupled electron transfer with guanosine-5'-monophosphate, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2004**, 668-676.3

<sup>48</sup> Liu, Y., Hammitt, R., Lutterman, D. A., Joyce, L. E., Thummel, R. P., Turro, C.; Ru(II) complexes of new tridentade ligands : unexpected high yield of sensitized <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 375-385.

<sup>49</sup> Foxon, S. P., Alamiry, M. A. H., Walker, M. G., Meijer, A. J. H. M., Sazanovich, I. V., Weinstein, J. A., Thomas, J. A.; Photophysical properties and singlet oxygen production by ruthenium (II) complexes of benzo[i]dipyrido[3,2-a :2' ;3'-c]phenazine : spectroscopic and TD-DFT study, *J. Phys. Chem. A.*, **2009**, *113*, 12754-12762.

<sup>50</sup> Sun, Y., El Ojaimi, M., Hammitt, R., Thummel, R. P., Turro, C.; Effect of ligands with extended π-system on the photophysical properties of Ru (II) complexes, *J. Phys. Chem. B.*, **2010**, *114*, 14664-14670.

<sup>51</sup> Peña, B., Leed, N. A., Dunbar, K. R., Turro, C.; Excited state dynamics of two new Ru (II) cyclometallated dyes : relation to cells for solar energy conversion and comparison to conventional systems, *J. Phys. Chem. C.*, **2012**, *116*, 22186-22195.

<sup>52</sup> Kohne, B., Praefcke, K.; Eine neue und einfache Synthese des dipyrazino[2,3-f;2',3'-h]-chinoxalinringsystems, *Liebigs Ann. Chem.*, **1985**, *3*, 522-528.

<sup>53</sup> Rogers, D. Z.; Improved synthesis of 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene, J. Org. Chem., 1986, 51, 3904-3905.

<sup>54</sup> Nasielski-Hinkens, R., Benedek-Vamos, M., Maetens, D., Nasielski, J.; A new heterocyclic ligand for transition metals: 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene and its chromium carbonyl complexes, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *217*, 179-182.

<sup>55</sup> Bolger, J., Gourdon, A., Ishow, E., Launay, J.-P.; Stepwise syntheses of mono- and di-nuclear ruthenium tpphz complexes [(bpy)<sub>2</sub>Ru(tpphz)]<sup>2+</sup> and [(bpy)<sub>2</sub>Ru(tpphz)Ru(bpy)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> {tpphz = tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazine}, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1799-1800.

<sup>56</sup> Bolger, J., Gourdon, A., Ishow, E., Launay, J.-P.; Mononuclear and binuclear tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazine (tpphz) ruthenium and osmium complexes, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 2937-2944.
<sup>57</sup> Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A., Choua, S.; Photophysics of Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)<sup>2+</sup>: A novel « light switch » for DNA and photo-oxidant for mononucleotides, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 584-592.

<sup>58</sup> Wärnmark, K., Thomas, J. A., Heyke, O., Lehn, J.-M.; Stereoisomerically controlled inorganic architectures: synthesis of enantio-and diastereo-merically pure ruthenium-palladium molecular rods from enantiopure building blocks, *Chem. Commun.*, **1996**, 701-702.

<sup>59</sup> Majewski, M. B., de Tacconi, N. R., MacDonnell, F. M., Wolf, M. O.; Long-lived, directional photoinduced charge separation in Ru<sup>II</sup> complexes bearing laminate polypyridyl ligands, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 8331-8341.

<sup>60</sup> de Tacconi, N. R., Lezna, R. O., Chitakunye, R., MacDonnell, F. M.; Electroreduction of the ruthenium complex [(bpy)<sub>2</sub>Ru(tatpp)]Cl<sub>2</sub> in water : insights on the mechanism of multielectron reduction and protonation of the tatpp acceptor ligand as a function of pH, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 8847-8858.

<sup>61</sup> Kim, M.-J., Konduri, R., Ye, H., MacDonnell, F. M., Puntoriero, F., Serroni, S., Campagna, S., Holder, T., Kinsel, G., Rajeshwar, K.; Dinuclear ruthenium(II) polypyridyl complexes containing large, redox-active, aromatic bridging ligands: synthesis, characterization, and intramolecular quenching of MLCT excited states, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 2471-2476.

<sup>62</sup> Gill, M. R., Garcia-Lara, J., Foster, S. J., Smythe, C., Battaglia, G., Thomas, J. A.; A ruthenium (II) polypyridyl complex for direct imaging of DNA structure in living cells, *Nature Chem.*, **2009**, *1*, 662-667.

<sup>63</sup> Wilson, T., Williamson, M. P., Thomas, J. A.; Differentiating quadruplexes : binding preferences of a luminescent dinuclear ruthenium (II) complex with four-stranded DNA structures, *Org. Biomol. Chem.*, 2010, 8, 2617-2621.

<sup>64</sup> Baggaler, E., Gill, M. R., Green, N. H., Turton, D., Sazanovich, I. V., Botchway, S. W., Smythe, C., Haycock, J. W., Weinstein, J. A., Thomas, J. A.; Dinuclear ruthenium (II) complexes as two-photon, time-resolved emission microscopy probes for cellular DNA, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, DOI: 10.1002/anie.201309427

<sup>65</sup> Gill, M. R., Derrat, H., Smythe, C. G. W., Battaglia, G., Thomas, J. A.; Ruthenium (II) metallo-intercalators : DNA imaging and cytotoxicity, *ChemBioChem*, 2011, *12*, 877-880.

<sup>66</sup> Knapp, R., Schott, A., Rehahn, M.; A novel synthetic strategy toward soluble, well-defined ruthenium (II) coordination polymers, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 478-480.

<sup>67</sup> Kelch, S., Rehahn, M.; High-molecular-weight ruthenium (II) coordination polymers : synthesis and solution properties, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6185-6193.

<sup>68</sup> Kelch, S., Rehahn, M.; Soluble ruthenium (II) coordination polymers bearing bulky side groups, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 4102-4106.

<sup>69</sup> Ishow, E., Gourdon, A., Launay, J.-P., Lecante, P., Verelst, M., Chiorboli, C., Scandola, F., Bignozzi, C.-A.; Tetranuclear tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazine ruthenium complex: Synthesis, wide-angle X-ray scattering, and photophysical studies, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3603-3609.

<sup>70</sup> Campagna, S., Serroni, S., Bodige, S., MacDonnell, D. M.; Absorption spectra, photophysical properties, and redox behavior of stereochemically pure dendritic ruthenium (II) tetramers and related dinuclear and mononuclear complexes, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 692-701.

<sup>71</sup> Kim, M.-J., MacDonnell, F. M., Gimon-Kinsel, M. E., Du Bois, T., Asgharian, N., Griener, J. C.; Global chirality in rigid decametallic ruthenium dendrimers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 615-619.

<sup>72</sup> Rau, S., Schäfer, B., Gleich, D., Anders, E., Rudolph, M., Friedrich, M., Görls, H., Henry, W., Vos, J. G., A supramolecular photocatalyst for the production of hydrogen and the selective hydrogenation of tolane, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6215-6218.

<sup>73</sup> Tschierlei, S., Karnahl, M., Presselt, M., Dietzek, B., Guthmuller, J., González, L., Schimtt, M., Rau, S., Popp, J. ; Photochemical fate : the first step determines efficiency of H<sub>2</sub> formation with a supramolecular photocatalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 3981-3984.

<sup>74</sup> Barigelletti, F., Juris, A., Balzani, V., Belser, P., Von Zelewsky, A.; Influence of the ligand structure on the electrochemical and spectroscopic properties of ruthenium (II)-polypyridine complexes, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 4115-4119.

<sup>75</sup> Richter, M. M., Brewer, K. J.; Synthesis and characterization of osmium(II) complexes incorporating polypyridyl bridging ligands, *Inorg. Chem. Acta*, **1991**, *180*, 125-131.

<sup>76</sup> Karnahl, M., Tschierlei, S., Kuhnt, C., Dietzek, B., Schmitt, M., Popp, J., Schwalbe, M., Krieck, S., Görls, H., Heinemann, F. W., Rau, S.; Synthesis and characterization of regioselective substituted tetrapyridophenazine ligands and their Ru(II) complexes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 2359-2370.

<sup>77</sup> Demeunynck, M., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; Tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]acridine (tpac) : a new extended polycyclic bis-phenanthroline ligand, *Tet. Lett.*, **2002**, *43*, 261-264.

<sup>78</sup> Elias, B., Herman, L., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; Dinuclear Ru<sup>II</sup>PHEHAT and TPAC complexes: effects of the second Ru<sup>II</sup> center on their spectroelectrochemical properties, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 4979-4988.

79 Rochester, C. H.; Organic Chemistry, A Series of Monographs, Academic Press, New York, 1970, Vol. 7.

<sup>80</sup> Kirsch-De Mesmaeker, A., Jacquet, L., Masschelein, A., Vanhecke, F., Heremans, K.; Resonance Raman spectra and spectroelectrochemical properties of mono- and polymetallic ruthenium complexes with 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 2465-2470.

<sup>81</sup> de Buyl, F., Kirsch-De Mesmaeker, A., Tossi, A., Kelly, J. M.; Medium dependence of the spectroscopic and photophysical properties of Ru(bpy)<sub>2</sub>(HAT)<sup>2+</sup>. The effect of solvent, pH and binding to polyelectrolytes, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1991**, *60*, 27-45.

<sup>82</sup> Lecomte, J.-P., Kirsch-De Mesmaeker, A., Orellana, G.; Photophysics of polyazaaromatic ruthenium(II) complexes interacting with DNA, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 5382-5388.

<sup>83</sup> Jacquet, L., Kirsch-De Mesmaeker, A.; Spectroelectrochemical characteristics and photophysics of a series of Ru (II) complexes with 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene: effects of polycomplexation, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, *88*, 2471-2480.

<sup>84</sup> Boisdenghien, A., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> and [Ru(phen)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>: two ruthenium (II) complexes with the same ligands but different photophysics and spectroelectrochemistry, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 7678-7685.

<sup>85</sup> Juris, A., Balzani, V., Barigelletti, F., Campagna, S., Belser, P., Von Zelewsky, A.; Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 85-277.

<sup>86</sup> Chiorboli, C., Bignozzi, C. A., Scandola, F., Ishow, E., Gourdon, A., Launay, J.-P.; Photophysics of dinuclear Ru(II) and Os(II) complexes based on the tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2'''-3'''-j]phenazine (tpphz) bridging ligand, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 2402-2140.

<sup>87</sup> Chiorboli, C., Rodgers, M. A., Scandola, F.; Ultrafast processes in bimetallic dyads with extended aromatic bridges. Energy and electron transfer pathways in tetrapyridophenazine-bridged complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 483-491.

<sup>88</sup> Ali, Md. M., MacDonnell, F. M.; Topospecific self-assembly of mixed-metal molecular hexagons with diameters of 5.5 nm using chiral control, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11527-11528.

<sup>89</sup> Leveque, J., Elias, B., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; Dentritic tetranuclear Ru(II) complexes based on the nonsymmetrical PHEHAT bridging ligand and their building blocks: Synthesis, characterization, and electrochemical and photophysical properties, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 393-400.

<sup>90</sup> Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A., Kelly, J. M.; Photoreactions of ruthenium (II) and osmium (II) complexes with deoxyribonucleic acid (DNA), *J. Photochem. Photobiol. B*, **1997**, *40*, 91-106.

<sup>91</sup> Kuciauska, D., Liddell, P. A., Lin, S., Johnson, T. E., Weghorn, S. J., Lindsey, J. S., Moore, A. L., Moore, T. A., Gust, D.; An artificial photosynthetic antenna-reaction center complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8604-8614.

<sup>92</sup> De Cola, L., Belser, P.; Photoinduced energy and electron transfer processes in rigidly bridged dinuclear Ru/Os complexes, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *177*, 301-346.

<sup>93</sup> Schanze, K. S., Walters, K. A.; Organic and Inorganic Photochemistry, vol 2, Ed. Ramamurthy, V. Et al.; Marcel Dekker, Inc,: New York, **1998**, 75-127.

<sup>94</sup> Chiorboli, C., Fracasso, S., Ravaglia, M., Scandola, F., Campagna, S., Wouters, K. L., Konduri, R., MacDonnell, F. M.; Primary photoinduced processes in bimetallic dyads with extended aromatic bridges. Tetraazatetrapyridopentacene complexes of ruthenium (II) and Osmium (II), *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 8368-8378.

## Volet B

## Chapitre V

# Synthèse et caractérisation de complexes à base du ligand 9,10diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Celui qui ne connaît pas l'histoire est condamné à la revivre

Karl Marx

#### 1. Introduction

Les amines représentent sans doute une des fonctions les plus importantes en chimie organique. En effet, il est possible, au départ de cette simple fonction, de réaliser un grand nombre de réactions chimiques. Dans le cadre d'une chimie hétérocyclique, la fonction amine est utile dans des réactions de condensation qui permettent de synthétiser un noyau hétérocyclique. C'est le cas par exemple de la synthèse de Skraup qui permet de synthétiser des noyaux de type quinoléine <sup>[1,2]</sup>, ou encore des réactions de doubles condensations qui permettent d'une manière générale de synthétiser un noyau de type pyrazine (figure 1). <sup>[3,4]</sup>



Figure 1: Réaction de Skraup (gauche) et double condensation de la 5,6-diaminoquinoxaline (droite)

En chimie de coordination, les amines peuvent remplir différents rôles. En effet, grâce à leur doublet non-liant, ces groupements amines peuvent réaliser des liaisons de coordination afin d'obtenir des complexes stables. Un des exemples les plus courants est évidemment le cisplatine (figure 2) dont la structure a été élucidée par Alfred Werner, véritable pionnier de la chimie de coordination. <sup>[5-7]</sup>



Toujours dans le domaine de la chimie de coordination, il est courant d'utiliser des ligands polydentés hétérocycliques. <sup>[8, 9]</sup> Cependant, il est couramment accepté que plus la taille de ces ligands nonsubstitués augmente, plus la solubilité dans les solvants usuels diminue. Afin de palier le problème de solubilité, une approche consiste à construire le ligand sur le complexe précurseur, c'est à dire à venir chélater sur l'ion métallique le ligand porteur des groupements réactifs et d'ensuite réaliser une réaction de condensation pour obtenir le complexe désiré (figure 3).



Figure 3: Exemple de condensation d'un complexe précurseur permettant de palier le problème de solubilité [10]

Cette stratégie a permis au laboratoire de Chimie Organique et Photochimie de l'Université libre de Bruxelles de développer des complexes porteurs du ligand 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène ou 1,10-phénanthroline-5-6-dione afin de les utiliser comme bloc de construction pour des édifices plus élaborés (figure 4).<sup>[11, 12]</sup>



Figure 4: Synthèse du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> au départ de [Ru(phen)<sub>2</sub>(phendione)]<sup>2+</sup> et du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

#### 2. But du travail

Nous proposons dans le cadre de ce chapitre de détailler la synthèse de complexes à base du ligand 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène, à savoir le [Ru(phen)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup> dont la synthèse a déjà été rapportée dans la littérature ainsi que le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup>. Ce dernier complexe revêt un intérêt primordial dans le cadre de cette thèse de doctorat à différents niveaux. Tout d'abord, ce complexe inédit servira de bloc de construction pour la synthèse de nombreux complexes contenant des ligands plans étendus, dont le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>, pièce manquante dans le panel de complexes à base du ligand PHEHAT. Ensuite et de manière plus importante encore, il sera exploité pour la synthèse des complexes à base du ligand TAPHAT, élément central de cette thèse de doctorat (figure 5).



Figure 5: Voies de synthèse des complexes à base des ligands plan étendu PHEHAT et TAPHAT et de ligands ancillaires 1,10-phénanthroline (X = CH) ou 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène (X = N)

#### 3. Synthèse de complexes à base du ligand 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

### 3.1. Synthèse du [Ru(phen)2(diNH2-TAP)]2+

La synthèse du complexe précurseur  $[Ru(phen)_2(diNH_2-TAP)]^{2+}$  a été réalisée selon une méthode décrite dans la littérature. <sup>[12]</sup> Cette synthèse consiste à faire réagir le complexe précurseur  $[Ru(phen)_2Cl_2]$  avec le ligand 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène dans un mélange EtOH/H<sub>2</sub>O 1/1 à l'abri de la lumière et sous atmosphère inerte (figure 6). Comme nous le verrons par la suite, la mise en œuvre d'une atmosphère inerte représente un paramètre primordial pour le bon déroulement de la réaction.



Figure 6: Synthèse du [Ru(phen)2(diNH2-TAP)]2+

Après séparation sur colonne d'alumine, deux fractions pures peuvent être récoltées. La première est constituée du complexe d'intérêt, à savoir le [Ru(phen)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup> de couleur orange alors que la seconde sera par la suite identifiée comme étant le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(dimino-TAP)]<sup>2+</sup> de couleur rose (figure 7).



Figure 7: Les complexes [Ru(phen)2(diNH2-TAP)]2+ (à gauche) et [Ru(phen)2(diiminoTAP)]2+ (à droite)

Bien que cette synthèse ait été réalisée à de nombreuses reprises au cours des dernières années, aucune thèse ne fait état de l'obtention d'un produit rose correspondant au complexe qui serait chélaté via des fonctions imines. Nous avons cependant pu trouver une publication datant de 1999 par Ishow *et al.* qui stipule dans le début d'un paragraphe que :

« Attempts to prepare the precursor diamino complex [Ru(bpy)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>phen)]<sup>2+</sup> by reaction of 5,6diamino-1,10-phenanthroline with [Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in the presence of AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> mostly gave the phenanthrolinediimido complex and the dinuclear [(bpy)<sub>2</sub>Ru(tpphz)Ru(bpy)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> arising from the autocondensation of the phendiamine in oxidizing conditions »



Figure 8: Représentation des observations réalisées par Ishow et al. en 1999

Il est important de noter que les auteurs utilisent dans ce cas-ci du AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> pour activer le complexe précurseur. De plus, l'utilisation de conditions oxydantes est désignée comme responsable pour la formation du complexe chélaté via les imines ainsi que pour la formation du complexe binucléaire. Dans notre cas cependant, nous n'utilisons pas de AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> et la réaction s'effectue sous argon. Il n'est cependant pas possible d'exclure complètement la présence d'oxygène dans le milieu car ce dernier est simplement dégazé à l'argon par bullage pendant 30 minutes avant d'être placé sous une

atmosphère inerte. Il se pourrait donc que de faibles quantités d'oxygène dissous soient encore présentes dans le milieu réactionnel, ou que le processus d'oxydation provienne d'un autre composé que l'oxygène dissous, comme le solvant par exemple. Il faut cependant insister sur le fait que cette synthèse permet d'obtenir le complexe d'intérêt avec de bons rendements et que le dérivé chélaté via les amines est un produit secondaire.

### 3.2. Synthèse du [Ru(TAP)2(diNH2-TAP)]2+

Bien que la synthèse de ce complexe précurseur ait déjà fait l'objet de nombreuses recherches au sein du laboratoire, nous avons tout de même décidé dans un premier temps de transposer la synthèse décrite précédemment à la synthèse du complexe comportant des ligands ancillaires de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Cette synthèse n'a cependant jamais permis d'isoler le complexe d'intérêt. En effet, malgré les changements opérés dans le choix des solvants, le complexe obtenu après réaction correspondait à chaque fois uniquement au complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diimino-TAP)]<sup>2+</sup>.



Figure 9: Synthèse du [Ru(TAP)2(diimino-TAP)]2+



Figure 10: Spectre RMN <sup>1</sup>H du [Ru(TAP)2(diiminoTAP)]<sup>2+</sup>.2PF6 relevé dans le CD3CN à 600 MHz et à 25°C

Attribution	δ (ppm)	Multiplicité	J (Hz)	Intensité relative
NH	13,32	Se		2
H2 ou 7	9,22	d	2,4	2
Нβ	9,06	m		2
H7 ou 2	9,00	d	2,4	2
Ηα	8,87	d	1,2	2
H3 ou 6	8,62	d	1,2	2
H9,10	8,61	Système AB		4
H6 ou 3	8,23	d	3	2

Tableau 1: Données RMN <sup>1</sup>H pour le complexe [Ru(TAP)2(diiminoTAP)]<sup>2+</sup> .2PF6<sup>-</sup> dans le CD3CN à 600 MHz. Se correspond à un singulet élargi

La symétrie du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diimino-TAP)]<sup>2+</sup> nous permet de considérer les deux ligands 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène comme étant équivalents tout comme les protons 2, 7 ainsi que 3 et 6 du ligand 9,10-diimino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Nous pouvons également observer la présence d'un signal mal défini à 9,06 ppm. Ce signal correspond à un proton du ligand 9,10-diimino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Cette mauvaise résolution du signal, bien que non expliquée, a cependant déjà été observée pour certains complexes tels que le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(phendione)]<sup>2+</sup>. Il semblerait que la concentration ait une influence sur l'élargissement de ces signaux et qu'une certaine forme d'interaction entre les ligands 9,10-diimino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène de deux complexes ait lieu, pouvant dès lors expliquer un possible élargissement du signal.

De manière plus importante, nous pouvons noter la présence d'un singulet élargi à 13,32 ppm. Ce singulet élargi, observable dans l'acétonitrile deutéré, correspond aux protons imino du ligand 9,10diimino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène complexé. En effet, cette gamme de déplacement chimique correspond à la gamme attendue pour ce type de protons. Si nous étions en présence d'un ligand de type 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène, nous nous attendrions à observer un signal élargi intégrant pour quatre protons et ayant un déplacement chimique compris entre 6 et 9 ppm.

Afin de pouvoir confirmer que le produit obtenu correspond au complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diimino-TAP)]<sup>2+</sup>, nous avons procédé au relevé d'un spectre de masse en mode électrospray (figure 11).





L'analyse du spectre de masse permet de mettre en évidence deux pics, à savoir le pic parent qui apparaît à 338,0 Th et correspond au complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diimino-TAP)]<sup>2+</sup> bichargé n'ayant aucun contre ion, ainsi que le pic à 676,1 Th qui correspond au complexe porteur du ligand 9,10-diimino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène qui aurait été monoréduit et serait donc monochargé.

L'analyse par spectrométrie de masse haute résolution a également permis de confirmer que le composé obtenu était bien le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diiminoTAP)]<sup>2+</sup> (tableau 2).

Formule Brute	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> N <sub>14</sub> F <sub>6</sub> P <sup>96</sup> Ru
Masse calculée	815,0557
Masse mesurée	815,0518
Tableau 2: Dennies HDMC no.	as le somplere (Du/TAD)-/diimine TAD)2+

Tableau 2: Données HRMS pour le complexe [Ru(TAP)2(diimino-TAP)]2+

Vu l'impossibilité d'obtenir le complexe d'intérêt possédant les fonctions amines libres via cette voie de synthèse, nous nous sommes donc concentrés sur la mise au point d'une voie de synthèse alternative.

Dans un premier temps, nous avons envisagé de protéger les fonctions amines du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène à l'aide de différents groupements tels que le tosyle ainsi que le phthalimide. L'utilisation de ses deux groupements permet de multiplier les essais de chélation, mais également de déprotection, permettant dès lors de sélectionner les meilleures conditions de chélation, déprotection et stabilité du complexe. En effet, les techniques généralement utilisées pour déprotéger ces fonctions font souvent appel à de l'eau et de l'acide sulfurique pour ce qui concerne les groupements tosyles, et de l'hydrate d'hydrazine dans de l'éthanol ou du méthanol pour ce qui concerne les dérivés phthalimide.



Figure 12: Protection du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène via une réaction de tosylation

La protection d'une fonction amine à l'aide de chlorure de *p*-toluènesulfonyle s'effectue dans la pyridine à reflux (figure 12). Cette synthèse permet d'obtenir le dérivé mono-protégé rapidement et facilement avec un rendement de 92%. Il est important de noter que dans tous les essais réalisés, le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène dont les deux fonctions amine seraient protégées n'a jamais pu être obtenu. Il semblerait donc qu'une fois la première fonction amine protégée, la disponibilité électronique du doublet non-liant de la deuxième fonction amine soit moindre, empêchant dès lors une deuxième réaction. Il se pourrait également que l'introduction du premier groupement tosyle entraîne un encombrement stérique empêchant dès lors la réaction avec un deuxième groupement tosyle. Bien qu'il existe de nombreux exemples concernant la tosylation d'*ortho*-diamines, la présence du troisième cycle aromatique sur le squelette 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène restreint davantage les conformations accessibles au premier groupement tosyle, ce qui pourrait empêcher la deuxième réaction de tosylation.



Figure 13: Protection du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène via une réaction de phthalimidation

Un deuxième type de groupement protecteur a également été introduit sur le 9,10-diamino-1,4,5,8tétraazaphénanthrène, à savoir le groupement phthalimide (figure 13). Cette protection s'effectue dans l'acide acétique et procède également avec un excellent rendement de 91%.

Ces deux ligands à notre disposition, nous avons ensuite réalisé de nombreux essais de chélation entre ces ligands et le complexe précurseur [Ru(TAP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] ou son dérivé activé sous la forme d'un complexe bisaquo. Aucun des essais réalisés (DMF, eau, eau/éthanol, chauffage classique, chauffage micro-ondes) n'a permis d'obtenir le complexe d'intérêt <sup>[13]</sup>. Nous obtenons dans tous les cas les produits de départ n'ayant pas réagi ou le complexe bischélate dont les ligands chlorures ont été substitués par des molécules de solvant.

Vu l'impossibilité de chélater le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène dont une des fonctions amines est protégée, nous nous sommes focalisés sur la mise au point d'une voie de synthèse basée sur le ligand 9-NH<sub>2</sub>-10-NO<sub>2</sub>-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. En effet, avant de mettre au point une synthèse sous atmosphère inerte, Ishow *et al.* ont montré dans leur publication de 1999 qu'afin de palier les problèmes mentionnés précédemment, il était possible de réaliser la synthèse du complexe précurseur porteur d'un ligand 5-amino-6-nitro-1,10-phénanthroline (figure 14). Une fois ce complexe précurseur isolé, il est possible de réaliser une réaction de réduction catalytique afin d'obtenir le composé diaminé d'intérêt.



Figure 14: Voie de synthèse décrite par Ishow *et al.* permettant d'obtenir le [Ru(bpy)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>-phen)]<sup>2+</sup> par réduction du [Ru(bpy)<sub>2</sub>(5-NH<sub>2</sub>-6-NO<sub>2</sub>-phen)]<sup>2+</sup>

C'est donc dans cette optique que nous avons dans un premier temps synthétisé le ligand 9-NH<sub>2</sub>-10-NO<sub>2</sub>-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène (figure 15).<sup>[14, 15]</sup>



Figure 15: Voie de synthèse du 9-NH2-10-NO2-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Ce ligand dont la synthèse a déjà été rapportée dans la littérature a cependant fait l'objet d'une optimisation pour la dernière étape, permettant d'augmenter le rendement de 68% à 98% en utilisant les mêmes conditions que celles décrites pour l'amination de la 6-NO<sub>2</sub>-quinoxaline. Il est aussi important de signaler que l'étape de nitration du dérivé ditosylé ne doit pas procéder sur des quantités supérieures à 7 grammes de produit de départ, comme mentionné dans l'article original. <sup>[14]</sup> En effet, en cours de réaction, le milieu réactionnel tend à s'épaissir fortement et peut dès lors bloquer l'agitation magnétique, entraînant un échauffement local pouvant dégrader le produit. Bien qu'un agitateur mécanique puisse être utilisé pour palier le problème d'épaississement du milieu réactionnel, il est cependant nécessaire de ne pas dépasser les quantités décrites.

Une fois le ligand 9-NH<sub>2</sub>-10-NO<sub>2</sub>-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène obtenu, nous avons optimisé la chélation de ce dernier sur le complexe précurseur [Ru(TAP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] ou sa forme activée. Pour certaines optimisations, nous avons soit utilisé un chauffage dit classique, soit un chauffage par irradiation micro-ondes. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 3 :

Entrée	Complexe précurseur	Solvant	Température	Temps	Rendement
1	Ru(TAP)2Cl2	H <sub>2</sub> O	Reflux	48 h	19 %
2	Ru(TAP)2Cl2	H <sub>2</sub> O	120°C 200W	1 h	33 %
3	[Ru(TAP)2(H2O)2]2+	EtOH	Reflux	24h	10 %
4	Ru(TAP)2Cl2	Ethylène glycol	160°C	24h	37 %

Tableau 3: Essais réalisés pour la synthèse du [Ru(TAP)2(9-NH2-10-NO2-TAP)]2+

Nous avons donc pu obtenir le complexe d'intérêt, à savoir le  $[Ru(TAP)_2(9-NH_2-10-NO_2-TAP)]^{2+}$  avec un rendement maximum de 33% par irradiation micro-ondes ou 37% par chauffage classique dans l'éthylène glycol. Ce rendement demeure cependant relativement faible par rapport à la formation d'autres complexes analogues. Ce rendement faible pourrait provenir de différents facteurs. Tout d'abord, il se pourrait que la faible solubilité du ligand 9-NH<sub>2</sub>-10-NO<sub>2</sub>-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène représente un facteur limitant. En effet, ce ligand est très peu soluble dans les solvants couramment utilisés pour la formation de complexes de ruthénium. Il se pourrait également qu'à cause d'un chauffage prolongé à haute température, l'amine commence à se dégrader, entraînant ainsi la dégradation du produit de départ ou la dégradation du complexe formé. Finalement, il est envisageable que le ligand 9-NH<sub>2</sub>-10-NO<sub>2</sub>-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène, vu son caractère  $\pi$ -déficient prononcé, se chélate naturellement moins facilement que des ligands analogues, entraînant dès lors un faible rendement. Néanmoins, ce complexe a tout de même pu être obtenu avec un rendement acceptable et reproductible.



Figure 16: Spectre RMN <sup>1</sup>H du complexe [Ru(TAP)2(9-NH2-10-NO2-TAP)]<sup>2+</sup>.2Cl<sup>-</sup> relevé dans le CD3OD à 300 MHz

En se basant sur la structure du complexe représentée à la figure 17, nous pouvons attribuer les signaux RMN <sup>1</sup>H. Ces attributions ainsi que leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 4.



Figure 17: Structure et numérotation du complexe [Ru(TAP)2(9-NH2-10-NO2-TAP)]2+

Attribution	δ (ppm)	Multiplicité	J (Hz)	Intensité relative
H2,2',7 ou 7'	9,13	d	1,5	1
H2,2',7 ou 7'	9,12	d	1,5	1
H2,2',7 ou 7'	9,06	d	2,4	1
Ηγ	9,05	d	2,4	1
Нβ	9,02	d	3,0	1
H2,2',7 ou 7'	8,77	d	2,7	1
H <sub>9,10</sub>	8,68	Système AB		4
H3,3',6 ou 6' et H8	8,54	Doublets imbriqués	2,7	2
H3,3',6 ou 6'	8,51	d	3,0	1
H3,3',6 ou 6'	8,42	d	2,7	1
Ηα	8,40	d	3,0	1
H3.3'.6 ou 6'	7,99	d	2,8	1

Tableau 4: Données RMN <sup>1</sup>H pour le complexe [Ru(TAP)2(9-NH2-10-NO2-TAP)]<sup>2+</sup>.2Cl<sup>-</sup> dans le CD3OD à 300 MHz

Le ligand chélaté 9-NH<sub>2</sub>-10-NO<sub>2</sub>-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène, non symétrique, présente quatre signaux en RMN <sup>1</sup>H, correspondant chacun à un proton. Cette non-symétrie du ligand 9-NH<sub>2</sub>-10-NO<sub>2</sub>-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène ne se fait cependant pas ressentir sur l'entièreté du complexe qui va conserver un certain degré de symétrie. Le spectre RMN étant relevé dans le méthanol deutéré, nous n'observons pas les protons correspondant à la fonction amine, ces derniers étant labiles et donc échangés avec le solvant. Il est cependant possible de relever un spectre dans l'acétonitrile deutéré, permettant dès lors de récupérer le signal de l'amine à 7,80 ppm.

Le spectre de masse relevé en mode électrospray est présenté à la figure 18.



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

Il est possible de remarquer la présence de trois pics majeurs. Le pic parent apparaît à 354,00 Th et correspond au complexe bichargé n'ayant aucun contre ion. Le pic à 707,03 Th correspond au complexe d'intérêt qui aurait été déprotonné et serait donc monochargé. Le pic à 834,94 Th correspond au complexe d'intérêt auquel est additionné un contre-ion iodure.

L'analyse par spectrométrie de masse haute résolution a également permis de confirmer que le composé obtenu était bien le composé désiré (tableau 5).

Formule Brute	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> N <sub>14</sub> O <sub>2</sub> <sup>96</sup> Ru <sup>127</sup> I
Masse calculée	828,9858
Masse mesurée	828,9869
Tableau 5: Données HRMS pour	le complexe [Ru(TAP)2(9-NH2-10-NO2-TAP)]2+.2PF6

Il est important de noter dans ce cas-ci que la masse exacte du complexe a été calculée pour une formule brute contenant un contre-ion de type iodure. Ce contre-ion provient en fait du standard interne utilisé pour la calibration des mesures de spectrométrie de masse à haute résolution.

L'étape suivante pour synthétiser le complexe désiré consiste à réduire le groupement nitro présent sur le complexe. Quelques systèmes rapportés dans la littérature permettent de réduire le groupement nitro d'un ligand porté par un complexe. <sup>[16-19]</sup>



Figure 19: Exemple de réduction sur un complexe de ruthénium<sup>II</sup> à l'aide d'hydrate d'hydrazine de Pd/C 10%

Le premier système utilise le même type de réaction que celle décrite par Ishow *et al.* sur le complexe porteur du ligand 5-NH<sub>2</sub>-6-NO<sub>2</sub>-1,10-phénanthroline, à savoir de l'hydrate d'hydrazine et un catalyseur de palladium dispersé sur charbon (figure 19). Bien que le choix de solvant puisse différer entre les systèmes rapportés dans la littérature, ce type de réaction s'est avéré fort efficace pour convertir les groupements nitro en groupements amine avec de bons rendements. Cette réaction nécessite toutefois l'utilisation d'hydrate d'hydrazine qui est un composé toxique et cancérigène.



Figure 20: Exemple de réduction sur un complexe de ruthénium<sup>II</sup> à l'aide d'hydrate d'hydrazine de Nickel de Raney

La deuxième méthode rapportée dans la littérature consiste en la réduction du groupement nitro à l'aide d'hydrate d'hydrazine et d'un catalyseur au Nickel de Raney (figure 20). Ce catalyseur peut cependant s'avérer compliqué à manipuler en raison de sa forte réactivité. Il permet néanmoins généralement de réduire des groupements nitro en amine avec de bons rendements.



Figure 21: Exemple de réduction sur un complexe de ruthénium<sup>II</sup> à l'aide de dihydrogène et de Pd/C 5%

Le dernier type de réduction que nous allons brièvement décrire ici consiste en une hydrogénation catalytique à l'aide de dihydrogène (figure 21). Le catalyseur utilisé dans ce cas est également du palladium dispersé sur charbon. Ce type de réduction permet généralement de réduire les groupements nitro avec de bons rendements mais nécessite toutefois l'utilisation de dihydrogène ainsi qu'un équipement adapté permettant le bon déroulement de la réaction.

Par soucis de facilité de mise en œuvre ainsi que par habitude des réactifs utilisés, nous nous sommes focalisés sur la réduction du composé d'intérêt à l'aide d'un système d'hydrate d'hydrazine et de palladium sous charbon, dans un mélange MeOH/EtOH sous atmosphère inerte.



Figure 22: Schéma de réduction du [Ru(TAP)2(9-NH2-10-NO2-TAP)]2+ en [Ru(TAP)2(diNH2-TAP)]2+

Cette synthèse a permis d'obtenir le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup>, après purification sur colonne d'alumine, avec un rendement de 78 %.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H relevé dans le méthanol deutéré est représenté à la figure 23 et le spectre de corrélation COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H, relevé également dans le méthanol deutéré, est quant à lui représenté à la figure 24.



Figure 23: Spectre RMN <sup>1</sup>H du complexe [Ru(TAP)2(diNH2 -TAP)]<sup>2+</sup>.2Cl<sup>-</sup> relevé dans le CD3OD à 400 MHz

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



Figure 24: Spectre de corrélation <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub> -TAP)]<sup>2+</sup>.2Cl<sup>-</sup> relevé dans le CD<sub>3</sub>OD à 400 MHz

En se basant sur la structure du complexe représentée à la figure 25, nous pouvons attribuer les signaux RMN <sup>1</sup>H. Ces attributions ainsi que leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 6.



Figure 25: Structure et numérotation du complexe [Ru(TAP)2(diNH2 -TAP)]2+

Attribution	δ (ppm)	Multiplicité	J (Hz)	Intensité relative
H <sub>7 ou 2</sub>	9,07	d	2,8	2
H <sub>2 ou 7</sub>	9,05	d	2,4	2
Нβ	8,83	d	2,4	2
H <sub>9,10</sub>	8,67	s*		4
NH <sub>2</sub>	8,49	Se		4
H <sub>6 ou 3</sub>	8,43	d	2,8	2
H <sub>3 ou 6</sub>	8,38	d	2,4	2
Ηα	8,01	d	2,8	2

Tableau 6: Données RMN <sup>1</sup>H du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub> -TAP)]<sup>2+</sup>.2Cl<sup>-</sup> relevé dans le CD<sub>3</sub>OD à 400 MHz. L'indication s\* définit un singulet par isochronie accidentelle La réaction de réduction permet de restaurer un axe de symétrie C<sub>2</sub> au sein du complexe, rendant dès lors l'attribution des signaux obtenus en RMN <sup>1</sup>H plus aisée. Notons que la présence d'un singulet élargi correspondant aux deux fonctions amine est observée alors que le spectre RMN <sup>1</sup>H a été relevé dans le méthanol deutéré. Ce signal élargi n'intègre cependant pas pour quatre protons. Il semblerait donc que la présence d'une *ortho*-diamine ralentisse ou empêche partiellement le processus d'échange de protons avec le solvant. Nous avons cependant également relevé un spectre RMN <sup>1</sup>H dans l'acétonitrile deutéré, ce qui a permis d'observer le singulet élargi correspondant à la diamine et intégrant cette fois-ci pour quatre protons, confirmant dès lors que le produit obtenu est bien le produit désiré.

Le composé d'intérêt a également été caractérisé par spectrométrie de masse (figure 26).



Figure 26: Zoom sur les zones d'intérêt du spectre de masse. A gauche, le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup> bichargé, et à droite le complexe possédant un contre-ion hexafluorophosphate.

L'analyse par spectrométrie de masse en mode électrospray permet de mettre en évidence le pic parent à 339,0 Th correspondant au complexe d'intérêt sans contre-ion et donc bichargé. D'autres pics ayant une intensité de 10% et présentant un profil de ruthénium peuvent être attribués soit à des impuretés, soit à des molécules de solvant adduites au complexe.

L'analyse par spectrométrie de masse haute résolution a également permis de confirmer que le composé obtenu était bien le composé désiré (tableau 7).

Formule Brute		C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> N <sub>14</sub> F <sub>6</sub> P <sup>96</sup> Ru	
Masse	calculée	817,0713	
Masse	mesurée	817,0713	
Tableau	7: Données HRMS pour le con	nplexe [Ru(TAP)2(diNH2 -TAP)]2+,2PF6	-

Tableau 7: Donnees HKMS pour le complexe [Ru(TAP)2(dINH2 - TAP)]\* .2PF6

#### 4. Caractérisation photochimique

Nous allons à présent nous focaliser sur les propriétés photochimiques des différents complexes mentionnés dans ce chapitre, à savoir le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(9-NH<sub>2</sub>-10-NO<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup>, le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(9,10-diNH<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup> ainsi que le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diiminoTAP)]<sup>2+</sup>.

## 4.1. Le [Ru(TAP)2(9-NH2-10-NO2-TAP)]2+

Bien que le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(9-NH<sub>2</sub>-10-NO<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup> ne soit utile que comme intermédiaire dans la synthèse du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(9,10-diNH<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup>, il nous a tout de même semblé opportun de détailler ses caractéristiques photochimiques.



Figure 27: Spectre d'absorption (rouge) et d'émission (bleu) du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(9-NH<sub>2</sub>-10-NO<sub>2</sub> -TAP)]<sup>2+</sup> sous la forme Cl<sup>-</sup> dans l'eau (à gauche) et sous la forme PF<sub>6</sub><sup>-</sup> dans l'acétonitrile (à droite)

Le complexe  $[Ru(TAP)_2(9-NH_2-10-NO_2-TAP)]^{2+}$  présente un spectre d'absorption relativement classique lorsqu'il est comparé à des complexes typiques tels que  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ . Il présente une absorbance intense aux longueurs d'ondes inférieures à 300 nm qui correspondent à des transitions centrées sur les ligands. Une bande d'absorption de type MLCT, comprise entre 400 et 450 nm, est présente dans l'eau ainsi que dans l'acétonitrile. Il nous est cependant difficile pour l'instant de définir si l'absorption d'un photon correspond à une transition du ruthénium vers un ligand TAP ou vers le ligand 9-NH<sub>2</sub>-10-NO<sub>2</sub>-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Les deux ligands devraient en effet présenter un caractère  $\pi$ -déficient similaire. Le peuplement de l'état excité via l'absorption d'un photon dans la bande MLCT du complexe  $[Ru(TAP)_2(9-NH_2-10-NO_2-TAP)]^{2+}$  permet de donner lieu à un phénomène de désactivation radiative via l'émission d'un photon à une longueur d'onde de 606 nm dans l'eau ainsi que dans l'acétonitrile. Il est cependant nécessaire de noter que le complexe présente une intensité d'émission qui est moindre dans l'eau que dans l'acétonitrile. L'émission centrée aux alentours de 600 nm correspond à l'énergie habituelle pour les complexes composés de trois ligands  $\pi$ -déficients.

Les mesures de durées de vie du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(9-NH<sub>2</sub>-10-NO<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup> ont été réalisées dans l'eau pour le complexe possédant des contre-ions chlorure et dans l'acétonitrile pour le complexe possédant des contre-ions hexafluorophosphate, sous air sous argon. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 8.

Complexe	Air	Argon
[Ru(TAP)2(9-NH2-10-NO2-TAP)]2+.2Cl	396 ns	478 ns
[Ru(TAP)2(9-NH2-10-NO2-TAP)]2+.2PF6	177 ns	562 ns

Tableau 8: Durées de vie du complexe [Ru(TAP)2(9-NH2-10-NO2 -TAP)]<sup>2+</sup> dans l'eau sous la forme Cl<sup>-</sup> et l'acétonitrile sous la forme PF6<sup>-</sup>, sous air et sous argon De manière générale, nous pouvons observer une augmentation de la durée de vie lorsque la solution est désoxygénée. En effet, la luminescence du complexe à l'état excité peut être inhibée suite à la réaction avec l'oxygène dissous en solution pour retourner à l'état fondamental. Le fait de dégazer la solution par barbotage à l'argon permet donc de diminuer cette voie d'inhibition et d'augmenter dès lors la durée de vie de l'état excité. Nous pouvons remarquer que ce phénomène est plus important dans l'acétonitrile que dans l'eau, en raison d'une différence dans la quantité d'oxygène dissous en solution. La concentration en oxygène dans l'acétonitrile est de 2,42x10<sup>-3</sup> M<sup>[20]</sup> alors qu'elle est de 0,278 x10<sup>-3</sup> M<sup>[21]</sup> dans l'eau. Il est dès lors normal d'observer une augmentation de durée de vie lors du dégazage à l'argon beaucoup plus importante dans l'acétonitrile que dans l'eau.

## 4.2. [Ru(TAP)2(9,10-diNH2-TAP)]2+ et [Ru(TAP)2(diiminoTAP)]2+

#### 4.2.1. Absorption et Emission

Les spectres d'absorption des complexes [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diimino-TAP)]<sup>2+</sup> sont représentés ci dessous (figure 28). Ces spectres ont été relevés dans l'eau, à température ambiante.



gure 28: Spectre d'absorption relevé dans l'eau du complexe [Ru(TAP)2(diNH2-TAP)]2+.2Cl<sup>-</sup> (à gauche) et e complexe [Ru(TAP)2(diimino-TAP)]2+.2Cl<sup>-</sup> (à droite)

Nous pouvons observer, pour le complexe  $[Ru(TAP)_2(diNH_2-TAP)]^{2+}$ , un spectre d'absorption classique par rapport aux complexes de ruthénium<sup>II</sup> trichélates usuels, à savoir une bande d'absorption dans la région UV, correspondant à des transitions centrées sur le ligand, ainsi qu'une large bande d'absorption présentant des maxima à 410 nm et 440 nm et correspondant à une transition de type MLCT. Cette transition ne peut pas être attribuée avec certitude à une transition du ruthénium vers le ligand 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène ou vers le ligand 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène.

D'autre part, pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diimino-TAP)]<sup>2+</sup>, le comportement observé est relativement différent. En effet, bien que ce complexe possède le même type de transitions centrées sur le ligand dans la région de UV, il ne présente qu'une très faible absorption entre 410 et 440 nm. Cependant, ce complexe présente une bande d'absorption intense centrée à 517 nm. Cette transition pourrait être attribuée à une transition de type MLCT qui localiserait l'électron sur le ligand 9,10-diimino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. En se basant sur les maxima d'absorption dans l'eau, il semblerait que le ligand 9,10-diimino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène permette donc d'abaisser la LUMO du complexe correspondant, résultant donc en des transitions moins énergétiques.

En ce qui concerne l'émission, seul le complexe  $[Ru(TAP)_2(diNH_2-TAP)]^{2+}$  présente une faible émission à 608 nm dans l'eau et une émission à 606 nm dans l'acétonitrile lorsque ce dernier est excité à 410 ou 440 nm (figure 29).



Figure 29: Spectres d'absorption (en noir) et d'émission (en rouge dans l'acétonitrile et en bleu dans l'eau) du complexe [Ru(TAP)2(diNH2TAP)]<sup>2+</sup>

Le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diimino-TAP)]<sup>2+</sup> ne présente pas d'émission lorsqu'il est excité à 517 nm, ni lorsqu'il est excité dans la région comprise entre 410 et 440 nm. Il se pourrait cependant que le complexe émette dans l'infrarouge proche, mais en raison d'une trop faible sensibilité du détecteur dans cette gamme de longueurs d'onde, il nous est impossible de confirmer cette hypothèse. Il se pourrait également que le fait de baisser l'énergie de la MLCT de cette manière entraîne un couplage important avec l'état fondamental, ce qui résulterait en une désactivation rapide.

#### 4.2.2. Durées de vie

Afin de déterminer les durées de vie de l'état excité du complexe dans différents environnements, nous avons procédé de deux manières différentes. En effet, de manière usuelle, la mesure d'une durée de vie repose sur la détection répétée d'un photon après excitation du complexe dans sa bande d'absorption correspondant à la transition de type MLCT. Cependant, dans notre cas, le complexe chélaté via les imines n'est pas émissif et sa durée de vie doit donc être mesurée par une technique dite d'absorption transitoire qui sera détaillée par la suite.

Pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup>, il a été possible de mesurer une durée de vie en mesurant la disparition du signal de luminescence à 600 nm avec le temps. Les durées de vie des complexes sous forme chlorure et hexafluorophosphate, sous air ainsi que sous argon sont reprises dans le tableau suivant.

Complexe	Air	Argon
[Ru(TAP)2(diNH2-TAP)]2+.2Cl	409 ns	509 ns
[Ru(TAP)2(diNH2-TAP)]2+.2PF6	146 ns	160 ns

Tableau 9: Durées de vie du complexe [Ru(TAP)2(diNH2-TAP)]2+ dans l'eau et l'acétonitrile, sous air et sous argon

Nous pouvons observer que les complexes à base du ligand 9,10-diamino-1,4,5,8tétraazaphénanthrène possèdent une durée de vie située dans une échelle de temps relativement classique pour les complexes à base de ligand de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Nous pouvons également observer, surtout dans l'acétonitrile, que la durée de vie n'est presque pas augmentée lorsque la solution est dégazée à l'argon, signe que la luminescence du complexe est peu inhibée par l'oxygène présent en solution. De manière générale, le temps de vie des complexes polypyridiniques de ruthénium<sup>II</sup> est plus court dans l'eau que dans l'acétonitrile, et ce en raison des vibrateurs OH qui favorisent la désactivation non radiative de l'état excité des complexes. Dans le cas des complexes porteurs d'au moins deux ligands 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène toutefois, c'est souvent le phénomène inverse qui est observé, à savoir que la durée de vie dans l'acétonitrile est plus courte que dans l'eau. C'est la cas par exemple du complexe [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> qui possède une durée de vie d'environ 70 ns dans l'acétonitrile et de 200 ns dans l'eau. L'explication provient cette fois du fait que le passage à l'état <sup>3</sup>MC est facilité dans l'acétonitrile car l'écart entre le <sup>3</sup>MLCT et le <sup>3</sup>MC est moins important dans l'acétonitrile que dans l'eau. Dans le cas des complexes [Ru(TAP)2(9-NH2-10-NO2-TAP)]2+ et [Ru(TAP)2(diNH2-TAP)]2+, nous observons que la durée de vie est plus courte dans l'acétonitrile que dans l'eau, en accord avec ce qui est observé pour les complexes porteurs d'au moins deux ligands TAP. Pour le complexe [Ru(TAP)2(9-NH2-10-NO2-TAP)]2+, les différences observées sont liées à la fois au passage vers l'état <sup>3</sup>MC favorisé dans l'acétonitrile et au quenching par l'oxygène très marqué dans ce même solvant. Pour le complexe [Ru(TAP)2(diNH2-TAP)]2+ la situation est légèrement différente. Nous observons en effet très peu de différences entre les durées de vie mesurées sous air et sous argon, que ce soit dans l'eau ou dans l'acétonitrile. Il est possible d'avancer deux hypothèses pour expliquer ce phénomène. Tout d'abord, il se pourrait que les deux fonctions amines agissent comme un « piège » à oxygène, et maintiennent donc une molécule d'oxygène à leur proximité, et ce malgré le dégazage par barbotage à l'argon. Il se pourrait également que le quenching de l'état excité par l'oxygène soit très efficace, et que les traces d'oxygène qui n'auraient pas été chassées par la barbotage à l'argon induisent toujours un quenching de l'état excité, même à très faible concentration.

Comme mentionné précédemment, le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diimino-TAP)]<sup>2+</sup> n'est pas émissif et il a donc été nécessaire d'avoir recours à des mesures d'absorption transitoire pour déterminer sa durée de vie. Cette technique consiste à exciter l'échantillon à l'aide d'une illumination par laser pulsé. Cette excitation a comme conséquence de dépeupler l'état fondamental du complexe pour peupler l'état électronique excité. Une seconde lampe, dite analytique, permet de relever un spectre d'absorption à un temps donné après l'excitation laser. Un spectre différentiel entre une mesure sans excitation laser et une mesure avec excitation laser permet de reconstruire le spectre d'absorption transitoire après un temps donné. En réalisant ces mesures sur une échelle de temps assez large, il est possible de reconstruire un signal de décroissance de l'état excité vers l'état fondamental. A la figure 30 sont représentés les spectres d'absorption transitoire obtenus 10, 15 et 20 ns après le pulse laser.



Figure 30: Disparition du signal transitoire du complexe [Ru(TAP)2(diiminoTAP)]<sup>2+</sup>.2PF6 au cours du temps dans l'acétonitrile, sous air à gauche et sous argon à droite

Ces mesures ont été réalisées dans l'eau ainsi que dans l'acétonitrile, sous air et sous argon. Toutes les mesures ont fourni des spectres d'une allure similaire, mais il semblerait que le signal disparaisse plus rapidement dans l'eau que dans l'acétonitrile. Nous pouvons observer que le signal décroît

extrêmement rapidement entre 10 ns et 20 ns après le pulse laser. Ceci laisse donc supposer que la situation décrite dans ces spectres d'absorption transitoire correspond à la fin de la décroissance caractérisant la durée de vie. Nous avons dès lors réalisé un ajustement paramétrique par une équation exponentielle décroissante afin d'essayer d'obtenir une estimation du temps de vie. Ces résultats sont représentés à la figure 31.



Figure 31: Ajustement mono-exponentiel de la décroissance du signal à 517 nm dans l'acétonitrile du complexe [Ru(TAP)2(diiminoTAP)]<sup>2+</sup>.2PF6<sup>-</sup> sous air (à gauche) et sous argon (à droite)

Cet ajustement permet d'extrapoler une durée de vie de l'ordre de 5 nanosecondes, sous air ainsi que sous argon. Ce temps de vie ne représente qu'une indication et est sans doute entaché d'une erreur importante. En effet, la détermination de durée de vie par absorption transitoire est généralement accompagnée d'une erreur d'environ 20%. De plus, nous nous situons ici dans une échelle de temps proche de la limite de détection de l'appareillage. Il nous paraît donc rationnel de supposer que la durée de vie du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diimino-TAP)]<sup>2+</sup> est inférieure à la nanoseconde et devrait se situer dans une échelle de temps de centaines de picosecondes. Ne possédant pas l'équipement requis pour réaliser des mesures à des temps plus courts que la nanoseconde, cette affirmation ne peut être vérifiée pour l'instant mais semble cohérente. Nous pouvons dès lors également supposer que le fait de baisser l'énergie de la MLCT entraîne bel et bien un couplage plus important avec l'état fondamental, ce qui résulte en une désactivation rapide de l'état excité.

#### 4.2.3. Coefficient d'extinction molaire

Nous avons également déterminé les coefficients d'extinction molaire des complexes à base du ligand 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Pour ce faire, nous avons procédé par la méthode des « pesées » et dilutions. Cette méthode consiste à peser de manière précise une certaine quantité de complexe pour en réaliser une solution stock et ensuite réaliser diverses dilutions. Chaque dilution correspond à une certaine concentration, et chaque concentration correspond à un spectre d'absorption. En relevant suffisamment de spectres d'absorption et en portant le maximum d'absorption en fonction de la concentration, il est possible de réaliser un ajustement paramétrique de ces points à l'aide d'une régression linéaire (figure 32). Le coefficient angulaire de la droite obtenue correspond à la valeur du coefficient d'extinction molaire. De manière à obtenir des résultats reproductibles, les pesées, dilutions et mesures d'absorption ont été réalisées à trois reprises.



Figure 32: Spectres d'absorption du complexe [Ru(TAP)2(diNH2TAP)]<sup>2+</sup> à différentes concentrations (à gauche) et du complexe [Ru(TAP)2(diminoTAP)]<sup>2+</sup> (à droite) permettant d'extrapoler le coefficient d'extinction molaire

L'ajustement paramétrique a permis d'obtenir un coefficient d'extinction molaire de 14500 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 410 nm pour le complexe  $[Ru(TAP)_2(diNH_2-TAP)]^{2+}.2Cl^{-}$  et un coefficient d'extinction molaire de 16200 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 515 nm pour le complexe  $[Ru(TAP)_2(diimino-TAP)]^{2+}.2PF_6^{-}$ . Ces valeurs se situent dans une gamme relativement classique de coefficient d'extinction molaire pour des complexes polypyridiniques de ruthénium<sup>II</sup>. En effet, le complexe  $[Ru(TAP)_3]^{2+}$  possède un coefficient d'extinction molaire de la bande MLCT de 16000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>  $^{[22]}$ ,  $[Ru(bpz)_3]^{2+}$  en possède un de 15000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> et  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  [23] en possède un de 14600 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> et  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  [24].

#### 4.2.4. Photostabilité

Nous avons réalisé des mesures de photostabilité qui consistent à illuminer de manière continue pendant 4 heures un échantillon à l'aide d'une lampe au xénon (figure 33). Des spectres d'absorption sont relevés à des intervalles de temps réguliers afin de pouvoir juger de la photostabilité de l'échantillon.



Figure 33: Spectres d'absorption relevés après différents temps d'illumination. Les spectres du complexe [Ru(TAP)2(diimino-TAP)]<sup>2+</sup> sont représentés à gauche, et ceux du complexe [Ru(TAP)2(diNH2-TAP)]<sup>2+</sup> sont représentés à droite

Nous pouvons observer que les deux complexes sont photostables dans la gamme de temps étudiée. Ce résultat est cependant quelque peu surprenant étant donné que les complexes apparentés de type  $[Ru(TAP)_3]^{2+}$  ou  $[Ru(TAP)_2(HAT)]^{2+}$  ne sont pas photostables. Il semblerait donc que les complexes à base du ligand 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène soient plus photo-stables que leurs analogues non substitués. Cette photostabilité ne peut qu'être attribuée à la présence de groupements
amine ou imine. La polarité de l'état excité du complexe substitué pourrait être plus importante que dans le cas de complexes non substitués. Un solvant polaire stabiliserait donc davantage le niveau de l'état <sup>3</sup>MLCT, augmentant dès lors l'écart énergétique entre l'état <sup>3</sup>MLCT et l'état <sup>3</sup>MC.

## 4.2.5. Rendement quantique de luminescence

Nous avons finalement procédé à des mesures de rendements quantiques de luminescence pour pouvoir obtenir le maximum d'information sur les processus de désactivation impliqués dans le schéma photophysique du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup>. Les valeurs des rendements quantiques de luminescence pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup> sont rassemblées dans le tableau 10. Comme mentionné précédemment, le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diminoTAP)]<sup>2+</sup> n'est pas luminescent et ne sera donc pas discuté dans cette section.

	Eau	Acétonitrile	k <sub>r</sub> (s <sup>-1</sup> ) Eau	k <sub>r</sub> (s <sup>-1</sup> ) Acétonitrile	k <sub>nr</sub> (s <sup>-1</sup> ) Eau	k <sub>nr</sub> (s <sup>-1</sup> ) Acétonitrile
Air	0.0039	0.0040	9.54 x10 <sup>3</sup>	2.74 x10 <sup>4</sup>	2.44 x10 <sup>6</sup>	6.82 x10 <sup>6</sup>
Argon	0.0042	0.0043	8.23 x103	$2.70 \text{ x} 10^4$	1.96 x10 <sup>6</sup>	6.22 x10 <sup>6</sup>

Tableau 10: Rendements quantiques de luminescence pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup> dans l'eau lorsque les contre-ions sont des chlorures et dans l'acétonitrile lorsqu'ils sont de nature hexafluorophosphate ainsi que les constantes cinétiques de désexcitation de l'état <sup>3</sup>MLCT pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup>. L'erreur sur les rendements quantiques de luminescence est inférieure à 20%.

Les valeurs de rendements quantiques de luminescence sont faibles par rapport à celles correspondant au complexe de référence [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> qui présente un rendement quantique de 0,028 sous air et 0,042 sous argon (tableau 10). Ce faible rendement quantique de luminescence implique que la désactivation non radiative constitue une part importante dans la désexcitation du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup>. Afin de confirmer cela, nous avons déterminé les constantes cinétiques de désexcitation de l'état triplet <sup>3</sup>MLCT en utilisant les durées de vie du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup> dans différents solvants, sous air ainsi que sous argon.

Nous pouvons remarquer à l'aide du tableau 10 qu'il existe peu de différence entre les constantes de désexcitation de l'état <sup>3</sup>MLCT sous air ou sous argon. Nous avions déjà pu mettre en évidence grâce à des mesures de durées de vie que l'oxygène avait peu d'influence sur l'état excité du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup>.

A la vue de la valeur importante de la constante cinétique de désexcitation par la voie non radiative, nous pouvons confirmer que cette voie de désexcitation est majoritaire pour le complexe d'intérêt. Cette désactivation pourrait être liée à une interaction entre le solvant et les deux groupements amines libres. En effet, nous savons que le complexe  $[Ru(TAP)_2(diNH_2TAP)]^{2+}$  est photostable et ne passe donc pas à l'état <sup>3</sup>MC. Compte tenu de ces informations, il semble logique d'avancer que les deux groupements amines soient responsables de l'augmentation de la constante cinétique non radiative. Il semble donc que ce soit cette constante qui contrôle la durée de vie du complexe  $[Ru(TAP)_2(diNH_2TAP)]^{2+}$  dans l'acétonitrile.

## 4.2.6. Caractérisation électrochimique

Nous avons également examiné les propriétés électrochimiques des complexes. Nous allons dans un premier temps décrire les résultats obtenus pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup>, puis pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diiminoTAP)]<sup>2+</sup> et nous terminerons par une discussion des résultats obtenus pour ces complexes en les comparant avec des valeurs issues de la littérature.

## 4.2.6.1. [Ru(TAP)2(diNH2-TAP)]2+

#### 4.2.6.1.1. Oxydation



Figure 34: Voltamogramme à pulse différentiel en mode positif du [Ru(TAP)2(diNH2TAP)]<sup>2+</sup>.2PF6<sup>-</sup> dans l'acétonitrile anhydre en présence d'une solution électrolyte 0,1M en hexafluorophosphate de tétrabutylammonium

Les mesures réalisées à des potentiels positifs permettent de mettre en évidence une première vague d'oxydation à +0,84 V vs SCE (figure 34). Ce potentiel d'oxydation est néanmoins trop peu positif par rapport aux valeurs usuelles pour les complexes de ruthénium<sup>II</sup>, de telle manière que cette oxydation ne peut pas correspondre à l'oxydation du centre métallique mais doit correspondre à l'oxydation d'au moins une fonction amine. Une deuxième vague d'oxydation peut être discernée sous la forme d'un épaulement aux alentours de +2 V vs SCE. Cette vague d'oxydation est cependant superposée au phénomène d'oxydation de l'électrolyte, nous empêchant dès lors d'attribuer une valeur précise du potentiel d'oxydation. Ce potentiel d'oxydation se situe cependant dans la gamme des valeurs attendues pour les complexes comportant trois ligands de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène (E = +1,94 V vs SCE pour [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>).





Figure 35: Voltamogrammes cycliques du [Ru(TAP)2(diNH2TAP)]<sup>2+</sup>.2PF6', à des potentiels sélectionnés, dans l'acétonitrile anhydre en présence d'une solution électrolyte 0,1M en hexafluorophosphate de tétrabutylammonium



Figure 36: Voltamogramme à pulse différentiel en mode négatif du [Ru(TAP)2(diNH2TAP)]<sup>2+</sup>.2PF6<sup>-</sup> dans l'acétonitrile anhydre en présence d'une solution électrolyte 0,1M en hexafluorophosphate de tétrabutylammonium

Les mesures réalisées à des potentiels négatifs permettent de mettre en évidence plusieurs vagues de réduction qui correspondent à l'ajout d'électrons sur les ligands chélatés au centre métallique. Il est possible d'observer des vagues de réduction à -0,69 V, -0,85 V, -1,08 V, -1,58 V et -1,81 V vs SCE. Ces processus de réduction se situent dans la gamme de potentiel habituelle pour les complexes porteurs de trois ligands  $\pi$ -déficients de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. En effet, les vagues de réduction du complexe [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> sont centrées à des potentiels de -0,75 V, -0,88 V, -1,10 V, -1,60 V et -1,80 V vs SCE. A la vue des faibles différences de potentiels qui existent entre le complexe [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup>, il nous est compliqué de pouvoir attribuer une quelconque vague de réduction à un ligand donné.

## 4.2.6.2. [Ru(TAP)2(diimino-TAP)]2+

## 4.2.6.2.1. Les complexes à base de ligand imino

Les complexes de ruthénium trischélates à base de ligands dérivés d'imines n'ont été que très peu rapportés dans la littérature. Nous pouvons cependant citer deux exemples issus de la littérature, le premier qui a été rapporté par le groupe de Barton et qui concerne la synthèse du complexe  $[Ru(phi)_3]^{2+}$  et le second qui a été rapporté par le groupe de Zehnder et qui concerne la synthèse de trois complexes,  $[Ru(bpy)(diiminobenzène)_2]^{2+}$ ,  $[Ru(bpy)_2(diiminonaphthalène)]^{2+}$  et  $[Ru(bpy)_2(diiminophénanthrène)]^{2+}$  (figure 37). <sup>[25, 26]</sup>



Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction pour ces différents complexes porteurs de ligands dérivés d'imines sont rassemblées dans le tableau 11.

> Chapitre V – Synthèse et caractérisation de complexes à base du ligand 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Complexe	Oxydation V vs SCE	Réduction V vs SCE
[Ru(phi)3]2+	+ 1,23 ; + 1,42	-0,38 ; -0,60 ; -0,75 ; -0,95 ; -1,11 ; -1,28
[Ru(bpy)(diiminobenzène)2]2+	+ 1,20	-0,43 ; -0,87 ; -1,60 ; -1,96
[Ru(bpy)2(diiminonaphthalène)]2+	+1,04	-0,84 ; -1,46 ; -1,98
[Ru(bpy)2(diiminophénanthrène)]2+	+0,98	-0,90 ; -1,52 ; -2,01

Tableau 11: Potentiels d'oxydoréduction de différents complexes de ruthénium<sup>II</sup> à base de ligands de type imine. Les valeurs de potentiels d'oxydoréduction pour les complexes contenant des ligands ancillaires de type 2,2'-bipyridine sont une estimation sur base des voltampérogrammes rapportés dans la littérature.

[Ru(bpy)2(diiminonaphthalène)]2+ La réduction complexes et première pour les [Ru(bpy)2(diiminophénanthrène)]2+ a lieu aux alentours de -0,9V alors qu'elle à lieu aux alentours de -0,4 V vs SCE pour le complexe [Ru(bpy)(diiminobenzène)2]2+. Notons également pour ce complexe que la deuxième vague de réduction est observée aux alentours de -0.9 V vs SCE alors qu'elle l'est à des potentiels inférieurs à -1,4 V pour les complexes [Ru(bpy)2(diiminonaphthalène)]2+ et [Ru(bpy)2(diiminophénanthrène)]2. Cela provient du fait que le complexe [Ru(bpy)(diiminobenzène)2]2+ possède deux ligands diiminobenzène qui sont plus accepteurs d'électrons que la bipyridine. Dans ce cas, les potentiels de réduction compris entre 0 et -0,7V correspondent à une réduction des ligands diimino, alors que les potentiels de réduction à des valeurs inférieures à -1,2V correspondent à la réduction des ligands 2,2'-bipyridine.

En ce qui concerne le complexe  $[Ru(phi)_3]^{2^+}$ , nous pouvons observer que la réduction des ligands a lieu à des potentiels peu négatifs. En effet, des valeurs de -0,38 V, -0,60 V et – 0,75 V vs SCE correspondent à une première réduction centrée sur chaque ligand diiminophénanthrène. Il est donc possible de voir à quel point le caractère accepteur du ligand influence le potentiel de réduction du complexe. En comparant  $[Ru(phi)_3]^{2^+}$  et  $[Ru(bpy)_2(diiminophénanthrène)]^{2^+}$ , nous pouvons observer l'influence des ligands ancillaires 2,2'-bipyridine ainsi que du ligand diiminophénanthrène. Plus le complexe est porteur de ligands diiminophénanthrène, plus son potentiel d'oxydation est élevé. En parallèle, plus il possède de ligands diiminophénanthrène, moins son potentiel de réduction sera négatif. L'influence des ligands 2,2'-bipyridine se fait énormément remarquer sur les potentiels de réduction. Alors que le complexe  $[Ru(phi)_3]^{2^+}$  présente six vagues de réduction à des valeurs moins négatives que -1,3V, le complexe  $[Ru(bpy)_2(diiminophénanthrène)]^{2^+}$  n'en possède qu'une. Les vagues de réduction à des potentiels plus négatifs que -1,5 V sont dès lors des réductions centrées sur les ligands 2,2'-bipyridine.





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

Il est possible en réalisant des mesures à des potentiels positifs d'obtenir des vagues d'oxydation à +1,77V vs SCE ainsi qu'à environ +2V vs SCE. Ces deux vagues d'oxydation se situent à des potentiels très proches. Par comparaison aux données de la littérature, la vague d'oxydation aux alentours de +2V vs SCE devrait correspondre à l'oxydation du centre de ruthénium<sup>II</sup>. En effet, des complexes comme le [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> ou le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> présentent des vagues d'oxydation à respectivement +1,94 V et +2,02 V vs SCE. La vague d'oxydation à environ +2V vs SCE impliquerait donc que le niveau de la HOMO du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diiminoTAP)]<sup>2+</sup> se situe à des énergies similaires à celles d'autres complexes de ruthénium<sup>II</sup> porteurs de trois ligands  $\pi$ -déficients de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. L'oxydation à +1,77V vs SCE pourrait quant à elle correspondre à une oxydation des fonctions diimines ou à une oxydation des liaisons ruthénium-imine. En effet, ce potentiel est trop peu positif par rapport au potentiel attendu pour l'oxydation du centre de ruthénium<sup>II</sup>.





Figure 39: Voltamogrammes cycliques du [Ru(TAP)2(diiminoTAP)]<sup>2+</sup>.2PF6<sup>-</sup>, à des potentiels sélectionnés, dans l'acétonitrile anhydre en présence d'une solution électrolyte 0,1M en hexafluorophosphate de tétrabutylammonium



Figure 40: Voltamogramme à pulse différentiel en mode négatif du [Ru(TAP)2(diiminoTAP)]<sup>2+</sup>.2PF6<sup>-</sup> dans l'acétonitrile anhydre en présence d'une solution électrolyte 0,1M en hexafluorophosphate de tétrabutylammonium

Complexe	Oxydation V vs SCE	Réduction V vs SCE
[Ru(TAP)2(diNH2-TAP)]2+	+ 0,84 ; > +2	-0,69; -0,85; -1,08; -1,58; -1,81
[Ru(TAP)2(diiminoTAP)]2+	+ 1,77 ;>+2	-0,098 ; -0,70 ; -1,03 ; -1,37 ; -1,58 ; -1,83

Tableau 12 : Potentiels d'oxydoréduction pour les complexes [Ru(TAP)2(diiminoTAP)]2+ et [Ru(TAP)2(diNH2TAP)]2+

En réduction, plusieurs vagues sont observées à -0,098 V, -0,70 V, -1,03 V, -1,37 V, -1,58 V, -1,83 V vs SCE. Bien que la majorité de ces vagues de réduction se situe à des potentiels analogues à ceux observés pour des complexes typiques porteurs de trois ligands  $\pi$ -déficients de type 1,4,5,8tétraazaphénanthrène, nous pouvons cependant observer un potentiel de réduction à une valeur extrêmement peu négative de -0,098 V vs SCE. Cette vague de réduction doit impliquer le ligand 9,10-diimino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène et situerait donc le niveau de la LUMO à une énergie faible fort proche du niveau de la HOMO, ce qui pourrait dès lors expliquer les observations réalisées lors des mesures photochimiques. Pour rappel, nous observons en effet une absorption centrée aux alentours de 520 nm pour le complexe [Ru(TAP)2(diiminoTAP)]2+. Cette absorption est décalée d'environ 100 nm par rapport aux valeurs d'absorption pour les complexes de ruthénium<sup>II</sup> couramment utilisés au laboratoire. Cet écart est la résultante d'un faible écart énergétique entre le niveau HOMO et le niveau LUMO du complexe [Ru(TAP)2(diiminoTAP)]2+. Ce faible écart énergétique entre la HOMO et la LUMO du complexe [Ru(TAP)2(diiminoTAP)]2+ est sans doute également responsable de la non-luminescence de ce dernier. En effet, ce faible écart pourrait induire un couplage important de l'état excité avec l'état fondamental, entraînant dès lors une relaxation rapide. Cela pourrait également induire une luminescence de l'état excité dans une gamme de longueurs d'onde qui n'est pas détectable à l'aide des appareillages couramment utilisés au laboratoire.

De plus, ce type de réduction pour des systèmes analogues est rapporté à des potentiels allant de -0,3 V à -0,5 V vs SCE (tableau 11). Dans notre cas, la présence de quatre atomes d'azote au sein de la structure même du squelette phénanthrène permet de rendre le composé final davantage avide en électrons, expliquant dès lors pourquoi le potentiel de réduction se situe à une valeur encore moins négative de -0,098 V vs SCE.

## 5. Conclusions

Au cours de ce volet consacré à la chélation du ligand 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène, nous avons synthétisé, purifié, et caractérisé deux nouveaux complexes, à savoir le [Ru(TAP)2(diNH2-TAP)]<sup>2+</sup> ainsi que le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diiminoTAP)]<sup>2+</sup>. Ce dernier est obtenu lorsqu'une réaction « classique » est réalisée entre le complexe précurseur [Ru(TAP)2Cl2] et le ligand 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Le complexe [Ru(TAP)2(diNH2-TAP)]2+ a quant à lui été obtenu par réduction d'un complexe précurseur porteur du ligand 9-NH2-10-NO2-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Ces deux complexes ont été caractérisés par les techniques classiques telles que la résonance magnétique nucléaire, la spectrométrie de masse ainsi que par spectrométrie de masse haute résolution. Ces analyses ont permis de confirmer que les complexes obtenus étaient bien les complexes désirés. Nous ne pouvons cependant pas à ce stade proposer de mécanisme concernant la formation du complexe [Ru(TAP)2(diiminoTAP)]2+. En effet, la formation de ce denier entraîne a priori une oxydation des fonctions amines et la libération probable de dihydrogène. Ce produit étant obtenu aussi bien sous air que sous argon, l'implication d'oxygène ou d'oxygène résiduel en tant qu'oxydant ne nous paraît pas suffisante. Il se pourrait que le solvant exerce également un rôle dans cette réaction. Rappelons que ce phénomène de formation de complexe lié via des imines au départ de composés porteurs de diamine avait déjà été rapporté dans la littérature sans pour autant donner davantage d'explications quant au mécanisme de cette formation.

Nous avons pu voir au travers des mesures réalisées dans le cadre de ce chapitre les nombreuses différences qui peuvent provenir du fait de chélater le ligand 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène via le squelette 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène ou via les fonctions amines. Tout d'abord, en relevant un spectre d'absorption dans l'eau ou dans l'acétonitrile, il a été possible de mettre en évidence que le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup> présente une bande MLCT dans une région « classique » pour ce type de complexe, à savoir entre 410 et 440 nm, alors que le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diiminoTAP)]<sup>2+</sup>

présente quant à lui une absorbance aux alentours de 520 nm. En ce qui concerne les propriétés émissives de ces complexes, le premier émet faiblement aux alentours de 600 nm alors que le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diiminoTAP)]<sup>2+</sup> n'est a priori pas émissif. Ce phénomène pourrait provenir soit d'une émission dans l'infrarouge qui ne serait pas détectée par l'appareillage disponible au laboratoire, soit d'un couplage important entre l'état excité et l'état fondamental. Nous optons davantage pour la deuxième hypothèse car la durée de vie de l'état excité de [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diíminoTAP)]<sup>2+</sup> se situe dans une échelle de temps inférieure à la nanoseconde. De plus, le potentiel de réduction très peu négatif de -0,098 V vs SCE indique que le niveau de la LUMO est extrêmement stabilisé, alors que le niveau de la HOMO se situe à des énergies habituelles pour des complexes de ruthénium<sup>II</sup> porteurs de trois ligands  $\pi$ -déficients de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Cette faible différence entre la HOMO et la LUMO du complexe pourrait donc renforcer l'hypothèse de couplage important entre l'état excité et l'état fondamental.

## 6. Références

<sup>1</sup> Skraup, Z. H., Eine Synthese des Chinolins, Berichte, 1880, 13, 593-595.

<sup>2</sup> Manske, R. H. F., Kulka, M. ; The Skraup synthesis of quinolines, Org. React., 1953, 7, 80-99.

<sup>3</sup> Nasielski-Hinkens, R., Benedek-Vamos, M.; Synthesis of di- and tetra-substituted 1,4,5,8-tetraazaphenanthrenes (pyrazino[2,3-f]quinoxaline), J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1975, 1229-1229.

<sup>4</sup> Mamedov, V. A., Zhukova, N. A.; Progress in quinoxaline synthesis (part 1), *Progress in Heterocyclic Chemistry*, 2012, Ed. Gribble, G. W., Joule, J. A.

<sup>5</sup> Dhara, S. C. ; A rapid method for the synthesis of cis[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], *Indian Journal of Chemistry*, **1970**, *8*, 193-194.

<sup>6</sup> Peyrone, M.; Ueber die Einwirkung des Ammoniaks aud Platinchlorür, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1844**, *51*, 1-29.

<sup>7</sup> Werner, A.; Beitrag zur Konstitution anorganischer verbindungen, Z. Anorg. Chem., 1893, 3, 267-330.

<sup>8</sup> Creutz, C., Chou, M., Netzel, T. L., Okumura, M., Sutin, N. ; Lifetimes, spectra, and quenching of the excited states of polypyridine complexes of iron(II), ruthenium(II), and osmium(II), *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 1309-1319.

<sup>9</sup> Sandroni, M., Favereau, L., PLanchat, A., Akdas-Kilig, H., Szuwarski, N., Pellegrin, Y., Blart, E., Le Bozec, H., Boujtita, M., Odobel, F.; Heteroleptic copper(I)-polypyridine complexes as efficient sensitizers for dye sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 9944-9947.

<sup>10</sup> Ishow, E., Gourdon, A., Launay, J.-P., Chiorboli, C., Scandola, F.; Synthesis, Mass spectrometry, and spectroscopic properties of a dinuclear Ruthenium complex comprising a 20 Å long fully aromatic bridging ligand, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 1504-1510.

<sup>11</sup> Leveque, J., Elias, B., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; Dentritic tetranuclear Ru(II) complexes based on the nonsymmetrical PHEHAT bridging ligand and their building blocks: Synthesis, characterization, and electrochemical and photophysical properties, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 393-400.

<sup>12</sup> Boisdenghien, A., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> and [Ru(phen)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>: two ruthenium (II) complexes with the same ligands but different photophysics and spectroelectrochemistry, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 7678-7685.

<sup>13</sup> Van Overmeir, L.; Mémoire de Master: Contribution à la synthèse d'un nouveau complexe polyazaaromatique de ruthénium: le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>, Université libre de Bruxelles, 2012.

<sup>14</sup> Nasielski-Hinkens, R., Benedek-Vamos, M., Maetens, D.; Synthesis of 9-substituted-1,4,5,8tetraazaphenanthrenes, *J. Heterocyclic Chem.*, **1980**, *17*, 873-876.

<sup>15</sup> Nasielski-Hinkens, R., Benedek-Vamos, M., Maetens, D., Nasielski, J.; A new heterocyclic ligand for transition metals: 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene and its chromium carbonyl complexes, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *217*, 179-182.

<sup>16</sup> Khimich, N. N., Zdravkov, A. V., Aleksashkina, M. A., Chepik, L. F.; Organic-Inorganic hybrids in the system Ruthenium tris(diimine) complexes-Silica, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2007, 80, 358-363.

<sup>17</sup> Ajayakumar, G., Kobayashi, M., Masaoka, S., Sakai, K. ; Light-induced charge separation and photocatalytic hydrogen evolution from water using Ru<sup>II</sup>Pt<sup>II</sup>-based molecular devices : Effects of introducing additional fonor and/or acceptor sites, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 3955-3966.

<sup>18</sup> Fetzer, L., Boff, B., Ali, M., Xiangjun, M., Collin, J.-P., Sirlin, C., Gaiddon, C., Pfeffer, M.; Library of second-generation cycloruthenated compounds and evaluation of their biological properties as potential anticancer drugs: Passing the nanomolar barrier, *Dalton Trans.*, 2011, 40, 8869-8878. <sup>19</sup> Aoki, S., Matsuo, Y., Ogura, S., Ohwada, H., Hisamatsu, Y., Moromizato, S., Shiro, M., Kitamura, M.; Regioselective aromatic substitution reactions of cyclometalated Ir(III) complexes: Synthesis and photochemical properties of substituted Ir(III) complexes that exhibit blue, green, and red color luminescence emission, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 806-818.

<sup>20</sup> Franco, C., Olmsted III, J.; Photochemical determination of the solubility of oxygen in various media, *Talanta*, **1990**, *37*, 905-909.

<sup>21</sup> Battino, R., Rettich, T. R., Tominaga, T.; The solubility of oxygen and ozone in liquids, J. Phys. Chem. Ref. Data, **1983**, 12, 163-178.

<sup>22</sup> Kirsch-De Mesmaeker, A., Nasielski-Hinkens, R., Maetens, D., Pauwels, D., Nasielski, J.; Synthesis and spectroscopic and electrochemical properties of a new ruthenium complex: the tris(1,4,5,8-tetraazaphenanthrene)ruthenium(II) dication, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 377-379.

<sup>23</sup> Lever, B., Crutchley, R.; Ruthenium(II) tris(bipyrazyl) dication – a new photocatalyst, J. Am. Chem. Soc., **1980**, 102, 7128-7129.

<sup>24</sup> Kalyanasundaram, K.; Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)ruthenium (II) and its analogues, *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, *46*, 159-244.

<sup>25</sup> Pyle, A. M., Barton, J. K.; Synthesis and spectroscopic characterization of the purple tris(phenanthrenequinone diimine)ruthenium(II) ion, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 3820-3823.

<sup>26</sup> Belser, P., Von Zelewsky, A., Zehnder, M.; Syntheses and properties of Ruthenium(II) complexes with *o*quinodiimine ligands. Crystal and molecular structure of Ru(bpy)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH)<sub>2</sub>)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 3098-3103.

## Volet B

## Chapitre VI

## Synthèse de complexes de ruthénium<sup>11</sup> à base du ligand PHEHAT

La meilleure manière de prendre les choses du bon côté, c'est d'attendre qu'elles se retournent

**Paul Ouanich** 

## 1. Introduction et but du travail

L'utilisation de ligands plans étendus en chimie de coordination suscite l'intérêt du monde scientifique depuis de nombreuses années. <sup>[1, 2]</sup> En effet, nous avons pu voir dans la partie introductive de ce volet que les complexes de métaux de transition basés sur des ligands plans étendus possèdent des propriétés photophysiques qui sont différentes de celles des complexes classiques comme le [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+,[3]</sup> De plus, ces complexes de métaux de transition basés sur des ligands plans étendus trouvent aussi des applications dans le domaine biologique. En effet, ces derniers sont capables de s'intercaler entre les bases qui constituent la double hélice de l'ADN. <sup>[4, 5]</sup> L'utilisation de ligands plans étendus plans étendus s'est particulièrement développée comme axe de recherche au sein du laboratoire de Chimie Organique et Photochimie. En effet, les recherches antérieures utilisaient les complexes basés sur le ligand TPAC ou PHEHAT en tant que ligand plan étendu capable de s'intercaler entre les bases de l'ADN et de former des complexes binucléaires pour des applications spécifiques dans le domaine de la biologie. <sup>[6, 7]</sup>

En plus d'une utilisation dans le domaine biologique, ces complexes possèdent une photophysique riche et abondante. A. Boisdenghien *et al.* ont ainsi montré que la photophysique des complexes à base de PHEHAT dépendait fort de la géométrie de coordination. <sup>[8]</sup> Pour rappel, lorsque le  $[Ru(phen)_2(PHEHAT)]^{2+}$  est utilisé, le schéma photophysique est décrit par deux états luminescents et un état « Dark » (figure 1) alors que lorsque le  $[Ru(phen)_2(HATPHE)]^{2+}$  est étudié, la prise en considération d'un seul état luminescent est suffisante pour expliquer les propriétés du complexe. Il en est de même pour le  $[Ru(TAP)_2(PHEHAT)]^{2+}$  dont l'état excité <sup>3</sup>MLCT est localisé sur le ligand ancillaire TAP.



Figure 1: Schéma photophysique du complexe [Ru(phen)2(PHEHAT)]2+

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la synthèse de complexes à base du ligand PHEHAT, porteurs de ligands ancillaire de type TAP. Nous nous sommes particulièrement concentrés sur la synthèse du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> qui représente la pièce manquante des complexes à base du PHEHAT. L'intérêt de synthétiser ce complexe provient de différentes motivations. Tout d'abord, d'un point de vue photophysique, il conviendra de déterminer où l'électron sera localisé après l'excitation photonique. Serons-nous en présence d'un état MLCT localisé sur le TAP ou sur le HATPHE, et quel schéma photophysique permettra de décrire ses propriétés? A priori, nous devrions obtenir un complexe dont le schéma photophysique est plus simple que celui décrit pour le [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> et nous retrouver en présence d'un schéma photophysique classique ou légèrement modifié. Ensuite, nous avons mentionné que des complexes qui possèdent au moins deux ligands de type HAT ou TAP sont capables de réaliser des transferts d'électron avec certaines biomolécules, ce qui peut mener à la formation de photo-adduits. Il pourrait s'agir ici du premier

exemple d'un complexe intercalant où le ligand plan étendu situé entre les paires de bases est l'entité impliquée dans le processus de transfert d'électron avec le matériel biologique.

Afin de synthétiser ce complexe, plusieurs stratégies ont été envisagées. En ce qui concerne les complexes basés sur le ligand PHEHAT, il est possible de procéder via une voie selon laquelle les complexes précurseurs diaminés ou dicétoniques sont dans un premier temps synthétisés avant de les engager dans une réaction de condensation pour obtenir les complexes désirés (figure 2).



Figure 2: Voies de synthèses envisagées pour obtenir les complexes [Ru(phen)2(HATPHE)]<sup>2+</sup> lorsque X = CH, et [Ru(TAP)2(HATPHE)]<sup>2+</sup> lorsque X = N

Dans notre cas, nous nous sommes particulièrement intéressés à la synthèse des complexes précurseurs  $[Ru(TAP)_2(tapdione)]^{2+}$  et  $[Ru(TAP)_2(9,10-diNH_2-TAP)]^{2+}$  (figure 3). Il convient ici de noter que bien que la synthèse du  $[Ru(TAP)_2(9,10-diNH_2-TAP)]^{2+}$  ait été rapportée au chapitre V de ce travail, il ne s'agit cependant pas du complexe qui a été obtenu chronologiquement. En effet, vu les problèmes de synthèse que nous rencontrions, nous avons tout d'abord envisagé la synthèse du complexe  $[Ru(TAP)_2(tapdione)]^{2+}$ .



Figure 3: Complexes d'intérêt [Ru(TAP)2(diNH2TAP)]2+ et [Ru(TAP)2(tapdione)]2+

## 2. Synthèse des complexes à base de PHEHAT

## 2.1. Synthèse du [Ru(TAP)2(PHEHAT)]2+

Nous avons dans un premier temps réalisé la synthèse du complexe analogue, à savoir le  $[Ru(TAP)_2(PHEHAT)]^{2+}$ . Cette synthèse a déjà été rapportée dans la littérature et procède via la réaction entre le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène et le complexe précurseur  $[Ru(TAP)_2(phendione)]^{2+}$ , lui-même obtenu par réaction entre le  $[Ru(TAP)_2Cl_2]$  et la 1,10-phénanthroline-5,6-dione (figure 4).<sup>[9]</sup>



Figure 4: Voies de synthèse par chauffage classique et par irradiation micro-ondes pour obtenir le complexe [Ru(TAP)2(phendione)]<sup>2+</sup>

Dans le cadre de l'encadrement du mémoire de A. Richard, nous avions modifié les conditions de la synthèse du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(phendione)]<sup>2+</sup> afin d'obtenir ce dernier en grande quantité. <sup>[10]</sup> En effet, la littérature préconise soit un chauffage classique, ce qui permet d'obtenir le produit d'intérêt après 24 h de réaction avec un rendement supérieur à 90%, soit par irradiation micro-ondes, ce qui permet d'obtenir le produit désiré en 30 minutes avec un rendement presque quantitatif. <sup>[11]</sup> Nous avons donc, à l'aide d'un chauffage par irradiation micro-ondes, investigué les paramètres de concentrations de réactifs afin de pouvoir réaliser une montée en échelle et maximiser la quantité de produit récupéré après réaction. Ces résultats sont schématisés dans le tableau 1.

Entrée	[Ru(TAP) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	1,10-phénanthroline-5,6-dione	Vol H <sub>2</sub> O	Rendement
1	24 mg 0,045 mmol	11,8 mg 0,0562 mmol	1,5 mL	> 90%
2	48 mg 0,090 mmol	23,6 mg 0,112 mmol	3 mL	> 90%
3	144,5 mg 0,270 mmol	70,8 mg 0,337 mmol	4,5 mL	> 90%
4	288 mg 0,540 mmol	140 mg 0,666 mmol	6 mL	> 90%

Tableau 1: Optimisation de la montée en échelle de la synthèse du complexe [Ru(TAP)2(phendione)]2+

Nous pouvons voir que, dans tous les cas, le rendement est supérieur à 90% après purification sur colonne d'alumine. Cependant, il est important de noter que nous avons pu concentrer le milieu réactionnel de manière à engager douze fois plus de complexe précurseur dans quatre fois plus de solvant. Le composé d'intérêt [Ru(TAP)<sub>2</sub>(phendione)]<sup>2+</sup> a ensuite été caractérisé par résonance magnétique <sup>1</sup>H (figure 5) ainsi que par spectrométrie de masse.



Figure 5: Spectre RMN <sup>1</sup>H du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(phendione)]<sup>2+</sup> relevé dans le CD<sub>3</sub>CN à température ambiante et à 300 MHz

En se basant sur la structure du complexe représentée à la figure 6, nous pouvons attribuer tous les signaux RMN <sup>1</sup>H. Ces attributions ainsi que leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 2.



Figure 6: Structure et numérotation du complexe [Ru(TAP)2(phendione)]2+

Attribution	δ (ppm)	Multiplicité	J (Hz)	Intensité relative
H7 ou 2	9,15	d	2,7	1
H2 ou 7	8,92	d	2,7	1
H <sub>9,10</sub> et Hy	8,62	Syst. AB + signal large	9,6	3
H6 ou 3	8,42	d	2,7	1
H3 ou 6	8,13	d	2,7	1
Ηα	8,01	Signal large		1
Hß	7,58	dd	5,4 et 6,9	1

Tableau 2: Données RMN 1H du [Ru(TAP)2(phendione)]2+ relevé à 25°C dans le CD3CN à 300 MHz

L'attribution des signaux est facilitée par la symétrie du complexe. En effet, cette symétrie rend les protons symétriques de la 1,10-phénanthroline-5,6-dione équivalents. Il en est de même pour les deux ligands 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Il est toutefois important de noter, comme dans tous les complexes de type  $[Ru(TAP)_2(L)]^{2+}$ , où L est un ligand différent du TAP, que les protons 2 et 7 de

chaque TAP, ainsi que les protons 3 et 6 ne sont pas équivalents. En effet, dans le cas présent, ces protons perçoivent un environnement différent, certains étant à l'aplomb du ligand 1,10-phénantrholine-5,6-dione, d'autres étant à proximité de l'autre ligand 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Le complexe a également été caractérisé par spectrométrie de masse en mode électrospray. Les données obtenues par spectrométrie de masse en mode électrospray sont rassemblées dans le tableau 3.

m/z mesuré	Attribution	m/z calculé	Intensité relative
338,1	$[M^{2^+}]^{2^+}$	338,03	100 %
674,9	$[M^{2+} - H^{+}]^{+}$	675,06	30 %
820,7	$[M^{2+} + PF_6]^+$	821,03	50 %

Tableau 3: Données ESI-MS relevé en mode positif du complexe [Ru(TAP)2(phendione)]2+

Nous observons la présence de trois pics. Le pic parent est présent à une valeur de 338,1 Th, et correspond à une entité bichargée. Ce pic est donc attribué au complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(phendione)]<sup>2+</sup> n'ayant aucun contre-ion. Deux autres pics, d'une intensité de 30% et de 50 % correspondent respectivement au complexe duquel est retiré un proton et étant donc monochargé, ainsi qu'au complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(phendione)]<sup>2+</sup> ayant un contre-ion hexafuorophosphate et étant donc monochargé. L'analyse par résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H ainsi que l'analyse par spectrométrie de masse permettent de confirmer sans ambiguïté que le composé obtenu est bien le composé désiré. Une fois le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(phendione)]<sup>2+</sup> obtenu, nous avons pu l'engager dans la synthèse du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> (figure 7).



Figure 7: Voie de synthèse du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> par condensation entre le 9,10-diNH<sub>2</sub>-1,4,5,8tétraazaphénanthrène et le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(phendione)]<sup>2+</sup>

La synthèse consiste en la double condensation du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(phendione)]<sup>2+</sup> avec le 9,10-diNH<sub>2</sub>-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène dans un mélange EtOH/H<sub>2</sub>O 8 :2 si les contre-ions du complexe précurseur sont des chlorures et dans un mélange EtOH/ACN 3 :1 s'ils sont de nature hexafluorophosphate. Le composé d'intérêt [Ru(TAP)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> a ensuite été caractérisé par résonance magnétique <sup>1</sup>H (figure 8) ainsi que par spectrométrie de masse.



Figure 8: Spectre RMN <sup>1</sup>H du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> relevé dans le CD<sub>3</sub>CN à température ambiante et à 300 MHz

En se basant sur la structure du complexe représentée à la figure 9, nous pouvons attribuer tous les signaux RMN <sup>1</sup>H. Ces attributions ainsi que leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 4.



Figure 9: Structure et numérotation du complexe [Ru(TAP)2(PHEHAT)]2+

Attribution	δ (ppm)	Multiplicité	J (Hz)	Intensité relative
Ηγ	9,82	dd	1,2 et 8,1	1
Hô ou Hɛ	9,33	d	1,8	1
Hδ ou Hε	9,19	d	1,8	1
H7 ou 2	9,02	d	2,7	1
H2 ou 7	9,00	d	2,7	1
H <sub>9,10</sub>	8,65	S*		2
H6 ou 3	8,43	d	3,0	1
Ηα	8,31	dd	1,2	1
H3 ou 6	8,29	d	3,0	1
HB	7,95	dd	5,4 et 8,4	1

Tableau 4: Données RMN <sup>1</sup>H du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> relevé à 25°C dans le CD<sub>3</sub>CN à 300 MHz. S\* correspond à un singulet par isochronie accidentelle Ici encore, la symétrie du complexe permet de faciliter l'attribution des signaux observés en résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H. Cette symétrie rend les protons du ligand PHEHAT équivalents deux à deux. De plus, nous pouvons également observer une isochronie accidentelle des protons 9 et 10 des ligands ancillaires 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène.

Le complexe a également été caractérisé par spectrométrie de masse en mode électrospray. Les données obtenues par spectrométrie de masse en mode électrospray sont rassemblées dans le tableau 5.

m/z mesuré	Attribution	m/z calculé	Intensité relative
426,2	$[M^{2+}]^{2+}$	426,06	100 %
850,9	$[M^{2+} -H^+]^+$	851,12	10 %
996,7	$[M^{2+} + PF_6^-]^+$	997,09	40 %

Tableau 5: Données ESI-MS relevées en mode positif du complexe [Ru(TAP)2(PHEHAT)]2+

A nouveau, nous pouvons noter la présence de trois pics. Le pic parent est présent à une valeur de 426,2 Th, et correspond à une entité bichargée. Ce pic est donc attribué au complexe  $[Ru(TAP)_2(PHEHAT)]^{2+}$  n'ayant aucun contre-ion. Les pics correspondant au complexe duquel est retiré un proton ainsi que le complexe possédant un contre ion hexafluorophosphate sont observables à 850,9 Th et 996,7 Th avec une intensité de 10 % et 40 %. L'utilisation de la spectrométrie de masse et de la résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H permettent de conclure que le produit synthétisé correspond au complexe  $[Ru(TAP)_2(PHEHAT)]^{2+}$ .

## 2.2. Synthèse du [Ru(TAP)2(HATPHE)]2+

La synthèse du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> ayant déjà été décrite et n'ayant présenté aucun problème, nous nous sommes intéressés à la synthèse du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> selon une voie similaire, à savoir la synthèse du complexe précurseur porteur du ligand dicétonique, la 1,4,5,8tétraazaphénanthrène-9,10-dione.

## 2.2.1. Synthèse du [Ru(TAP)2(tapdione)]2+

La première stratégie envisagée a été d'engager le complexe précurseur [Ru(TAP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] en présence du ligand 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione dans différents solvants pendant une durée de 24 heures, le tout étant porté à reflux. Les solvants étaient l'éthanol, l'eau, le DMF et l'éthylène glycol permettant ainsi de contrôler le paramètre de température d'ébullition pouvant activer la réaction. Cependant, aucun des essais n'a permis d'obtenir le complexe désiré. En effet, après un temps de 24 heures, seule la présence de composés bischélates est notée. Deux hypothèses peuvent dès lors être émises. Tout d'abord, il se pourrait que la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione ne soit pas stable à haute température et que cela entraîne une dégradation via une décarboxylation ou autre. Cette hypothèse n'est cependant pas l'hypothèse la plus plausible car d'autres diones analogues telles que la 1,10-phénanthroline-5,6-dione sont stables dans ces conditions de réaction. L'autre hypothèse peut provenir du fait que la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione serait très difficile à chélater car elle possèderait un système très  $\pi$ -déficient. Cela aurait donc comme résultante que la barrière d'activation pour substituer les deux chlores par la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione serait trop importante. L'alternative est dès lors d'activer le complexe précurseur en substituant les atomes de chlore par des molécules d'eau à l'aide de nitrate d'argent (figure 10). Ce dernier permet en effet de précipiter le chlorure d'argent formé et d'activer le complexe d'intérêt sous sa forme bisaquo.



Figure 10: Activation du complexe précurseur [Ru(TAP)2Ch] à l'aide de nitrate d'argent

Le passage par la forme bisaquo permet généralement d'activer les complexes car les molécules d'eau sont plus labiles que les chlorures. Des essais de condensation ont ensuite été réalisés entre la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione et le complexe précurseur activé. Les solvants utilisés étaient l'éthanol, l'eau, le DMF, l'éthylène glycol, le tout sous air ou sous argon. Tous les essais réalisés ont fourni le même résultat, à savoir l'obtention de deux produits. Il est important de noter que la partie qui va être décrite ci-dessous n'est à ce stade qu'une supposition car les mesures de spectrométrie de masse ne permettent pas de confirmer la structure proposée. Il semblerait que les deux produits obtenus correspondent à un produit mononucléaire ainsi qu'à un produit binucléaire.

En ce qui concerne le produit mononucléaire, la structure proposée est représentée à la figure 11. En effet la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione, en raison de ces quatre atomes d'azote et ses deux atomes d'oxygène, présente quatre sites de coordination possible. Une chélation via les deux atomes d'oxygène permettrait soit d'obtenir un complexe neutre mais possédant un plan de symétrie, soit d'obtenir un complexe bichargé si la chélation s'effectue via les doublets non-liants de l'oxygène. Une chélation « habituelle » via le noyaux 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène permettrait d'obtenir un complexe bichargé possédant un axe de symétrie, alors qu'une chélation via un atome d'oxygène et un azote du squelette 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène permettrait d'obtenir un complexe non-symétrique probablement monochargé.



Figure 11: Les différents "modes" de chélation du ligand 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione réduit ou non dans les conditions de complexation

Le spectre de corrélation <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H du composé mononucléaire est représenté à la figure 12.



Figure 12: Spectre de corrélation <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H du complexe mononucléaire obtenu après réaction du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> et de la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione. Le spectre est relevé dans le CD<sub>3</sub>OD à 300 MHz.

Une analyse rapide du spectre de résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H permet dans un premier temps de définir que le complexe est non-symétrique, ce qui porte à supposer que le complexe obtenu est un complexe chélaté via un atome d'oxygène et un atome d'azote du squelette phénanthrène. Nous pouvons cependant observer aussi de nombreux signaux élargis, ou mal résolus. Vu la structure proposée, il nous paraît plausible de supposer qu'une tautomérie au sein du complexe peut prendre place (figure 13). Cette tautomérie pourrait être responsable de l'élargissement de certains signaux observés.



Figure 13: Illustration de la possible tautomérie au sein du complexe [Ru(TAP)2((O,N)-9,10-diOH-TAP)]2+

L'analyse par spectrométrie de masse dans le méthanol ou dans l'acétonitrile permet de mettre en évidence un pic monochargé constitué de ruthénium<sup>II</sup> à 711 Th. Cette valeur présente toutefois un écart de 34 Da avec la masse attendue. Nous ne pouvons à ce stade pas donner d'explication quant au produit obtenu. En prenant en compte la tautomérie, la sensibilité de certains complexes de ruthénium ainsi que la réactivité des dérivés dicétoniques, il est possible que de nombreuses réactions secondaires prennent place lors de la réaction. Nous pouvons seulement affirmer que le produit obtenu n'est pas le produit désiré.

En ce qui concerne le deuxième produit obtenu, ce dernier doit correspondre à un complexe binucléaire. En effet, l'analyse par spectrométrie de masse en mode électrospray a permis d'observer un pic bichargé à 588,3 Th, ce qui indique que la masse du produit est donc de 1176,6 Da. La masse attendue pour le composé binucléaire est cependant de 1143,1 Da. La différence entre la valeur théorique et la valeur mesurée est une nouvelle fois encore de 34 Da. Cela indique soit que le même processus impliquant une masse de 34 Da a lieu lors de l'analyse par spectrométrie de masse, soit que la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione réagit au cours de la réaction pour former un autre ligand non-désiré. Nous avons également relevé un spectre de corrélation <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H qui est représenté à la figure 14.



Figure 14: Spectre de corrélation <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H du complexe binucléaire obtenu après réaction du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> et de la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione. Le spectre est relevé dans le CD<sub>3</sub>CN à 300 MHz.

Ce spectre RMN <sup>1</sup>H présente une multitude de signaux, ce qui confirme bien la nature binucléaire du composé. Nous pouvons également observer que les corrélations vont de paire, ce qui suggère comme attendu que tous les ligands sont de nature 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. De plus, la multitude de signaux nous amène à penser que le complexe obtenu n'est pas symétrique. Nous pouvons donc proposer logiquement la figure suivante comme étant celle du complexe obtenu (figure 15).



Figure 15: Structure proposée du complexe binucléaire obtenu au cours de la synthèse du [Ru(TAP)2(tapdione)]2+

Vu que le complexe binucléaire est chélaté via deux atomes d'azote du squelette 1,4,5,8tétraazaphénanthrène d'un côté, et un atome d'oxygène et un d'azote de l'autre côté, nous pouvons logiquement conclure que la première réaction de coordination du ligand 1,4,5,8tétraazaphénanthrène-9,10-dione s'effectue via un atome d'azote et un atome d'oxygène. Devant ce résultat, il nous semble dès lors très peu probable d'obtenir le composé mononucléaire désiré via cette voie de synthèse.

## 2.2.2. Synthèse du [Ru(TAP)2(HATPHE)]2+ via le [Ru(TAP)2(9,10-diNH2TAP)]2+

Devant l'inefficacité de la voie de synthèse menant au  $[Ru(TAP)_2(tapdione)]^{2+}$ , nous nous sommes donc focalisés sur la voie de synthèse menant au  $[Ru(TAP)_2(HATPHE)]^{2+}$  et procédant via la réaction entre le  $[Ru(TAP)_2(9,10-diNH_2TAP)]^{2+}$  dont la synthèse a été décrite au chapitre V et la 1,10-phénanthroline-5,6-dione.



Figure 16: Voie de synthèse du complexe [Ru(TAP)2(HATPHE)]<sup>2+</sup> par condensation entre la 1,10-phénanthroline-5,6dione et le complexe [Ru(TAP)2(diNH2TAP)]<sup>2+</sup>

Cette double condensation entre le  $[Ru(TAP)_2(9,10-diNH_2TAP)]^{2+}$  et la 1,10-phénanthroline-5,6-dione est réalisée dans un mélange constitué d'éthanol et d'eau en proportion 8 :2. Le tout est porté à reflux pendant environ six heures. Après purification sur colonne d'alumine, le composé d'intérêt  $[Ru(TAP)_2(HATPHE)]^{2+}$  est obtenu et caractérisé par résonance magnétique <sup>1</sup>H (figure 17) ainsi que par spectrométrie de masse.



Figure 17: Spectre RMN <sup>1</sup>H du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> relevé dans le CD<sub>3</sub>CN à température ambiante et à 300 MHz



ambiante et à 400 MHz

En se basant sur la structure du complexe représentée à la figure 18, nous pouvons attribuer tous les signaux RMN <sup>1</sup>H. Ces attributions ainsi que leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 6.



Figure 19: Structure et numérotation du complexe [Ru(TAP)2(HATPHE)]2+

Attribution	δ (ppm)	Multiplicité	J (Hz)	Intensité relative
Ηγ	9,65	dd	1,5 et 8,1	1
H7 ou 2	9,16	d	3,0	1
H2 ou 7 et HB	9,07	Doublets imbriqués		2
Hε	8,83	Signal large		1
Ηα	8,77	d	2,1	1
H9,10	8,69	s*		2
H6 ou 3	8,45	d	2,7	1
H3 ou 6	8,32	d	2,7	1
Ηδ	7,92	dd	4,5/8,1	1

Tableau 6: Données RMN <sup>1</sup>H du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> relevé à 25°C dans le CD<sub>3</sub>CN à 300 MHz. s\* correspond à un singulet par isochronie accidentelle

La symétrie du complexe permet de rendre les protons du ligand HATPHE équivalents deux à deux ainsi que certains protons des ligands ancillaires 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Cette symétrie facilite grandement l'attribution des signaux observés en résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H. Nous pouvons observer que les signaux correspondant aux protons des ligands ancillaires 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène sont bien définis alors que ceux du ligand HATPHE le sont moins. Il est courant pour les complexes à base de ligands plans étendus d'observer des phénomènes de stacking entre deux plans étendus de deux complexes différents. Ce stacking est généralement caractérisé par un élargissement des signaux ainsi que par un changement dans le déplacement chimique en fonction de la concentration en complexe.

De plus, le signal à 7,92 ppm couple avec le signal à 8,83 ppm et celui à 9,65 ppm, nous permettant donc d'attribuer ces signaux respectivement aux protons H $\delta$ , H $\varepsilon$  et H $\gamma$ .

Le complexe a également été caractérisé par spectrométrie de masse en mode électrospray (tableau 7).

m/z mesuré	Attribution	m/z calculé	Intensité relative
997,07	$[M^{2+} + PF_6]^+$	997,09	100%
426,03	[M <sup>2+</sup> ]	426,06	15%
851,09	[M <sup>2+</sup> - H <sup>+</sup> ] <sup>+</sup>	851,12	15%

Tableau 7: Données ESI-MS relevées en mode positif du complexe [Ru(TAP)2(HATPHE)]2+

Cette analyse de spectrométrie de masse permet de mettre en évidence trois pics majoritaires. Le pic parent est observable à un rapport masse sur charge de 997,07 Th et correspond au complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> possédant un contre-ion hexafluorophosphate. Cet adduit résulte donc en une entité monochargée. Deux pics, chacun d'une intensité de 15%, sont observables à 426,03 et 851,09 Th. Ces pics correspondent respectivement au complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> n'ayant aucun contre-ion et étant donc bichargé ainsi qu'au complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> duquel est retiré un

Formule Brute	C42H22N16F6P96Ru	
Masse calculée	991,0931	
Masse mesurée	991,0919	

proton et étant donc monochargé. Finalement, une analyse par spectrométrie de masse haute résolution a également permis de confirmer que le composé obtenu était bien le composé désiré (tableau 8).

## 3. Caractérisation photophysique

### 3.1. Absorption et émission

Une fois ce complexe obtenu et purifié, nous avons pu procéder à son étude photophysique. Le coefficient d'extinction molaire du complexe  $[Ru(TAP)_2(HATPHE)]^{2+}$  a été déterminé par la technique des pesées et dilutions. Le spectre d'absorption du complexe  $[Ru(TAP)_2(HATPHE)]^{2+}$  est représenté à la figure 19 et les valeurs des coefficients d'extinction molaire à différentes longueurs d'ondes sont rassemblées dans le tableau 9.



Figure 20: Spectre d'absorption du complexe [Ru(TAP)2(HATPHE)]2+ dans l'acétonitrile

Ce type de spectre d'absorption est typique des complexes de ruthénium<sup>II</sup> possédant des ligands plans étendus. En effet, nous pouvons observer les transitions de type LC à des longueurs d'ondes inférieures à 300 nm ainsi qu'une bande MLCT située entre 400 et 440 nm. De plus, une transition LC  $\pi$ - $\pi$ \* centrée sur le ligand plan étendu est observée aux alentours de 370 nm.

Un ajustement paramétrique nous a permis d'obtenir un coefficient d'extinction molaire de 15000 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 440 nm pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>.2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Les coefficients d'extinction molaire à certaines longueurs d'ondes sélectionnées sont rassemblés dans le tableau suivant.

Complexe	λmax absorption, nm (ε / 10 <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )		
[Ru(TAP)2(PHEHAT)]2+ [12]	276, 362, 414 (16,3), 450		
[Ru(TAP)2(HATPHE)]2+	232, 248, 278(ép), 290, 319, 365, 390 (19,3), 410(ép)(15,7), 440 (15,0)		

ainsi que du complexe [Ru(TAP)2(PHEHAT)]<sup>2+</sup>. L'indice (ép) signifie que l'absorption présente un épaulement

Nous pouvons observer sur le tableau 9 que les deux complexes à base sur ligand PHEHAT présentent de nombreuses similitudes. Tout d'abord, ces deux entités présentent une absorption à 362 nm pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> et une absorption à 365 et 390 nm pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>. Cette bande d'absorption est typique d'une transition centrée sur le ligand PHEHAT. Nous pouvons également observer une transition de type MLCT centrée entre 400 et 450 nm. Cette transition possède un coefficient d'extinction molaire qui est de 16300 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 414 nm pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> alors qu'elle est de 15700 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 410 nm pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>.

#### 3.2. Emission dans différents solvants

Dans le chapitre IV, nous avions mentionné la sensibilité des états excités à l'environnement direct de ces derniers. Nous avons dès lors décidé de réaliser des mesures d'absorption et d'émission dans différents solvants afin d'investiguer l'influence de la polarité sur la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité. Afin de réaliser ces mesures, nous avons utilisé l'eau ( $\varepsilon_r = 80$ ), l'acétonitrile ( $\varepsilon_r = 38$ ), le méthanol ( $\varepsilon_r = 33$ ), l'acétone ( $\varepsilon_r = 21$ ) et le dichlorométhane ( $\varepsilon_r = 9$ ). Les spectres d'émission dans ces différents solvants sont représentés à la figure 21.



Figure 21: Spectres d'émission dans l'eau (rose), le méthanol (vert), l'acétonitrile (rouge), l'acétone (noir) et le dichlorométhane (bleu) pour les complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> (en haut à gauche), [Ru(phen)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> (en haut à droite), [Ru(TAP)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> (en bas à gauche), [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> (en bas à droite)

Les valeurs des longueurs d'ondes des maxima d'émission sont rassemblées dans le tableau 10 et les valeurs converties en eV sont rassemblées dans le tableau 11.

	H <sub>2</sub> O	Méthanol	Acétonitrile	Acétone	Dichlorométhane
[Ru(phen)2(PHEHAT)]2+			645 nm	639 nm	606 nm
[Ru(TAP)2(PHEHAT)]2+	638 nm	638 nm	633 nm	631 nm	618 nm
[Ru(phen)2(HATPHE)]2+	727 nm	723 nm	703 nm	693 nm	680 nm
[Ru(TAP)2(HATPHE)]2+	618 nm	618 nm	600 nm	596 nm	606 nm
[Ru(phen)2(HAT)]2+	732 nm		703 nm		
[Ru(TAP)3]2+	602 nm		604 nm		
[Ru(TAP)2(HAT)]2+	608 nm		595 nm		
[Ru(TAP)(HAT)2]2+	600 nm		591 nm		

Tableau 10: Maxima d'émission pour les complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup>, [Ru(phen)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>, [Ru(TAP)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> dans l'eau, le méthanol, l'acétonitrile, l'acétone et le dichlorométhane. Dans ce tableau sont aussi rassemblées les valeurs issues de la littérature pour les complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup>, [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP) (HAT)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

	H <sub>2</sub> O	Méthanol	Acétonitrile	Acétone	Dichlorométhane
[Ru(phen)2(PHEHAT)]2+			1,92 eV	1,94 eV	2,05 eV
[Ru(TAP)2(PHEHAT)]2+	1,94 eV	1,94 eV	1,96 eV	1,96 eV	2,01 eV
[Ru(phen)2(HATPHE)]2+	1,70 eV	1,71 eV	1,76 eV	1,79 eV	1,82 eV
[Ru(TAP)2(HATPHE)]2+	2,01 eV	2,01 eV	2,07 eV	2,08 eV	2,05 eV
[Ru(phen)2(HAT)]2+	1,69 eV		1,76 eV		
[Ru(TAP)3]2+	2,06 eV		2,05 eV		
[Ru(TAP)2(HAT)]2+	2,04 eV		2,08 eV		
[Ru(TAP)(HAT)2]2+	2,07 eV		2,10 eV		

Tableau 11: Energie (eV) d'émission de complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup>, [Ru(phen)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>, [Ru(TAP)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> dans l'eau, le méthanol, l'acétonitrile, l'acétone et le dichlorométhane

Nous pouvons observer que la longueur d'onde diminue progressivement lorsque nous passons de l'eau au dichlorométhane. En effet, l'état excité de type <sup>3</sup>MLCT est fortement polaire, et un solvant polaire va donc permettre de mieux stabiliser ce dernier. Une telle stabilisation va dès lors diminuer l'écart énergétique entre le niveau <sup>3</sup>MLCT et l'état fondamental, ce qui va donc résulter en une longueur d'onde d'émission plus grande. Au contraire, un solvant tel que le dichlorométhane ne va pas, ou très peu, stabiliser l'état excité <sup>3</sup>MLCT, ayant comme résultante que l'écart d'énergie entre le niveau <sup>3</sup>MLCT et l'état fondamental est plus important, entraînant ainsi une émission à une longueur d'onde inférieure. Il est important de noter que la valeur de la longueur d'onde d'émission dans le cas précis du complexe [Ru(TAP)2(HATPHE)]2+ dans le dichlorométhane ne suit pas cette tendance. Ce phénomène pourrait être attribué à diverses causes. Il se pourrait premièrement qu'une impureté soit présente dans le milieu, et que cette impureté soit très peu luminescente dans les autres solvants, et extrêmement luminescente dans le dichlorométhane. Il se pourrait également que le complexe soit moins stable dans le dichlorométhane, entraînant ainsi une dégradation du composé. Cette hypothèse est la plus plausible et sera développée également dans la suite de cette discussion. Il se pourrait aussi que l'émission provienne d'un état excité d'une nature différente dans le dichlorométhane par rapport aux autres solvants.

Nous pouvons également noter, sur base de la figure 21, que le déplacement des maxima d'émission en fonction du solvant est plus grand pour les complexes à base de ligands ancillaires 1,10phénanthroline que pour ceux à base de 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Pour les complexes à base de 1,10-phénanthroline, l'état excité <sup>3</sup>MLCT est localisé sur le ligand PHEHAT. Ce ligand présente de nombreux atomes d'azote chélatants qui sont très sensibles aux interactions avec le solvant, entraînant dès lors des changements importants dans les longueurs d'ondes d'émission. Outre le nombre d'azotes, ce ligand possède un plan fortement étendu par rapport à un ligand comme le 1,4,5,8tétraazaphénanthrène. L'état excité est donc délocalisé à travers tout le ligand plan étendu, et le moment dipolaire de l'état excité est donc plus important pour un complexe de ce type qu'il ne l'est pour un complexe de type [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. Il est dès lors normal que la polarité du solvant ait une grande influence sur la stabilisation de l'état excité et donc sur sa longueur d'onde d'émission.

Pour le complexe [Ru(TAP)2(PHEHAT)]2+, l'état excité est localisé sur les ligands ancillaires de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Pour ce complexe, nous n'observons que peu de modifications dans les maxima d'émission. En effet, nous n'observons des variations que de 10 à 20 nm dans les longueurs d'onde d'émission quand l'état excité est localisé sur le ligand ancillaire 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène alors que nous observons des différences de 40 à 50 nm dans les longueurs d'onde d'émission lorsqu'il est localisé sur le ligand plan étendu. En nous concentrant sur les valeurs mesurées dans l'eau et dans l'acétonitrile (tableau 10), nous observons que la différence dans les maxima d'émission n'est que de 5 nm pour le complexe [Ru(TAP)2(PHEHAT)]2+ alors qu'elle est de 18 nm pour le complexe [Ru(TAP)2(HATPHE)]2+. En utilisant des composés de référence porteurs de ligands de type 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène, il est intéressant de noter que l'écart des maxima d'émission dans l'eau ainsi que dans l'acétonitrile dépend fortement des ligands ancillaires. Pour les trois complexes à base du ligand HAT rapportés dans le tableau 10, il est connu que l'état excité est localisé sur ce dernier. Nous pouvons dès lors observer un écart dans les maxima d'émission dans l'eau et dans l'acétonitrile de 29 nm, 13 nm et 9 nm pour les complexes [Ru(phen)2(HAT)]2+, [Ru(TAP)2(HAT)]2+ et [Ru(TAP)(HAT)2]2+. Ceci indique que, même en utilisant un ligand modérément plan étendu tel que le HAT, l'écart énergétique est plus important lorsque les ligands ancillaires sont de type 1,10phénanthroline. Cela indique également, en prenant en compte le complexe [Ru(TAP)2(HAT)]2+, que la transition centrée sur le ligand HAT est également dépendante du ligand et varie en fonction du solvant avec un écart de longueur d'onde d'émission pouvant atteindre 13 nm en présence de deux ligands 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Nous remarquons également que lorsque le centre métallique est chélaté à trois ligands 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène, le complexe ne subit presque pas de modification dans la longueur d'onde d'émission dans l'eau et dans l'acétonitrile. Ce dernier subit en effet un déplacement bathochrome de seulement 2 nm lors du passage de l'eau à l'acétonitrile. En prenant en compte ces résultats, et si notre raisonnement liant la localisation de l'état excité avec le déplacement des longueurs d'ondes en fonction de la nature du solvant est applicable dans tous les cas, nous pourrions dès lors supposer que, compte tenu de l'écart de 18 nm entre l'émission dans l'eau et dans l'acétonitrile, l'état excité <sup>3</sup>MLCT du complexe [Ru(TAP)2(HATPHE)]<sup>2+</sup> pourrait être localisé sur le ligand plan étendu HATPHE.

## 3.3. Photostabilité

Des mesures afin de d'estimer la photostabilité du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> ont été réalisées en absorption ainsi qu'en émission (figure 22).



Figure 22: Mesure de photostabilité du complexe [Ru(TAP)2(HATPHE)]<sup>2+</sup> dans l'acétonitrile en absorption (à gauche) et en émission (à droite)

Il est aisé de remarquer en analysant les spectres d'absorption et d'émission en fonction du temps d'illumination que le complexe  $[Ru(TAP)_2(PHEHAT)]^{2+}$  n'est pas photostable au cours du temps. En effet, nous remarquons sur les spectres d'absorption qu'une bande d'absorption centrée aux alentours de 500 nm apparaît au cours du temps d'illumination. Cette bande d'absorption est caractéristique des complexes bischélates. Bien qu'il soit compliqué de comparer la photostabilité des complexes de ruthénium<sup>II</sup> entre eux, et ce principalement en raison du fait que leurs coefficients d'extinction molaire sont différents et que les conditions expérimentales sont variables selon les expériences, nous pouvons tout de même déduire que le complexe  $[Ru(TAP)_2(HATPHE)]^{2+}$  suit l'évolution attendue et se photodéchélate comme pressenti. En effet, ce complexe présente une photodégradation rapide, similaire à celle observée pour les complexes comportant des ligands fortement  $\pi$ -déficients tels que le  $[Ru(TAP)_2(HAT)]^{2+}$ .

## 3.4. Durées de vie

Le complexe étant émissif aussi bien en solvant aqueux qu'en solvant organique, nous avons pu procéder à des mesures de durées de vie sous air ainsi que sous argon à l'aide de la technique de « Single Photon Counting ». Après traitement du signal et ajustement paramétrique à l'aide d'une fonction mono-exponentielle, il est possible d'extraire les durées de vie correspondantes. Les valeurs des durées de vie des complexes sous forme chlorure et hexafluorophosphate, sous air ainsi que sous argon, dans différents solvants, sont reprises dans le tableau 12. La forme chlorure des complexes a été utilisée pour réaliser les mesures dans l'eau ainsi que dans le méthanol, alors que la forme hexafluorophosphate a été utilisée pour réaliser les mesures dans l'acétonitrile, l'acétone ainsi que le dichlorométhane. Les valeurs des durées de vie, sous air ainsi que sous argon, sont rassemblées dans le tableau 12.

	1	H <sub>2</sub> O	M	eOH	CI	I <sub>3</sub> CN	Ac	étone	D	CM
Complexe	Air	Argon	Air	Argon	Air	Argon	Air	Argon	Air	Argon
[Ru(phen)2(PHEHAT)]2+					240	524	247	240	414	730
[Ru(phen)2(HATPHE)]2+	142	142	353	386	389	678	418	720	787	1091
[Ru(TAP)2(PHEHAT)]2+	903	1186	671	1410	631	930	741	1081	456	965
[Ru(TAP)2(HATPHE)]2+	652	715	493	593	173	191	214	252	413	424
[Ru(TAP)2(HAT)]2+		315			98	102				
[Ru(TAP)2(phen)]2+	690	835			760	1800				

Tableau 12: Durées de vie (en nanosecondes) des complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup>, [Ru(phen)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>, [Ru(TAP)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> dans l'eau, le méthanol, l'acétonitrile, l'acétone et le dichlorométhane sous air ainsi que sous argon. Ces temps de vie ont été déterminés par « Single Photon Counting ». Les valeurs des complexes [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(phen)]<sup>2+</sup> sont issues de la littérature <sup>[13-15]</sup> Pour un complexe comportant deux ligands  $\sigma$ -donneurs, le niveau de l'état <sup>3</sup>MC n'est pas accessible à partir de l'état <sup>3</sup>MLCT; l'état <sup>3</sup>MLCT se désactive alors principalement par voie radiative ou non radiative. L'état excité <sup>3</sup>MLCT, polaire, est toujours davantage stabilisé dans l'eau que dans des solvants moins polaires, ce qui tend à diminuer sa durée de vie. La durée de vie est alors en effet contrôlée par k<sub>nr</sub> et les vibrateurs OH de l'eau favorisent la dissipation d'énergie par cette voie.

En revanche, pour un complexe comportant plusieurs ligands  $\pi$ -accepteurs, le passage à l'état <sup>3</sup>MC constitue une voie de désactivation supplémentaire. Cette voie est accessible si le complexe est porteur d'au moins deux ligands de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène ou 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène, ou plus souvent trois. En solvant organique, cet état est facilement accessible alors que dans l'eau, l'écart énergétique entre l'état <sup>3</sup>MC et l'état <sup>3</sup>MLCT augmente (figure 23). Cette augmentation a comme conséquence de diminuer la probabilité de passage à l'état <sup>3</sup>MC, augmentant dès lors la durée de vie du complexe.

Ainsi, par exemple, pour le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>, la durée de vie est contrôlée principalement par la désactivation non radiative induite par les vibrateurs OH de l'eau, l'état <sup>3</sup>MC étant peu accessible au complexe. A l'inverse, la durée de vie du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>, comme celle de [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> est contrôlée par le passage au <sup>3</sup>MC. Dès lors que le niveau du <sup>3</sup>MLCT est plus haut dans l'acétonitrile que dans l'eau, ce passage est favorisé et la durée de vie de ces deux complexes est donc plus courte dans l'acétonitrile que dans l'eau.

Le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(phen)]<sup>2+</sup> qui possède quant à lui une durée de vie plus grande dans l'acétonitrile que dans l'eau, est photostable et ne passe pas à l'état <sup>3</sup>MC. De plus, vu l'augmentation importante dans la durée de vie lors du passage de l'air à l'argon, nous pouvons également définir que l'oxygène joue un rôle prépondérant dans son processus de désactivation.



Figure 23: Illustration de la stabilisation de l'état <sup>3</sup>MLCT en fonction de la nature du solvant

## 3.5. Rendement quantique de luminescence et constantes cinétiques de désactivation

Complexe	н	2 <b>O</b>	Me	ОН	CH	3CN	Acé	tone	DC	CM
	Air	Argon	Air	Argon	Air	Argon	Air	Argon	Air	Argon
[Ru(bpy)3] <sup>2+</sup>	0,028	0,042								
[Ru(phen)2(PHEHAT)]2+	-		-		0,014	0,028	0,021	0,021	0,099	0,20
[Ru(phen)2(HATPHE)]2+	0,006	0,007	0,009	0,008	0,018	0,030	0,022	0,034	0,056	0,090
[Ru(TAP)2(PHEHAT)]2+	0,042	0,054	0,023	0,051	0,023	0,032	0,031	0,049	0,020	0,044
[Ru(TAP)2(HATPHE)]2+	0,051	0,060	0,034	0,042	0,022	0,026	0,024	0,029	0,009	0,008
[Ru(TAP)2(HAT)]2		0,019				0,010				
[Ru(TAP)2(phen)]2+	0,025					0,055				

Les rendements quantiques de luminescence ont été déterminés pour les quatre complexes à base du ligand PHEHAT et sont rassemblés dans le tableau 13.

Tableau 13: Rendements quantiques de luminescence des complexes [Ru(phen)2(PHEHAT)]2+,

[Ru(phen)2(HATPHE)]<sup>2+</sup>, [Ru(TAP)2(PHEHAT)]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)2(HATPHE)]<sup>2+</sup> dans l'eau, le méthanol, l'acétonitrile, l'acétone et le dichlorométhane sous air ainsi que sous argon. Les valeurs des complexes [Ru(TAP)2(HAT)]<sup>2+</sup> et

[Ru(TAP)2(phen)]2+ sont issues de la littérature [13-15]

Ici encore, nous pouvons tout d'abord remarquer que le rendement quantique de luminescence du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> dans le dichlorométhane est très faible et ne suit pas l'évolution attendue. Cela pourrait être dû à une dégradation du produit dans le dichlorométhane ou a un passage à l'état <sup>3</sup>MC qui serait excessivement facilité, diminuant dès lors la probabilité d'émission d'un photon et favorisant la désactivation de l'état excité par le passage à l'état <sup>3</sup>MC.

Nous pouvons ensuite remarquer que l'influence de l'oxygène est ressentie sur presque tous les complexes étudiés, hormis ceux dont la durée de vie était elle aussi peu influencée par l'oxygène. Il s'agit des complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> dans l'acétone et [Ru(phen)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> dans l'eau ainsi que le méthanol.

Les complexes  $[Ru(TAP)_2(PHEHAT)]^{2+}$  et  $[Ru(TAP)_2(HATPHE)]^{2+}$  présentent des rendements quantiques de luminescence dans l'eau qui sont très élevés. Ils possèdent en effet des valeurs qui sont nettement supérieures à la référence  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ . Nous pouvons également mesurer l'influence du ligand PHEHAT en comparant les rendements quantiques mesurés dans l'eau pour les complexes  $[Ru(TAP)_2(PHEHAT)]^{2+}$  et  $[Ru(TAP)_2(HATPHE)]^{2+}$  avec ceux obtenus pour les complexes  $[Ru(TAP)_2(HAT)]^{2+}$  et  $[Ru(TAP)_2(phen)]^{2+}$  (tableau 13). Les rendements quantiques de luminescence dans l'eau des complexes comportant des ligands plan étendus sont deux à trois fois plus importants que ceux des complexes issus de la littérature.

En prenant en compte les durées de vie de l'état excité des différents complexes ainsi que leur rendement quantique de luminescence, sous air ainsi que sous argon, il est possible d'extrapoler les constantes de désactivation radiatives et non radiatives. Ces constantes sont rassemblées dans les tableaux 14 et 15.

	[Ru(P)2(PH)]2+		[Ru(P)2(HP)]2+		[Ru(T)2(PH)]2+		[Ru(T)2(HP)]2+	
	kr air 10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup>	k <sub>nr air</sub> 10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>	kr air 10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup>	k <sub>nr air</sub> 10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>	kr air 10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup>	k <sub>nr air</sub> 10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>	kr air 10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup>	knr air 10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>
Eau			4,23	7,00	4,65	1,06	7,82	1,46
Méthanol			2,55	2,81	3,43	1,46	6,90	1,96
Acétonitrile	5,83	4,11	4,63	2,52	3,65	1,55	12,7	5,65
Acétone	8,50	3,96	5,26	2,34	4,18	1,31	11,2	4,56
Dichlorométhane	23,9	2,18	7,12	1,20	4,39	2,15	2,18	2,40

Tableau 14: Constantes cinétiques de désactivation radiative et non-radiative des complexes [Ru(phen)2(PHEHAT)]<sup>2+</sup> ([Ru(P)2(PH)]<sup>2+</sup>), [Ru(phen)2(HATPHE)]<sup>2+</sup> ([Ru(P)2(HP)]<sup>2+</sup>), [Ru(TAP)2(PHEHAT)]<sup>2+</sup> ([Ru(T)2(PH)]<sup>2+</sup>) et [Ru(TAP)2(HATPHE)]<sup>2+</sup> ([Ru(T)2(HP)]<sup>2+</sup>) dans l'eau, le méthanol, l'acétonitrile, l'acétone et le dichlorométhane sous

air

	[Ru(P)2(PH)]2+		[Ru(P)2(HP)]2+		[Ru(T)2(PH)]2+		[Ru(T)2(HP)]2+	
	kr argon 10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup>	kar argon 10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>	kr argon 10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup>	knr argon 10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>	kr argon 10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup>	knr argon 10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>	kr argon 10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup>	knr argon 10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>
Eau			4,93	6,99	4,55	0,798	8,39	1,31
Méthanol			2,07	2,57	3,62	0,673	7,08	1,62
Acétonitrile	5,34	1,85	4,42	1,43	3,44	1,04	13,6	5,10
Acétone	8,75	4,08	4,72	1,34	4,53	0,880	11,5	3,85
Dichlorométhane	27,4	1,10	8,25	0,834	4,56	0,991	1,89	2,34

Tableau 15: Constantes cinétiques de désactivation radiative et non-radiative des complexes [Ru(phen)2(PHEHAT)]<sup>2+</sup> ([Ru(P)2(PH)]<sup>2+</sup>), [Ru(phen)2(HATPHE)]<sup>2+</sup> ([Ru(P)2(HP)]<sup>2+</sup>), [Ru(TAP)2(PHEHAT)]<sup>2+</sup> ([Ru(T)2(PH)]<sup>2+</sup>) et

[Ru(TAP)2(HATPHE)]<sup>2+</sup> ([Ru(T)2(HP)]<sup>2+</sup>) dans l'eau, le méthanol, l'acétonitrile, l'acétone et le dichlorométhane sous argon

Nous remarquons que les constantes de désactivation suivent la tendance attendue. En effet, comme le rendement quantique de luminescence augmente généralement (lorsque le <sup>3</sup>MC n'est pas accessible) quand la polarité du milieu diminue, il est normal que soit la constante cinétique de désactivation radiative augmente également, soit la constante cinétique de désactivation non radiative diminue. Nous remarquons également que les constantes cinétiques de désactivation radiative pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> dans les solvants capables de réaliser des liens H sont plus grandes que pour les autres complexes à base du ligand PHEHAT.

En solvant organique cependant, l'évolution de la constante cinétique de désactivation radiative du complexe  $[Ru(TAP)_2(HATPHE)]^{2+}$  diminue lorsque la polarité du solvant diminue. Or, c'est la tendance opposée qui est observée pour tous les autres complexes à base du ligand PHEHAT. Si le complexe n'est pas photostable dans le dichlorométhane, il est probable que pour une même intensité absorbée, le rendement quantique de luminescence déterminé soit inférieur à ce qu'il devrait être, entraînant dès lors une valeur de k<sub>r</sub> calculée sous-estimée.

Enfin, les complexes qui ne ressentaient que peu l'influence de l'oxygène possèdent logiquement des constantes de désactivation qui sont similaires sous air ainsi que sous argon.

## 4. Caractérisation électrochimique

Les mesures électrochimiques sur des composés ayant des ligands plans étendus peuvent souvent s'avérer compliquées, principalement à cause de phénomènes d'adsorption des complexes de ruthénium<sup>II</sup> sur l'électrode. Il est donc courant d'observer des signaux mal résolus, des processus nonréversibles ou encore des signaux fins correspondant à l'adsorption du complexe de ruthénium<sup>II</sup>. Ce phénomène a également été observé pour les complexes à base du ligand PHEHAT. Nous pouvons simplement définir que le potentiel d'oxydation pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> se situe aux alentours de +2 V vs SCE. Il nous a également été possible de définir les potentiels de réduction suivants : -0,59 V, -0,77 V -0,98 V, -1,11 V, -1,64 V vs SCE. Il est nécessaire d'insister sur le fait que ces signaux sont non-réversibles et qu'à des valeurs comprises entre -1,7 V et -2 V vs SCE, des pics correspondant à de l'adsorption sur l'électrode sont notés. Ces valeurs de potentiels d'oxydoréduction ainsi que les valeurs issues de la littérature pour certains complexes utiles à la discussion sont rassemblées dans le tableau 16.

Complexe	Oxydation V vs SCE	Réduction V vs SCE
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> [16]	+1,27	-1,31 -1,50 -1,77
[Ru(phen) <sub>2</sub> (HAT)] <sup>2+ [15]</sup>	+1,53	-0,86 -1,42 -1,69
[Ru(TAP) <sub>3</sub> ] <sup>2+ [17]</sup>	+1,94	-0,75 -0,88 -1,10 -1,60 -1,80
[Ru(TAP)2(HAT)]2+ [15]	+2,02	-0,68 -0,86 -1,08
Ru(phen)2(PHEHAT)]2+[8]	+1,35	-1,00 -1,25
Ru(phen)2(HATPHE)]2+ [8]	+1,56	-0,83 -1,01
[Ru(TAP)2(PHEHAT)]2+ [18]	+1,80	-0,75
[Ru(TAP)2(HATPHE)]2+	>+2	-0,59 -0,77 -0,98 -1,11 -1,64
[Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(TAP)2]4+[12]	+ 1,39 +2,10	-0,52 -0,76
[Ru(TAP)2(PHEHAT)Ru(phen)2]4+[12]	+1,50 +1,86	-0,57 -0,79

Tableau 16: Valeurs des potentiels d'oxydoréduction en V vs SCE pour certains complexes de ruthénium<sup>II</sup>.

En analysant les valeurs des potentiels d'oxydation, il est possible de remarquer que plus le nombre de ligands π-déficients augmente, plus l'énergie nécessaire pour oxyder le centre métallique devient importante. Cette influence est aisément observable lorsque nous comparons le potentiel d'oxydation de [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, qui vaut 1,27 V vs SCE, à celui de [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> qui vaut 1,94 V vs SCE. De manière générale, c'est le phénomène inverse qui est observé pour les valeurs des potentiels de réduction, à savoir que plus le nombre de ligands  $\pi$ -déficients augmente, plus il sera facile de les réduire. En comparant à nouveau le [Ru(bpy)3]2+ avec le [Ru(TAP)3]2+, nous observons que la première vague de réduction passe de -1,31 V vs SCE à -0,75 V vs SCE. En nous focalisant davantage sur les potentiels d'oxydoréduction des complexes à base de PHEHAT, nous pouvons remarquer que le potentiel d'oxydation suit l'évolution attendue. Il évolue en effet de manière croissante en passant de +1,35 V vs SCE pour [Ru(phen)2(PHEHAT)]2+, à +1,56 V vs SCE pour le complexe [Ru(phen)2(HATPHE)]2+, à +1,80 V vs SCE pour le complexe [Ru(TAP)2(PHEHAT)]2+, pour arriver à une valeur légèrement supérieure à +2 V vs SCE pour le complexe [Ru(TAP)2(HATPHE)]2+. Nous pouvons donc observer l'influence du site de chélation du ligand PHEHAT sur le noyau ruthénium<sup>II</sup>. Si c'est la partie HAT qui est chélatée à l'ion métallique, le complexe résultant sera plus difficile à oxyder que si c'est la partie phen du ligand PHEHAT qui état chélatée.

En ce qui concerne la réduction, l'utilisation d'un complexe porteur d'un ligand plan étendu rend souvent l'analyse compliquée. En effet, ces complexes tendent à s'adsorber à la surface de l'électrode, ils présentent des vagues de réduction qui ne sont pas toujours réversibles et le phénomène d'adsorption modifie l'électrode et peut donc modifier légèrement la position de la vague de réduction. Cependant, en analysant les valeurs obtenues pour les complexes à base du ligand PHEHAT, nous pouvons observer, à l'exception du complexe  $[Ru(TAP)_2(PHEHAT)]^{2+}$  que la première vague de réduction a toujours lieu sur le ligand PHEHAT. Pour le complexe  $[Ru(TAP)_2(HATPHE)]^{2+}$ , nous observons une première vague de réduction à -0,59 V vs SCE suivie d'une seconde vague de réduction à -0,77V. La première vague de réduction est attribuée à l'ajout d'un électron sur le ligand HATPHE. Cette conclusion est rendue possible est comparant ce potentiel de réduction avec celui des complexes  $[Ru(TAP)_3]^{2+}$  et  $[Ru(TAP)_2(HAT)]^{2+}$  qui présentent respectivement une première vague de réduction à -0,75 V vs SCE et -0,68 V vs SCE. La deuxième vague de réduction à -0,77 V vs SCE fait probablement intervenir les ligands ancillaires de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène.

## 5. Mesure de quenching en présence de GMP et d'hydroquinone

Comme mentionné dans l'introduction de ce chapitre, il se pourrait que le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> soit le premier complexe intercalant dont le ligand plan étendu situé entre les paires de bases est l'entité impliquée dans le processus de transfert d'électron avec le matériel biologique. Nous avons dès lors investigué les paramètres de transfert d'électron entre certains complexes de ruthénium<sup>II</sup> et une biomolécule comme la GMP, ainsi que l'hydroquinone. Cela devrait permettre d'obtenir des informations quant à la capacité du complexe de ruthénium<sup>II</sup> à photo-réagir avec l'ADN et devrait également permettre d'obtenir des valeurs de constantes de quenching en vue d'expériences photo-CIDNP à réaliser dans le futur.

Dans le cadre de ce chapitre de thèse, nous avons donc tenu à déterminer les constantes cinétiques de quenching en présence de réducteurs typiques tels que la guanosine-5'-monophosphate (GMP) et l'hydroquinone (H<sub>2</sub>Q) (figure 24). Alors qu'une analyse des potentiels d'oxydo-réduction permet en principe de déterminer si le quenching par transfert d'électron est possible ou non, il s'agit ici de déterminer les constantes de quenching par analyse de Stern-Volmer afin de comparer l'efficacité de ce transfert d'électron.



Figure 24: Détermination des constantes cinétiques de quenching des complexes [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>, [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> ainsi que [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> par la GMP (à gauche) et l'hydroquinone (à droite). Ces mesures ont été réalisées dans l'eau, à pH5 en présence de 10mM en tampon phosphate et 150 mM en chlorure de sodium

Les valeurs des constantes cinétiques de quenching pour le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>, ainsi que celles obtenues avec deux complexes analogues sont rassemblées dans le tableau 17. Ces mesures ont toutes été réalisées à pH 5 en présence de 10 mM en tampon phosphate et 150 mM en NaCl.

	τ <sub>0</sub> (ns)	Ered* (V vs SCE)	GMP (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> Q (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
[Ru(TAP)2(HATPHE)]2+	583	1,48	1,69 x10 <sup>9</sup>	3,81 x10 <sup>9</sup>
[Ru(TAP)2(HAT)]2+	322	1,38	$1,58 \times 10^{9}$	3,86 x10 <sup>9</sup>
[Ru(TAP) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	209	1,32	1,73 x10 <sup>9</sup>	4,15 x10 <sup>9</sup>

Tableau 17: Constantes cinétiques de quenching déterminées à pH 5 en présence de 10 mM en tampon phosphate et 150 mM en chlorure de sodium pour les différents complexes de ruthénium en présence de GMP ou d'hydroquinone

	GMP	H <sub>2</sub> Q
ΔG°ET (eV) [Ru(TAP)2(HATPHE)]2+	-0,41	-1,02
△G° <sub>ET</sub> (eV) [Ru(TAP) <sub>2</sub> (HAT)] <sup>2+</sup>	-0,31	-0,92
$\Delta G^{o}_{ET}$ (eV) [Ru(TAP) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	-0,25	-0,86

Tableau 18: Calcul de l'énergie libre associée au transfert d'électron entre un complexe de ruthénium<sup>11</sup> et la GMP ou l'hydroquinone. Les valeurs de potentiels utilisées pour réaliser les calculs sont +1,07 V vs SCE pour la GMP<sup>[19]</sup> et + 0,46 V vs SCE pour l'hydroquinone<sup>[20-22]</sup>

L'analyse des valeurs des constantes cinétiques de quenching reprises dans le tableau 17 nous mène à conclure que l'efficacité de quenching entre le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> et la guanosine-5'-

monophosphate ou l'hydroquinone est du même ordre de grandeur que celle observée avec les complexes analogues  $[Ru(TAP)_3]^{2+}$  ainsi que  $[Ru(TAP)_2(HAT)]^{2+}$ . En calculant les énergies libres associées au transfert d'électron (tableau 18), nous pouvons cependant observer que le transfert d'électron devrait être plus important pour le  $[Ru(TAP)_2(HATP)_2(HATPHE)]^{2+}$  que pour le  $[Ru(TAP)_2(HAT)]^{2+}$ , lui même plus important que pour le  $[Ru(TAP)_3]^{2+}$ . Il n'est cependant pas toujours possible de relier quantitativement les valeurs des constantes cinétiques de quenching avec les valeurs des énergies libres associées au transfert d'électron dans le cadre de la théorie de Marcus. Il se pourrait en effet que nous soyons dans une région contrôlée par la diffusion et que le fait d'avoir une énergie libre associée au transfert d'électron davantage exothermique ne permette cependant pas d'augmenter la constante cinétique de quenching.

## 6. Conclusion et perspectives

Au cours de ce chapitre, nous avons pu mettre au point la synthèse du complexe [Ru(TAP)2(HATPHE)]2+, complexe représentant la pièce manquante dans la librairie des complexes à base du ligand PHEHAT. Dans un premier temps, nous avions envisagé la synthèse au départ du complexe [Ru(TAP)2(tapdione)]2+. Nous avons cependant remarqué rapidement que la synthèse du complexe précurseur était rendue compliquée par la présence d'atomes d'oxygène sur le ligand 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione qui empêchent la chélation désirée de prendre place. Nous avons dès lors mis au point une stratégie de synthèse au départ d'une forme masquée du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène, à savoir le 9-amino-10-nitro-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Nous avons optimisé la synthèse du complexe précurseur ainsi que la synthèse du complexe porteur de deux amines libres. La condensation avec la 1,10-phénanthroline-5,6-dione a finalement permis d'obtenir le composé désiré. Ce composé a ensuite été entièrement caractérisé par RMN <sup>1</sup>H ainsi que par spectrométrie de masse. Des études photophysiques, photochimiques et électrochimiques ont permis de plusieurs paramètres qui régissent la photophysique déterminer du complexe [Ru(TAP)2(HATPHE)]2+. Des études poussées d'émission dans différents solvants nous porteraient à croire que l'état excité du complexe [Ru(TAP)2(HATPHE)]2+ serait localisé sur le ligand plan étendu du complexe. Cette hypothèse est confortée par les mesures électrochimiques qui mettent en avant une première vague de réduction centrée à -0,57V vs SCE. Un tel potentiel de réduction n'a jamais été observé lorsque le ligand impliqué est le 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène, ce qui appuie l'hypothèse que le ligand impliqué est le ligand plan étendu. Les mesures de durées de vie, dans différents solvants, sous air ainsi que sous argon, ont permis de mettre en avant que le complexe [Ru(TAP)2(HATPHE)]2+ n'était pas très sensible à la présence d'oxygène en solution. Ces durées de vie ainsi que les spectres d'émission nous ont permis d'extrapoler les rendements quantiques de luminescence ainsi que les constantes cinétiques de désactivation radiative. Il en ressort que le complexe [Ru(TAP)2(HATPHE)]2+ présente un rendement quantique de luminescence dans l'eau qui est le plus important de toute la série des complexes à base du ligand PHEHAT. Il est aussi important de noter que le complexe d'intérêt n'est pas photo-stable dans l'acétonitrile et qu'il subit une photo-déchélation lors d'une exposition prolongée à l'illumination. Il serait intéressant de déterminer s'il en va de même dans l'eau. Il serait capital dans un futur proche de réaliser des mesures d'émission et de durées de vie à température variable. Cette technique devrait permettre de déterminer s'il existe plus d'un état luminescent et si un état « dark » est également impliqué dans le schéma photophysique du complexe. Ces expériences, couplées à des calculs théoriques, devraient nous permettre de proposer un schéma photophysique du complexe [Ru(TAP)2(HATPHE)]2+, permettant dès lors de compléter la caractérisation des complexes à base du ligand PHEHAT.

A l'issue de ce chapitre de thèse, nous tenons à développer deux perspectives intéressantes. La première serait d'utiliser le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> pour des applications dans le domaine

biologique. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné, le ligand PHEHAT est un ligand πdéficient qui confère au complexe résultant des propriétés photo-oxydantes intéressantes. Il s'agira ici d'investiguer si, en présence d'ADN, lorsque le complexe est intercalé, un transfert d'électron photoinduit a toujours lieu et si la formation d'un adduit entre le plan étendu et la biomolécule est possible. A première vue, bien que le complexe soit photo-oxydant, il se pourrait que la formation d'un photoadduit soit impossible en raison d'une mauvaise géométrie entre le plan étendu intercalé et la biomolécule d'intérêt. Il conviendrait tout de même de réaliser cette analyse afin de prouver si la formation de l'adduit est réalisable ou non. Une deuxième application repose sur l'utilisation de la photo-CIDNP. Cette technique ainsi que les résultats obtenus pour un système différent seront développés au chapitre IX de ce travail. Néanmoins, il serait intéressant de coupler cette technique expérimentale avec les résultats qui seront obtenus lors des perspectives biologiques. En effet grâce à la photo-CIDNP il est possible de localiser, après excitation laser et quenching par un réducteur, où se situe la densité électronique au sein du complexe. Des études réalisées au sein du laboratoire de résonance magnétique nucléaire haute résolution ont montré par exemple que le complexe [Ru(TAP)3]2+ en présence de GMP présente des signaux photo-CIDNP sur les positions 2 et 7 du noyau 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Ces positions ont également été identifiées comme étant celles impliquées dans la formation du photo-adduit. Des mesures photo-CIDNP devraient donc permettre de mettre en évidence si la densité électronique est localisée sur les noyaux ancillaires de type 1,4,5,8tétraazaphénanthrène ou au contraire si elle est localisée sur le noyau PHEHAT.

## 7. Références

<sup>1</sup> Archut, A., Vögtle, F.; Functional cascade molecules, Chem. Soc. Rev., 1998, 27, 233-240.

<sup>2</sup> Pal, A. K., Hanan, G. S.; Design, synthesis and excited-state properties of mononuclear Ru(II) complexes of tridentate heterocyclic ligands, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43 6184-6197.

<sup>3</sup> Troian-Gautier, L., Moucheron, C.; Ruthenium<sup>II</sup> complexes bearing fused polycyclic ligands: from fundamental aspects ton potential applications, *Molecules*, **2014**, *19*, 5028-5087.

<sup>4</sup> Hall, J. P., O'Sullivan, K., Naseer, A., Smith, J. A., Kelly, J. M., Cardin, C. J.; Structure determination of an intercalating ruthenium dipyridophenazine complex which kinks DNA by semiintercalation of a tetraazaphenanthrene ligand. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 17610–17614.

<sup>5</sup> Niyazi, H., Hall, J. P., O'Sullivan, K., Winter, G., Sorensen, T., Kelly, J. M., Cardin, C. J.; Crystal structures of Λ-[Ru(phen)<sub>2</sub>(DPPZ)]<sup>2+</sup> with oligonucleotides containing TA/TA and AT/AT steps show two intercalation modes. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 621–628.

<sup>6</sup> Elias, B., Kirsch-De Mesmaeker, A.; Photo-reduction of polyazaaromatic Ru(II) complexes by biomolecules and possible applications, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1627-1641.

<sup>7</sup> Rickling, S., Ghisdavu, L., Pierard, F., Gerbaux, P., Surin, M., Murat, P., Defrancq, E., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A. ; A rigid dinuclear ruthenium (II) complex as an efficient photoactive agent for bridging two guanine bases of a duplex or quadruplex oligonucleotide, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 3951-3961.

<sup>8</sup> Boisdenghien, A., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> and [Ru(phen)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>: two ruthenium (II) complexes with the same ligands but different photophysics and spectroelectrochemistry, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 7678-7685.

<sup>9</sup> Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; New DNA-binding ruthenium(II) complexes as photo-reagents for mononucleotides and DNA, J. Phys. Org. Chem., **1998**, 11, 577-583.

<sup>10</sup> Richard, A.; Mémoire de Master: Synthèse et étude des complexes polyazaaromatiques de ruthéniumII [Ru(TAP)<sub>2</sub>PHEHAT]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>HATPHE]<sup>2+</sup>, *Université libre de Bruxelles*, **2013**.

<sup>11</sup> Servaty, K., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; Trinuclear ruthenium dendrons based on bridging PHEHAT and TPAC ligands, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 11704-11711.

<sup>12</sup> B. Elias, L. Herman, C. Moucheron, A. Kirsch-De Mesmaeker, Dinuclear Ru<sup>II</sup>PHEHAT and -TPAC complexes: Effects of the second Ru<sup>II</sup> center on their spectroelectrochemical properties. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 4979–4988.

<sup>13</sup> Ortmans, I., Elias, B., Kelly, J. M., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A. ; [Ru(TAP)2(dppz)]2+ : a DNA intercalating complex, which luminesces strongly in water and undergoes photo-induced proton-coupled electron transfer with guanosine-5'-monophosphate, *Dalton Trans.*, **2004**, 668-676.

<sup>14</sup> Lecomte, J.-P., Kirsch-De Mesmaeker, A., Demeunynck, M., Lhomme, J.; Synthesis and characterisation of a new DNA-binding bifunctional ruthenium (II) complex, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, *89*, 3261-3269.

<sup>15</sup> Jacquet, L., Kirsch-De Mesmaeker, A.; Spectroelectrochemical characteristics and photophysics of a series of Ru (II) complexes with 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene: Effects of polycomplexation. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1992**, *88*, 2471–2480.

<sup>16</sup> Rillema, D.P.; Allen, G.; Meyer, T.J.; Conrad, D. Redox properties of ruthenium(II) tris chelate complexes containing the ligands 2,2'-bipyrazine, 2,2'-bipyridine, and 2,2'-bipyrimidine, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1617–1622.

<sup>17</sup> Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A., Kelly, J. M.; Photoreactions of ruthenium(II) and osmium(II) complexes with deoxyribonucleic acid (DNA). J. Photochem. Photobiol. B **1997**, 40, 91–106.

<sup>18</sup> Debecker, B.; Thèse de doctorat: Photochimie des complexes de Ru(II) à base de ligands plans étendus avec les acides nucléiques, Université Libre de Bruxelles, 2003.

<sup>19</sup> Steenken, S., Jovanovic, S. V.; How easily oxidizable is DNA? One-electron reduction potentials of adenosine and guanosine radicals in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 617-618.

<sup>20</sup> Eggins, B. R.; Interpretation of electrochemical reduction and oxidation waves of quinone-hydroquinone system in acetonitrile, J. Chem. Soc. D, 1969, 1267-1268.

<sup>21</sup> Ji, X., Banks, C. E., Silvester, D. S., Waim; A. J., Compton, R. G.; Electrode kinetic studies of the hydrquinone-benzoquinone system and the reaction between hydroquinone and ammonia in propylene carbonate: application to the indirect electroanalytical sensing of ammonia, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 1496-1504.

<sup>22</sup> Webster, R. A., Xia, F., Pan, M., Mu, Shichun, Dale, S. E. C., Tsang, S. C., Hammett, F. W., Bowen, C. R., Marken, F. ; Voltammetric probing of pH at carbon nanofiber-Nafion<sup>TM</sup>-carbon nanofiber membrane electrode assemblies, *Electrochim. Acta*, **2012**, *62*, 97-102.

# Volet B

## Chapitre VII

# Synthèse de complexes de ruthénium<sup>II</sup> à base du ligand TAPHAT

Tout vient à point à qui sait attendre

François Rabelais
# 1. Introduction

Depuis la découverte du [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et de ses potentielles applications dans le domaine de la conversion d'énergie solaire <sup>[1, 2]</sup> ou depuis l'exploitation de l'énergie solaire dans les premiers systèmes photocatalytiques, <sup>[3, 4]</sup> la communauté scientifique s'est attelée au développement de complexes de métaux de transition, et principalement de ruthénium<sup>II</sup>, dont les propriétés photochimiques sont parfaitement maitrisées. Au cours des années, ces recherches ont mené à la synthèse d'une multitude de ligands qui confèrent aux complexes résultants des propriétés particulières. Il a rapidement été montré qu'un ligand rigide, aromatique et ayant une taille bien contrôlée pouvait servir efficacement dans des processus de transfert d'électron photo-induits, et qu'en utilisant des ligands bi- ou poly-dentés, il était souvent possible de diriger ce transfert d'électron.<sup>[5, 6]</sup> C'est notamment grâce à ces découvertes que des ligands possédant une taille plus étendue ont été synthétisés au cours du temps, comme le TPPHZ <sup>[7]</sup> ou le PHEHAT <sup>[8]</sup> ainsi que le TATPP <sup>[9]</sup> ou le TATPQ <sup>[10]</sup> pour ne citer qu'eux. La chélation de ces ligands sur un centre de ruthénium<sup>II</sup> mène à des complexes ayant une géométrie octaédrique et s'étendant dans trois directions (figure 1).



Figure 1: Exemple d'un complexe octaédrique de ruthénium<sup>II</sup> s'étendant dans trois directions [11]

De nombreuses recherches ont également été consacrées à la chélation de ligands dits tridentés. Ces ligands, lorsque chélatés au nombre de deux sur un noyau de type ruthénium<sup>II</sup>, permettent de conserver un géométrie octaédrique, mais mènent à un assemblage qui s'étend uniquement dans une ou deux directions, donnant donc lieu à des supramolécules de tailles variables. L'utilisation de ligands de ce type permet d'obtenir de véritables « fils » ou des « grilles » moléculaires. <sup>[12, 13]</sup>



Figure 2: Exemple de fil moléculaire de ruthénium<sup>II</sup> et de grille moléculaire de cobalt<sup>II [12, 13]</sup>

Il est donc aisé de réaliser que la conception de ligands ayant une géométrie et une taille bien définie ainsi qu'un nombre de sites de chélation précis et bien agencé revêt un intérêt primordial si l'on veut obtenir des édifices aux propriétés particulières.

#### 2. But du travail

Ce chapitre de thèse s'articule autour de la synthèse de complexes à base du ligand 1,4,5,8tétraazaphénanthrèno[9,10-b]1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénnylène TAPHAT. Nous allons dans un premier temps développer les différentes voies de synthèse qui ont été mises au point pour obtenir les complexes mononucléaires comportant des ligands ancillaires de type 1,10-phénanthroline. Le ligand TAPHAT possède quatre sites de coordination, deux qui sont de nature bidentée, et deux qui sont tridentés. Il sera donc nécessaire de mettre au point une méthode de synthèse efficace afin d'obtenir le complexe d'intérêt chélaté au site bidenté. L'utilisation des sites tridentés ne sera pas développée dans le cadre de cette thèse de doctorat, mais revêt elle aussi un grand intérêt. Une fois ces composés obtenus, nous développerons la synthèse des composés dinucléaires. Une fois encore, il sera nécessaire d'optimiser au mieux les conditions de synthèse pour obtenir le composé d'intérêt avec une bonne pureté. Lorsque nous aurons les complexes d'intérêt à notre disposition, nous aborderons dans un premier temps la caractérisation photophysique classique de ces composés, en examinant d'abord leurs propriétés d'absorption. Nous investiguerons également les propriétés d'émission des complexes à base du ligand TAPHAT, et ce dans différents solvants, afin de pouvoir mettre en avant la nature de l'état excité luminescent et la sensibilité de cet état à la polarité du milieu environnant. Des mesures de durées de vie nous permettront d'établir la sensibilité de cet état excité vis-a-vis de l'oxygène et des mesures de rendement quantique de luminescence nous donneront accès aux constantes de désactivation radiatives et non radiatives de l'état excité. Finalement, des mesures électrochimiques devraient nous permettre d'obtenir des informations quant à la facilité avec laquelle ce ligand extrêmement π-déficient qu'est le TAPHAT peut se réduire lorsqu'il est complexé au ruthénium<sup>II</sup>. Des comparaisons avec des complexes de ruthénium<sup>II</sup> issus de la littérature seront bien évidemment effectuées afin de pouvoir rationnaliser au mieux les observations réalisées au cours de ce chapitre.

#### 3. Stratégies de synthèse

Diverses voies de synthèse ont été envisagées au cours de cette thèse de doctorat. Ces voies de synthèse sont représentées ci-dessous (figure 3) :



Figure 3: Voies de synthèse envisagées pour la synthèse des complexes [Ru(phen)2(TAPHAT)]<sup>2+</sup> lorsque X = CH et [Ru(TAP)2(TAPHAT)]<sup>2+</sup> lorsque X = N

La première voie consiste à faire réagir le complexe précurseur bischélate avec le ligand TAPHAT. Cette voie de synthèse devrait cependant mener à un mélange de produits difficilement séparables en raison des multiples sites de coordination du ligand TAPHAT. La deuxième voie a été envisagée au départ d'un complexe précurseur comportant le ligand 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione. Cette voie de synthèse, bien qu'importante et utile pour la suite des recherches à effectuer autour du ligand TAPHAT, ne sera pas développée dans le présent travail suite aux problèmes de complexation sur un site non désiré, rapportés au chapitre VI, que nous avons rencontrés. La dernière voie de synthèse consiste à faire réagir le complexe précurseur comportant le ligand 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Ce complexe pourra en effet réagir avec la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione pour former les complexes mononucléaires [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup> ainsi que [Ru(TAP)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup>.

# 3.1. Réaction entre le complexe précurseur bischélate et le TAPHAT

Nos premiers essais ont été concentrés sur la réaction entre le [Ru(phen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] et le ligand TAPHAT. Ce ligand présente la particularité d'être insoluble dans la majorité des solvants organiques. Nous savons cependant que cela ne représente qu'une limitation théorique car des ligands similaires, comme le HAT, sont aussi insolubles dans certains solvants mais la réaction de ce dernier dans l'eau mène tout de même à la formation de complexes de ruthénium<sup>II</sup>. Il semblerait donc que la solubilisation soit favorisée par la présence du précurseur bischélate qui mènera *in fine* au complexe trischélate complètement soluble. Nous avons donc réalisé la réaction de complexation entre le [Ru(phen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] et le ligand TAPHAT dans de l'eau maintenue à reflux pendant 30 heures. Au cours de cette réaction, nous avons pu observer un changement de couleur caractéristique de la formation des complexes

trischlélates, à savoir le passage d'une couleur mauve à orange. Vu l'insolubilité du ligand, l'excès de ce dernier peut être facilement éliminé par filtration en fin de réaction. L'analyse par spectrométrie de masse du brut réactionnel a cependant montré la présence de divers complexes de ruthénium (figure 4).



Figure 4: Spectre de masse relevé en mode d'ionisation par electrospray du produit issu de la synthèse entre [Ru(phen)2Cl2] et le ligand TAPHAT

Les principaux produits observés sont le complexe mononucléaire [Ru(phen)2(TAPHAT)]2+ (indiqué par les flèches rouges) ainsi que le complexe dinucléaire symétrique [Ru(phen)2(TAPHAT)Ru(phen)2]4+ (indiqué par les flèches bleues). Nous pouvons en effet observer le pic à un rapport masse sur charge de 425 Th qui correspond au complexe mononucléaire bichargé. Le pic à 849 Th correspond quant à lui au complexe mononucléaire qui aurait perdu un proton et serait donc monochargé. Finalement, le dernier pic attribuable au complexe mononucléaire se situe à 985 Th et correspond au complexe auquel est additionné un contre-ion hexafluorophosphate. Les pics correspondant au complexe binucléaire se situent à 760 Th ainsi qu'a 1665 Th. Ces pics sont cependant plus compliqués à attribuer. Le pic à 1665 pourrait correspondre au complexe binucléaire ayant deux contre-ions hexafluorophosphate et deux molécules de méthanol, et ayant également subi une réduction monoélectronique, lui conférant donc une charge totale positive. Les pics à 1665 et 760 Th représentent la même espèce, mais il nous est cependant compliqué d'attribuer exactement le pic à 760 Th. Ce pic pourrait correspondre au complexe d'intérêt ayant un contre ion hexafluorophosphate et un contre ion chlorure, additionné d'une molécule de solvant. Le pic à 584 Th (indiqué par une flèche verte) reste à ce stade inexpliqué.

Les essais de séparation réalisés sur divers supports chromatographiques n'ont pas permis de recueillir les produits désirés purs. La purification des complexes de ruthénium<sup>II</sup> comportant des ligands plans étendus est souvent fastidieuse car ces composés ont tendance à rester adsorbés sur la colonne ou à se

dégrader en cours d'élution. C'est pourquoi il est important de minimiser la hauteur de colonne afin de limiter au maximum les risques de dégradation ainsi que les phénomènes d'adsorption en cours d'élution. Bien que cette voie de synthèse ne soit pas la plus raffinée, elle permet cependant d'obtenir facilement les complexes mononucléaires et binucléaires symétriques. Il serait judicieux d'investiguer une méthode de purification basée sur la chromatographie liquide à haute performance, technique indisponible au laboratoire à l'époque de ces recherches.

# 3.2. Synthèse du [Ru(phen)2(TAPHAT)]2+

# 3.2.1. Synthèse du [Ru(phen)2(9,10-diNH2-TAP)]2+

La voie de synthèse du [Ru(phen)<sub>2</sub>(9,10-diNH<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup>, déjà rapportée dans la littérature,<sup>[14]</sup> est représentée à la figure 5.



Figure 5: Voie de synthèse pour obtenir le [Ru(phen)2(diNH2TAP)]2+

Cette voie procède tout d'abord par la synthèse du [Ru(phen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] via la réaction entre le sel de ruthénium<sup>III</sup> RuCl<sub>3</sub> hydraté et la 1,10-phénanthroline en présence de LiCl dans du DMF à reflux. Il est important de noter que le LiCl est utilisé à hauteur de 40 à 50 équivalents. En effet, certains ligands, comme la 1,10-phénanthroline, se chélatent beaucoup plus facilement que d'autres. Dans le cas de la 1,10-phénanthroline cela mène rapidement à la formation du [Ru(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et entraîne donc une baisse du rendement de la réaction ainsi que la nécessité de procéder à une purification différente de celle utilisée couramment. L'ajout de 40 à 50 équivalents de LiCl va permettre d'empêcher la formation du complexe trischélate par phénomène de compétition. La deuxième étape consiste en la chélation du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène sur le centre métallique du [Ru(phen)<sub>2</sub>(2,10-diNH<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup> est obtenu et caractérisé par résonance magnétique <sup>1</sup>H (figure 6) ainsi que par spectrométrie de masse.



Figure 6: Spectre de résonance magnétique <sup>1</sup>H du [Ru(phen)<sub>2</sub>(9,10-diNH<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup> relevé dans le D<sub>2</sub>O à 300 MHz à température ambiante

En se basant sur la structure du complexe représentée à la figure 7, nous pouvons attribuer tous les signaux RMN <sup>1</sup>H. Ces attributions ainsi que leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1.



Figure 7: Structure et numérotation du complexe [Ru(phen)2(diNH2TAP)]2+

Attribution	δ (ppm)	Multiplicité	J (Hz)	Intensité relative
<b>TAP H2,7</b>	8,69	d	2,7	2
phen H <sub>4,7</sub>	8,65	m		4
phen H <sub>5,6</sub>	8,25	s		4
phen H <sub>2 ou 9</sub>	8,12	dd	1,2 et 5,1	2
phen H <sub>9 ou 2</sub>	8,08	dd	1,2 et 5,1	2
<b>TAP H3, 6</b>	8,04	d	2,7	2
phen H <sub>3 ou 8</sub>	7,67	dd	5,1 et 8,4	2
phen Hs ou 3	7,65	dd	5,1 et 8,4	2

Tableau 1: Données RMN <sup>1</sup>H du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup> pour le spectre relevé dans le D<sub>2</sub>O à 300 MHz et à température ambiante

L'axe de symétrie du complexe facilite l'interprétation du spectre RMN <sup>1</sup>H. En effet, cette symétrie rend les deux ligands 1,10-phénanthroline équivalents ainsi que les protons 2 et 7 et 3 et 6 du ligand 9,10-diNH<sub>2</sub>-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène.

Le complexe a également été caractérisé par spectrométrie de masse en mode électrospray (tableau 2).

m/z mesuré	Attribution	m/z calculé	Intensité relative
337,3	$[M^{2+}]^{2+}$	337,06	100 %
673,07	$[M^{2+} - H^{+}]^{+}$	673,11	40 %

Tableau 2: Données ESI-MS pour le spectre relevé en mode positif du complexe [Ru(phen)2(diNH2TAP)]2+

# 3.2.2.Synthèse du [Ru(phen)2(TAPHAT)]2+

Une fois le  $[Ru(phen)_2(9,10-diNH_2-TAP)]^{2+}$  obtenu et purifié, nous avons pu procéder à la réaction entre ce dernier et la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione (figure 8). Cette réaction de double condensation relativement classique procède dans un mélange constitué d'éthanol et d'eau, le tout maintenu à reflux pendant 24 heures. Le produit final est purifié sur colonne chromatographique d'alumine.



Figure 8: Synthèse du [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup> par condensation entre le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup> et la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione

Nous pouvons remarquer cependant que cette synthèse ne procède qu'avec un rendement de 42%, ce qui est relativement faible pour ce type de condensation. Nous pouvons également remarquer que la réaction procède en un temps plus long que les condensations de ce type. Une explication plausible pour ce faible rendement peut provenir de la stabilité des composés. Il se pourrait que la dione, le complexe de départ ou encore le composé final subissent une quelconque dégradation au cours du chauffage prolongé.

Dans le **chapitre II** de cette thèse de doctorat, nous décrivions une synthèse alternative du TAPHAT basée sur une condensation de deux molécules de 9,10-diamino-1,4,5,8-tétrazaphénanthrène par barbotage d'oxygène dans de l'eau maintenue à reflux, le tout en présence d'acétate de sodium. Cette stratégie de synthèse a également été investiguée pour obtenir le  $[Ru(phen)_2(TAPHAT)]^{2+}$ . En effet, il est tout à fait concevable d'envisager la réaction entre le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétrazaphénanthrène et le  $[Ru(phen)_2(9,10-diNH_2-TAP)]^{2+}$  pour obtenir le complexe désiré (figure 9).



Figure 9: Voie de synthèse alternative du [Ru(phen)2(TAPHAT)]<sup>2+</sup> par condensation entre le [Ru(phen)2(diNH2TAP)]<sup>2+</sup> et le 9,10-diNH2-1,4,5,8-tétraazphénanthrène

Il a cependant été nécessaire de prendre en considération différents paramètres afin de réaliser cette réaction. A première vue, cette synthèse pourrait entraîner la formation de divers produits, à savoir le complexe d'intérêt, mais également le ligand TAPHAT en tant que tel ainsi que le complexe binucléaire par auto-condensation du [Ru(phen)<sub>2</sub>(9,10-diNH<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup>. Afin d'empêcher la formation du complexe binucléaire, nous avons opté pour l'utilisation de deux équivalents de 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. L'utilisation de ces deux équivalents va permettre de favoriser la formation du complexe mononucléaire et entraîner la formation du TAPHAT comme produit secondaire. Cela ne représente cependant pas un problème car le TAPHAT est insoluble dans la majorité des solvants, et le complexe d'intérêt est soluble dans l'eau. Un simple lavage à l'eau permettra donc de séparer le complexe d'intérêt du ligand TAPHAT.

Force est de constater les nombreux avantages de cette réaction. Tout d'abord, elle procède avec un excellent rendement de 93%. De plus, elle ne nécessite pas de purification autre que des rinçages. Cette synthèse se déroule dans l'eau et elle permet un gain de temps considérable. En effet, la synthèse du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène procède en quatre étapes, elle permet de synthétiser le complexe précurseur et sert également de réactif pour obtenir le complexe d'intérêt. Le passage par la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione, dont la synthèse procède en dix étapes, n'est donc pas nécessaire à ce stade.

Ce complexe a été entièrement caractérisé par résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H (figure 10) ainsi que par spectrométrie de masse.



Figure 10: Spectre de résonance magnétique <sup>1</sup>H du [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup> relevé dans le CD<sub>3</sub>CN à 300 MHz à température ambiante



température ambiante

En se basant sur la structure du complexe représentée à la figure 12, nous pouvons attribuer tous les signaux RMN <sup>1</sup>H. Ces attributions ainsi que leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 3.



Figure 12: Structure et numérotation du complexe [Ru(phen)2(TAPHAT)]2+

Attribution	δ (ppm)	Multiplicité	J (Hz)	Intensité relative
Нδ	9,37	d	1,2	2
Ну	9,35	d	1,2	2
Нβ	9,09	d	2,4	2
H4 ou 7	8,70	mult		2
H7 ou 4	8,68	mult		2
Ηα	8,34	d	2,7	2
H5,6	8,30	s		4
H2 ou 9	8,29	dd imbriqué		2
H <sub>9 ou 2</sub>	8,03	dd	0,9 et 3,9	2
H <sub>3,8</sub>	7,70	dd imbriqués	1,8 et 3,9	4

Tableau 3: Données RMN <sup>1</sup>H du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup>, spectre relevé dans le CD<sub>3</sub>CN à 300 MHz et à température ambiante

L'axe de symétrie du complexe facilite l'interprétation du spectre RMN <sup>1</sup>H. En effet, cette symétrie rend les deux ligands 1,10-phénanthroline équivalents ainsi que les protons du ligand TAPHAT deux à deux.

Le complexe a également été caractérisé par spectrométrie de masse en mode MALDI (figure 13).



En raison de la technique de spectrométrie de masse utilisée, les espèces observées sont toutes monochargées. Il est possible d'observer le pic parent à une valeur de 995,08 Th. Ce pic correspond au complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup> possédant un contre-ion hexafluorophosphate dont le rapport masse sur charge calculé est de 995,10. Un deuxième pic, d'une intensité d'environ 25% est observable à une valeur de 850,12 Th. Ce pic correspond quant à lui au complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup> dont le rapport masse sur charge calculé est de 850,12 Th.

Finalement, une analyse par spectrométrie de masse haute résolution a également été réalisée. Les résultats de cette mesures sont rassemblés dans le tableau 4.

Formule Brute	C44H24N14F6P96Ru
Masse calculée	989,1026
Masse mesurée	989,1028
Tableau 4: Données HRMS	du complexe [Ru(phen):(TAPHAT)]2+

Les expériences de résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H ainsi que les expériences de spectrométrie de masse permettent d'affirmer que le composé synthétisé correspond bien au complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup>.

# 3.3. [Ru(phen)2(TAPHAT)Ru(phen)2]2+

Comme il nous a été impossible dans le cadre de cette thèse d'obtenir les complexes porteurs du ligand 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione, nous avons à nouveau utilisé la voie de synthèse consistant en une auto-condensation du ligand diaminé afin d'obtenir le complexe symétrique [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (figure 14).



Figure 14: Voie de synthèse mise au point pour obtenir le complexe binucléaire [Ru(phen)2(TAPHAT)Ru(phen)2]4+

Ce type de synthèse est très attractif car il procède avec de bons rendements, ce qui permet de limiter la formation de produits secondaires. En effet, si nous avions procédé via une réaction de condensation entre le [Ru(phen)<sub>2</sub>(9,10-diNH<sub>2</sub>-TAP)]<sup>2+</sup> et le [Ru(phen)<sub>2</sub>(tapdione)]<sup>2+</sup>, nous aurions sans doute obtenu le produit désiré, mais nous nous trouverions probablement également en présence des produits de départ n'ayant pas complètement réagi. Cela aurait donc rendu la purification finale compliquée. Dans notre cas, cette réaction d'auto-condensation permet d'obtenir le produit dinucléaire symétrique avec un excellent rendement de 95% et ne nécessite pas d'autre purification que des lavages.

Ce complexe a été entièrement caractérisé par résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H (figure 15) ainsi que par spectrométrie de masse.



Figure 15: Spectre de résonance magnétique <sup>1</sup>H du [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT) Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> relevé dans le CD<sub>3</sub>CN à 300 MHz à température ambiante



Figure 16: Spectre de corrélation <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H du [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT) Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> relevé dans le CD<sub>3</sub>CN à 300 MHz à température ambiante

En se basant sur la structure du complexe représentée à la figure 17, nous pouvons attribuer tous les signaux RMN <sup>1</sup>H. Ces attributions ainsi que leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 5.



Figure 17: Structure et numérotation du complexe [Ru(phen)2(TAPHAT)Ru(phen)2]4+

Attribution	δ (ppm)	Multiplicité	J (Hz)	Intensité relative
Ηβ	9,12	Signal large		4
H <sub>7</sub>	8,70	dd imbriqué		4
$H_4$	8,68	dd imbriqué		4
Ηα	8,39	Signal large		4
$H_{5,6} + H_2$	8,30	deux singulets		12
H <sub>9</sub>	8,02	d	5,2	4
H <sub>3,8</sub>	7,71	dd imbriqués	3,9	8

Tableau 5: Données RMN <sup>1</sup>H du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>, spectre relevé dans le CD<sub>3</sub>CN à 400 MHz et à température ambiante.

L'axe de symétrie du complexe facilite l'interprétation du spectre RMN <sup>1</sup>H. La présence de deux centre métallique rend cependant la détermination des constantes de couplages compliquée car de nombreux signaux se superposent. L'axe de symétrie rend les deux ligands 1,10-phénanthroline

équivalents ainsi que les protons  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\alpha$ ',  $\beta$ ' du ligand TAPHAT. Nous pouvons également constater l'élargissement des signaux du ligand TAPHAT. Ce phénomène implique que le ligand TAPHAT est en interaction avec une tierce molécule. Il se pourrait simplement qu'une tierce molécule soit très proche du site terpyrazine du ligand TAPHAT. Il se pourrait également que deux complexes de [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> soient en interaction via le site tridenté, et qu'une sorte de structuration ou d'auto-assemblage ait lieu. Ce phénomène pourrait également expliquer l'élargissement des signaux observés.

Le complexe a également été caractérisé par spectrométrie de masse en mode électrospray (figure 18).



Figure 18: Spectre de masse relevé en mode d'ionisation par électrospray du complexe [Ru(phen)2(TAPHAT)Ru(phen)2]<sup>4+</sup>

L'analyse du spectre de masse révèle de nombreux pics qui peuvent tous être attribués au complexe binucléaire ayant une charge allant de +4 à +1. L'attribution des pics d'intérêts est reprise dans le tableau 6.

m/z mesuré	Attribution	m/z calculé	Intensité relative
328,02	[M <sup>4+</sup> ] <sup>4+</sup>	328,04	35 %
425,05	[M <sup>4+</sup> - [Ru(TAP) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> ] <sup>2+</sup>	425,07	22 %
437,03	[M <sup>4+</sup> - H <sup>+</sup> ] <sup>3+</sup>	437,06	32 %
485,68	$[M^{4+} + PF_6]^{3+}$	485,38	100 %
801,01	$[M^{4+} + 2PF_6]^{2+}$	801,05	48 %
893,97	$[M^{4+} + 3PF_6 + K^+]^{2+}$	893,52	26 %
1116,01	$[2M^{4+} + 5PF_6]^{3+}$	116,06	34 %
1746,00	$[2M^{4+} + 6PF_6]^{2+}$	1746,57	6 %
1838,95	$[2M^{4+} + 7PF_6 + K^+]^{2+}$	1838,53	6 %
1929,92	$[2M^{4+} + 8PF_6 + 2K^+]^{2+}$	1930,50	4 %

Tableau 6: Données ESI-MS pour le spectre relevé en mode en mode positif du complexe [Ru(phen)2(TAPHAT)Ru(phen)2]<sup>4+</sup> Il est aussi important de remarquer qu'un phénomène de formation de dimère a lieu au sein de ce système (figure 19).



Il est évidemment compliqué de déterminer si ce phénomène de formation de dimère a lieu en solution, c'est à dire avant l'analyse, ou si au contraire il a lieu dans le spectromètre de masse. Néanmoins, ce type de formation d'adduit a déjà été rapporté pour un composé binucléaire possédant cependant un ligand plan étendu de plus grande taille.

Une analyse par spectrométrie de masse haute résolution a également permis de confirmer que le produit obtenu était bien le complexe d'intérêt (tableau 7).

Formule Brute	C68H40N18F6P96Ru23+
Masse calculée	483,0488
Masse mesurée	483,0437
Tableau 7: Données HRMS du com	plexe [Ru(phen)2(TAPHAT)Ru(phen)2]4+

Ici encore, les expériences de résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H ainsi que les expériences de spectrométrie de masse permettent d'affirmer que le composé synthétisé correspond bien au complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>.

# 4. Caractérisation photophysique

# 4.1. Absorption

Nous allons nous intéresser ici aux complexes  $[Ru(phen)_2(TAPHAT)]^{2+}$  et  $[Ru(phen)_2(TAPHAT)Ru(phen)_2]^{4+}$ . Ces deux complexes présentent un spectre d'absorption relativement classique pour les complexes de ce type. Ces spectres sont représentés à la figure 20.



Figure 20: Spectre d'absorption du complexe mononucléaire [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup> (en rouge) et du complexe binucléaire symétrique [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT) Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (en noir) dans l'acétonitrile à température ambiante

Nous pouvons observer qu'il n'existe que peu de différences entre l'absorption du complexe mononucléaire et le binucléaire symétrique. Un aplanissement du maximum à 465 nm est observé lorsque nous passons du complexe mononucléaire au complexe binucléaire. Dans les deux cas, nous pouvons également observer de nombreuses transitions centrées sur le ligand, et plus particulièrement la transition centrée aux alentours de 380 nm qui est caractéristique d'une transition LC lorsque le complexe est constitué d'un ligand plan étendu. Les valeurs des maxima d'absorption sont reprises dans le tableau 8.

Les coefficients d'extinction molaire pour les différents complexes synthétisés au cours de ce chapitre ont été déterminés par la techniques des pesées et dilutions et sont également rassemblés dans le tableau 8.

Longueur d'onde (nm)	[Ru(phen)2(TAPHAT)]2+	[Ru(phen)2(TAPHAT)Ru(phen)2]4+
220 nm	64900 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	94400 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>
260 nm	73700 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	109800 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>
290 nm	52100 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	62500 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>
330 nm	37000 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	40800 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>
370 nm	17200 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	24100 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>
410 nm	11500 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	18000 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>
460 nm	13700 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	22400 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>
500 nm	11000 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	21000 M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>

Tableau 8: Coefficients d'extinction molaire des complexes Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup> et [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT) Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> déterminés dans l'acétonitrile à température ambiante

Nous pouvons premièrement remarquer que le coefficient d'extinction molaire du complexe binucléaire est particulièrement plus important que celui du complexe mononucléaire dans le visible. Cela est couramment accepté pour les complexes de métaux de transition. Nous nous attendions cependant à obtenir des valeurs encore plus importantes. En comparant avec les valeurs issues de la littérature, nous remarquons que le complexe mononucléaire [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> présente un maximum d'absorption à 438 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 22700 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> (tableau 9).

Complexe	λ <sub>max</sub> absorption (nm)	Coefficient d'extinction molaire (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
[Ru(phen)2(PHEHAT)]2+	438	22700
[Ru(phen)2(HATPHE)]2+	428	14700
[Ru(phen)2(TAPHAT)]2+	460	13700
[Ru(phen)2(TAPHAT)Ru(phen)2]4+	460	22400
[Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(phen)2]4+	444	28100
[Ru(TAP)2(PHEHAT)Ru(phen)2]4+	446	24300
[Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(TAP)2]4+	440	30100
[Ru(phen)2(HAT)]2+	430	14000
[Ru(phen)2(HAT)Ru(phen)2]4+	490	19700

Tableau 9 : Coefficients d'extinction molaire de certains complexes de ruthénium<sup>II</sup> porteurs de ligands plans étendus

Le complexe [Ru(phen)2(HATPHE)]2+ présente quant à lui un maximum d'absorption centré à 428 nm mais un coefficient d'extinction molaire de 14700 M-1.cm-1. Nous pouvons donc voir dans le cas des complexes à base du ligand PHEHAT que le sens de chélation a visiblement une influence sur le coefficient d'extinction molaire lorsque les ligands ancillaires sont des 1,10-phénanthrolines. Il n'en est pas ainsi lorsque ces ligands sont des 1,4,5,8-tétraazaphénanthrènes (cf. chapitre VI). Dans le cas du complexe [Ru(phen)2(TAPHAT)]2+, l'absorbance à 460 nm possède un coefficient d'extinction molaire de 13700 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, valeur qui se rapproche davantage de celle du complexe [Ru(phen)2(HATPHE)]2+. Le complexe binucléaire présente quant à lui un coefficient d'extinction molaire de 22400 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 460 nm. En considérant le complexe analogue [Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(phen)2]4+, ce dernier possède un coefficient d'extinction molaire de 28100 [Ru(TAP)2(PHEHAT)Ru(phen)2]4+ M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> 444 complexes à nm. Les et [Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(TAP)2]4+ possèdent respectivement des epsilon de 24300 M-1.cm-1 et 30100 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 446 nm et à 440 nm. En prenant en considération les complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> et [Ru(phen)2(HAT)Ru(phen)2]2+, nous pouvons observer que le coefficient d'extinction molaire passe de 14000 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> pour l'entité mononucléaire à 19700 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> pour le complexe binucléaire. Les complexes basés sur un ligand de type HAT présentent également une augmentation du coefficient d'extinction molaire qui est modérée.

Le coefficient d'extinction molaire observé pour le complexe binucléaire à base de TAPHAT est plus faible que ceux observés pour les complexes analogues à base de PHEHAT mais reste tout de même nettement supérieur à l'entité mononucléaire. Les complexes à base du TAPHAT induisent donc des comportements en absorption plus semblables à des plans étendus comme le PHEHAT qu'à un ligand  $\pi$ -déficient plus petit comme le HAT.

#### 4.2. Emission

En ce qui concerne l'émission de ces composés, nous avons réalisé des mesures dans différents solvants afin de mettre en avant la sensibilité de l'état excité à la polarité du milieu. Ces spectres d'émission ont donc été relevés dans l'eau, le méthanol, l'acétonitrile, l'acétone ainsi que le dichlorométhane et sont repris à la figure 21.



Figure 21: Spectres d'émission des complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup> (à gauche) et [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT) Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (à droite) relevés dans l'eau (noir), le méthanol (rouge), l'acétonitrile (bleu), l'acétone (rose) et le dichlorométhane (vert) à température ambiante

	H <sub>2</sub> O	Méthanol	Acétonitrile	Acétone	Dichlorométhane
	$\varepsilon_r = 79$	$\varepsilon_r = 33$	$\varepsilon_r = 38$	$\epsilon_r = 21$	$\epsilon_r = 9$
RP <sub>2</sub> TH	742 nm	712 nm	702 nm	697 nm	689 nm
RP <sub>2</sub> THRP <sub>2</sub>	735 nm	720 nm	703 nm	705 nm	702 nm
RP <sub>2</sub> HP	727 nm	723 nm	703 nm	693 nm	680 nm
RP <sub>2</sub> PH			645 nm	639 nm	606 nm
RP <sub>2</sub> H	732 nm		696 nm		
RT <sub>2</sub> H	608 nm		595 nm		
RP <sub>3</sub>	604 nm		604 nm		
RH <sub>3</sub>	596 nm		587 nm		

Les valeurs des maxima d'émission sont reprises dans le tableau 10.

Tableau 10: Maxima d'émission pour les complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup> (RP<sub>2</sub>TH), [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (RP<sub>2</sub>THRP<sub>2</sub>), [Ru(phen)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> (RP<sub>2</sub>HP), [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> (RP<sub>2</sub>PH), [Ru(phen)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> (RP<sub>2</sub>H), [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> (RT<sub>2</sub>H), [Ru(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (RP<sub>3</sub>), [Ru(HAT)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (RH<sub>3</sub>), relevés dans différents solvants à température ambiante

En nous basant sur l'émission des deux complexes dans l'eau ou dans l'acétonitrile, il est tout d'abord possible d'affirmer, comme attendu, que l'état excité est centré sur le ligand TAPHAT. Cette affirmation est rendue possible par la comparaison entre les maxima d'émission des complexes à base du ligand TAPHAT dans l'eau ou l'acétonitrile et des complexes tels que le [Ru(phen)2(HAT)]2+ et le [Ru(phen)3]2+. En effet, le complexe [Ru(phen)2(HAT)]2+ émet à 732 nm dans l'eau et 698 nm dans l'acétonitrile alors que le complexe [Ru(phen)3]<sup>2+</sup> émet à 604 nm dans l'eau et dans l'acétonitrile. Le [Ru(phen)2(TAPHAT)]2+ peut facilement complexe être comparé au complexe [Ru(phen)2(HATPHE)]2+. L'émission de ces deux complexes évolue de manière similaire lorsque le solvant diminue en polarité. Il est plus compliqué d'établir ce genre de correspondance avec le complexe [Ru(phen)2(PHEHAT)]2+, ce dernier étant non émissif dans l'eau et le méthanol. En analysant les valeurs obtenues en solvant organique, nous observons un déplacement bathochrome important en passant de [Ru(phen)2(PHEHAT)]2+ à [Ru(phen)2(TAPHAT)]2+. Ceci est en accord avec

un état excité MLCT qui serait localisé sur une sous-unité de type HAT du ligand TAPHAT. Cet état pourrait également être délocalisé sur tout le ligand plan étendu.

Nous pouvons également observer que l'état excité du complexe mononucléaire semble plus sensible à la polarité du milieu que celui du complexe binucléaire. En effet, la longueur d'onde d'émission pour le complexe mononucléaire évolue de 742 nm dans l'eau à 689 nm dans le dichlorométhane, alors qu'elle évolue de 735 nm dans l'eau à 702 nm dans le dichlorométhane pour le complexe binucléaire. Le déplacement observé est de 53 nm pour le complexe mononucléaire alors qu'il n'est que de 33 nm pour le complexe binucléaire. De plus, pour le complexe binucléaire, nous n'observons que peu de différences dans les longueurs d'onde d'émission lorsque les spectres sont relevés dans l'acétonitrile, l'acétone ou le dichlorométhane. Dans le cas du complexe binucléaire, le solvant ne peut interagir qu'avec les atomes d'azote non chélatés du site de type terpyrazine alors que dans le cas du complexe mononucléaire, le solvant peut également interagir avec le site bidenté non chélaté. Nous pouvons donc suggérer que l'interaction du solvant avec le site bidenté non chélaté joue un rôle plus important dans la stabilisation de l'état excité que l'interaction avec le site de type terpyrazine.

## 4.3. Photostabilité

Dans le cadre de ce travail, nous avons également tenu à déterminer la photostabilité des complexes à base du ligand TAPHAT et contenant des ligands ancillaires de type 1,10-phénanthroline. Pour ce faire, nous avons illuminé une solution du complexe d'intérêt dans l'acétonitrile pendant un temps de quatre heures, à l'aide d'une lampe au Xénon illuminant à une puissance de 500W. Les résultats obtenus pour les complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup> et [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> sont représentés à la figure 22.



Figure 22: Photostabilité des complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup> (à gauche) et [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (à droite) dans l'acétonitrile à température ambiante

Au vu de ces résultats, nous pouvons conclure que les deux complexes sont stables au cours du temps d'illumination, impliquant dès lors que le passage à l'état <sup>3</sup>MC via activation thermique n'est pas réalisable dans ces conditions.

#### 4.4. Durées de vie

Une fois les propriétés d'absorption, d'émission et de photostabilité étudiées, nous nous sommes intéressés à déterminer les durées de vie des complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup> et [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> dans différents solvants. Les valeurs des durées de vie mesurées par la technique de « single photon counting » sont reprises dans le tableau 11.

٤r	٤r	Solubilité oxygène	Durée [Ru(phen):	de vie (ns) (TAPHAT)] <sup>2+</sup>	Durée ( [Ru(phen) Ru(p	le vie (ns) 2(TAPHAT) hen)2] <sup>4+</sup>
			Air	Argon	Air	Argon
Eau	79	0,278x10 <sup>-3</sup> M	113	118	122	124
Méthanol	33	1,95x10 <sup>-3</sup> M	260	360	252	353
Acétonitrile	38	2,42x10 <sup>-3</sup> M	356	600	315	532
Acétone	21	2,37x10 <sup>-3</sup> M	370	490	325	548
Dichlorométhane	9	non disponible	690	710	617	898

Tableau 11: Durées de vie des complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup> et [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT) Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> relevés dans l'eau, le méthanol, l'acétonitrile, l'acétone et le dichlorométhane à température ambiante. Ces durées de vie ont été déterminées à l'aide d'un appareillage de "Single Photon Counting". Les durées de vie sont exprimées en nanosecondes.

Dans un premier temps, nous pouvons remarquer que les durées de vie de l'état excité du complexe mononucléaire et du complexe binucléaire sont plus courtes dans des solvants capables de réaliser des liens H tels que le méthanol et l'eau que dans des solvants incapables d'en réaliser. Un solvant polaire tel que l'eau ou le méthanol va davantage stabiliser l'état excité du complexe car ce dernier présente un moment dipolaire important. En outre, la dissipation d'énergie par interaction avec les vibrateurs OH de l'eau apporte clairement une contribution importante à la désactivation non radiative de ces deux complexes. De plus, nous sommes en présence de complexes ayant des ligands ancillaires de type 1,10-phénanthroline. Ces ligands peuvent être qualifiés de ligands  $\sigma$ -donneurs par rapport à des ligands de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène et vont donc défavoriser le passage à l'état <sup>3</sup>MC. Ce phénomène explique également la photostabilité des complexes étudiés dans ce chapitre.

Ensuite, nous n'observons que peu de tendance quant à l'influence de l'oxygène. En effet, nous pouvons observer que la durée de vie des deux complexes dans l'eau n'est que très peu affectée par la présence d'oxygène. En analysant les valeurs obtenues en solvants organiques, il semblerait que la durée de vie du complexe binucléaire soit plus sensible à la présence d'oxygène que le complexe mononucléaire. La solubilité de l'oxygène dans l'acétonitrile et dans l'acétone peut être considérée comme semblable, elle est en effet respectivement de 2,37x10<sup>-3</sup> M<sup>-1</sup> et 2,42 x10<sup>-3</sup> M<sup>-1</sup>. Elle est de 0,247x10<sup>-3</sup> M<sup>-1</sup> dans l'eau. Cette différence de solubilité se reflète dans les mesures réalisées dans l'acétonitrile ou dans l'acétone où une augmentation significative de la durée de vie est observée lors du dégazage de la solution par barbotage à l'argon, alors que dans l'eau, dans laquelle le dioxygène est peu soluble, la durée de vie n'est que faiblement augmentée lorsque la solution est dégazée.

#### 4.5. Rendements quantiques de luminescence et constantes cinétiques de désactivation

Afin de pouvoir déterminer les constantes cinétiques de désactivation dans différents solvants, il nous a tout d'abord été nécessaire de déterminer les rendements quantiques de luminescence, sous air ainsi que sous argon, des complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup> et [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau 12.

	[Ru(phen)2	(TAPHAT)] <sup>2+</sup>	[Ru(phen)2(TAP	HAT) Ru(phen)2]4+
	Air	Argon	Air	Argon
Eau	0,007	0,008	0,008	0,009
Méthanol	0,010	0,011	0,015	0,020
Acétonitrile	0,019	0,028	0,020	0,027
Acétone	0,019	0,022	0,024	0,034
Dichlorométhane	0,027	0,030	0,027	0,028

Tableau 12: Rendements quantiques de luminescence des complexes [Ru(phen)2(TAPHAT)]2+ et

[Ru(phen)2(TAPHAT) Ru(phen)2]2+, dans l'eau, le méthanol, l'acétonitrile, l'acétone et le dichlorométhane.

Nous remarquons immédiatement que le rendement quantique de luminescence pour les deux complexes est beaucoup plus faible dans l'eau et le méthanol que dans les solvants organiques. Ce fait est attribué aux vibrateurs OH qui entraînent une désactivation de l'état excité de manière non radiative par dissipation d'énergie.

Ici encore, l'influence de l'oxygène, bien que présente, n'est pas aussi importante que dans le cas des complexes à base du ligand PHEHAT. Nous pouvons tout de même affirmer que, comme attendu, le rendement quantique de luminescence est plus important en absence d'oxygène, particulièrement dans les solvants où ce gaz est très soluble.

En prenant en compte les durées de vie de l'état excité ainsi que le rendement quantique de luminescence des complexes, il a été possible de déterminer les constantes cinétiques de désactivation pour les deux complexes. Les valeurs sont respectivement rassemblées dans les tableaux 13 et 14 pour le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup> et [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

[Ru(phen) <sub>2</sub> (TAPHAT)] <sup>2+</sup>	k <sub>r air</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>nr air</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>r argon</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>nr argon</sub> (s <sup>-1</sup> )
Eau	6,19 x10 <sup>4</sup>	8,79 x10 <sup>6</sup>	6,73 x10 <sup>4</sup>	8,41 x10 <sup>6</sup>
Méthanol	$3,97 \times 10^4$	3,81 x10 <sup>6</sup>	$3,01 \times 10^4$	2,75 x10 <sup>6</sup>
Acétonitrile	5,21 x104	2,76 x10 <sup>6</sup>	$4,70 \times 10^4$	$1,62 \times 10^{6}$
Acétone	$5,05 \times 10^4$	$2,65 \times 10^{6}$	$4,48 \times 10^4$	$2,00 \times 10^{6}$
Dichlorométhane	5,89 x10 <sup>4</sup>	$1,41 \times 10^{6}$	$4,20 \times 10^4$	$1,37 \times 10^{6}$

Tableau 13: Constantes cinétiques de désactivation radiative et non radiative du complexe [Ru(phen)2(TAPHAT)]<sup>2+</sup> sous air et sous argon dans l'eau, le méthanol, l'acétonitrile, l'acétone et le dichlorométhane à température ambiante. L'erreur sur les constantes cinétiques de désactivation est inférieure à 15%

[Ru(phen)2(TAPHAT) Ru(phen)2]4+	k <sub>r air</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>nr air</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>r argon</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>nr argon</sub> (s <sup>-1</sup> )
Eau	6,54 x10 <sup>4</sup>	8,13 x10 <sup>6</sup>	$7,26 \times 10^4$	7,99 x10 <sup>6</sup>
Méthanol	$6,10 \times 10^4$	3,91 x10 <sup>6</sup>	$5,66 \times 10^4$	$2,78 \times 10^{6}$
Acétonitrile	$6,27 \times 10^4$	$3,11 \times 10^{6}$	$5,10 \times 10^4$	1,83 x10 <sup>6</sup>
Acétone	$7,45 \times 10^4$	$3,00 \times 10^{6}$	$6,34 \times 10^4$	1,76 x10 <sup>6</sup>
Dichlorométhane	$4,30 \times 10^4$	$1,58 \times 10^{6}$	$3,17 \times 10^4$	$1,08 \times 10^{6}$

Tableau 14: Constantes cinétiques de désactivation radiative et non radiative du complexe

[Ru(phen)2(TAPHAT)Ru(phen)2]<sup>4+</sup> sous air et sous argon dans l'eau, le méthanol, l'acétonitrile, l'acétone et le dichlorométhane à température ambiante. L'erreur sur les constantes cinétiques de désactivation est inférieure à 15%

L'évolution des constantes de désactivation suit la tendance attendue. En effet, comme nous observons peu d'influence de l'oxygène sur les durées de vie dans l'eau, ainsi que sur les rendements quantiques de luminescence, il est normal de n'observer que peu de différence entre les constantes de désactivation mesurées sous air ou sous argon. Nous pouvons également noter que la constante de désactivation non radiative induit une diminution de la durée de vie dans les solvants polaires car cette constante de désactivation augmente de manière inversement proportionnelle avec l'Energy gap law. Nous allons désormais tenter de comparer ces valeurs de constantes cinétiques de désactivation radiative avec celles des complexes [Ru(phen)2(HATPHE)]2+ radiative et non et [Ru(TAP)2(HATPHE)]2+. Ces deux complexes ont été choisis car il semblerait que l'état excité soit localisé sur le ligand plan étendu, comme c'est le cas des complexes à base du ligand TAPHAT décrits dans ce chapitre. Les valeurs des constantes cinétiques de désactivation radiatives et non radiatives sont reprises dans le tableau 15.

	[Ru(P)2(HP)]2+		[Ru(T)	2(HP)] <sup>2+</sup>	[Ru(P)	Ru(P)2(HP)]2+		2(HP)] <sup>2+</sup>
	kr air 10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup>	knr air 10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>	kr air 10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup>	knr air 10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>	kr argon 10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup>	knr argon 10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>	kr argon 10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup>	knr argon 10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>
Eau	4,23	7,00	7,82	1,46	4,93	6,99	8,39	1,31
Méthanol	2,55	2,81	6,90	1,96	2,07	2,57	7,08	1,62
Acétonitrile	4,63	2,52	12,7	5,65	4,42	1,43	13,6	5,10
Acétone	5,26	2,34	11,2	4,56	4,72	1,34	11,5	3,85
Dichlorométhane	7,12	1,20	2,18	2,40	8,25	0,834	1,89	2,34

Tableau 15: Constantes cinétiques de désactivation radiative et non radiative du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> sous air et sous argon dans l'eau, le méthanol, l'acétonitrile, l'acétone et le dichlorométhane à température ambiante. L'erreur sur les constantes cinétiques de désactivation est inférieure à 15%

Nous pouvons observer que les valeurs des constantes de désactivation radiatives sont plus grandes pour les complexes à base du ligand TAPHAT que pour le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>, surtout dans l'eau et le méthanol. Elles demeurent cependant inférieures à celle du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>. Pour ce qui est des valeurs mesurées dans les solvants organiques, il est plus compliqué de mettre en avant une tendance. En effet, nous avions énoncé dans le chapitre VI que la baisse dans la valeur de la constante cinétique de désactivation radiative pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> provenait soit d'une dégradation du produit dans le dichlorométhane, soit d'un passage à l'état <sup>3</sup>MC qui était facilité. Dans le cas du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup>, ces valeurs n'évoluent pas énormément lorsque la polarité du solvant diminue. Les valeurs calculées pour le complexe binucléaire évoluent légèrement mais ne permettent pas de tirer de conclusions précises. Il semblerait donc que la nature de l'état excité ainsi que le nombre d'azotes contenus au sein de la structure du ligand plan étendu aient une influence, mais principalement lorsque nous nous focalisons sur des solvants protiques capables de réaliser des liens H.

## 5. Caractérisation électrochimique

Le ligand TAPHAT étant un ligand fortement  $\pi$ -déficient, il nous semblait important de réaliser des mesures d'électrochimie afin de caractériser à quel point ce dernier peut se réduire facilement ainsi que d'évaluer l'influence de ce ligand sur le potentiel d'oxydation du noyau de ruthénium<sup>II</sup>. Ces mesures ont été réalisées dans l'acétonitrile, en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme électrolyte. Comme mentionné dans le chapitre VI concernant les complexes à base du ligand PHEHAT, il est relativement courant pour les complexes à base de ligands plans étendus de s'adsorber à l'électrode, entraînant souvent des mesures mal résolues et des comportements de réduction et d'oxydation en retour qui ne sont pas systématiquement réversibles. Les données électrochimiques mesurées pour les complexes ainsi que celles rapportées dans la littérature pour des complexes de ruthénium<sup>II</sup> utiles à la discussion sont rassemblées dans le tableau 16.

Complexe	Oxydation V vs SCE	Réduction V vs SCE
[Ru(phen) <sub>3</sub> ] <sup>2+ [15]</sup>	+1,27	-1,35 -1,52
[Ru(phen) <sub>2</sub> (HAT)] <sup>2+[16, 17]</sup>	+1,53	-0,86 -1,42 -1,69
Ru(phen)2(PHEHAT)]2+[14]	+1,35	-1,00 -1,25
Ru(phen)2(HATPHE)]2+ [14]	+1,56	-0,83 -1,01
[Ru(phen)2(TPPHZ)]2+ [18]	+1,34	-1,00 -1,38 -1,69
[Ru(phen)2(TPAC)]2+ [19]	+1,33	-1,15 -1,25 -1,35
[Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(TAP)2]4+ [19]	+1,39 +2,10	-0,52 -0,76
[Ru(TAP)2(PHEHAT)Ru(phen)2]4+ [19]	+1,50 +1,86	-0,57 -0,79
[Ru(phen)2(PHEHAT)Ru(phen)2]4+ [19]	+1,34 +1,55	-0,68 -1,06
[(phen)2Ru(TPPHZ)Ru(phen)2]4+ [18]	+1,34 (2)	-0,78 -1,36(2) -1,52
[(phen)2Ru(HAT)Ru(phen)2]4+ [17]	+1,52 +1,78	-0,49 -1,07
[(phen)2Ru(TPAC)Ru(phen)2]4+ [19]	+1,31 (2)	-1,10 -1,32 (2) -1,57 (2)
[Ru(phen)2(TAPHAT)]2+	+1,58	-0,60 -0,89 -1,00 -1,42
[Ru(phen)2(TAPHAT)Ru(phen)2]4+	+1,59	-0,54 -0,91 <sup>(n)</sup> -1,37 -1,71

Tableau 16: Potentiels d'oxydoréduction des complexes [Ru(phen)2(TAPHAT)]2+ et

[Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> ainsi que de certains complexes polypyridiniques de ruthénium<sup>II</sup>. (a) Le signal semble être élargi et pourrait correspondre à deux ondes très proches

Concernant le potentiel d'oxydation, nous pouvons observer qu'il vaut +1,58 V vs SCE pour le complexe mononucléaire  $[Ru(phen)_2(TAPHAT)]^{2+}$ , en accord avec la valeur attendue. En effet, nous pouvons remarquer qu'un centre de ruthénium chélaté à deux ligands ancillaires de type 1,10-phénanthroline et à une sous-unité de type 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène, tel que c'est le cas pour les complexes  $[Ru(phen)_2(HAT)]^{2+}$  et  $[Ru(phen)_2(HATPHE)]^{2+}$ , génère une entité dont le potentiel d'oxydation est centré aux alentours de +1,5 V vs SCE.

Nous observons également de nombreuses vagues de réduction, ainsi que des phénomènes d'adsorption à la surface de l'électrode. Les vagues de réduction observées se situent à des valeurs de -0,60 V vs SCE, -0,89 V vs SCE et -1,00 V vs SCE. Une vague de réduction de -0,60 V vs SCE n'a jamais été observée pour des complexes mononucléaires porteurs de ligands analogues tels que le HAT, le TPPHZ ou bien encore le PHEHAT. Cette réduction est donc attribuée au ligand TAPHAT, qui par son rapport du nombre d'atomes d'azote à son nombre d'atomes de carbone devrait être plus accepteur d'électrons que les analogues de type PHEHAT et TPPHZ. La deuxième vague de réduction, centrée à -0,89 V vs SCE doit également provenir d'une réduction du ligand TAPHAT, ce potentiel de réduction n'étant pas suffisamment négatif pour correspondre à la réduction d'un ligand ancillaire de type 1,10-phénanthroline. En effet, les vagues associées à la réduction des ligands 1,10phénanthroline ne peuvent être observées qu'à partir d'une valeur inférieure à -1,4 V vs SCE. Nous pouvons ainsi observer que le complexe [Ru(phen)3]2+ présente une première vague de réduction à -1,35 V vs SCE alors que le complexe [Ru(phen)2(HAT)]2+ présente sa première vague de réduction centrée sur le ligand 1,10-phénanthroline à -1,42 V vs SCE. Il ne sera dès lors pas possible que le complexe [Ru(phen)2(TAPHAT)]2+ présente une vague de réduction centrée sur le ligand 1,10phénanthroline à des valeurs moins négatives que -1,4V vs SCE. La vague de réduction à -1,00 V vs SCE doit donc également correspondre à une réduction centrée sur le ligand TAPHAT. La vague de réduction centrée à -1,42 V vs SCE peut quant à elle correspondre à une réduction du ligand 1,10pour les potentiels d'oxydoréduction du phénanthroline. En conclusion complexe [Ru(phen)2(TAPHAT)]2+, l'oxydation à lieu à +1,58 V vs SCE et il semblerait que les trois premières vagues de réduction impliquent le ligand TAPHAT. Si la vague d'oxydation est présente à un potentiel inhabituellement haut pour des composés porteurs de ligands ancillaires 1,10-phénanthroline, le plus impressionnant repose sur la capacité de ce complexe à subir trois réductions successives centrées sur le ligand TAPHAT.

En ce qui concerne le complexe binucléaire [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, une vague d'oxydation biélectronique est observée à +1,59 V vs SCE. Le fait qu'une seule vague d'oxydation soit observée implique que les deux centres de ruthénium<sup>II</sup> s'oxydent en même temps. Cette observation permet de conclure que le premier noyau de ruthénium<sup>II</sup> ne ressent que très peu l'influence du deuxième noyau chélaté. D'un point de vue des potentiels de réduction, nous observons à nouveau des phénomènes d'adsorption et plusieurs vagues de réduction. Les vagues de réduction observées se situent à des valeurs de -0,54 V vs SCE, -0,91 V vs SCE (pouvant correspondre à deux vagues proches) et -1,37 V vs SCE. Ici encore, les premières vagues de réduction peuvent être attribuées à l'ajout successif d'un électron sur le ligand polyazaaromatique TAPHAT. Les réductions observées à des valeurs de potentiel comprises entre -1,4 V et -2 V vs SCE impliquent également les ligands ancillaires de type 1,10-phénanthroline.

# Mesures de quenching de la luminescence des complexes en présence de GMP et d'hydroquinone

L'idée à la base du développement du ligand TAPHAT était de créer un ligand qui combinait de nombreux avantages pour des applications aussi bien dans le domaine de l'optoélectronique que dans le domaine biologique. Par son plan étendu, le ligand devrait en effet conférer au complexe résultant des propriétés intercalantes entre les paires de base de l'ADN. Son nombre important d'atomes d'azote lui confère un caractère  $\pi$ -déficient inédit, ce qui devrait en faire un complexe aux propriétés photo-oxydantes également inédites. Il est donc intéressant d'investiguer les propriétés de transfert d'électron photo-induit pour les complexes à base de TAPHAT. Pour ce faire, nous avons décidé de réaliser des mesures de quenching entre les complexes à base de TAPHAT et une biomolécule, à savoir la GMP pour ce qui concerne les applications biologiques, et l'hydroquinone, en vue de mesures photo-CIDNP ultérieures.

Nous avons donc déterminé les constantes de quenching des complexes  $[Ru(phen)_2(TAPHAT)]^{2+}$  et  $[Ru(phen)_2(TAPHAT)Ru(phen)_2]^{2+}$  par la GMP et l'hydroquinone. Nous avons également déterminé les constantes cinétiques de quenching des complexes  $[Ru(phen)_2(HAT)]^{2+}$ ,  $[Ru(phen)_2(TAP)]^{2+}$  ainsi que  $[Ru(phen)_3]^{2+}$  par l'hydroquinone afin de pouvoir discuter de l'influence du ligand  $\pi$ -déficient. Les résultats obtenus avec l'hydroquinone comme réducteur sont représentés à la figure 23 et les différentes constantes de quenching sont rassemblées dans le tableau 17.



Figure 23: Droites de Stern-Volmer représentant le quenching de différents complexes de ruthénium<sup>II</sup> par l'hydroquinone. Les mesures ont été réalisées à pH5 en présence de 150 mM en NaCl et 10 mM en tampon phosphate. La concentration en complexe est comprise entre 4x10<sup>-6</sup> et 7x10<sup>-6</sup> M.

	τ <sub>0</sub> (ns)	E <sub>red</sub> * (V vs SCE)	H <sub>2</sub> Q (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	GMP (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
[Ru(phen)2(TAPHAT)]2+	118	1,17	2,53 x10 <sup>9</sup>	6,24 x10 <sup>8</sup>
[Ru(phen)2(TAPHAT) Ru(phen)2]4+	120	1,19	2,17 x10 <sup>9</sup>	6,54 x10 <sup>8</sup>
[Ru(phen) <sub>2</sub> (HAT)] <sup>2+</sup>	136	0,89	1,76 x10 <sup>9</sup>	0,24 x10 <sup>8 (a)</sup>
[Ru(phen) <sub>2</sub> (TAP)] <sup>2+</sup>	117	0,88	1,55 x10 <sup>9</sup>	
[Ru(phen) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	526	0,71	$7,46 \times 10^7$	

Tableau 17: Constantes cinétiques de quenching déterminées à pH 5 en présence de 10 mM en tampon phosphate et 150 mM en chlorure de sodium pour les différents complexes de ruthénium en présence de GMP. (a) Valeur issue de la littérature pour le quenching dans un tampon phosphate 0.1 M à pH 7. <sup>[20]</sup>

Nous pouvons observer que les potentiels de réduction de l'état excité suivent la même évolution que les constantes cinétiques de quenching pour les différents systèmes développés ici. Le complexe  $[Ru(phen)_3]^{2+}$  est, comme attendu, le complexe le moins adapté pour réaliser un transfert d'électron avec l'hydroquinone. Cependant, dès que nous ajoutons un ligand ancillaire  $\pi$ -déficient au système, il est possible d'observer clairement un transfert d'électron entre le réducteur et le complexe de ruthénium<sup>II</sup> à l'état excité. Il est important de noter que les complexes à base du ligand TAPHAT présentent des constantes de quenching qui sont relativement élevées pour des complexes contenant des ligands ancillaires de type 1,10-phénanthroline. Cet effet est particulièrement visible lorsque les mesures de quenching sont réalisées avec la GMP. Nous pouvons observer un quenching presque 30 fois supérieur avec les complexes à base du ligand TAPHAT que pour le complexe  $[Ru(phen)_2(HAT)]^{2+}$ .

# 7. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre de thèse, nous sommes parvenus à mettre au point une voie de synthèse efficace, facile à mettre en œuvre et procédant avec d'excellents rendements afin d'obtenir les complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup> et [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Ces deux complexes ont été caractérisés par les techniques spectroscopiques classiques. Grâce aux ligands ancillaires de type 1,10-phénanthroline, les deux complexes ne peuvent pas passer à l'état <sup>3</sup>MC et se déchélater, ce qui les rend stables sous illumination. De plus, nous avons également pu mettre en évidence que l'état excité était localisé sur le ligand TAPHAT.

Des mesures électrochimiques ont permis de déterminer que les trois premières vagues de réduction avaient lieu sur le ligand fortement  $\pi$ -déficient TAPHAT. Il est intéressant de constater que, pour un squelette aromatique similaire (TPPHZ, PHEHAT...), un potentiel de réduction si peu négatif n'avait jamais été rapporté préalablement. De manière plus impressionnante, toujours pour des squelettes aromatiques similaires, il n'a jamais été possible de réduire à trois reprises le même ligand, avant de commencer à réduire les ligands ancillaires. Cette facilité à réduire le ligand devrait donc rendre le complexe résultant extrêmement photo-oxydant. En effet, nous observons déjà un potentiel de réduction à l'état excité de +1,17V vs SCE et + 1,19V vs SCE pour le complexe mononucléaire de TAPHAT et son analogue binucléaire symétrique. Une valeur aussi importante de potentiel de réduction à l'état excité n'a jamais été obtenue pour des complexes porteurs de ligands ancillaires de type 1,10-phénanthroline.

Nous pouvons remarquer que les seuls complexes qui ont été abordés au cours de ce chapitre de thèse sont ceux qui possèdent des ligands ancillaires de type 1,10-phénanthroline. La première perspective consiste bien évidemment à synthétiser les analogues porteurs de ligands ancillaires 1,4,5,8-tétraaazaphénanthrène. Des essais ont bien sûr déjà été réalisés dans le cadre de cette thèse, mais il nous a cependant été impossible de caractériser ces composés par résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H

ou par spectrométrie de masse. En effet, bien que nous ayons dissous jusqu'à 10 mg de produit, nous n'avons observé aucun signal défini en résonance magnétique nucléaire (figure 24).



Figure 24: Spectre RMN <sup>1</sup>H du complexe issu de l'auto-condensation du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup>. Ce spectre a été relevé à 600 MHz, dans le CD<sub>3</sub>CN à -35°C

De même, les expériences de spectrométrie de masse sur le complexe binucléaire n'ont pas permis d'attribuer clairement les pics observés (figure 25).



Figure 25: Spectre de masse du complexe issu de la réaction d'auto-condensation du [Ru(TAP)2(diNH2TAP)]2+

Il semblerait que le pic parent corresponde au complexe de départ, le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup>, or il est presque impossible que ce produit soit le produit majoritaire, car le suivi par chromatographie sur couche mince a confirmé la disparition de ce composé.

Néanmoins, nous tenons à décrire dans cette partie dédiée aux perspectives, les résultats préliminaires obtenus pour la synthèse des complexes [Ru(TAP)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup> et

 $[Ru(TAP)_2(TAPHAT)Ru(TAP)_2]^{4+}$ . Les synthèses des complexes mono-nucléaire et binucléaire ont été réalisées de manière analogue à celles décrites pour les complexes porteurs de ligands ancillaires de type 1,10-phénanthroline. Par analogie avec le cas des phénanthrolines, nous pouvions raisonnablement supposer être en présence des complexes  $[Ru(TAP)_2(TAPHAT)]^{2+}$  et  $[Ru(TAP)_2(TAPHAT)Ru(TAP)_2]^{4+}$ . Les spectres d'absorption des deux complexes isolés sont représentés à la figure 26.



Figure 26: Spectres d'absorption des complexes supposés être [Ru(TAP)2(TAPHAT)Ru(TAP)2]<sup>4+</sup> (en noir) et [Ru(TAP)2(TAPHAT)]<sup>2+</sup> (en rouge)

Nous pouvons observer que ces deux complexes présentent des spectres d'absorption relativement typiques pour ce genre de complexes polyazaaromatiques. Ils sont également différents entre eux au niveaux de la transition centrée entre 400 et 500 nm et différent également du complexe de départ.

Des mesures de coefficient d'extinction molaire nous ont permis de déterminer un coefficient d'extinction molaire de 38600 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> à 450 nm pour le complexe supposé être  $[Ru(TAP)_2(TAPHAT)Ru(TAP)_2]^{4+}$ . Un coefficient d'extinction molaire aussi élevé est généralement en accord avec le fait d'être en présence de deux chromophores. Finalement, nous avons réalisé des mesures d'électrochimie afin d'essayer de déterminer si le ligand TAPHAT semblait être présent au sein du complexe isolé. Nous sommes parvenus à observer deux vagues principales de réduction à -0,65 V vs SCE ainsi que -0,83 V vs SCE pour le complexe supposé être binucléaire. Pour rappel, la première vague de réduction pour les complexes  $[Ru(TAP)_3]^{2+}$  et  $[Ru(TAP)_2(HAT)]^{2+}$  se situe respectivement à -0,75 V vs SCE et -0,68 V vs SCE. La vague de réduction observée à -0,65 V vs SCE doit donc provenir de la présence du ligand TAPHAT, et celle à -0,83V vs SCE fait soit intervenir le ligand TAPHAT, soit les ligands ancillaires de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène.

A ce stade nous n'avons pas d'explication quant au fait que nous n'arrivons pas à observer de signal en résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H, ni même à observer un signal en spectrométrie de masse. Cependant, sur base des synthèses décrites sur les analogues porteurs de ligands ancillaires de type 1,10-phénanthroline, ainsi que sur base des expériences UV-Visible et des mesures électrochimiques, il semblerait que la synthèse ait fonctionné et mène bien au complexe d'intérêt. En effet, la vague de réduction centrée à -0,65 V vs SCE ne peut être attribuée qu'à la réduction du ligand TAPHAT et pas à celle du ligand TAP, ni à celle du ligand 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène.

#### 8. Références

<sup>1</sup> Anderson, S., Constable, E. C., Dare-Edwards, M. P., Goodenough, J. B., Hamnett, A., Seddon, K. R., Wright, R. D.; Chemical modification of a titanium (IV) oxide electrode to give stable dye sensitisation without a supersensitiser, *Nature*, **1979**, *280*, 571-573.

<sup>2</sup> Dare-Edwards, M. P., Goodenough, J. B., Hamnett, A., Seddon, K. R., Wright, R. D.; Sensitisation of semiconducting electrodes with ruthenium-based dyes, *Faraday Discuss. Chem. Soc*, **1980**, *70*, 285-298.

<sup>3</sup> Sprintschnik, G., Sprintschnik, H. W., Kirsch, P. P., Whitten, D. G.; Photochemical cleavage of water : A system for solar energy conversion using monolayer-bound transition metal complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 2337-2338.

<sup>4</sup> Kalyanasundaram, K., Grätzel, M.; Cyclic cleavage of water into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> by visible light with coupled redox catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1979**, *18*, 701-702.

<sup>5</sup> Denti, G., Serroni, S., Campagna, S., Ricevuto, V., Balzani, V.; Made-to-order control of the direction of electronic energy transfer in tetranuclear luminescent metal complexes, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, *111*, 227-236.

<sup>6</sup> Denti, G., Serroni, S.; Hexanuclear polypyridine complexes containing different metals, bridging ligands and/or terminal ligands. Absorption spectra, electrochemical oxidation, luminescence properties and intercomponent energy transfer, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 507-512.

<sup>7</sup> Bolger, J., Gourdon, A., Ishow, E., Launay, J.-P.; Stepwise syntheses of mono- and di-nuclear ruthenium tpphz complexes [(bpy)<sub>2</sub>Ru(tpphz)]<sup>2+</sup> and [(bpy)<sub>2</sub>Ru(tpphz)Ru(bpy)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> {tpphz = tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazine}, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1995**, 1799-1800.

<sup>8</sup> Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A., Choua, S.; Photophysics of Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)<sup>2+</sup>: A novel « light switch » for DNA and photo-oxidant for mononucleotides, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 584-592.

<sup>9</sup> Wärnmark, K., Thomas, J. A., Heyke, O., Lehn, J.-M.; Stereoisomerically controlled inorganic architectures: synthesis of enantio-and diastereo-merically pure ruthenium-palladium molecular rods from enantiopure building blocks, *Chem. Commun.*, **1996**, 701-702.

<sup>10</sup> Kim, M.-J., Konduri, R., Ye, H., MacDonnell, F. M., Puntoriero, F., Serroni, S., Campagna, S., Holder, T., Kinsel, G., Rajeshwar, K.; Dinuclear ruthenium(II) polypyridyl complexes containing large, redox-active, aromatic bridging ligands : synthesis, characterization, and intramolecular quenching of MLCT excited states, *Inorg. Chem.*, 2002, *41*, 2471-2476.

<sup>11</sup> Ishow, E., Gourdon, A., Launay, J.-P., Lecante, P., Verelst, M., Chiorboli, C., Scandola, F., Bignozzi, C.-A.; Tetranuclear tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazine ruthenium complex: Synthesis, wide-angle X-ray scattering, and photophysical studies, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3603-3609.

<sup>12</sup> Wu, S.-H., Burkhardt, D. E., Zhong, Y.-W., Abruna, H. D.; Cyclometalated ruthenium oligomers with 2,3di(2-pyridyl)-5,6-diphenylpyrazine: a combined experimental, computational, and comparison study with noncyclometalated analogous, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 13312-13320.

<sup>13</sup> Alam, M. S., Strömsdörfer, S., Dremov, V., Müller, P., Kortus, J., Ruben, M., Lehn, J.-M.; Addressing the metal centers of [2x2] Co<sup>ll</sup><sub>4</sub> grid-type complexes by STM/STS, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 1-6.

<sup>14</sup> Boisdenghien, A., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> and [Ru(phen)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>: two ruthenium (II) complexes with the same ligands but different photophysics and spectroelectrochemistry, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 7678-7685.

<sup>15</sup> Barigelletti, F.; Juris, A.; Balzani, V.; Belser, P.; Von Zelewsky, A. Influence of the ligand structure on the electrochemical and spectroscopic properties of ruthenium(II)-polypyridine complexes. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 4115–4119.

<sup>16</sup> Kirsch-De Mesmaeker, A.; Jacquet, L.; Masschelein, A.; Vanhecke, F.; Heremans, K. Resonance Raman spectra and spectroelectrochemical properties of mono- and polymetallic ruthenium complexes with 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2465–2470.

<sup>17</sup> Jacquet, L.; Kirsch-De Mesmaeker, A. Spectroelectrochemical characteristics and photophysics of a series of Ru (II) complexes with 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene: Effects of polycomplexation. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1992**, 88, 2471–2480.

<sup>18</sup> Campagna, S.; Serroni, S.; Bodige, S.; MacDonnell, F.M.; Absorption spectra, photophysical properties, and redox behavior of stereochemically pure dendritic ruthenium(II) tetramers and related dinuclear and mononuclear complexes. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 692–701.

<sup>19</sup> Elias, B.; Herman, L.; Moucheron, C.; Kirsch-De Mesmaeker, A. Dinuclear Ru<sup>II</sup>PHEHAT and –TPAC complexes: Effects of the second Ru<sup>II</sup> center on their spectroelectrochemical properties. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4979–4988.

<sup>20</sup> Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A., Kelly, J. M.; Photoreactions of ruthenium (II) and osmium (II) complexes with deoxyribonucleic acid (DNA), J. Photochem. Photobiol. B, 1997, 40, 91-106.

# Volet B

# Chapitre VIII

# Synthèse de complexes à base de ligands analogues au DPPZ

Ce n'est pas la girouette qui tourne, c'est le vent

**Edgar Faure** 

## 1. Introduction et but du travail

Comme nous avons pu le voir dans la partie introductive du volet B de ce travail, la photophysique des complexes de ruthénium<sup>II</sup> est riche et fortement variée. En effet, en variant la nature des ligands, leur taille, le nombre d'azote présents au sein de leur structure, il a été possible de mettre en lumière les différents états excités pouvant être atteints par excitation photonique. Cela a permis de démontrer que le schéma photophysique classique du [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> n'était pas applicable pour tous les complexes de ruthénium<sup>II</sup> et qu'il était parfois nécessaire, afin de décrire les propriétés photophysiques, d'introduire des états dits « dark », des transferts de charges centrés sur le ligand ou encore des mélanges d'états <sup>3</sup>MLCT et d'états <sup>3</sup>LC. <sup>[I]</sup>

Ce chapitre de thèse s'inscrit directement dans l'étude de complexes de ruthénium<sup>11</sup> possédant des ligands polyazaaromatiques plans étendus analogues au DPPZ. Nous avons donc décidé de synthétiser trois ligands plans étendus, à savoir la dipyrazino[3,2-a :2',3'-c]phénazine (TAPQX), la pyrazino[2,3-i]dipyrido[3,2-a :2',3'-c]phénazine (PDPPZ) et la dipyrido[3,2-f :2',3'-h]quinoxalino[2,3-b]quinoxaline (DPQQX), représentés à la figure 1. La synthèse du dernier ligand a pour sa part déjà été rapportée dans la littérature.<sup>[2]</sup>



Figure 1: La dipyrazino[3,2-a :2',3'-c]phénazine (TAPQX) à gauche, la dipyrido[3,2-f :2',3'-h]quinoxalino[2,3-b]quinoxaline (DPQQX) au milieu et la pyrazino[2,3-i]dipyrido[3,2-a :2',3'-c]phénazine (PDPPZ)à droite

En ce qui concerne le ligand TAPQX, son analogie avec le ligand DPPZ est évidente. Le complexe correspondant devrait dès lors pouvoir s'intercaler entre les paires de bases de l'ADN. <sup>[3, 4]</sup> Il serait également intéressant d'étudier son schéma photophysique afin de déterminer l'influence des atomes d'azote supplémentaires. Le ligand intercalant serait en effet peut-être aussi le ligand sur lequel serait localisé l'électron dans l'état excité du complexe.

Ensuite, pour les deux ligands davantage étendus, à savoir le DPQQX et le PDPPZ, ils devraient également résulter en des complexes capables de s'intercaler entre les paires de bases de l'ADN. De manière plus intéressante en outre, la photophysique de complexes analogues s'est déjà révélée riche. <sup>[5, 6]</sup> Il serait donc intéressant d'obtenir ces différents complexes afin d'en établir le schéma photophysique. Enfin, ce type de complexes est connu pour photosensibiliser la formation d'oxygène singulet avec de très bons rendements. <sup>[7]</sup> Cette propriété pourra donc également être évaluée.

Il s'agira donc dans ce chapitre de thèse de synthétiser des ligands plans étendus analogues au DPPZ, ainsi que les complexes résultants pour déterminer les propriétés fondamentales de ces édifices et proposer un schéma photophysique adapté. La position des azotes au sein d'un ligand de même taille devrait permettre d'évaluer leur influence dans le schéma photophysique des complexes résultants.

## 2. Synthèse de ligands plans étendus

La première partie de ce travail consiste à synthétiser et caractériser les trois ligands d'intérêt.

## 2.1. Le TAPQX

La voie de synthèse envisagée pour obtenir le TAPQX (TAPQX = dipyrazino[3,2-a:2',3'c]phénazine) consiste à faire réagir le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène avec la 1,2benzoquinone. Cette benzoquinone peut être obtenue facilement par oxydation du catéchol à l'aide d'oxyde d'argent Ag<sub>2</sub>O (figure 2). <sup>[8]</sup> L'oxydation se déroule dans l'acétone en 15 minutes et la benzoquinone cristallise à 4°C en 48h sous la forme d'un dimère de couleur jaune doré.



Figure 2: Synthèse de l'ortho-benzoquinone

Cette benzoquinone peut ensuite être mise en présence de 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène dans l'acide acétique avant d'être placée à reflux pendant trois heures (figure 3). Le TAPQX est ensuite séparé des impuretés par chromatographie sur colonne d'alumine pour être recueilli sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 83%.



Figure 3: Synthèse du TAPQX par condensation entre le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène et l'*ortho*benzoquinone

Ce composé a été caractérisé par résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C. Le spectre de résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H relevé dans le DMSO- $d_6$  à 300 MHz et à température ambiante est représenté à la figure 4.



Figure 4: Spectre RMN <sup>1</sup>H du ligand TAPQX relevé dans le DMSO-d<sub>6</sub> à 300 MHz

Attribution	δ (ppm)	Multiplicité	J (Hz)	Intensité relative
H <sub>3,6</sub>	9,32	d	2,1	1
H2,7	9,31	d	2,1	1
H10,13	8,52	dd	3,0/6,6	1
H11,12	8,16	dd	3,0/6,6	1

Tableau 1: Données RMN <sup>1</sup>H pour le ligand TAPQX dans le DMSO-d<sub>6</sub> à 300 MHz

Le spectre obtenu par résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H est relativement aisé à analyser. Il présente deux doublets ayant une constante de couplage de 2,1 Hz. Cette multiplicité, ainsi que la valeur de la constante de couplage, indique que nous sommes en présence de deux protons d'un squelette de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène qui sont en position *ortho* l'un de l'autre. Deux doublets de doublets peuvent également être observés sur le spectre ; ces signaux correspondent aux protons du noyau benzénique du TAPQX.

Le ligand dipyrazino[3,2-a :2',3'-c]phénazine a également été caractérisé par spectrométrie de masse en mode d'ionisation par électrospray. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2.

m/z mesuré	Attribution	m/z calculé	Intensité relative
285,4	$[M + H^+]^+$	285,09	15 %
307,1	$[M + Na^{+}]^{+}$	307,07	100 %
590,9	$[2M + Na^{+}]^{+}$	591,15	40 %

Tableau 2: Données ESI-MS en mode positif pour le ligand TAPQX

Nous pouvons observer la présence du pic parent à 307,1 Th. Ce pic correspond au ligand TAPQX auquel est ajouté un contre ion sodium, le rendant ainsi monochargé. Nous pouvons également observer deux pics de plus faible intensité, à 590,9 Th et 285,4 Th. Ces pics correspondent respectivement à deux ligands TAPQX auxquels est ajouté un contre-ion sodium, ainsi qu'au ligand TAPQX ayant été protoné lors du processus d'ionisation.

# 2.2. Le DPQQX

La synthèse du DPQQX a déjà été rapportée dans la littérature<sup>[2]</sup> et procède par condensation entre la 1,10-phénanthroline-5,6-dione et la 2,3-diaminoquinoxaline. Cette dernière a quant à elle été fournie par le laboratoire de chimie organique mais peut être synthétisée selon deux voies (figure 5).<sup>[2, 9]</sup>



La première voie décrit la synthèse de la 2,3-diaminoquinoxaline en trois étapes. La première est une réaction de condensation entre l'o-phénylène-diamine et l'acide oxalique pour fournir la quinoxaline-2,3-dione. Par la suite, une réaction avec du chlorure de thionyle permet d'obtenir la 2,3-dichloroquinoxaline. Cette dernière est finalement engagée dans une réaction de substitution à l'aide

d'ammoniac, le tout étant porté à 90°C à une pression de 60 atm. La deuxième voie de synthèse résulte en une réaction de substitution au départ de la 2,3-dichloroquinoxaline à l'aide d'ammoniac. Cette réaction peut être réalisée dans le méthanol ou dans l'éthanol et génère la 2,3-diaminoquinoxaline comme sous-produit de réaction, le produit principal étant la 6-amino-7-chloroquinoxaline.

Par la suite, la double condensation permet d'obtenir le composé d'intérêt sous la forme d'un solide orange avec un rendement de 89%.



Figure 6: Synthèse du ligand DPQQX par condensation entre la 1,10-phénanthroline-5,6-dione et la 2,3diaminoquinoxaline

Ce composé a été caractérisé par résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C. Le spectre de résonnance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H relevé dans le CDCl<sub>3</sub> à 300 MHz et à température ambiante est représenté à la figure 7.



Figure 7: Spectre RMN <sup>1</sup>H du ligand DPQQX relevé à 300 MHz dans le CDCl3

Attribution	δ (ppm)	Multiplicité	J (Hz)	Intensité relative
H1,8	9,81	dd	1,8 / 8,1	1
H3,6	9,34	dd	1,8/4,5	1
H11, 14	8,52	dd	3,3/6,6	1
H12, 13	8,07	dd	3,3/6,6	1
H2,7	7,86	dd	4,5/8,1	1

Tableau 3: Données RMN 1H pour le ligand DPQQX dans le CDCl3 à 300 MHz

Le spectre obtenu par résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H permet de mettre en évidence cinq doublets de doublet distincts. Le signal le plus déblindé correspond aux protons 1 et 8 du DPQQX. Ce signal couple en effet avec les protons qui possèdent un déplacement chimique de 9,34 et 7,86 ppm. Ces trois signaux peuvent dès lors être attribués aux protons du squelette 1,10-phénanthroline du DPQQX. Deux doublets de doublets peuvent également être observés sur le spectre, à 8,52 et 8,07 ppm, et ces signaux correspondent aux protons du noyau benzénique du DPQQX.

Le ligand dipyrido[3,2-f:2',3'-h]quinoxalino[2,3-b]quinoxaline a également été caractérisé par spectrométrie de masse en mode d'ionisation par électrospray. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4.

esuré Attribution m/z calculé		Intensité relative		
$[M + H]^{+}$	335,1	40 %		
$[2M + Na]^{+}$	691,2	100 %		
$[3M + Na]^{+}$	1025,3	42 %		
	Attribution $[M + H]^+$ $[2M + Na]^+$ $[3M + Na]^+$	Attribution         m/z calculé $[M + H]^+$ 335,1 $[2M + Na]^+$ 691,2 $[3M + Na]^+$ 1025,3		

Tableau 4: Données ESI-MS en mode positif pour le ligand DPQQX

Trois pics d'intensité élevée sont détectés. Le pic majoritaire qui est observé à une valeur de 690,9 Th correspond à un adduit sodique de deux ligands DPQQX. Le pic à 1024,5 Th correspond quant à lui à un adduit sodique de trois ligands DPQQX alors que le signal à 335,3 Th correspond au DPQQX protonné.

#### 2.3. Le PDPPZ

La synthèse du PDPPZ n'a jamais été rapportée dans la littérature. La voie de synthèse que nous avons envisagée consiste en une réaction entre la 1,10-phénanthroline-5,6-dione et la 6,7-diaminoquinoxaline. Cette dernière a pu être synthétisée selon deux voies distinctes, dont certaines étapes sont issues ou inspirées de la littérature.<sup>[10-12]</sup> La première voie est représentée à la figure 8.



Figure 8: Première voie de synthèse envisagée de la 6,7-diaminoquinoxaline

La première voie débute avec l'o-phénylène-diamine qui est ditosylée par l'action du chlorure de tosyle dans la pyridine. Après protection des fonctions amines, les positions 4 et 5 du cycle benzènique sont nitrées à l'aide d'un mélange d'acide nitrique et d'acide acétique. Les groupements tosyles sont retirés via une déprotection à l'aide d'eau et d'acide sulfurique, permettant ainsi d'obtenir le 1,2-diamino-4,5-dinitrobenzène. Ce dernier peut alors être engagé dans une réaction de double condensation à l'aide de glyoxal menant ainsi à la 6,7-dinitroquinoxaline qui est finalement réduite à l'aide d'hydrate d'hydrazine et de palladium dispersé sur charbon pour fournir la diamine d'intérêt avec un rendement global de 26%.

La deuxième voie de synthèse, également réalisée au cours de cette thèse, est représentée à la figure 9.



Figure 9: Deuxième voie de synthèse envisagée de la 6,7-diaminoquinoxaline

Cette voie de synthèse procède en quatre étapes au départ du 1,3-dichlorobenzène. La première étape consiste en la nitration du dérivé dichloré à l'aide de nitrate de potassium et d'acide sulfurique. Cette réaction permet d'obtenir le 1,5-dichloro-2,4-dinitrobenzène avec un rendement de 70%. Ce dérivé est ensuite engagé dans une réaction d'ammonolyse par bullage d'ammoniac dans l'éthylène glycol maintenu à 140°C. Cette réaction permet d'obtenir le 1,5-diamino-2,4-dinitrobenzène avec un rendement de 93%. Une réduction de type Birch permet de réduire les deux groupements nitro et d'ainsi obtenir le tétraaminobenzène hautement réactif qui peut être condensé avec du glyoxal pour obtenir la 6,7-diaminoquinoxaline avec un rendement de 69% au départ du 1,5-diamino-2,4-dinitrobenzène. Nous pouvons remarquer que la synthèse utilisant la réduction de Birch est plus efficace que celle représentée à la figure 8. En effet, la synthèse décrite via la réduction de Birch procède avec un rendement global de 45% alors que l'autre synthèse procède avec un rendement global de 26%. Cette 6,7-diaminoquinoxaline est finalement engagé dans une réaction de double condensation avec la 1,10-phénanthroline-5,6-dione pour fournir le PDPPZ d'intérêt avec un rendement de 96% (figure 10).



Figure 10: Synthèse du ligand PDPPZ par condensation entre la 1,10-phénanthroline-5,6-dione et la 6,7diaminoquinoxaline

Cette synthèse procède dans un mélange constitué d'éthanol, d'eau et d'acide acétique maintenu à reflux pendant 16 heures.

Ce composé a été caractérisé par résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C. Le spectre de résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H relevé dans le CDCl<sub>3</sub> à 300 MHz et à température ambiante est représenté à la figure 11.



Figure 11: Spectre RMN <sup>1</sup>H du ligand PDPPZ relevé dans le CDCl<sub>3</sub> à 300 MHz

Attribution	δ (ppm)	Multiplicité	J (Hz)	Intensité relative
H <sub>1,8</sub>	9,71	dd	1,8 / 8,1	1
H <sub>3,6</sub>	9,32	dd	1,8/4,5	1
H12,13	9,24	s		1
H10,15	9,05	S		1
H <sub>2,7</sub>	7,85	dd	4,5 / 8,1	1

Tableau 5: Données RMN <sup>1</sup>H pour le ligand PDPPZ dans le CDCl<sub>3</sub> à 300 MHz

Le spectre obtenu par résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H permet de mettre en évidence cinq signaux distincts, à savoir trois doublets de doublets et deux singulets. Les doublets de doublets peuvent être attribués au squelette 1,10-phénanthroline du ligand PDPPZ alors que les deux singulets observés à 9,24 et 9,05 ppm correspondent aux protons du squelette tétraazaanthracène.

Le ligand pyrazino[2,3-i]dipyrido[3,2-a :2',3'-c]phénazine a également été caractérisé par spectrométrie de masse en mode d'ionisation par électrospray. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 6.

Attribution	m/z calculé	Intensité relative
$[M + H^{+}]^{+}$	335,10	40 %
$[M + Na^{+}]^{+}$	357,09	100 %
$[2M + Na^{+}]^{+}$	691,18	25 %
	Attribution $[M + H^+]^+$ $[M + Na^+]^+$ $[2M + Na^+]^+$	Attribution         m/z calculé $[M + H^+]^+$ 335,10 $[M + Na^+]^+$ 357,09 $[2M + Na^+]^+$ 691,18

Tableau 6: Données ESI-MS en mode positif pour le ligand PDPPZ

Nous pouvons observer la présence du pic parent à 357,2 Th. Ce pic correspond au ligand PDPPZ auquel est ajouté un contre-ion sodium, le rendant ainsi monochargé. Nous pouvons également observer deux pics de plus faible intensité, à 690,9 Th et 335,2 Th. Ces pics correspondent respectivement à deux ligands PDPPZ auxquels est ajouté un contre-ion sodium, ainsi qu'au ligand TAPQX ayant été protoné lors du processus d'ionisation.

## 3. Caractérisation photophysique des ligands

## 3.1.1. Absorption et émission des quinoxalines

Les quinoxalines utilisées au cours de cette thèse présentent une luminescence très intense qui pourrait s'avérer être une source d'erreur et de contamination lors des mesures de luminescence des complexes d'intérêt. Il convient dès lors de s'en séparer mais également de les caractériser afin de pouvoir déterminer, le cas échéant, si la luminescence observée provient du complexe, du ligand ou d'une trace de quinoxaline.



Figure 12: Absorption (en rouge) et émission (en bleu) de la 2,3-diaminoquinoxaline (à gauche) et de la 6,7diaminoquinoxaline (à droite) dans l'acétonitrile

Les spectres d'absorption et d'émission des 2,3-diNH<sub>2</sub>-quinoxaline et 6,7-diNH<sub>2</sub>-quinoxaline sont représentés à la figure 12. La 2,3-diaminoquinoxaline présente une absorption intense dans l'UV ainsi que trois bandes d'absorption à 325, 338 et 352 nm. Lorsque la 2,3-diaminoquinoxaline est excitée dans sa bande d'absorption centrée entre 325 et 352 nm, cette dernière présente une émission à 369, 384 et 400 nm. L'intersection entre le spectre d'absorption et le spectre d'émission permet d'approcher la transition  $\Delta E_{0-0}$  (360 nm = 3,44 eV). Pour ce qui est de la 6,7-diaminoquinoxaline, cette dernière présente une absorbance intense dans la région UV du spectre électromagnétique, mais elle présente également une absorbance centrée à 377 nm. Lorsqu'elle est excitée à 377 nm, elle présente une émission à 445 nm. Ici encore, l'intersection entre la courbe d'émission et la courbe d'absorption correspond à la transition  $\Delta E_{0-0}$  (405 nm = 3,06 eV).

Nous avons par la suite déterminé le rendement quantique de fluorescence de ces deux quinoxalines, par comparaison avec un standard dont le rendement quantique de fluorescence est certifié, à savoir la rhodamine B ( $\phi = 0,31$  dans l'eau, sous air). <sup>[13, 14]</sup>Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 7.

	Eau $\varepsilon_r = 80$		Acéto Er	onitrile = 38	MéthanolChlorofo $\varepsilon_r = 33$ $\varepsilon_r = 4$		oforme = 5	
	Air	Argon	Air	Argon	Air	Argon	Air	Argon
2,3-diNH2-quinoxaline	0,098	0,099	0,087	0,095	0,095	0,153	0,069	0,069
6,7-diNH2-quinoxaline	0,050	0,050	0,076	0,086	0,070	0,078	0,044	0,044

Tableau 7: Rendements quantiques de luminescence sous air ainsi que sous argon de la 2,3-diaminoquinoxaline et de la 6,7-diaminoquinoxaline dans différents solvants. La 2,3-diaminoquinoxaline est excitée à 336 nm alors que la 6,7-diaminoquinoxaline est excitée à 370 nm. ε<sub>r</sub> correspond à la constante diélectrique relative du solvant à 25°C. <sup>[15]</sup>

Les deux quinoxalines possèdent des rendements quantiques de fluorescence élevés par rapport aux rendements quantiques de luminescence des complexes de ruthénium<sup>II</sup> usuels. La 2,3-
diaminoquinoxaline possède des rendements quantiques de fluorescence qui oscillent entre 0,069 dans le chloroforme et 0,153 dans le méthanol sous argon. En ce qui concerne la 6,7-diaminoquinoxaline, cette dernière présente des valeurs de rendements quantiques de fluorescence qui sont généralement plus faibles, à savoir de 0,044 dans le chloroforme jusqu'à 0,086 dans l'acétonitrile. Nous pouvons également remarquer que pour les deux quinoxalines, le rendement quantique de fluorescence est plus élevé dans les solvants polaires que dans le chloroforme. De plus, les rendements quantiques mesurés pour le 2,3-diNH<sub>2</sub>-quinoxaline sont toujours plus élevés que pour la 6,7-diNH<sub>2</sub>-quinoxaline. Il semblerait donc que le fait d'avoir deux fonctions amine supplémentaires sur le cycle de type pyrazine favorise la fluorescence du complexe [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> est de 0,028 dans l'eau sous air et de 0,042 sous argon. <sup>[16]</sup> Ceci démontre la nécessité que représente l'étape de purification afin de s'affranchir des moindres traces de quinoxalines qui pourraient interférer dans les mesures d'émission.

#### 3.1.2. Absorption et émission des ligands DPQQX et PDPPZ



Figure 13: Spectre d'absorption du ligand DPQQX (en rouge) et du PDPPZ (en bleu) dans le chloroforme à température ambiante

Les deux ligands DPQQX et PDPPZ synthétisés présentent la particularité d'absorber dans le domaine du visible. Le relevé des spectres d'absorption dans le chloroforme a permis de mettre en évidence trois maxima d'absorption pour chaque ligand. Le DPQQX présente des maxima à 385, 406 et 429 nm alors que le ligand PDPPZ en présente à 377, 398 et 418 nm. Pour le ligand PDPPZ, une faible absorbance est également notée à 444 nm.

Lorsque le ligand DPQQX est excité à 429 nm dans l'acétonitrile, ce dernier ne présente aucune émission. Le ligand PDPPZ présente quant à lui un maximum d'émission à 489 nm ainsi que deux épaulements à 464 et 517 nm lorsqu'il est excité à 418 nm dans l'acétonitrile (figure 14).



Figure 14: Spectre d'absorption (en rouge) et d'émission (en bleu) du ligand PDPPZ

A la vue de la structure très similaire entre les ligands DPQQX et PDPPZ, nous pouvons raisonnablement conclure que la luminescence observée pour le ligand PDPPZ et la non luminescence du complexe DPQQX doit provenir de la position des atomes d'azote non chélatant. Il semblerait donc que, déjà au niveau des ligands libres, la position des atomes d'azote exerce une influence sur le schéma photophysique du ligand. Si nous comparons les spectres d'absorption et d'émission du ligand PDPPZ (figure 14) avec ceux de la 6,7-diNH<sub>2</sub>-quinoxaline (figure 12), nous remarquons tout d'abord que l'absorption du ligand PDPPZ présente une structure plus fine que celle de la 6,7-diNH<sub>2</sub>-quinoxaline. L'émission quant à elle est largement déplacée de manière bathochrome. Elle est en effet située à 445 nm pour la 6,7-diNH<sub>2</sub>-quinoxaline et la bande d'émission la plus intense est située à 489 nm pour le ligand DPPZ. Il semblerait donc que le PDPPZ possède un état excité qui est plus stable que celui de la 6,7-diNH<sub>2</sub>-quinoxaline départ.

#### 3.1.3. Coefficients d'extinction molaire des ligands

DPQQX		PDPPZ		
λ (nm)	ε (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	λ (nm)	ε (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	
276	43700	287	51000	
296	40200	298	54900	
308	20200	309	51200	
285(ép)	11000	377(ép)	10200	
406	28000	398	18100	
429	40800	418	19600	

Les coefficients d'extinction molaire ont été déterminés via la technique des pesées et dilutions. Les coefficients d'extinction molaire pour le DPQQX ainsi que pour le PDPPZ sont repris au tableau 8.

Tableau 8: Coefficients d'extinction molaire des ligands DPQQX et PDPPZ dans le chloroforme à température ambiante. L'indice (ép) signifie que l'absorption présente la forme d'un épaulement

Le coefficient d'extinction molaire pour le ligand DPQQX dans le domaine du visible est très élevé, à savoir de 28000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 406 nm et 40800 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 429 nm. Un tel coefficient d'extinction molaire pourrait avoir une influence sur les propriétés optiques du complexe résultant.

#### 4. Utilisation de ces ligands étendus pour la synthèse des complexes correspondants

#### 4.1. Complexes à base du ligand TAPQX

Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur la chélation du ligand TAPQX sur les complexes précurseurs [Ru(phen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] et [Ru(TAP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. De manière générale, nous avons procédé à cette réaction en plaçant le ligand TAPQX et le complexe précurseur en suspension dans l'eau à reflux (figure 15). Bien que le ligand TAPQX ne soit pas soluble dans l'eau, ce solvant s'est cependant avéré être un solvant de choix pour la chélation de ligands polyazaaromatiques sur des complexes précurseurs de type [Ru(phen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] et [Ru(TAP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. En effet, l'utilisation d'eau permet en fin de réaction d'éliminer facilement l'excès de ligand insoluble ainsi que le complexe précurseur qui n'aurait pas réagi par simple filtration. Pour cette synthèse, nous avons procédé selon deux voies de chauffage, à savoir par chauffage classique et par irradiation micro-ondes.



Figure 15: Voies de synthèse pour les complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPQX)]<sup>2+</sup>, (X = CH) et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(TAPQX)]<sup>2</sup>, (X = N)

La voie de chauffage classique s'effectue en environ 24 heures. Après réaction, le milieu est amené à température ambiante et filtré, permettant ainsi d'éliminer l'excès de ligand. Une purification par chromatographie sur colonne est ensuite réalisée. Dans le cas du [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPQX)]<sup>2+</sup> et du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(TAPQX)]<sup>2+</sup>, le produit d'intérêt co-élue avec un sous-produit non désiré. La formation de ce sous-produit peut trouver son origine à divers endroits. Le TAPQX possède trois sites de chélation bidentés. Bien que le site de chélation désiré soit le site le moins encombré, il n'est cependant pas possible d'exclure un mode de chélation via les autres sites bidentés. De plus, vu le chauffage prolongé, nous pouvons également envisager la substitution d'un des ligands bidentés par le ligand DPQQX. Bien que non identiques, nous n'attendons pas que les différents complexes trischélates possèdent des coefficients de rétention très différents.

Comme mentionné précédemment, nous avons également procédé à un chauffage par irradiation micro-ondes. Ce chauffage s'effectue en des temps compris entre 20 et 30 minutes, à 120°C, dans l'eau, le tout en système fermé permettant ainsi de travailler en surpression. Après réaction, le milieu est amené à température ambiante et centrifugé. Une purification par chromatographie sur colonne d'alumine permet de recueillir le produit d'intérêt. Le spectre RMN <sup>1</sup>H du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPQX)]<sup>2+</sup>, relevé dans le D<sub>2</sub>O, à température ambiante et à 300 MHz est représenté à la figure 16. Le spectre de corrélation COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H relevé également à 25°C dans le D<sub>2</sub>O est représenté à la figure 17.



Figure 16: Spectre RMN <sup>1</sup>H du [Ru(phen)2(TAPQX)]<sup>2+</sup> relevé à 25°C dans le D2O à 300 MHz



Figure 17: Spectre de corrélation <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H du [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPQX)]<sup>2+</sup> relevé à 25°C dans le D<sub>2</sub>O à 300 MHz

En se basant sur la structure du complexe représentée à la figure 18, nous pouvons attribuer les signaux RMN <sup>1</sup>H. Ces attributions ainsi que leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 9.



Figure 18: Structure et numérotation du [Ru(phen)2(TAPQX)]2

Attribution	δ (ppm)	Multiplicité	J (Hz)	Intensité relative
Hß	9,02	d	3,0	2
H4 ou 7	8,73	dd	1,2 et 5,1	2
H7 ou 4	8,70	dd	1,2 et 5,1	2
Нγ	8,58	dd	3,9 et 6,9	2
Ηα	8,48	d	3,0	2
H5,6	8,30	S*		4
H2 ou 9 et Hô	8,27	mult		4
H <sub>9 ou 2</sub>	8,09	dd	1,2 et 5,1	2
H8 ou 3	7,73	dd	5,4 et 8,4	2
H3 ou 8	7,69	dd	5,4 et 8,4	2

Tableau 9: Données RMN 1H du [Ru(phen)2(TAPQX)]2+, spectre relevé à 25°C dans le D2O à 300 MHz

Ici encore, l'axe de symétrie du complexe facilite l'interprétation du spectre RMN <sup>1</sup>H. Cette symétrie rend donc les deux ligands 1,10-phénanthroline équivalents ainsi que les protons  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  du ligand TAPQX. Les protons  $\alpha$  et  $\beta$  du ligand TAPQX sont facilement attribuables. En effet, ils présentent chacun une multiplicité de doublet et leur constante de couplage vaut 3,0 Hz. Les protons  $\gamma$  et  $\delta$  du ligand TAPQX présentent eux aussi une multiplicité typique de ce type de noyau. Seul le proton  $\gamma$  est facilement remarqué sur le spectre RMN <sup>1</sup>H. Le proton  $\delta$  quant à lui se situe au même déplacement chimique du les protons H<sub>2</sub> et H<sub>9</sub> du ligand 1,10-phénanthroline.

Le spectre de masse du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPQX)]<sup>2+</sup>, relevé en mode positif par ionisation en mode électrospray est représenté à la figure 19.



Figure 19: Spectre ESI-MS, relevé en mode positif, du complexe [Ru(phen)2(TAPQX)]2+

Nous pouvons observer un signal à 373,3 Th qui possède un profil isotopique correspondant à l'ion ruthénium. De plus, ce signal correspond à une espèce bichargée. Le signal attendu pour le complexe désiré bichargé est de 373,06 Th. Nous pouvons également observer un signal à 780,9 Th qui correspond au complexe d'intérêt avec un contre-ion chlorure, rendant donc l'entité mono-chargée. Ce signal est attendu à 781,09 Th.

Il semblerait que la technique par irradiation micro-ondes permette de former moins de produits secondaires que la voie classique. Une purification par chromatographie sur colonne d'alumine à l'aide d'un gradient d'acétonitrile et d'eau semble adéquate pour récupérer le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPQX)]<sup>2+</sup>. Il serait toutefois important d'optimiser le gradient utilisé lors de la purification car ce dernier n'a pas permis de récupérer le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(TAPQX)]<sup>2+</sup> sous sa forme pure.

La partie consacrée à la chélation du ligand TAPQX sur les complexes précurseurs [Ru(phen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] et [Ru(TAP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] n'a pas été investiguée davantage dans le cadre de ce travail et constitue dès à présent une partie de la thèse de doctorat de J. Tisaun effectuée au sein du laboratoire.

#### 4.2. Complexes à base des ligands DPQQX et PDPPZ

Nous avons ensuite abordé la synthèse des complexes de ruthénium<sup>II</sup> à base de ligand DPQQX et PDPPZ, comportant des ligands ancillaires de type 1,10-phénanthroline ou 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Pour ce faire, plusieurs voies de synthèse ont été envisagées. La première, la plus directe, consiste à faire réagir le complexe précurseur bischélate avec le ligand d'intérêt. Bien que cette voie de synthèse ait permis la formation du produit désiré, elle n'a pas été retenue pour la suite de ce travail. En effet, la réaction avec le ligand plan étendu conduit bien à la formation du produit désiré, mais conduit aussi à la formation de produits secondaires dû au remplacement d'un ligand ancillaire par un ligand plan étendu ainsi qu'à la formation d'autres produits dont nous discuterons dans la suite de ce travail. Ces diverses entités co-élulent lors des essais de séparation qui ont été réalisés. C'est pourquoi nous nous sommes focalisés sur une autre voie de synthèse. En effet, nous avions mis au point précédemment (Cf. Chapitre VI) la montée en échelle de la synthèse du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(phendione)]<sup>2+</sup>. Nous avons donc extrapolé cette synthèse afin d'obtenir également une quantité suffisante de [Ru(phen)<sub>2</sub>(phendione)]<sup>2+</sup>. L'idée est d'ensuite faire réagir ce complexe précurseur avec les diaminoquinoxalines d'intérêt pour obtenir les complexes désirés (figure 20).



Figure 20: Voies de synthèse pour les complexes à base de ligand DPQQX ou PDPPZ. Les complexes obtenus possèdent des ligands ancillaires de type 1,10-phénanthroline lorsque X = CH et des ligands ancillaires de type 1,4,5,8tétraazaphénanthrène lorsque X = N

Cependant, ici encore, aucune purification sur support standard n'a permis de séparer les différents produits. En effet, nous avions également co-élution de plusieurs complexes, laissant supposer des réactions secondaires entraînant la déchélation ou substitution de ligands ancillaires, ainsi que la coélution de reste de diaminoquinoxaline de départ. Comme mentionné précédemment, ces quinoxalines sont extrêmement fluorescentes et la plus infime trace de cette quinoxaline risque d'entacher les mesures spectroscopiques à réaliser par la suite.

C'est pourquoi dans le cadre du mémoire de master de E. Drijvers effectué au sein du laboratoire, la purification de ces complexes a été réalisée par HPLC.<sup>[17]</sup> Cette méthode de purification permet de séparer de manière adéquate le complexe d'intérêt des impuretés. Grâce à la chromatographie liquide à haute performance, les complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> ainsi que [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> ont dès lors pu être purifiés. Cependant, en raison d'un problème avec la valve d'injection de l'appareillage, la purification des complexes à base du ligand PDPPZ n'a pu être réalisée pendant son mémoire.

Les différents complexes ont ensuite été caractérisés par spectrométrie de masse ainsi que par résonance magnétique nucléaire. Il est important de noter que les spectres RMN ont été relevés à - 25°C. En effet, à température ambiante, les signaux appartenant au ligand plan étendu n'étaient pas ou très peu visibles. Ce phénomène sera décrit plus en détail dans la suite de ce travail. Le spectre RMN <sup>1</sup>H du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup>, relevé dans l'acétonitrile deutéré, à 400 MHz et à -25°C est représenté à la figure 21. Le spectre de corrélation COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H relevé également à -25°C est représenté à la figure 22.



Figure 21: Spectre RMN 1H du [Ru(phen)2(DPQQX)]2+ relevé à -25°C dans le CD3CN à 400 MHz



Figure 22: Spectre de corrélation <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H du [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> relevé à -25°C dans le CD<sub>3</sub>CN à 400 MHz

En se basant sur la structure du complexe représentée à la figure 23, nous pouvons attribuer tous les signaux RMN <sup>1</sup>H. Ces attributions ainsi que leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 10.



Figure 23: Structure et numérotation du complexe [Ru(phen)2(DPQQX)]2+

Attribution	δ (ppm)	Multiplicité	J (Hz)	Intensité relative
Ηγ	9,68	d	8,0	1
H4.7	8,64	mult	-	2
Нδ	8,52	dd	3,2 et 6,8	1
H2, 5, 6	8,28	mult	-	3
Нε	8,20	dd	3,2 et 6,8	1
Ηα	8,15	dd	1,2 et 5,2	1
H <sub>9</sub>	8,02	dd	1,2 et 5,2	1
Hß	7,78	dd	5,6 et 8,4	1
$H_3$	7,69	dd	5,2 et 8,4	1
H <sub>8</sub>	7,63	dd	5,2 et 8,4	1

Tableau 10: Données RMN 1H du [Ru(phen)2(DPQQX)]2+, spectre relevé à -25°C dans le CD3CN à 400 MHz

L'axe de symétrie du complexe facilite l'interprétation du spectre RMN <sup>1</sup>H. En effet, cette symétrie rend les deux ligands 1,10-phénanthroline équivalents ainsi que certains protons du ligand DPQQX. Les protons correspondant au ligand DPQQX sont repérés rapidement. En effet, ces derniers sont tout d'abord fortement élargis à température ambiante et le fait d'abaisser la température à -25°C permet de récupérer des signaux fins. De plus, nous pouvons observer trois signaux qui couplent entre eux, qui correspondent aux protons  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  du ligand DPQQX. Les signaux  $\delta$  et  $\epsilon$  quant à eux présentent une multiplicité typique pour ce type de noyau. Des études RMN HMBC et HSQC permettent de confirmer l'attribution réalisée.

Le complexe a également été caractérisé par spectrométrie de masse en mode électrospray (tableau 11).

m/z mesuré	Attribution	m/z calculé	Intensité relative
941,0	$[M^{2+} + PF_6^-]^+$	941,1	100%
398,3	[M <sup>2+</sup> ]	398,1	80%
795,2	$[M^{2+} - H^+]^+$	795,1	20%

Tableau 11: Données ESI-MS en mode en mode positif du complexe [Ru(phen)2(DPQQX)]2+

Nous pouvons noter la présence du pic parent à 941,0 Th. Ce pic est attribué au complexe d'intérêt auquel est ajouté un contre ion hexafluorophosphate, le rendant donc monochargé. Deux autres pics peuvent être attribués, à savoir un pic à 398,3 Th et un pic à 795,2 Th. Ces pics correspondent respectivement au complexe bichargé n'ayant aucun contre-ion ainsi qu'au complexe qui aurait été déprotoné et serait donc monochargé.

L'analyse par spectrométrie de masse haute résolution a également permis de confirmer que le composé obtenu était bien le composé désiré (tableau 12).

Formule Brute	C44H26N10F6P96Ru
Masse calculée	935,1060
Masse mesurée	935,1028
Tableau 12: Dannies UDMS da	annulare (Du(nhan)-(DBOOV))2+

#### Tableau 12: Données HRMS du complexe [Ru(phen)2(DPQQX)]<sup>2</sup>

Nous nous sommes ensuite focalisés sur la caractérisation du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup>. Ici encore nous avons dû relever les spectres à -35°C afin d'obtenir un spectre analysable. En effet, a température ambiante certains des signaux étaient également mal définis, de manière analogue au cas du [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup>. Ce phénomène sera discuté dans la partie *ad hoc* de ce chapitre. Le spectre RMN <sup>1</sup>H du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup>, relevé dans l'acétonitrile deutéré, à 600 MHz et à -



35°C est représenté à la figure 24. Le spectre de corrélation COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H relevé également à -35°C est représenté à la figure 25.

Figure 24: Spectre RMN <sup>1</sup>H du [Ru(TAP)2(DPQQX)]<sup>2+</sup> relevé à -35°C dans le CD3CN à 600 MHz



Figure 25: Spectre de corrélation <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H du [Ru(TAP)2(DPQQX)]<sup>2+</sup> relevé à -35°C dans le CD3CN à 600 MHz

En se basant sur la structure du complexe représentée à la figure 26, nous pouvons attribuer tous les signaux RMN <sup>1</sup>H. Ces attributions ainsi que leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 13.



Intensité relative Attribution δ (ppm) Multiplicité J (Hz) 9,78 d 8.4 2 Hγ 2.4 2 H<sub>2</sub> 9.01 d 2 H<sub>7</sub> 8,96 d 3.0 AB AB 4 8.63 H9, 10 H∂ 8.52 dd 3,4 et 7,2 2 8.37 d 2,4 2  $H_3$ 4 Ha et Ha 8,24 m ----Hε 8,20 dd 3.0 et 6.6 2 Hß 7.85 dd 6.0 et 8.4 2

Figure 26: Structure et numérotation du complexe [Ru(TAP)2(DPQQX)]2+

Tableau 13: Données RMN 1H du [Ru(TAP)2(DPQQX)]2+, spectre relevé à -35°C dans le CD2CN à 600 MHz

Ici encore, l'axe de symétrie du complexe facilite l'interprétation du spectre RMN <sup>1</sup>H. En effet, cette symétrie rend les deux ligands 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène équivalents ainsi que certains protons du ligand DPQQX. Comme c'était le cas pour le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup>, nous pouvons facilement repérer les protons appartenant au ligand DPQQX. En effet, les signaux correspondant aux protons  $\delta$  et  $\epsilon$  présentent une multiplicité typique pour ce type de noyau. De plus, les protons  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont couplés au sein de ce système.

Le complexe a également été caractérisé par spectrométrie de masse en mode électrospray (tableau 14).

m/z mesuré	Attribution	m/z calculé	Intensité relative
400,2	$[M^{2+}]^{2+}$	400,1	20 %
799,1	$[M^{2+}-H^{+}]^{+}$	799,1	35 %
944,9	$[M^{2+} + PF_6]^+$	945,1	100 %

Tableau 14: Données ESI-MS en mode positif du complexe [Ru(TAP)2(DPQQX)]2+

Nous pouvons noter la présence du pic parent à 944,9 Th. Ce pic est attribué au complexe d'intérêt auquel est ajouté un contre-ion hexafluorophosphate, le rendant donc monochargé. Deux autres pics peuvent être attribués, à savoir un pic à 400,2 Th et un pic à 799,1 Th. Ces pics correspondent respectivement au complexe bichargé n'ayant aucun contre-ion ainsi qu'au complexe qui aurait été déprotoné et serait donc monochargé.

# Photophysique et électrochimie des complexes à base de DPQQX 5.1. Photophysique des complexes de ruthénium<sup>II</sup>

Les spectres d'absorption des complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> relevés dans l'acétonitrile à température ambiante sont représentés à la figure 27. Nous pouvons remarquer que ces spectres d'absorption différent des spectres d'absorptions usuels des complexes de ruthénium. Nous pouvons dès à présent observer l'influence du ligand plan étendu sur les bandes d'absorption situées dans le domaine visible du spectre.



Figure 27: Spectre d'absorption du [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> (à gauche) et du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> (à droite) dans l'acétonitrile à température ambiante

Les maxima d'absorption pour les complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> sont repris dans le tableau 15. Les coefficients d'extinction molaire ont été déterminés par la technique de pesée et dilution.

[Ru(phen)2(DPQQX)]2+		[Ru(TAP)2(DPQQX)]2+				
λ (nm)	ε (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	[L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) λ (nm) ε (L.mo		(L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) λ (nm) ε (L.mol	mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) λ (nm) ε (L.mol <sup>-1</sup>	ε (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
225	68800	230	48300			
263	90400	278	60100			
290(ép)	53000	290(ép)	55900			
393(ép)	26500	394(ép)	22700			
415	40400	411	36800			
444 <sub>(ép)</sub>	22900	453(ép)	16700			

Tableau 15: Coefficients d'extinction molaire des complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> dans l'acétonitrile à température ambiante. L'indice (ép) signifie que l'absorption adopte une allure d'épaulement

Ces complexes présentent chacun une absorbance dans l'UV qui correspond aux transitions centrées sur le ligand et présentent également une absorbance entre 390 et 450 nm. A ce stade de la discussion, il nous est impossible de certifier si cette absorbance correspond à une transition de type MLCT ou si elle correspond davantage à une transition de type LC. En effet, le ligand DPQQX absorbe également dans cette région et les spectres d'absorption du complexe et du ligand dans cette région se ressemblent fort.

Les complexes d'intérêt possèdent un coefficient d'extinction molaire proche de 40000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> aux alentours de 410 nm. Cette valeur est proche du double des valeurs standard pour les complexes mononucléaires de ruthénium. En effet, pour des complexes mononucléaires classiques, les valeurs des coefficients d'extinction molaire avoisinent les 20000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. Certaines valeurs représentatives des coefficients d'extinction molaire de complexes de ruthénium<sup>II</sup> sont reprises au tableau 16.

Complexes	λmax en nm (ε L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )		
[Ru(phen) <sub>2</sub> (DPQQX)] <sup>2+</sup>	415 (40400) 444 (22900)		
[Ru(TAP)2(DPQQX)]2+	411 (36800) 453 (16700)		
[Ru(phen) <sub>3</sub> ] <sup>2+ [18]</sup>	446 (19900)		
[Ru(TAP)3] <sup>2+ [19]</sup>	408 (13700) 437 (13000)		
[Ru(phen)2(PHEHAT)]2+ [20]	440 (22700)		
[Ru(TAP)2(PHEHAT)]2+ [21]	414 (16300)		
[Ru(TAP)2(HATPHE)]2+	410 (15700) 440 (15000)		
[Ru(phen)2(HATPHE)]2+	451 (14700)		
[Ru(phen) <sub>2</sub> (DPPZ)] <sup>2+ [22]</sup>	440 (23400)		
[Ru(TAP) <sub>2</sub> (DPPZ)] <sup>2+ [22]</sup>	412 (22300) 454 (15800)		

Tableau 16: Coefficients d'extinction molaires de différents complexes de ruthénium<sup>II</sup>

#### 5.2. Photostabilité

Les études de photostabilité sont réalisées en illuminant de manière continue un échantillon du composé à analyser dissous dans un solvant approprié. Lors des mesures de photostabilité, l'échantillon est préparé de manière à ce qu'il possède une absorbance de 0,1. Le composé est ensuite illuminé pendant quatre heures et des spectres d'absorption et d'émission sont relevés à intervalles réguliers.

### 5.2.1. Etude de photostabilité du [Ru(phen)2(DPQQX)]2+

La photostabilité du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> a été examinée dans l'acétonitrile à température ambiante. Au cours des quatre heures d'illumination, aucun changement dans le spectre d'absorption n'a été observé, indiquant que le complexe est photostable dans ces conditions (figure 28). Nous reviendrons sur ce concept de photostabilité lors des mesures de durée de vie réalisées sous illumination par laser pulsé.





#### 5.2.2. Etude de photostabilité du [Ru(TAP)2(DPQQX)]2+

En ce qui concerne le complexe  $[Ru(TAP)_2(DPQQX)]^{2+}$ , le comportement observé est tout autre. En effet, l'analyse de photostabilité a permis de mettre en évidence que ce composé n'était pas stable sous illumination (figure 29).



Figure 29: Photostabilité du complexe [Ru(TAP)2(DPQQX)]2+.2PF6 dans l'acétonitrile à température ambiante

Cependant, il semblerait que ce que nous observons ne corresponde pas non plus à une photodéchélation. En effet, si photo-déchélation il y avait, nous devrions générer une espèce de ruthénium<sup>II</sup> bischélate. Or, les complexes bischélates de ruthénium<sup>II</sup> absorbent généralement dans une gamme située aux alentours de 540 nm. Ici cependant, nous observons tout d'abord une diminution de l'intensité de la bande centrée à 411 nm. Cette diminution s'accompagne de l'apparition d'une nouvelle bande entre 440 et 460 nm. Par la suite, cette nouvelle bande tend elle aussi à diminuer (figure 30).



Figure 30: Evolution de la bande d'absorption située entre 390 et 500 nm au cours de la mesure de photostabilité du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup>.2PF6<sup>-</sup> dans l'acétonitrile à température ambiante

Nous pouvons dès lors supposer que sous illumination, nous avons formation d'un photo-produit encore non identifié. Ce photo-produit ne serait lui non plus pas photo-stable étant donné que sa bande d'absorption voit à son tour son intensité diminuer avec le temps d'illumination.

#### 5.3. Durées de vie

Nous avons également réalisé des mesures de durées de vie afin d'essayer de caractériser la nature de l'état excité régissant la photophysique des complexes à base du ligand DPQQX. Il est tout d'abord important de noter que, de manière inattendue, les complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> sont non luminescents à température ambiante, dans l'eau et dans l'acétonitrile, dans les conditions expérimentales explorées. Etant donné la non luminescence de ces complexes ainsi que du ligand DPQQX, nous avons procédé à des mesures de durées de vie par absorption transitoire. Pour réaliser ces mesures, l'échantillon est excité à l'aide d'un laser pulsé, une deuxième source lumineuse permet de relever un spectre d'absorption de la molécule excitée. Le spectre d'absorption est relevé à différents temps après le pulse laser, ce qui permet de reconstruire la décroissance du signal correspondant à l'état excité de la molécule. A la figure 31 sont représentés les décroissances du signal correspondant au ligand DPQQX dans l'acétonitrile sous air.



Figure 31: Spectres d'absorption transitoire du ligand DPQQX dans l'acétonitrile relevés à des temps allant de 20 à 140 ns après le pulse d'excitation

Nous remarquons que l'absorption transitoire 20 ns après le pulse laser présente une absorption négative sur l'ensemble du spectre. Cela correspond au phénomène de dépeuplement de l'état fondamental pour peupler l'état excité. La différence d'absorption entre le spectre du ligand à l'état fondamental et le spectre du ligand à l'état excité est négative dès lors que le complexe excité absorbe moins que le complexe à l'état fondamental à la longueur d'onde examinée. En augmentant le temps après lequel un spectre d'absorption de l'état excité est relevé, nous remarquons que l'intensité du signal transitoire diminue au fil du temps et a complètement disparu après 200 ns. Après 200 ns, nous nous retrouvons donc dans une situation ou l'absorption du complexe à l'état fondamental compense complètement l'absorption relevée 200 ns après le pulse laser. Nous sommes donc dans une situation où l'état excité est complètement le maximum d'intensité à chaque temps, et en portant en graphique cette intensité en fonction du temps, il est possible de recomposer une décroissance exponentielle dont l'ajustement paramétrique permet d'extrapoler une durée de vie de l'état excité (figure 32).





Il est important de noter que la détermination d'une durée de vie via cette technique d'absorption transitoire est généralement accompagnée d'une erreur d'environ 20%. Ces mesures ont été réalisées sous air ainsi que sous argon et les résultats sont rassemblés dans le tableau 17.

	Air	Argon
DPQQX	27 ns	15 ns
[Ru(phen)2(DPQQX)]2+	17 ns	13 ns
[Ru(TAP)2(DPQQX)]2+	21 ns	13 ns

Tableau 17: Durées de vie du ligand DPQQX et des complexes [Ru(phen)2(DPQQX)]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)2(DPQQX)]<sup>2+</sup> sous air et sous argon, dans l'acétonitrile à température ambiante

Nous pouvons noter que les valeurs obtenues par cette technique sont toutes du même ordre de grandeur, qu'elles soient réalisées sous argon ou sous air. De plus, ces mesures sont également proches de la limite de temps qui peut être mesurée à l'aide du laser à disposition au laboratoire de chimie organique et photochimie. Cela a comme conséquence que l'erreur réalisée sur la mesure est beaucoup plus importante que les 20% mentionnés ci-dessus. Ces valeurs du même ordre de grandeur peuvent tout de même indiquer que l'état excité est de même nature dans tous les cas, et qu'il s'agirait donc d'un état de type <sup>3</sup>LC.

#### 5.3.1. Un phénomène de photo-réactivité

Au cours de ces expériences d'absorption transitoire sur le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup>, nous avons également pu noter l'apparition d'une bande émettrice lors de l'excitation à l'aide d'un laser pulsé. Cette bande d'émission, située aux alentours de 600 nm, apparaît sur un laps de temps de 50 ns avant de décroître avec une durée de vie estimée de 250 ns (figure 33).



Figure 33: Reconstruction de la décroissance exponentielle du signal d'absorption transitoire pour l'espèce formée au cours des expériences d'illumination par laser pulsé du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup>

Le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> n'étant pas luminescent, nous aurions tendance à attribuer ce résultat à un produit de dégradation du complexe. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées. Il se pourrait que le complexe initial subisse une quelconque photo-oxydation du ligand DPQQX et que le complexe ainsi généré soit luminescent. Il se pourrait également que l'illumination donne lieu à une photo-dimérisation du complexe, menant à la formation d'un nouveau composé qui pourrait être luminescent. Il est important de constater que le même type de phénomène a été observé pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> mais que la durée de vie du produit est cette fois de l'ordre de 830 ns.

#### 5.4. Photosensibilisation d'oxygène singulet

Etant donné la nature particulière des complexes étudiés au cours de ce travail, nous avons décidé d'investiguer le phénomène de photosensibilisation de l'oxygène singulet. En effet, la facilité des complexes de ruthénium<sup>II</sup> à générer de l'oxygène singulet dépend le plus souvent de l'état excité impliqué ainsi que de sa durée de vie. De telles mesures devraient donc nous donner davantage d'indications sur les états excités impliqués lors de l'absorption photonique.

Les rendements quantiques de photosensibilisation de l'oxygène singulet<sup>[23]</sup> ont été déterminés via une méthode indirecte adaptée de la littérature. <sup>[6, 24-26]</sup> L'oxygène singulet généré par l'illumination d'un complexe de ruthénium<sup>II</sup> est quantifié via des mesures d'émission du DPBF (1,3-diphénylisobenzofurane). Le DPBF est une molécule organique dont la luminescence est inhibée par l'oxygène singulet. En relevant l'évolution de l'intensité de luminescence du DPBF au cours du temps et en utilisant un complexe de référence, il est possible d'extrapoler les différents rendements de photosensibilisation d'oxygène singulet. La référence utilisée dans ces mesures est le [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> qui possède un rendement quantique de photosensibilisation de l'oxygène singulet de 81%.<sup>[7]</sup> Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 18.

Complexe	$\phi^1O_2$
[Ru(phen)2(DPQQX)]2+	0,90
[Ru(TAP)2(DPQQX)]2+	0,87
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+ [27]</sup>	0,81
[Ru(phen)3] <sup>2+ [28]</sup>	0,75
[Ru(TAP)3] <sup>2+[17]</sup>	0,30
[Ru(phen)2(TAP)]2+ [17]	0,69
[Ru(bpy)2(DPPZ)]2+ [29]	0,16
[Ru(bpy)2(dppn)]2+ [30]	0,83

Tableau 18: Rendements quantiques de photosensibilisation d'oxygène singulet de certains complexes de ruthénium<sup>II</sup>

Nous pouvons remarquer que les rendements quantiques de photosensibilisation de l'oxygène singulet sont très semblables pour le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> et le [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup>. De manière plus impressionnante, nous pouvons observer que le [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> possède un rendement quantique de photosensibilisation de l'oxygène singulet de 0,30, nettement inférieur à la valeur obtenue pour le [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup>. Cela indique que le ligand DPQQX joue un rôle important dans le schéma photophysique du complexe de ruthénium<sup>II</sup>, ce qui porte à croire que l'état excité serait soit de type <sup>3</sup>LC centré sur le ligand DPQQX ou alors correspondrait à une transition de type <sup>3</sup>MLCT du centre ruthénium<sup>II</sup> vers le ligand plan étendu DPQQX.

#### 5.5. Caractérisation électrochimique

Les potentiels d'oxydoréduction pour les complexes  $[Ru(TAP)_2(DPQQX)]^{2+}$  et  $[Ru(phen)_2(DPQQX)]^{2+}$  ainsi que pour certains complexes issus de la littérature sont rassemblés dans le tableau 19.

Complexe	Oxydation (V vs SCE)	Réduction (V vs SCE)
[Ru(phen)2(DPQQX)]2+	+1,36	-0,22;-0,83;-1,43;-1,69;-1,86
[Ru(TAP)2(DPQQX)]2+	+1,84	-0,17;-0,73;-0,77;-0,99;-1,08
[Ru(phen)2(DPPZ)]2+[22]	+1,30	-1,00 ; -1,44
[Ru(TAP)2(DPPZ)]2+ [22]	+1,77	-0,80 ; -0,98 ; -1,07 ; -1,62
[Ru(phen) <sub>2</sub> (PHEHAT)] <sup>2+[31]</sup>	+1,35	-0,84 ; -1,25
[Ru(TAP)2(PHEHAT)]2+[33]	+1,80	-0,75
[Ru(phen) <sub>2</sub> (TPPHZ)] <sup>2+ [32]</sup>	+1,34	-1,00 ; -1,38 ; -1,69
[Ru(phen)2(tatpp)]2+[33]	+1,33	-0,34 ; -0,87 ; -1,42
[Ru(phen)2(tatpp)Ru(phen)2]4+[34]	+1,32	-0,26 ; -0,75 ; -1,32
[Ru(phen)2(HAT)]2+ [35]	+1,53	-0,86 ; -1,42 ; -1,69
[Ru(TAP)2(HAT)]2+[21]	+2,02	-0,68 ; -0,86 ; -1,10
[Ru(phen) <sub>3</sub> ] <sup>2+ [36]</sup>	+1,27	-1,35 ; -1,52
[Ru(TAP)3] <sup>2+ [37]</sup>	+1,95	-0,75;-0,88;-1,10;-1,60;-1,80
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+ [38]</sup>	+1,27	-1,31 ; -1,50 ; -1,77

Tableau 19: Potentiels d'oxydation et de réduction mesurés dans l'acétonitrile et exprimés en V vs SCE de certains complexes de ruthénium<sup>11</sup>

En oxydation, le complexe  $[Ru(phen)_2(DPQQX)]^{2+}$  présente une onde réversible à un potentiel de +1,36 V vs SCE alors que le complexe  $[Ru(TAP)_2(DPQQX)]^{2+}$  s'oxyde à un potentiel de +1,84 V vs SCE. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs obtenues pour des complexes similaires et confirment bien qu'il est plus difficile d'oxyder un ion métallique de ruthénium<sup>II</sup> d'un complexe portant deux ligands  $\pi$ -déficients de type 1,4,5,8-tétraazaphenanthrène que portant deux ligands de type 1,10-phénanthroline.

En réduction, le complexe  $[Ru(phen)_2(DPQQX)]^{2+}$  présente une première vague à -0,22 V vs SCE. Ce potentiel de réduction est très éloigné des valeurs habituelles pour les complexes porteurs de ligands de type 1,10-phénanthroline. En effet, pour le complexe  $[Ru(phen)_2(DPPZ)]^{2+}$ , la première vague de réduction a lieu à -1,00 V vs SCE alors qu'elle a lieu à -1,35 V vs SCE pour le complexe  $[Ru(phen)_3]^{2+}$ . Nous pouvons donc attribuer cette première vague de réduction à un processus impliquant le ligand DPQQX. La deuxième vague de réduction à -0,83V vs SCE peut également être attribuée à une deuxième réduction du ligand DPQQX tant la valeur de ce potentiel est éloignée des valeurs habituelles pour des complexes analogues.

En ce qui concerne le complexe  $[Ru(TAP)_2(DPQQX)]^{2+}$ , la première vague de réduction a également lieu à un potentiel très peu négatif, à savoir -0,17 V vs SCE. Ce potentiel doit à nouveau correspondre à une réduction du ligand DPQQX car cette valeur est trop éloignée des valeurs de réduction pour des complexes similaires tels que le  $[Ru(TAP)_2(DPPZ)]^{2+}$  qui est réduit à -0,80 V vs SCE ou  $[Ru(TAP)_3]^{2+}$ qui présente une première vague de réduction à -0,75 V vs SCE. Cette valeur est en outre comparable à celle observée pour le complexe  $[Ru(phen)_2(DPQQX)]^{2+}$ , attribuée à la réduction de ce même ligand. Le complexe  $[Ru(TAP)_2(DPQQX)]^{2+}$  présente également des vagues de réduction à -0,73 V et -0,77V vs SCE. Il est impossible d'attribuer de manière précise ces deux vagues de réduction. Nous pouvons néanmoins attribuer une de ces deux vagues de réduction au ligand DPQQX alors que l'autre doit impliquer une réduction d'un ligand TAP ancillaire.

Il est important de constater que ce premier potentiel de réduction a lieu à des valeurs qui sont pour le moins inhabituelles lorsque nous les comparons avec des valeurs obtenues pour des complexes de ruthénium<sup>II</sup> dont le schéma photophysique est connu. La littérature nous renseigne toutefois sur les complexes à base du ligand tatpp, de type [Ru(phen)<sub>2</sub>(tatpp)]<sup>2+</sup> et [Ru(phen)<sub>2</sub>(tatpp)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>, qui présentent des similarités électrochimiques intéressantes. Il convient également de remarquer l'analogie structurale importante entre le ligand DPQQX et le ligand tatpp, les deux ayant un système aromatique fort étendu (figure 34).



Figure 34: Illustration de l'analogie entre le ligand DPQQX (à gauche) et tatpp (à droite)

Le complexe binucléaire à base de tatpp présente deux vagues de réduction centrées sur le ligand tatpp à -0,26 V et -0,75 V vs SCE alors que le complexe mononucléaire en présente également deux à -0,34 V et -0,87 V vs SCE. Les valeurs peu négatives que nous observons avec les complexes à base du ligand DPQQX sont comparables à celles rapportées pour les complexes à base du ligand tatpp, ce qui nous conforte dans nos attributions.

#### 6. Un phénomène particulier de RMN

Cette partie a été réalisée en étroite collaboration avec le Dr L. Fusaro, du laboratoire de résonance magnétique nucléaire haute résolution. Comme mentionné précédemment, afin de pouvoir relever un spectre RMN <sup>1</sup>H des complexes à base du ligand DPQQX, il était nécessaire d'abaisser la température jusqu'à -35°C afin d'obtenir des signaux fins et structurés. En effet, comme nous pouvons le voir à la figure 35, à température ambiante, les signaux appartenant au ligand DPQQX sont presque tous complètement élargis.



Figure 35: Spectres de résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H d'une solution 0,9 mM en complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> relevé à 600MHz dans le CD<sub>3</sub>CN à des températures allant de 25°C à -45°C

Plusieurs hypothèses permettant d'expliquer ces observations peuvent être envisagées. Tout d'abord, il se pourrait qu'une trace d'un agent réducteur induise la formation du complexe mono-réduit, lequel serait dès lors paramagnétique. Ce complexe, même présent à l'état de traces pourrait ainsi avoir une influence importante sur la largeur des signaux de l'échantillon. Une seconde hypothèse fait suite à une publication récente sur des complexes porteurs du ligand 1,10-phénanthroline-5,6-dione.<sup>[39]</sup> Les auteurs ont montré qu'il était possible, à température ambiante, de peupler un état excité centré sur la 1,10-phénanthroline-5,6-dione. Cet état, fortement couplé avec l'état 3MLCT permettrait de générer une espère paramagnétique en solution simplement par activation thermique. Ce processus est inhibé à froid, restaurant dès lors des signaux fins, et favorisé lorsque la température est augmentée. La dernière hypothèse que nous avons envisagée consiste en un processus de stacking  $\pi$  entre les plans aromatiques de deux complexes. A température ambiante, la dynamique des deux complexes aurait comme conséquence que les protons du DPQQX perçoivent des environnements différents, ce qui élargirait les signaux. En baissant la température, la dynamique serait ralentie jusqu'à arriver à une situation où le « dimère » serait figé pendant le temps de la mesure, entraînant ainsi l'apparition de signaux structurés. Afin de confirmer ou d'infirmer les différentes hypothèses avancées, nous avons dans un premier temps fait buller de l'oxygène dans la solution contenant le complexe [Ru(phen)2(DPOOX)]2+. Si des traces de réducteur devaient être présentes dans le milieu, elles réagiraient ainsi avec l'oxygène dissous en solution et nous devrions observer l'apparition de signaux fins. Or, cette expérience n'induit pas de changement entre le spectre 'H relevé avant et après bullage d'oxygène. Nous avons d'autre part dilué l'échantillon afin d'étudier la formation du stacking π. En effet, une dilution devrait diminuer les interactions entres les deux ligands DPQQX, et nous devrions donc récupérer des signaux fins, ou a priori moins larges à température ambiante. Or, nous observons le phénomène inverse, c'est à dire que la dilution élargit davantage les signaux, signifiant dès lors que l'interaction entre les deux ligands DPPQX est encore importante. Devant ce résultat surprenant, nous avons donc décidé d'augmenter la température du solvant dans lequel est relevé le spectre RMN. En effet, en élevant la température, il devrait être possible de rompre les interactions entre les plans étendus et d'ainsi retrouver des signaux fins qui correspondraient cette fois-ci au complexe seul en solution. C'est en effet ce phénomène qui est observé (figure 36).



Figure 36: Spectres de résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H d'une solution 0,09 mM en complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> relevé à 600MHz dans le CD<sub>3</sub>CN à des températures allant de 65°C à 85°C

Ce résultat permet également d'apporter des informations quant aux autres hypothèses émises. En effet, que ce soit pour l'hypothèse prenant en compte des traces de réducteurs, ou celle qui implique le peuplement thermique d'un état excité centré sur le ligand, dans les deux cas nous devrions avoir un élargissement des signaux lorsque la température est augmentée. Or, dans le cas présent, nous observons un élargissement des signaux jusqu'à une température à partir de laquelle nous récupérons des signaux plus fins.

Si nous pensions avoir mis en évidence la présence d'un assemblage structuré constitué d'au moins un dimère, nous n'avons cependant pas pu expliquer pourquoi les spectres étaient encore moins définis à température ambiante lorsque la solution étaient diluée.

Nous pouvons dès lors émettre une nouvelle hypothèse, à savoir que ce stacking  $\pi$  ne mènerait pas uniquement à la formation d'un dimère, mais pourrait mener à la formation de trimères, tétramères ou d'une supramolécule pouvant avoir une structure prédéfinie. Cette nouvelle hypothèse implique qu'en milieu plus concentré, l'équilibre serait déplacé vers la formation d'édifices de plus grande taille. Cet arrangement aurait en réalité comme conséquence de rigidifier d'une certaine manière l'architecture de la supramolécule en diminuant dès lors les degrés de liberté (figure 37).



Figure 37: Equilibres entre les différentes structures dépendantes de la concentration

Les protons des ligands DPQQX percevraient donc des environnements qui changeraient moins rapidement, ce qui devrait mener à des signaux moins larges à température ambiante. C'est en effet ce qui est observé entre la situation fortement diluée et la situation où le milieu est plus concentré. Ici encore, en baissant la température, un affinement et une structuration des signaux sont observés, ce qui est en accord avec l'hypothèse énoncée plus haut. Les signaux s'élargissent davantage en augmentant la température, ce qui est en accord avec ce qui avait été observé pour la solution diluée, cependant, même en augmentant la température jusque 105°C, nous ne retrouvons jamais de signaux fins correspondant à l'espèce « libre » (figure 38).



Figure 38: Spectres de résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H d'une solution 0,9 mM en complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> relevé à 600MHz dans le CD<sub>3</sub>CN à des températures allant de 105°C à -35°C

Bien que ce résultat soit surprenant, il est en parfait accord avec notre deuxième hypothèse. Dans cet équilibre entre les multiples adduits qui peuvent se former par interactions  $\pi$ , plus la solution est concentrée, plus l'équilibre est déplacé vers la formation d'entités de plus grande taille. Cela signifie aussi que l'énergie à fournir pour déplacer l'équilibre vers la formation de l'entité libre est plus importante, d'où le fait que les signaux fins ne sont pas récupérés, même à 105°C.

#### 6.1. Avec des ligands ancillaires 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène





Figure 39: Spectres de résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H d'une solution 0,9 mM en complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> relevé à 600MHz dans le CD<sub>3</sub>CN à des températures allant de 25°C à -35°C

Nous pouvons à nouveau observer une structuration des signaux en diminuant la température. Nous remarquons cependant que les signaux à température ambiante sont tout de même plus structurés que dans le cas précédent. En analysant la situation à 25°C ou 15°C, nous remarquons en effet que les signaux des protons  $\gamma$  et  $\beta$  sont bien mieux définis que dans le cas ou les ligands ancillaires étaient des ligands 1,10-phénanthroline. Il en est de même pour le signal correspondant au proton  $\delta$ . Il est cependant plus compliqué de discuter des protons  $\alpha$  et  $\varepsilon$  car ces derniers se situent à un déplacement chimique presque identique, qui plus est, situé au même endroit que les protons H<sub>6</sub> des ligands ancillaires 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. En abaissant la température jusqu'à -35°C, nous observons à nouveau une nette amélioration de la résolution des signaux. Nous pouvons dès lors supposer que, comme décrit dans le cas du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup>, l'abaissement de la température rigidifie la structure, diminuant dès lors les degrés de liberté de l'assemblage.

De plus, le fait que les signaux soient mieux définis à température ambiante dans le cas du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> que dans le cas du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> pourrait indiquer que le complexe comportant des ligands ancillaires de type TAP interagirait de manière plus importante que le complexe comportant des ligands ancillaires de type 1,10-phénanthroline. D'autres modes d'interactions impliquant les ligands TAP ne sont toutefois pas à exclure à ce stade.

Nous avons également réalisé des mesures en diluant l'échantillon. Les spectres RMN <sup>1</sup>H relevés à 25°C et -25°C, dans l'acétonitrile deutéré et à 600MHz sont représentés à la figure 40.



Figure 40: Spectres de résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H d'une solution 0,9 mM et 0,09 mM en complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> relevés à 600MHz dans le CD<sub>3</sub>CN à des températures de 25°C et -25°C

Nous pouvons réaliser les mêmes observations que dans le cas du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> à savoir que le système serait en équilibre entre plusieurs architectures, et donc pas uniquement présent sous la forme d'un dimère. En milieu concentré, l'équilibre serait déplacé vers la formation de trimères, tétramères ou d'édifice encore plus grands, alors qu'en milieu dilué l'équilibre serait déplacé vers la formation de dimère. En milieu concentré, le système aurait donc moins de degrés de liberté et aurait donc une structure plus définie, la ou en milieu plus dilué, le système aurait plus de degrés de libertés, et les protons du ligand DPQQX percevraient donc des environnements différents. C'est également ce que nous pouvons observer à la figure 40 où les signaux du système dilué sont plus larges que ceux du système concentré.

#### 6.2. Mesures de dichroïsme circulaire

Suite aux résultats obtenus par résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H qui permettent d'extrapoler la formation d'une structure auto-assemblée, nous avons décidé de réaliser des mesures de dichroisme circulaire afin de tenter de déterminer si la structure auto-assemblée possédait une certaine chiralité. Ces mesures préliminaires ont été réalisées en collaboration avec les Dr. J. Rubio Magnieto et M. Surin de l'université de Mons. Les mesures de dichroïsme circulaire ont été réalisées en élevant rapidement la température de l'échantillon à 70°C et en maintenant l'échantillon à cette température pendant dix minutes. Par la suite, l'échantillon est amené à -5°C par pas de 0,5°C par minutes, en relevant un spectre de dichroïsme à intervalles réguliers de cinq minutes. Les résultats obtenus pour le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> dans l'acétonitrile sont présentés à la figure 41.



Figure 41: Spectres de dichroïsme circulaire (à gauche) du [Ru(phen)2(DPQQX)]<sup>2+</sup> dans l'acétonitrile. L'évolution du signal dichroïque en fonction de la température, à 265 et 225 nm est représentée dans la figure de droite

A la figure 41, nous pouvons observer la présence d'un signal dichroïque, signe que nous sommes en présence d'une structure présentant une chiralité inhérente. Il est important de noter que dans le cas de ces mesures, nous partons d'un mélange racémique qui contient les énantiomères  $\Lambda$  et  $\Delta$  du complexe  $[\operatorname{Ru}(\operatorname{phen})_2(\operatorname{DPQQX})]^{2+}$ . Dans le cas d'un mélange racémique, le signal dichroïque devrait être nul. Cela a été vérifié en utilisant une solution du complexe  $[\operatorname{Ru}(\operatorname{phen})_3]^{2+}$  dans l'acétonitrile. Le signal dichroïque évolue cependant de manière aléatoire avec la température, diminuant en intensité par moment, changeant de signe à d'autres. Il semblerait donc *a priori* que nous soyons en présence de plusieurs structures auto-assemblées dont la proportion en solution oscillerait en solution, donnant dès lors naissance à des signaux dichroïques aléatoires.

Les mêmes conclusions peuvent être déduites des mesures réalisées pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> dans l'acétonitrile (figure 42).



Figure 42: Spectres de dichroïsme circulaire (à gauche) du [Ru(TAP)2(DPQQX)]<sup>2+</sup> dans l'acétonitrile. L'évolution du signal dichroïque en fonction de la température, à 275 et 230 nm est représentée dans la figure de droite

Finalement, nous avons également réalisé les mesures pour le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> dans l'eau. Les ligands plans étendus sont généralement relativement hydrophobes, et réaliser les mesures dans l'eau devrait permettre d'augmenter les interactions entre les ligands DPQQX des différents complexes. De plus, une publication récente<sup>[40]</sup> fait état de l'auto-assemblage en hélice, uniquement dans l'eau, d'un complexe de ruthénium porteur d'un dérivé du DPPZ (figure 43).



Figure 43: Complexe [Ru(bpy)2(diCl-DPPZ)]2+.2Cl qui s'auto-assemble en solution aqueuse. Figure tirée de [40]

Enfin, les résultats obtenus pour le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> dans l'eau sont présentés à la figure 44.



Figure 44: Spectres de dichroïsme circulaire (à gauche) du [Ru(phen)2(DPQQX)]<sup>2+</sup> dans l'eau. L'évolution du signal dichroïque en fonction de la température, à 265 et 225 nm est représentée dans la figure de droite

Ici encore, les mêmes conclusions peuvent être déduites. L'eau n'a cependant pas permis d'augmenter l'intensité du signal dichroïque.

#### 7. Conclusions et perspectives

Dans le cadre de ce chapitre, nous avons pu mettre au point la synthèse inédite de deux ligands polyazaaromatiques, à savoir le TAPOX et le PDPPZ (la synthèse du DPOQX ayant quant à elle déjà été rapportée dans la littérature). Ces deux ligands ont été entièrement caractérisés et engagés dans la synthèse des complexes porteurs de ligands ancillaires 1,10-phénanthroline et 1,4,5,8tétrazaphénanthrène. La synthèse des complexes basés sur le ligand TAPQX a été optimisée mais nécessite toutefois une mise au point des conditions de purification. Une voie alternative consisterait à synthétiser le complexe [Ru(TAP)2(9,10-diNH2-TAP)]2+ pour ensuite le faire réagir avec l'obenzoquinone ou avec de l'o-phénylènediamine en présence d'oxygène selon la méthode développée au chapitre VII. Ces voies de synthèses alternatives ainsi que l'optimisation de la purification et les analyses conséquentes seront examinées dans le cadre de la thèse de doctorat de J. Tisaun. En ce qui concerne le ligand PDPPZ, ce dernier a également été engagé dans la synthèse des complexes d'intérêt porteurs de ligands ancillaires de type 1,10-phénanthroline ou 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. La synthèse a ainsi pu être mise au point et la purification a été optimisée par E. Drijvers. Cependant, dû à un souci dans la valve d'injection de l'HPLC, nous n'avons pu procéder à la purification de ces derniers dans le cadre de cette thèse. Il sera cependant essentiel de purifier ces complexes dans un futur proche car ils revêtent un intérêt évident. Finalement, nous avons également réalisé la synthèse du ligand DPQQX, dont le mode opératoire était déjà rapporté dans la littérature. Nous avons par la suite utilisé ce ligand pour synthétiser deux complexes utilisés dans le cadre de ce chapitre, à savoir le Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPOOX)]<sup>2+</sup> et le [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPOOX)]<sup>2+</sup>. La partie consistant en l'analyse de ces deux complexes résulte d'une étroite collaboration avec L. Fusaro et E. Drijvers. Toutes ces analyses ont permis de mettre en avant les propriétés apportées par l'utilisation d'un ligand plan étendu de ce type. Nous avons tout d'abord pu mettre en évidence un comportement particulier du complexe en RMN lorsque la température ou la concentration de l'échantillon sont modifiées. Ce comportant pourrait être le signe d'une pré-organisation des complexes dans l'acétonitrile. Bien que des phénomènes de stacking- $\pi$  résultant en un élargissement de certains signaux observés en RMN ou un déplacement de ces derniers en fonction de la concentration soient relativement courants pour des complexes plans étendus, [4]-44] s'il se confirme, un appariement aussi important n'aurait à ce jour jamais été rapporté dans la littérature. De plus, nous avons également réalisé des mesures de dichroïsme circulaire qui permettent d'observer un signal dichroïque de faible intensité, signe d'une chiralité inhérente au système. Dans le cas d'un mélange racémique, ce signal dichroïque est nul. Cette mesure pourrait donc apporter un argument supplémentaire en faveur de la formation d'un auto-assemblage pour former une espèce chirale, ou du moins un système en équilibre entre plusieurs espèces chirales.

Il serait intéressant de réaliser des mesures de coefficient de diffusion à l'aide de la technique de résonance magnétique nucléaire. Nous pourrions utiliser des complexes possédant des ligands de tailles différentes, et réaliser des mesures de coefficients de diffusion à des concentrations différentes. Nous pourrions ensuite tenter d'établir une droite de calibration pour les différents complexes. Si les complexes à base de ligand DPQQX s'écartent fortement de cette droite de calibration, cela pourrait apporter un argument supplémentaire en faveur de ce phénomène d'auto-assemblage. Il conviendrait aussi de réaliser ces mesures avec des complexes possédant des ligands de type TAP, HAT, DPPZ ainsi que PHEHAT. Ces mesures nous permettraient peut-être également de différencier un phénomène de stacking  $\pi$  donnant lieu à la formation d'un dimère du phénomène d'auto-assemblage que nous observons.

Les propriétés photophysiques et électrochimiques des complexes à base du ligand DPQQX ont également été examinées. Ces dernières mettent en évidence une première vague de réduction centrée à -0,17V vs SCE pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> et -0,22V vs SCE pour le complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup>. Cette vague de réduction implique obligatoirement le ligand DPQQX. Cependant, cette première vague de réduction ne peut être corrélée avec le niveau de la LUMO peuplée par excitation photonique. En effet, si une corrélation spectroélectrochimique pouvait être réalisée, la bande d'absorption devrait être beaucoup moins énergétique et se situer sans doute aux alentours de 700 nm (dès lors que le niveau de la HOMO, évalué par l'oxydation du complexe, ne semble pas affecté par la présence de ce ligand et est observé au niveau habituel). Il pourrait être envisagé que la réduction électrochimique soit localisée sur la partie extrême du ligand DPQQX, que nous pourrions assimiler à un noyau quinoxaline, alors que la transition photonique ne peuple que la partie proximale du ligand DPQQX. L'état excité serait ensuite délocalisé vers la partie distale du ligand DPQQX. Nous pourrions ainsi être en présence de deux état excités proches en énergie, à savoir un état <sup>3</sup>LC, bien qu'au stade actuel nous privilégiions la présence d'un état excité <sup>3</sup>LC unique.

Les mesures de photosensibilisation d'oxygène singulet ont également permis de supporter cette hypothèse. En effet, les complexes porteurs de ligands ancillaires 1,10-phénanthroline ou 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène et du ligand DPQQX possèdent tous les deux un rendement quantique de photosensibilisation d'oxygène singulet qui est du même ordre de grandeur. Or, il est couramment accepté que les complexes porteurs de ligands  $\pi$ -déficients tels que le 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène ou le 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène sont de moins bons photosensibilisateurs d'oxygène singulet que

les analogues basés sur le ligand 1,10-phénanthroline ou 2,2'-bipyridine. Dès lors, ces études suggèrent également que l'état excité serait localisé sur le ligand DPQQX.

Les mesures d'absorption transitoire ont également permis d'apporter des informations quant à la photophysique des complexes porteurs du ligand DPQQX. Tout d'abord, il a été remarqué que sous illumination laser pulsé, les deux complexes à base du ligand DPQQX forment des produits résultant probablement d'une photo-oxydation. Ce phénomène a pu être mis en évidence par l'apparition d'une bande luminescente, bande qui n'était pas présente au départ des mesures.

Les durées de vie, déterminées par absorption transitoire dans l'acétonitrile, du ligand DPQQX ainsi que des complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup> sont du même ordre de grandeur, sous air ainsi que sous argon. Cette similitude dans les durées de vie du ligand et des complexes suggère également que l'état excité serait de type <sup>3</sup>LC.

Il conviendra dans un futur proche de réaliser des mesures photophysiques à basse température. Nous essayerons ainsi de déterminer dans un premier temps si nous observons ou non une émission en matrice rigide. Cette observation nous permettra d'obtenir des informations supplémentaires quant au schéma photophysique. En cas d'émission en matrice rigide, nous pourrons également réaliser des mesures de durée de vie qui nous permettront de caractériser cet état excité. Il sera également envisageable d'avoir recours à des calculs théoriques afin de pouvoir estimer l'énergie des différentes orbitales impliquées dans les différents processus. Les calculs devraient également permettre d'obtenir des informations supplémentaires quant à la nature des états excités impliqués dans le schéma photophysique. Ces expériences devraient nous permettre *in fîne* d'élaborer un schéma photophysique nous permettant de rationnaliser les observations réalisées avec les complexes [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup>.

#### 8. Références

<sup>1</sup> Troian-Gautier, L., Moucheron, C. ; Ruthenium<sup>11</sup> complexes bearing fused polycyclic ligands: from fundamental aspects to potential applications, *Molecules*, **2014**, *19*, 5028-5087.

<sup>2</sup> da Silva Miranda, F., Signori, A. M., Vicente, J., de Souza, B., Priebe, J. P., Szpoganicz, B., Sanches Gonçalves, N., Neves, A. ; Synthesis of substituted dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazines and a new heterocyclic dipyrido[3,2-f:2',3'-h]quinoxalino[2,3-b]quinoxaline, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 5410-5415.

<sup>3</sup> Hall, J.P., O'Sullivan, K., Naseer, A., Smith J. A., Kelly, J. M., Cardin, C. J.; Structure determination of an intercalating ruthenium dipyridophenazine complex which kinks DNA by semiintercalation of a tetraazaphenanthrene ligand. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 17610–17614.

<sup>4</sup> Song, H., Kaiser, J. T., Barton, J. K.; Crystal structure of  $\Delta$ -[Ru(bpy)<sub>2</sub>DPPZ]<sup>2+</sup> bound to mismatched DNA reveals side-by-side metalloinsertion and intercalation. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 615–620.

<sup>5</sup> Sun, Y., El Ojaimi, M., Hammitt, R., Thummel, R. P., Turro, C. ; Effect of ligands with extended π-system on the photophysical properties of Ru (II) complexes. J. Phys. Chem. B. **2010**, 114, 14664–14670.

<sup>6</sup> Peña, B., Leed, N. A., Dunbar, K. R., Turro, C.; Excited state dynamics of two new Ru (II) cyclometallated dyes: Relation to cells for solar energy conversion and comparison to conventional systems. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 22186–22195.

<sup>7</sup> Liu, Y., Hammitt, R., Lutterman, D. A., Joyce, L. E., Thummel, R. P., Turro, C.; Ru(II) complexes of new tridentade ligands: Unexpected high yield of sensitized <sup>1</sup>O<sub>2</sub>. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 375–385.

<sup>8</sup> Harley-Mason, J., Laird, A. H.; The dimer of o-benzoquinoe, J. Chem. Soc., 1958, 1718-1719.

<sup>9</sup> Nasielski-Hinkens, R., Kaisin, M., Grandjean, D., Loos, M., Nasielski, J.; Nucleophilic substitutions on 2chloro-3-nitroquinoxaline, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1988**, *97*, 919-926.

<sup>10</sup> Boyer, J. H., Buriks, R. S. ; 2,4,5-triaminonitrobenzene, Org. Synth., 1960, 40, 96.

<sup>11</sup> Proust, N., Gallucci, J. C., Paquette, L. A.; Effect of sulfonyl protecting groups on the neighboring group participation ability of sulfonamido nitrogen, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 2897-2900.

<sup>12</sup> Kleineweischede, A., Mattay, J.; Synthesis, spectroscopic and electrochemical studies of a series of transition metal complexes with amino-or bis(bromomethyl)-substituted dppz-ligands : building blocks for fullerene-based donor-bridge-acceptor dyads, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 1834-1844.

<sup>13</sup> López Arbeloa, F., López Arbeloa, T., Tapia Estévez, M. J., López Arbeloa, I.; Photophysics of rhodamines. Molecular structure and solvent effect, J. Phys. Chem., 1991, 95, 2203-2208.

<sup>14</sup> Magde, D., Rojas, G. E., Seybold, P. G.; Solvent dependence of the fluorescence lifetimes of xanthene dyes, *Photochem. Photobiol.*, **1999**, *70*, 737-744.

15 http://macro.lsu.edu/HowTo/solvents/Dielectric%20Constant%20.htm

<sup>16</sup> Juris, A., Balzani, V., Barigelletti, F., Campagna, S., Belser, P., Von Zelewsky, A.; Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, *84*, 85-277.

<sup>17</sup> Drijvers, E.; *Mémoire de Master*: Etude de complexes polyazaaromatiques de ruthénium<sup>II</sup> à base de ligands plans tendus dipyrido[3,2-f:2',3'-h]quinoxalino[2,3-b]quinoxaline et pyrazine [2,3-i]dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phénazine, *Université libre de Bruxelles*, **2014**.

<sup>18</sup> Boisdenghien, A., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> and [Ru(phen)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>: two ruthenium(II) complexes with the same ligands but different photophysics and spectroelectrochemistry, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 7678-7685.

<sup>19</sup> Masschelein, A., Jacquet, L., Kirsch-De Mesmaeker, A., Nasielski, J.; Ruthenium complexes with 1,4,5,8tetraazaphenanthrene. Unusual photophysical behavio of the tris-homoleptic compound, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 855-860.

<sup>20</sup> Leveque, J., Elias, B., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; Dendritic tetranuclear Ru(II) complexes based on the non symmetrical PHEHAT bridging ligand and their building blocks: synthesis, characterization, and electrochemical and photophysical properties, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 393-400.

<sup>21</sup> Debecker, B.; Thèse de doctorat: Photochimie des complexes de Ru(II) à base de ligands plans étendus avec les acides nucléiques, *Université Libre de Bruxelles*, **2003**.

<sup>22</sup> Ortmans, I., Elias, B., Kelly, J. M., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; [Ru(TAP)<sub>2</sub>(dppz)]<sup>2+</sup>: a DNA intercalating complex, which luminesces strongly in water and undergoes photo-induced proton-coupled electron transfer with guanosine-5'-monophosphate, *Dalton Trans.*, **2004**, *4*, 668-676.

<sup>23</sup> Clennan, E. L.; New mechanistic and synthetic aspects of singlet oxygen chemistry, *Tetrahedron*, 2000, 56, 9151-9179.

<sup>24</sup> Mayeda, A. E., Bard, A. J.; Production of singlet oxygen in electrogenerated radical ion electron transfer reactions, J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 6223-6226.

<sup>25</sup> Spiller, W., Kliesch, H., Wohrle, D., Hackbarth, S., Roder, B., Schnurpfeil, G.; Singlet oxygen quantum yields of different photosensitizers in polar solvents and micellar solutions, *J. Porphyr Phthalocya.*, **1998**, *2*, 145-158.

<sup>26</sup> Amat-Guerri, F., Lempe, E., Lissi, E. A., Rodriguez, F. J., Trull, F. R.; Water-soluble 1,3diphenylisobenzofuran derivatives. Synthesis and evaluation as signlet molecular oxygen acceptors for biological systems, *J. Photochem. Photobiol. A* : *Chem.*, **1996**, *93*, 49-56.

<sup>27</sup> Bhattacharyya, K., Das, P. K.; Quantitative apsects of all-trans-retinol singlet and triplet quenching by oxygen, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, *116*, 326-332

<sup>28</sup> Demas, J. N., Harris, E. W., McBride, R. P.; Energy transfer from luminescent transition metal complexes to oxygen, J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 3547-3551.

<sup>29</sup> Sun, Y., Collins, S. N., Joyce, L. E., Turro, C.; Unusual photophysical properties of a ruthenium(II) complex related to [Ru(bpy)<sub>2</sub>(dppz)]<sup>2+</sup>, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 4257-4262.

<sup>30</sup> Foxon, S. P., Alamiry, M. A. H., Walker, M. G., Meijer, A. J. H. M., Sazanovich, I. V., Weinstein, J. A., Thomas, J. A.; Photophysical properties and singlet oxygen production by ruthenium(II) complexes of benzo[i]dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine: spectroscopic and TD-DFT study, *J. Phys. Chem. A.*, **2009**, *113*, 12754-12762.

<sup>31</sup> Elias, B., Herman, L., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; Dinuclear Ru<sup>II</sup>PHEHAT and – TPAC complexes: effects of the second Ru<sup>II</sup> center on their spectroelectrochemical properties, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 4979-4988.

<sup>32</sup> Campagna, S., Serroni, S., Bodige, S., MacDonnell, F. M.; Absorption spectra, photophysical properties, and redox behavior of stereochemically pure dendritic ruthenium(II) tetramers and related dinuclear and mononuclear complexes, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 692-701.

<sup>33</sup> Majewski, M.B.; de Tacconi, N.R.; MacDonnell, F.M.; Wolf, M.O. Long-lived, directional photoinduced charge separation in Ru<sup>II</sup> complexes bearing laminate polypyridyl ligands. *Chem. Eur. J.* 2013, *19*, 8331–8341.

<sup>34</sup> Chiorboli, C.; Fracasso, S.; Ravaglia, M.; Scandola, F.; Campagna, S.; Wouters, K.L.; Konduri, R.; MacDonnell, F.M. Primary photoinduced processes in bimetallic dyads with extended aromatic bridges. Tetraazatetrapyridopentacene complexes of ruthenium(II) and osmium(II). *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8368–8378.

<sup>35</sup> Jacquet, L., Kirsch-De Mesmaeker, A.; Spectroelectrochemical characteristics and photophysics of a series of Ru (II) complexes with 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene: effects of polycomplexation, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, *88*, 2471-2480.

<sup>36</sup> Barrigelletti, F., Juris, A., Balzani, V., Belser, P., Von Zelewsky, A.; Influence of the ligand structure on the electrochemical and spectroscopic properties of ruthenium(II)-polupyridine complexes, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 4115-4119.

<sup>37</sup> Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A., Kelly, J. M.; Photoreactions of ruthenium(II) and osmium(II) complexes with deoxyribonucleic acid (DNA), *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **1997**, *40*, 91-106.

<sup>38</sup> Rillema, D.P.; Allen, G.; Meyer, T.J.; Conrad, D. Redox properties of ruthenium(II) tris chelate complexes containing the ligands 2,2'-bipyrazine, 2,2'-bipyridine, and 2,2'-bipyrimidine, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1617–1622.

<sup>39</sup> Schmidt, R. D., Kent, C. A., Concepcion, J., Lin, W., Meyer, T. J., Forbes, M. D. E.; A little spin on the side : solvent and temperature dependent paramagnetism in [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>2</sub>(phendione)]<sup>2+</sup>, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 17729-17739.

<sup>40</sup> Van Hecke, K., Cardinaels, T., Nockemann, P., Jacobs, J., Vanpraet, L., Parac-Vogt, T. N., Van Deun, R., Binnemans, K., Van Meervelt, L.; Enantioselective assembly of a ruthenium(II) polypyrdyl complex into a double helix, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 8959-8962.

<sup>41</sup> de Tacconi, N. R., Chitakunye, R., MacDonnell, F. M., Lezna, R. O. ; The role of monomers and dimers in the reduction of ruthenium(II) complexes of redox-active tetraazatetrapyridopentacene ligand, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 497-507.

<sup>42</sup> Bolger, J., Gourdon, A., Ishow, E., Launay, J.-P.; Mononuclear and binuclear tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazine (tpphz) ruthenium and osmium complexes, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 2937-2944.
<sup>43</sup> Ishow, E., Gourdon, A., Launay, J.-P., Chiorboli, C., Scandola, F.; Synthesis, mass spectrometry, and spectroscopic properties of a dinuclear ruthenium complex comprising a 20 Å long fully aromatic bridging ligand, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 1504-1510.

<sup>44</sup> Bergman, S. D., Kol, M. ; π-stacking induced NMR spectrum splitting in enantiomerically enriched Ru(II) complexes : evaluation of enantiomeric excess, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 1647-1654.

## Volet B

## Chapitre IX

# Etude du comportement transitoire à différents pH des complexes [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> en présence de GMP, d'hydroquinone et de N-acétyl-tyrosine

La bataille contre l'ignorance se gagne tous les jours, et elle finit par ouvrir sur des perspectives insoupçonnées

Dalaï Lama

#### 1. Introduction 1.1. La technique CIDNP

Bien que nous n'ayons pas réalisé les mesures photo-CIDNP présentées au cours de ce chapitre de thèse, il convient tout de même de présenter brièvement la théorie sur laquelle cette technique repose. En résonance magnétique nucléaire du proton, deux états de spins peuvent, en présence d'un champ magnétique, être distingués, à savoir un état de spin « up » si son moment magnétique est parallèle au champ magnétique imposé, et un état de spin « down » s'il est anti-parallèle à ce champ magnétique. A température ambiante, ces deux états de spins sont presque équipeuplés. La CIDNP, pour *Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization*, introduite à la fin des années 1960 <sup>[1-7]</sup>, va engendrer une perturbation dans la distribution des populations des états de spin nucléaire. Cette perturbation provient de la formation de radicaux en solution. Ces derniers peuvent être produits par réaction chimique, thermique ou photochimique. Dans le cas d'une réaction induite par illumination, on parlera alors de photo-CIDNP. Le mécanisme impliqué derrière le processus de photo-CIDNP est décrit à la figure 1.



Figure 1: Mécanisme photo-CIDNP

Le photosensibilisateur (P) présent dans le tube RMN est illuminé à l'aide d'une fibre optique. Cette illumination permet de peupler le niveau excité de la molécule. Celle-ci se trouve alors dans son état singulet. Une conversion inter-système permet ensuite de passer de l'état singulet à l'état triplet. L'efficacité de cette conversion dépend évidemment de la nature du photosensibilisateur. Dans le cas des complexes polypyridiniques de ruthénium<sup>II</sup>, cette conversion inter-système procède avec un rendement unitaire. Le photosensibilisateur dans son état triplet (<sup>3</sup>P) rencontre ensuite la cible (C), qui peut être un réducteur organique. Un transfert d'électron photo-induit peut dès lors avoir lieu et génère une paire géminée de radicaux dans son état triplet. Cette paire géminée peut ensuite être impliquée dans deux voies de désactivation différentes. La première voie consiste en une conversion intersystème de la paire géminée de radicaux, ce qui permet de passer à un état singulet. Un transfert d'électron en retour au sein de cette paire géminée de radicaux à l'état singulet permet de générer les produits de départ P et C que l'on nommera « produits géminés ». La deuxième voie de désactivation consiste en une dissociation de la paire géminée de radicaux. Les radicaux ainsi libres en solution sont

ensuite impliqués dans des réactions secondaires avec le solvant, des protons, d'autres radicaux pour former les produits de départ P et C, qui sont dans ce cas précis nommé « produit de fuite ». C'est la première voie de désactivation de la paire géminée de radicaux qui va donner lieu à des signaux CIDNP (figure 2).



Figure 2: « Spin sorting » au sein de la paire géminée de radicaux

Le couplage hyperfin va permettre de réaliser un « spin sorting » au sein de la paire de radicaux géminés. En effet, il se peut, au sein de cette paire de radicaux, que la conversion inter-système de l'état triplet vers l'état singulet procède avec une plus grande probabilité pour une espèce d'un spin nucléaire donné. A la figure 2, si nous supposons que la conversion inter-système vers l'état singulet procède avec une plus grande probabilité pour l'état de spin a, le système va voir la proportion de produit géminé dans un état de spin  $\alpha$  augmenter par rapport au système dans l'état de spin  $\beta$ . Le système dans un état de spin ß aura donc une plus grande probabilité d'entrer dans le processus de désactivation menant aux produits de fuite. Cette différence de probabilité de conversion inter-système sera donc caractérisée par une augmentation de l'intensité du signal RMN en ce qui concerne le système dans un état de spin  $\alpha$  et dans une moindre mesure une diminution de l'intensité du signal RMN pour le système dans un état de spin B. La résultante des deux effets conduit à ce qui sera appelé le signal photo-CIDNP. Ce signal est observable en réalisant la différence entre des spectres RMN <sup>1</sup>H relevés dans le noir, et des spectres RMN <sup>1</sup>H relevés sous illumination. Certains signaux <sup>1</sup>H voient dès lors leur intensité augmenter. Pour un système constitué de [Ru(TAP)3]2+ comme photosensibilisateur et de guanosine-5'-monophosphate (GMP) comme cible, les signaux photo-CIDNP sont observables comme une augmentation de l'intensité des signaux <sup>1</sup>H correspondant aux protons 2 et 7 du ligand 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène [8,9]. C'est également ces positions qui sont impliquées dans la formation du photo-adduit entre le [Ru(TAP)3]2+ et la GMP. La technique de photo-CIDNP permet donc d'obtenir une résolution atomique quant aux positions susceptibles de réaliser des photo-adduits.

#### 2. But du travail

Ce chapitre de thèse décrit les résultats obtenus au cours d'une étroite collaboration avec le laboratoire de résonance magnétique nucléaire du Prof. M. Luhmer. L'étude développée dans le cadre de ce chapitre consiste en des mesures de photo-CIDNP, réalisées par les Drs. E. Mugeniwabagara<sup>[10]</sup> et L. Fusaro, ainsi qu'en des mesures de quenching et d'absorption transitoire pour les complexes [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup>. Ces complexes, en raison de leurs propriétés photo-oxydantes, sont capables, sous illumination, de réaliser un transfert d'électron avec une cible judicieusement choisie. Lorsque cette cible est une molécule biologique, une liaison covalente générant un photo-adduit peut être réalisée. L'efficacité de ce transfert d'électron et de la formation du photo-adduit dépend évidemment des potentiels d'oxydo-réduction du complexe de ruthénium<sup>II</sup> et de la cible ainsi que du pH. Au cours de ce chapitre, nous proposons donc d'investiguer l'efficacité de ce transfert

263

Chapitre IX – Etude du comportement transitoire à différents pH des complexes [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> en présence de GMP, d'hydroquinone et de N-acétyl-tyrosine d'électron entre deux complexes, le  $[Ru(TAP)_3]^{2+}$  ainsi que le  $[Ru(TAP)_2(HAT)]^{2+}$  et trois cibles, à savoir la GMP, la N-acétyl-tyrosine et l'hydroquinone. L'efficacité de ce transfert d'électron sera également étudiée en fonction du pH de la solution.

### 3. Système [Ru(TAP)3]2+

#### 3.1. Description des résultats CIDNP

Nous allons dans un premier temps décrire les résultats obtenus lors des mesures CIDNP réalisées en présence de [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et des trois cibles, à savoir la GMP, la N-acétyl-tyrosine et l'hydroquinone de manière qualitative. Ces résultats ont été obtenus par les Drs. E. Mugeniwabagara<sup>[10]</sup> et L. Fusaro du laboratoire de résonance magnétique nucléaire. Les résultats obtenus, représentant l'intensité des effets photo-CIDNP observés en RMN <sup>1</sup>H en fonction du pH, sont représentés à la figure 3.



Figure 3: Effets photo-CIDNP mesurés pour les signaux <sup>1</sup>H du complexe [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> en présence de (a) GMP, (b) Nacétyl-tyrosine et (c) hydroquinone

Il est tout d'abord possible d'observer que les protons 9 et 10 ainsi que 3 et 6 du squelette 1,4,5,8tétraazaphénanthrène ne présentent que des effets photo-CIDNP négligeables.

#### 3.1.1. Signaux photo-CIDNP en présence de GMP

Les mesures photo-CIDNP ont été relevées pour des pH allant de 7,5 à des valeurs avoisinant 0. Nous pouvons observer dans un premier temps la montée des effets photo-CIDNP entre pH 7,5 et pH 5 pour arriver à des signaux d'intensité globale constante pour des valeurs allant de pH 5 à 3. Les signaux commencent ensuite à décroître pour des valeurs de pH inférieures à 3.

#### 3.1.2. Signaux CIDNP en présence de N-acétyl-tyrosine

Les mesures photo-CIDNP ont été relevées pour des pH allant de 7 à des valeurs avoisinant 0. Ici encore, nous pouvons observer une augmentation de l'intensité des signaux photo-CIDNP pour des valeurs comprises entre pH 7 et pH 5. Les signaux photo-CIDNP présentent ensuite une intensité constante pour des valeurs de pH allant de 5 à 0.

#### 3.1.3. Signaux photo-CIDNP en présence d'hydroquinone

L'hydroquinone présente l'évolution la plus complexe de l'intensité des signaux CIDNP en fonction du pH. Les mesures photo-CIDNP ont été relevées pour des pH allant de 7,5 à des valeurs avoisinant 0. Ici encore, une augmentation de l'intensité des signaux photo-CIDNP entre pH 7,5 et pH 5 est observée. Cette intensité décroit par la suite entre pH 5 et pH 2,5 pour finalement évoluer vers un plateau jusqu'à un pH proche de 0.

#### 3.2. Evolution en fonction du pH

De manière à observer un signal photo-CIDNP, il est nécessaire que l'enthalpie libre de Gibbs du transfert d'électron photo-induit soit exergonique. Ce transfert d'électron photo-induit est régi par le potentiel d'oxydation du donneur  $(E_{D^+}^0)$  ainsi que par le potentiel de réduction de l'accepteur  $(E_{A^+}^0)$ , à savoir le complexe de ruthénium. Cette exergonicité est donnée par l'équation suivante, où  $\Delta E_{00}$  représente en première approximation l'énergie de l'état <sup>3</sup>MLCT du complexe.

$$\Delta G_{ET}^{0} = F\left(E_{\underline{D}^{,+}}^{0} - E_{\underline{A}}^{0}\right) - \Delta E_{00}$$

Les potentiels d'oxydo-réduction des différentes espèces dépendent de leur état de protonation. Dès lors, le pKa ainsi que le pH du milieu vont influencer l'éxergonicité du transfert d'électron photoinduit et donc probablement l'intensité des signaux photo-CIDNP. Les valeurs de pKa des différentes espèces, à savoir le [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> ainsi que les trois réducteurs sont rassemblées dans le tableau 1.

	[Ru(TAP)3]2+	$[Ru(TAP)_3]^{2+**a}$	[Ru(TAP) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	GMP	N-Ac-Tyr	H <sub>2</sub> Q
pKa	-3,0[11]	3,5(app) 5,0(F) <sup>[11]</sup>	7,6 <sup>[12]</sup>	2,4 <sup>b</sup> ; 9,4; <sup>[13,14]</sup>	3,0°; 10,1 <sup>[15]</sup>	9,9[16]
		Tablaan to a Va day diff.	Incretes combers tous	Bendes dans aste les	4.	

ableau 1:	pKa des	différentes	espèces	impliquées	dans	cette étude	
-----------	---------	-------------	---------	------------	------	-------------	--

(a) pKa (app) = pKa apparent, pKa (F) = pKa du cycle de Förster, (b) 2,4 est la seule valeur de pKa importante puisqu'elle correspond à la protonation de la guanine alors que les autres valeurs impliquent le groupement phosphate c) 3.0 correspond à la valeur de la fonction carboxylique et n'est dès lors pas capitale pour cette étude

Nous pouvons remarquer que la GMP possède un pKa de 2,4. Lorsque la GMP est protonnée, cette dernière ne sera plus capable de réaliser un transfert d'électron avec le [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. En effet, bien que nous n'ayons pas accès au potentiel d'oxydation de la GMP protonée, nous pouvons logiquement supposer que lorsque la GMP sera protonée et donc cationique, elle aura beaucoup de mal à céder un électron au complexe excité.

Ce simple phénomène de protonation permet d'expliquer la chute de l'intensité des signaux CIDNP pour des valeurs de pH inférieures à 3. Les deux autres réducteurs, à savoir l'hydroquinone et la N-acétyl-tyrosine, possèdent des pKa supérieurs à celui de la GMP et devraient donc encore être capables de réaliser le transfert d'électron photo-induit lorsque le pH est inférieur à 3. Cette hypothèse semble confirmée par le fait que des signaux photo-CIDNP sont toujours observables pour ces deux réducteurs à pH inférieur à 3.

En ce qui concerne le complexe [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, ce dernier n'est pas suffisamment basique à l'état fondamental pour être protonné dans la gamme de pH investiguée. Cependant, à l'état excité, la valeur du pKa augmente drastiquement pour atteindre un pKa apparent de 3,5. Nous utilisons ici la notion de pKa apparent car elle ne correspond pas au pKa réel. En effet, à l'état excité, l'équilibre acido-basique n'a pas le temps de se produire et rend dès lors la détermination du pKa exact plus compliquée (figure 4). Néanmoins, cette augmentation des propriétés acido-basiques à l'état excité devrait également influencer l'intensité des signaux CIDNP.

265



Figure 4: Equilibre des couples acide-base à l'état fondamental ainsi qu'à l'état excité

B représente la forme basique du complexe [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, BH<sup>+</sup> représente sa forme acide, k<sub>1</sub> est la constante de vitesse de protonation de l'état excité, k<sub>2</sub> correspond à la constante de vitesse de déprotonation de l'état excité, k<sub>3</sub> est l'inverse de la durée de vie de l'état excité de [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et k<sub>4</sub> représente l'inverse de la durée de vie de l'état excité protonné.

Une espèce supplémentaire à considérer pour rationnaliser l'apparition et l'intensité des signaux photo-CIDNP est la forme réduite du complexe après le transfert d'électron photo-induit. D'après les valeurs de pKa pour l'espèce mono-réduite (pKa de 7,6), cette dernière devrait être complètement protonnée lorsque le pH est inférieur à 5. Il est dès lors possible de conclure que l'augmentation de l'intensité des signaux photo-CIDNP pour des valeurs de pH allant de 7 à 5 pour les trois réducteurs peut être attribuée à une augmentation de la quantité d'espèces mono-réduites protonées. Une autre explication permettant d'expliquer ces observation est le processus de *electron self-exchange*. Ce processus est dû à l'accumulation du complexe mono-réduit en solution qui va ensuite réaliser un échange dégénéré d'électron avec le complexe diamagnétique. Ce processus s'accompagne toujours d'une forte extinction des effets photo-CIDNP.

En se basant uniquement sur les valeurs de pKa des différentes espèces, nous pouvons dès à présent rationaliser certaines évolutions observées dans l'intensité des signaux photo-CIDNP. En effet, dans la figure 3a, la chute de signal de pH 3 à des pH proches de 0 est attribuée à la protonation de la GMP. En ce qui concerne les signaux observés à la figure 3a, b, et c (page 264), la baisse dans l'intensité des signaux photo-CIDNP observée entre les pH 4-5 et pH 7 peut provenir de la diminution de la quantité d'espèces mono-réduites protonées ainsi que du processus d'*electron self-exchange*.

Il est cependant toujours nécessaire d'expliquer différentes observations, à savoir l'intensité élevée des signaux photo-CIDNP pour l'hydroquinone à un pH de 4,5 par rapport aux deux autres réducteurs ainsi que la chute des signaux photo-CIDNP entre pH 4-5 et pH3 pour l'hydroquinone, alors que cette chute n'est pas observée dans le cas de la N-acétyl-tyrosine. Finalement, il nous sera également nécessaire d'expliquer la présence de signaux photo-CIDNP à un pH de 1 dans le cas de la N-acétyl-tyrosine ainsi que de l'hydroquinone.

#### 3.3. Evolution des propriétés photophysiques en fonction du pH

Nous avons mentionné que le pH avait une influence sur les propriétés réductrices des différents réducteurs utilisés dans cette étude. Il est également important de considérer l'influence du pH sur les propriétés photophysiques du complexe  $[Ru(TAP)_3]^{2+}$  et plus particulièrement sur l'évolution de la durée de vie de l'état excité, l'intensité d'émission (figure 5) ainsi que le pourcentage de quenching de l'état excité par les différentes espèces. Ce quenching de l'état excité par les différents réducteurs est directement relié au pourcentage de paires ioniques formées suite au transfert d'électron photo-induit et pourrait donc permettre d'expliquer l'intensité des signaux photo-CIDNP. De manière à déterminer le pourcentage de quenching, il est important dans un premier temps de déterminer s'il s'agit d'un quenching de la forme basique du complexe  $[Ru(TAP)_3]^{2+}$  ou si au contraire il s'agit d'un quenching de la forme protonnée de l'état excité. Pour ce faire, nous avons utilisé la technique de spectroscopie
d'émission qui permet de détecter l'émission de la forme basique aux alentours de 600nm ainsi que la spectroscopie par laser pulsé qui permet de déterminer la durée de vie de l'état excité dans des conditions variables. La forme protonnée quant à elle ne présente plus d'émission à 600 nm. En effet, l'émission de la forme protonnée du complexe est déplacée de manière bathochrome et l'équipement utilisé ne permet pas de détecter cette longueur d'onde. En nous basant sur l'intensité d'émission à 600 nm en fonction du pH, nous avons donc pu déterminer le pourcentage de population de complexe qui est sous une forme basique non protonnée à l'état excité.



Figure 5: Evolution en fonction du pH de l'émission (à gauche) et de la durée de vie (à droite) du complexe [Ru(TAP)3]<sup>2+\*</sup> dans une solution aqueuse contenant 150 mM en NaCl et 10 mM en tampon phophate

Il est important de noter que la valeur du pKa de l'état excité basique ne peut pas être déterminée à l'aide de l'évolution de l'intensité d'émission en fonction du pH. De fait, comme mentionné précédemment, l'équilibre acido-basique de l'état excité n'a pas le temps de s'établir lors de la durée de vie de l'état excité du complexe protonné. L'évolution observée de l'émission en fonction du pH ne représente donc qu'une valeur approximative du pKa.

L'intensité d'émission du [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+\*</sup> a été relevée pour des pH allant environ de 1 à 7. En effet, le fait d'augmenter le pH à des valeurs supérieures à 8 entraîne dans la majorité des cas la déchélation du complexe d'intérêt. Nous pouvons observer qu'entre pH 5 et pH 7, l'émission est globalement constante, signifiant dès lors que nous sommes uniquement en présence de la forme basique de l'état excité. Pour des pH inférieurs à 5 cependant, une nette chute de l'intensité d'émission est observée. Cela peut donc être attribué à la protonation de la forme excitée du complexe pour des valeurs de pH inférieures à 5. Il nous paraît donc adéquat de postuler que pour des pH compris entre 5 et 7, nous aurons affaire uniquement à un quenching de la forme non protonnée du complexe [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+\*</sup>. En corroborant ces observations avec les mesures photo-CIDNP, nous pouvons conclure qu'à pH 5, là ou l'intensité des signaux photo-CIDNP est au maximum pour les trois réducteurs, le quenching doit provenir majoritairement de la forme basique de l'état excité. L'intensité du signal photo-CIDNP devrait donc être directement corrélée avec le pourcentage de quenching de l'état excité, déterminé par analyse de Stern-Volmer, par les trois réducteurs.

# 3.4. Détermination des constantes cinétiques de quenching

Nous avons par la suite déterminé les constantes cinétiques de quenching pour les différents systèmes étudiés. Ces mesures ont été réalisées à pH 5 ainsi qu'à pH 3, dans une solution contenant 150 mM en chlorure de sodium et 10 mM en tampon phosphate. Les expériences de Stern-Volmer ont été réalisées en intensité d'émission ainsi qu'en durée de vie. Les résultats expérimentaux représentant le rapport entre la durée de vie en absence de quencher et la durée de vie avec une concentration en quencher

267

Chapitre IX – Etude du comportement transitoire à différents pH des complexes [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> en présence de GMP, d'hydroquinone et de N-acétyl-tyrosine définie, le tout porté en fonction de la concentration en quencher, sont repris à la figure 6. Ces résultats englobent le quenching par la GMP, par l'hydroquinone ainsi que par la N-acétyl-tyrosine.



Figure 6: Détermination des constantes de quenching du complexe [Ru(TAP)3]<sup>2+</sup> par l'hydroquinone, la N-acétyltyrosine ainsi que la GMP. Ces mesures sont réalisées à pH 5 ainsi qu'à pH 3 en présence de 150 mM en NaCl et 10 mM en tampon phosphate

En prenant en compte la pente des différentes droites obtenues ainsi que la durée de vie du complexe en l'absence de quencher, à pH3 ( $\tau_0 = 78$  ns) et pH5 ( $\tau_0 = 209$  ns), il est possible d'extrapoler une constante de quenching de l'état excité. Les valeurs de ces constantes cinétiques de quenching sont reprises dans le tableau 2.

Quencher	kq (L.Mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	
Hydroquinone pH 5	4,15 x10 <sup>9</sup>	
Hydroquinone pH 3	4,47 x10 <sup>9</sup>	
N-acétyl-tyrosine pH 5	2,03 x10 <sup>9</sup>	
N-acétyl-tyrosine pH 3	2,45 x10 <sup>9</sup>	
Guanosine-5'-monophosphate pH 5	1,73 x10 <sup>9</sup>	
Guanosine-5'-monophosphate pH 3	1,92 x10 <sup>9</sup>	

Tableau 2: Constantes cinétiques de quenching de l'état excité du complexe [Ru(TAP)3]<sup>2+</sup> par l'hydroquinone, la Nacétyl-tyrosine ainsi que la GMP à pH 5 et pH 3 en présence de 150 mM en NaCl et 10 mM en tampon phosphate

Une représentation différente peut être obtenue en portant la durée de vie de l'état excité du complexe en fonction de la concentration en quencher (figure 7).





Chapitre IX – Etude du comportement transitoire à différents pH des complexes [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> en présence de GMP, d'hydroquinone et de N-acétyl-tyrosine Les valeurs de ces constantes de quenching obtenues par cette représentation sont reprises dans le tableau 3.

Quencher	kq (L.Mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	
Hydroquinone pH 5	3,97 x10 <sup>9</sup>	
Hydroquinone pH 3	$4,01 \times 10^9$	
N-acétyl-tyrosine pH 5	$1,94 \times 10^{9}$	
N-acétyl-tyrosine pH 3	2,62 x10 <sup>9</sup>	
Guanosine-5'-monophosphate pH 5	1,83 x10 <sup>9</sup>	
Guanosine-5'-monophosphate pH 3	2,12 x10 <sup>9</sup>	

Tableau 3: Constantes de quenching de l'état excité du complexe [Ru(TAP)3]<sup>2+</sup> par l'hydroquinone, la N-acétyltyrosine ainsi que la GMP à pH 5 et pH 3 en présence de 150 mM en NaCl et 10 mM en tampon phosphate

Nous pouvons observer qu'il n'existe que très peu de différences entre les valeurs obtenues selon les deux méthodes et que les deux modes de traitements sont équivalents.

# 3.5. Corrélation des constantes cinétiques de quenching avec l'intensité des signaux CIDNP

Les valeurs du pourcentage de quenching obtenues par les mesures de type Stern-Volmer avec le complexe  $[Ru(TAP)_3]^{2+}$  et les trois réducteurs, à pH 5 sont rassemblées dans le tableau 4 pour une concentration de 2mM en réducteur en une concentration de 7,5x10<sup>-3</sup> mM en complexe. Cette concentration en réducteur correspond à la concentration utilisée pour les mesures photo-CIDNP. En normalisant le pourcentage de quenching par rapport à l'hydroquinone, nous obtenons donc respectivement des valeurs de 100, 73 et 65 pour l'hydroquinone, la N-acétyl-tyrosine et la GMP. En comparant ces valeurs avec les valeurs normalisées, par rapport à l'hydroquinone, de l'intensité des signaux photo-CIDNP à pH 5, nous pouvons observer un corrélation entre l'intensité des signaux photo-CIDNP et le pourcentage de quenching de la forme basique excité du complexe  $[Ru(TAP)_3]^{2+}$ .

	% quenching	Normalisé	% CIDNP	Normalisé
H <sub>2</sub> Q	64	100	170	100
N-Ac-Tyr	46	73	102	60
GMP	41	65	110	65

Tableau 4: Pourcentage de quenching de l'état excité du complexe [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (7,5x10<sup>-3</sup> mM) à pH5 par 2mM en réducteur et normalisation de ces résultats avec l'intensité des signaux CIDNP

Nous notons cependant un problème lorsque le pH est amené à des valeurs inférieures à 5. En effet, si nous supposons que seule la forme basique de l'état excité est capable de réaliser un transfert d'électron avec le réducteur (car la durée de vie de la forme protonnée de l'état excité est trop courte), nous ne sommes pas en mesure d'expliquer l'intensité des signaux CIDNP à de bas pH. En prenant en compte les valeurs obtenues à pH 3 par exemple, nous pouvons observer qu'environ 70% de l'état excité se trouve sous la forme protonnée, ce qui fournit uniquement 30% d'état luminescent correspondant au complexe [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+\*</sup> basique. Si l'hydroquinone ne quenche que cette dernière forme, et pas la forme protonnée, cela aurait comme conséquence que nous aurions 64% de quenching sur les 30% d'état luminescent non protonné restant. Cela nous fournirait donc un quenching d'environ 19% (64 % de 30%) de l'état excité basique par 2mM d'hydroquinone à pH3. Si ces 19% de quenching devaient être corrélés à une intensité de signaux CIDNP, nous devrions obtenir une valeur d'intensité de 50 [(170x19)/64]. Cependant, de manière expérimentale nous observons à la figure 3c (page 264) que l'intensité des signaux CIDNP est beaucoup plus élevée à pH 3. En effet, cette intensité atteint des valeurs de 120. Cela nous amène donc à conclure que les signaux CIDNP proviennent non seulement du quenching de la forme basique de l'état excité, mais également de celui

269

de la forme protonnée de l'état excité. Cette conclusion est également en accord avec les données expérimentales qui mettent en évidence un signal CIDNP à des pH aussi petits que 1, là où la forme basique de l'état excité n'est plus présente.

# 3.6. Mesures d'absorption transitoire à différents pH

Si l'état excité protonné peut être quenché par transfert d'électron, et ce malgré sa durée de vie relativement courte (<30 ns), cela implique que la force motrice pour ce transfert d'électron doit augmenter.

	GMP	N-acétyl-tyrosine	Hydroquinone
$\Delta G^{\circ}_{ET}(ev)$	-0,25	-0,47	-0,86

Tableau 5: ΔG<sup>o</sup><sub>ET</sub> correspond à l'énergie libre associée au transfert d'électron. Les valeurs de potentiels d'oxydation utilisées pour ces calculs sont 1,07 V vs SCE pour la GMP<sup>[17]</sup>, 0,85 V vs SCE pour la N-acétyl-tyrosine<sup>[18]</sup> et 0,46 V vs SCE pour l'hydroquinone<sup>[19-21]</sup>. La valeur de E\*red pour le complexe [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> vaut 1,32 V vs SCE.

En effet, le potentiel de réduction de l'état excité protoné de [Ru(TAP)3]2+ doit être plus positif que celui de l'état excité non protoné. Le fait de protoner le complexe à l'état excité rendra celui-ci triplement positivement chargé. Il est donc normal qu'il accepte encore plus facilement un électron du réducteur. La résultante de cette différence dans les potentiels de réduction devrait donc résulter en une valeur plus exergonique du  $\Delta G^{\circ}$ . Il n'est cependant pas possible d'obtenir une valeur précise du potentiel de réduction de l'état excité protonné. Toutefois, la technique d'absorption transitoire par excitation via un laser pulsé permet de détecter les espèces formées par transfert d'électron, et pourrait donc permettre de prouver qu'un transfert d'électron est en effet possible à bas pH. Pour ce faire, nous avons donc réalisé des mesures d'absorption transitoire pour trois valeurs de pH différentes, à savoir 1, 3 et 5. Ces mesures ont été réalisées pour deux réducteurs, l'hydroquinone et la N-acétyl-tyrosine, le cas de la GMP ayant déjà été éclairci. Pour réaliser ces mesures, nous avons utilisé une concentration en réducteur de 10mM. Si nous supposons, à pH 1, que la durée de vie de l'état excité protonné est d'environ 10 ns et que la constante cinétique de quenching k<sub>q</sub> est de l'ordre de 5x10<sup>9</sup> L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, nous n'aurions qu'un quenching de 9% en utilisant une concentration de 2mM en réducteur, et nous aurions un quenching d'environ 30% si nous travaillons avec une concentration en réducteur de 10 mM. Si un transfert d'électron photo-induit avec l'état excité protonné du complexe a bien lieu, cela devrait

fournir le complexe mono-réduit mono-protonné.

ApH 5:

 $[Ru(TAP)_3]^{2+*} + Q \longrightarrow [Ru(TAP)_3]^{\bullet+} + Q^{\bullet+} \longrightarrow [Ru(TAP)_2(TAPH)]^{\bullet2+} + Q(-H^+)^{\bullet+}$ 

ApH1:

 $[Ru(TAP)_2(TAPH)]^{3+*} + Q \longrightarrow [Ru(TAP)_2(TAPH)]^{\bullet 2+} + Q^{\bullet +}$ 

Malheureusement, les spectres d'absorption du complexe mono-réduit ainsi que du complexe monoréduit mono-protonné sont fort semblables. Ils présentent tous les deux un maximum d'absorption aux alentours de 470 nm. Ils sont uniquement distinguables par leurs coefficients d'extinction molaire. Ce coefficient d'extinction molaire pour le complexe mono-réduit est de 0,85x10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à pH 6 et 1,2 x10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à pH 10. Nous nous attendons donc à obtenir le même type de spectre d'absorption transitoire pour toutes les valeurs de pH investiguées. C'est en effet ce que nous pouvons observer à la figure 8 où tous les spectres d'absorption transitoires ont la même allure et correspondent donc au complexe mono-réduit protonné détecté à pH 1, 3 et 5. Sur base des équations reprises page précédente, à pH 5 ou pH 1, nous pouvons voir que la réaction mène dans les deux cas au complexe mono-réduit protoné. En effet, en se basant également sur le pKa de 7,6 du complexe mono-réduit, nous pouvons déduire qu'il se trouvera sous sa forme protonée à un pH de 5.



Figure 8: Spectres d'absorption transitoire pour le complexe [Ru(TAP)3]<sup>2+</sup> à pH 5 (a), 3 (b) et 1 (c), relevés dans une solution aqueuse contenant 150 mM en NaCl, 10 mM en tampon phosphate, 10 mM en réducteur (hydroquinone (à gauche) et N-Acétyl-tyrosine (à droite))

Il est important de noter que le fait d'observer des espèces transitoires dans ces expériences constitue une preuve directe qu'il y a bien eu un transfert d'électron entre le réducteur et le complexe de ruthénium<sup>II</sup> à son état excité, et ce même à pH 1 où le complexe de ruthénium<sup>II</sup> excité est protonné. Les espèces transitoires ainsi formées retournent à l'état fondamental via transfert d'électron/proton en retour pour régénérer les composés de départ (à l'exception de la N-acétyl-tyrosine pour laquelle la formation de dimères et de polymères au départ des radicaux tyrosine est observée), et ce suivant un processus cinétique de désactivation bimoléculaire équimoléculaire. En effet, une droite est obtenue lorsque l'inverse de l'absorption est portée en fonction du temps (figure 9).



Figure 9: Décroissances du signal d'absorption transitoire en fonction du temps pour le complexe [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> à pH 5 (a), 3 (b) et 1 (c), relevé dans une solution aqueuse contenant 150 mM en NaCl, 10 mM en tampon phosphate, 10 mM en réducteur (hydroquinone (à gauche) et N-Acétyl-tyrosine (à droite)). En insert se trouve le traitement cinétique en portant l'inverse du signal d'absorption transitoire en fonction du temps.

La pente de la droite obtenue en portant l'inverse du signal d'absorption transitoire en fonction du temps nous permet d'extrapoler une constante apparente  $k_{app}$ , avec  $k_{app} = k/\Delta\epsilon l$  selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta A_0} + \frac{k}{\Delta \varepsilon l}t$$
$$\varepsilon = \varepsilon_{C^{*+}} + \varepsilon_{O^{*+}} - \varepsilon_{C}$$

Λ.

avec  $\varepsilon_c$ ,  $\varepsilon_0^+$  et  $\varepsilon_c$  qui correspondent respectivement au coefficient d'extinction molaire du complexe mono-réduit, du réducteur oxydé et du complexe de départ, à 470nm. Les valeurs des constantes apparentes sont reprises dans le tableau 6.

	pH5	pH3	pH1
N-Acetyl-Tyrosine	1,59 x10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>	2,97 x10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>	3,04 x10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>
Hydroquinone	3,20 x10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup>	4,02 x10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup>	4,04 x10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup>

Tableau 6: Constantes cinétiques apparentes pour le processus de transfert d'électron en retour à pH 5, 3 et 1

Quant au paramètre « k », ce dernier correspond à la constante de vitesse du transfert d'électron/proton en retour. Il est possible d'estimer cette valeur de constante de vitesse pour le transfert d'électron en retour. En effet, nous connaissons le coefficient d'extinction molaire du complexe  $[Ru(TAP)_3]^{2+}$ ( $\varepsilon = 5160 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 470 nm et à pH 7). Nous pouvons d'autre part proposer pour le coefficient d'extinction molaire du complexe  $[Ru(TAP)_3]^{2+}$  mono-réduit et mono-protoné la valeur de 8500  $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 470 nm et à pH 6. En effet, étant donné que le pKa de l'espèce mono-réduite est de 7,6, nous pouvons estimer qu'à un pH de 6, ce complexe se trouvera sous sa forme protonée. Nous pouvons donc utiliser cette valeur de coefficient d'extinction molaire pour toutes les mesures réalisées entre pH 5 et pH 1. L'unique inconnue concerne le coefficient d'extinction molaire du réducteur mono-oxydé. En nous basant sur les données issues de la littérature, nous pouvons cependant affirmer que ce composé absorbe extrêmement peu à 470 nm, ce qui nous a donc porté à négliger le terme prenant en compte l'espèce réductrice. Les valeurs des constantes de vitesse du transfert d'électron en retour sont rassemblées dans le tableau 7.

	pH5	pH3	pH1
N-Acetyl-Tyrosine	5.21 x10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	9.93 x10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	1.02 x1010 M-1.s-1
Hydroquinone	1.07 x10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	1.34 x109 M-1.5-1	1.35 x109 M-1.s-1

Tableau 7: Constantes	cinétiques du transfe	ert d'électron en	retour à pH 5, 3	et 1
-----------------------	-----------------------	-------------------	------------------	------

En analysant les valeurs reprises dans le tableau 7, nous pouvons noter que les constantes de vitesse du transfert d'électron en retour sont plus importantes pour la N-acétyl-tyrosine que pour l'hydroquinone. Cela n'est pas surprenant car l'hydroquinone étant un meilleur réducteur que la N-acétyl-tyrosine, sa forme oxydée sera moins oxydante que la forme oxydée de la N-acétyl-tyrosine. Il est également intéressant de noter que ces valeurs à pH 1 ainsi qu'à pH 3 sont presque identiques au sein du même système étudié, mais qu'il existe cependant de légères différences avec les valeurs obtenues à pH 5. Or, en principe, nous devrions obtenir la même valeur pour les trois pH car, vu le pKa de 7,6 de l'état excité mono-réduit, nous devrions être uniquement en présence du complexe mono-réduit mono-protonné. Il se pourrait donc que l'entièreté du complexe ne se trouve pas sous sa forme protonnée ou que le pH ait une influence sur le phénomène de transfert d'électron en retour.

Nous pouvons cependant conclure que les mesures réalisées par absorption transitoire indiquent sans la moindre ambiguïté que le transfert d'électron photo-induit est efficace dans la gamme de pH investiguée et même à pH 1, où environ 100% de l'état excité du complexe se trouve sous la forme protonnée.

# 3.7. Rationalisation des résultats obtenus pour [Ru(TAP)3]2+

Ces mesures d'absorption transitoire nous ont tout d'abord permis de montrer que le transfert d'électron photo-induit était possible dans des solutions acides. Cela est en accord avec les expériences de photo-CIDNP également réalisées dans des solutions acides. Cependant, comment expliquer le fait que, en se basant sur les figures 3b et 3c (page 264), la N-acétyl-tyrosine et l'hydroquinone fournissent des signaux photo-CIDNP qui ont la même intensité à un pH fort bas alors que ce n'est pas le cas à pH 5. En effet, à pH 5 l'intensité des signaux photo-CIDNP est plus importante pour l'hydroquinone que pour la N-acétyl-tyrosine. Cela est en accord avec les potentiels d'oxydo-réduction qui confèrent une exergonicité du transfert d'électron photo-induit plus importante lorsque l'hydroquinone est utilisée que lorsque c'est la N-acétyl-tyrosine qui sert de réducteur. Cela est également confirmé par les expériences de Stern-Volmer réalisées à pH 5 qui indiquent que le quenching est plus efficace avec l'hydroquinone qu'avec la N-acétyl-tyrosine. Dès lors, comment rationnaliser le fait que nous observons une différence dans l'intensité des signaux photo-CIDNP à pH 5, mais que les deux systèmes tendent vers un plateau de même intensité ? Il est envisageable qu'en baissant le pH, le quenching par transfert d'électron devienne cinétiquement moins probable pour les deux réducteurs, et ce à cause de la durée de vie de l'état excité protonné du complexe qui est plus courte que la forme basique. Cela devrait donc entraîner une diminution de l'intensité des signaux photo-CIDNP pour les deux systèmes, or nous n'observons cette diminution que dans le cas où l'hydroquinone est utilisée.

Cependant, l'exergonicité du transfert d'électron photo-induit augmente lorsque le pH est diminué, en accord avec la protonation de l'état excité qui rend celui-ci davantage oxydant que la forme nonprotonée du complexe. L'efficacité du transfert d'électron photo-induit devrait donc être favorisée à de bas pH, du moins dans le cas où la N-acétyl-tyrosine est utilisée. En effet, en se basant sur la théorie de Marcus, nous pouvons envisager qu'avec l'hydroquinone, une limite de diffusion peut être atteinte

273

Chapitre IX – Etude du comportement transitoire à différents pH des complexes [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> en présence de GMP, d'hydroquinone et de N-acétyl-tyrosine pour la production de la paire d'ions lorsque le pH est baissé, augmentant dès lors l'exergonicité du transfert d'électron photo-induit. De ce fait, l'unique facteur qui est responsable des changements observés dans les expériences photo-CIDNP entre le pH 5 et pH 3 avec l'hydroquinone doit provenir de la courte durée de vie de l'état excité protonné du complexe.

Dans le cas où c'est la N-acétyl-tyrosine qui est utilisée, nous aurions en compétition deux effets antagonistes pour le transfert d'électron photo-induit. Le premier, qui va baisser l'efficacité, serait la courte durée de vie de l'état excité protonné du complexe. Le deuxième effet, qui augmenterait l'efficacité du transfert d'électron photo-induit repose sur la théorie de Marcus. Alors que le transfert d'électron photo-induit repose sur la N-acétyl-tyrosine à pH 5 que pour l'hydroquinone, il se pourrait que la limite de diffusion ne soit pas encore atteinte, de telle manière que l'efficacité du processus pourrait encore augmenter. Dès lors, pour la N-acétyl-tyrosine, bien qu'étant un réducteur moins efficace que l'hydroquinone, et malgré la durée de vie de l'état excité protonné du complexe, il y aurait un effet de compensation sur l'efficacité de la formation de la paire ionique par le fait que la limite de diffusion ne serait pas encore atteinte entre pH 5 et pH 3. En conséquence, à pH très bas, l'efficacité pour la production de paire ionique serait du même ordre de grandeur pour les deux réducteurs, à l'inverse de ce que nous observons à pH 5.

# Système [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup>

### 4.1. Description des résultats photo-CIDNP

Nous allons à présent décrire les résultats obtenus lors des mesures photo-CIDNP réalisées en présence de [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> (figure 10) et de trois cibles, à savoir la GMP, la N-acétyl-tyrosine et l'hydroquinone de manière qualitative. Ces résultats ont été obtenus par les Dr. E. Mugeniwabagara<sup>[10]</sup> et L. Fusaro du laboratoire de résonance magnétique nucléaire.



Figure 10: Structure et numérotation du complexe [Ru(TAP)2(HAT)]2+

### 4.1.1. En présence de GMP

L'intensité des signaux photo-CIDNP en fonction du pH pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> et la GMP comme réducteur est représentée à la figure 11.





Chapitre IX – Etude du comportement transitoire à différents pH des complexes [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> en présence de GMP, d'hydroquinone et de N-acétyl-tyrosine Les mesures photo-CIDNP ont été relevées pour des pH allant de 7 à des valeurs avoisinant 0. Nous pouvons observer dans un premier temps la montée des effets photo-CIDNP entre pH 7 et pH 4. Ces signaux sont localisées sur les position 2 et 7 du ligand 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène. Ce sont également ces positions qui sont impliquées dans la formation du photo-adduit avec la GMP. Les signaux photo-CIDNP commencent ensuite à décroître pour des valeurs de pH inférieures à 4. Ce graphique suit la même évolution que pour le complexe [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> en présence de GMP. Les mêmes conclusions peuvent dès lors être effectuées.

# 4.1.2. En présence de N-acétyl-tyrosine

L'intensité des signaux photo-CIDNP en fonction du pH pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> et la N-acétyl-tyrosine comme réducteur est représentée à la figure 12.



Figure 12: Effets photo-CIDNP mesurés pour les signaux <sup>1</sup>H du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> en présence de Nacétyl-tyrosine

Dans un premier temps, nous pouvons noter que les effets CIDNP sur les protons des ligands ancillaires de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène (TAP) sont très faibles. Cela n'est pas étonnant étant donné que le 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène (HAT) est davantage  $\pi$ -déficient que le 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. En ce qui concerne le ligand HAT, il est possible d'observer des signaux CIDNP sur les protons 2 et 7, dans la gamme de pH comprise entre 6 et une valeur proche de 0. L'effet CIDNP était bien attendu sur ces positions, étant donné l'analogie du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> avec le complexe [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. De manière surprenante cependant, un effet CIDNP extrêmement important est présent sur les protons 10 et 11 du HAT lorsque le pH se situe dans une région comprise entre 1 et 0.

# 4.1.3. En présence d'hydroquinone

L'intensité des signaux photo-CIDNP en fonction du pH pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> et l'hydroquinone comme réducteur est représentée à la figure 13.





Chapitre IX – Etude du comportement transitoire à différents pH des complexes [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> en présence de GMP, d'hydroquinone et de N-acétyl-tyrosine

275

Ici également, pour les mêmes raisons que dans le cas de la N-acétyl-tyrosine, nous pouvons noter que les effets photo-CIDNP sur les protons des ligands ancillaires de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène (TAP) sont très faibles. En ce qui concerne le ligand HAT, il est possible d'observer des signaux photo-CIDNP sur les protons 2 et 7, dans la gamme de pH comprise entre 7 et une valeur proche de 2. L'intensité des signaux photo-CIDNP sur les positions 2 et 7 du HAT chute ensuite pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 0. Cette chute des valeurs d'intensité des signaux photo-CIDNP est accompagnée d'une augmentation drastique de l'intensité des signaux photo-CIDNP sur les protons 10 et 11 du HAT lorsque le pH se situe dans une région comprise entre 2 et 0.

### 4.2. Evolution des propriétés photophysiques en fonction du pH

Par analogie avec le complexe [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, il était nécessaire d'étudier l'évolution de la durée de vie ainsi que l'évolution de l'intensité de luminescence en fonction du pH pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup>. Ces évolutions sont représentées à la figure 14.



Figure 14: Evolution en fonction du pH de l'émission (à gauche) et de la durée de vie (à droite) du complexe [Ru(TAP)2(HAT)]<sup>2+</sup> dans une solution aqueuse contenant 150 mM en NaCl et 10 mM en tampon phophate

De manière analogue au complexe [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, nous pouvons observer une baisse dans l'intensité de luminescence ainsi que dans la durée de vie de l'état excité en fonction du pH. Ici encore, il est possible d'estimer qu'entre un pH de 7 et un pH de 5, nous serons en présence uniquement de la forme basique de l'état excité, et qu'en diminuant le pH à des valeurs inférieures à 5, nous allons augmenter la proportion d'état excité protonné.

# 4.3. Détermination des constantes cinétiques de quenching

Nous avons procédé à des expériences de Stern-Volmer afin de déterminer les différentes constantes cinétiques de quenching pour les systèmes envisagés. Les données obtenues lors de ces expériences sont rassemblées à la figure 15.



Figure 15: Détermination des constantes cinétiques de quenching de l'état excité du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> par l'hydroquinone, la N-acétyl-tyrosine ainsi que la GMP. Ces mesures sont réalisées à pH 5 ainsi qu'à pH 3 en présence de 150 mM en NaCl et 10 mM en tampon phosphate

En prenant en compte la pente des différentes droites obtenues ainsi que la durée de vie du complexe en l'absence de quencher, à pH 3 ( $\tau_0 = 83$  ns) et pH 5 ( $\tau_0 = 322$  ns), il est possible d'extrapoler une constante de quenching de l'état excité. Les valeurs de ces constantes de quenching sont reprises dans le tableau 8.

Quencher	kq (L.Mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
Hydroquinone pH 5	3,86 x10 <sup>9</sup>
Hydroquinone pH 3	4,63 x10 <sup>9</sup>
N-acétyl-tyrosine pH 5	$1,70  ext{ x10}^{9}$
N-acétyl-tyrosine pH 3	2,22 x10 <sup>9</sup>
Guanosine-5'-monophosphate pH 5	1,58 x10 <sup>9</sup>
Guanosine-5'-monophosphate pH 3	1,29 x10 <sup>9</sup>

Tableau 8: Constantes cinétiques de quenching du complexe [Ru(TAP)2(HAT)]<sup>2+</sup> par l'hydroquinone, la N-acétyltyrosine ainsi que la GMP à pH 5 et pH 3 en présence de 150 mM en NaCl et 10 mM en tampon phosphate

Il est aisé de noter qu'à pH 5 ou pH 3, l'hydroquinone est un meilleur réducteur que la N-acétyltyrosine, elle même meilleur réducteur que la GMP. Cette différence dans les constantes de quenching à pH 5 nous permet d'expliquer la différence dans l'intensité des signaux photo-CIDNP pour les trois réducteurs. En effet, nous pouvons observer qu'en normalisant les valeurs comme nous l'avions fait pour le complexe [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, nous obtenons une bonne corrélation entre l'intensité des signaux photo-CIDNP et les valeurs des constantes de quenching à pH 5 (tableau 9).

	% quenching	Normalisé	% CIDNP	Normalisé
H <sub>2</sub> Q	71	100	103	100
N-Ac-Tyr	52	73	70	68
GMP	50	70	70	68

Tableau 9: Pourcentage de quenching de l'état excité du complexe [Ru(TAP)2(HAT)]<sup>2+</sup> à pH 5 par 2mM en réducteur et normalisation de ces résultats avec l'intensité des signaux photo-CIDNP

En ce qui concerne les valeurs obtenues à pH 3, nous pouvons tirer les mêmes conclusions quant au quenching de l'état excité basique du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> à savoir que l'hydroquinone est un meilleur réducteur que la N-acétyl-tyrosine, elle-même un meilleur réducteur que la GMP. Cependant, ces valeurs de quenching ne représentent qu'une indication car à ce pH de 3, nous avons

sans doute également un quenching de la forme protonnée de l'état excité, et nous ne sommes pas en mesure de déterminer cette constante de quenching à l'aide de l'appareillage à notre disposition car la luminescence du complexe est déplacée de manière bathochrome par rapport à la forme basique.

# 4.4. Mesure d'absorption transitoire à différents pH

Nous avons ici encore réalisé des mesures d'absorption transitoire pour la réduction du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> par l'hydroquinone et la N-acétyl-tyrosine à pH 5, 3 et 1. Si le transfert d'électron photo-induit avec l'état excité protonné du complexe a bien lieu, cela devrait fournir le complexe mono-réduit mono-protonné. Les spectres d'absorption transitoire sont représentés à la figure 16.



Figure 16: Spectres d'absorption transitoire pour le complexe [Ru(TAP)2(HAT)]<sup>2+</sup> à pH 5, 3 et 1, relevés dans une solution aqueuse contenant 150 mM en NaCl, 10 mM en tampon phosphate, 10 mM en réducteur (hydroquinone (à gauche) et N-Acétyl-tyrosine (à droite)

Les espèces transitoires ainsi formées retournent à l'état fondamental via un transfert d'électron/proton en retour pour régénérer les composés de départ (à l'exception de la N-acétyl-tyrosine pour laquelle la formation de dimères et de polymères au départ des radicaux tyrosine est observée), et ce suivant un processus cinétique de désactivation bimoléculaire équimoléculaire. En effet, une droite est obtenue lorsque l'inverse de l'absorption est portée en fonction du temps (figure 17).



Figure 17: Décroissance du signal d'absorption transitoire en fonction du temps pour le complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup>
 à pH 5 (a), 3 (b) et 1 (c), relevé dans une solution aqueuse contenant 150 mM en NaCl, 10 mM en tampon phosphate, 10 mM en réducteur (hydroquinone (à gauche) et N-Acétyl-tyrosine (à droite)). En insert se trouve le traitement cinétique en portant l'inverse du signal d'absorption transitoire en fonction du temps.

Comme il s'agit d'une décroissance de type bimoléculaire équimoléculaire, la pente de la droite obtenue en portant l'inverse du signal d'absorption transitoire en fonction du temps nous permet d'extrapoler une constante apparente  $k_{app}$  comme déterminée dans le cas du complexe  $[Ru(TAP)_3]^{2+}$ . Les valeurs des constantes apparentes sont reprises dans le tableau 10.

	pH 5	pH 3	pH 1
N-acétyl-Tyrosine	1,46 x10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup>	1,06 x10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>	1,58 x10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup>
Hydroquinone	7,19 x10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup>	8,59 x10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup>	9,15 x10 <sup>5</sup> s <sup>+1</sup>

Tableau 10: Constantes cinétiques apparentes pour le processus de transfert d'électron en retour à pH 5, 3 et 1

Dans le cas du complexe  $[Ru(TAP)_2(HAT)]^{2+}$ , nous n'avons cependant pas accès au coefficient d'extinction molaire du complexe mono-réduit. Lorsque nous considérions le complexe  $[Ru(TAP)_3]^{2+}$ , nous avions accès au pKa du complexe mono-réduit et nous pouvions dès lors supposer qu'à pH 5, le complexe mono-réduit se trouvait sous sa forme protonée. Dans le cas du complexe  $[Ru(TAP)_2(HAT)]^{2+}$  cependant, nous n'avons pas accès au pKa de l'espèce mono-réduite et, vu l'évolution des signaux photo-CIDNP en fonction du pH, nous pouvons supposer qu'il existe peut-être deux pKa différents. Cependant, par analogie avec les valeurs obtenues pour le complexe  $[Ru(TAP)_3]^{2+}$ , nous observons également une augmentation de la constante cinétique apparente pour les deux systèmes étudiés. Il semblerait toutefois que cette augmentation soit plus importante quand c'est la N-acétyl-tyrosine qui est utilisée.

# 4.5. Rationalisation des résultats obtenus pour [Ru(TAP)2(HAT)]2+

Dans un premier temps, nous pouvons tirer les mêmes conclusions que celles rapportées pour le complexe [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, à savoir que le transfert d'électron photo-induit est possible dans des solutions acides. Le quenching suit également l'évolution attendue, à savoir que l'hydroquinone est un

279

Chapitre IX – Etude du comportement transitoire à différents pH des complexes [Ru(TAP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> en présence de GMP, d'hydroquinone et de N-acétyl-tyrosine meilleur réducteur que la N-acétyl-tyrosine. Il convient toutefois encore de déterminer pour quelle raison nous observons une augmentation de l'intensité des signaux photo-CIDNP à pH très bas. Les calculs théoriques peuvent permettre d'avancer une explication plausible (figure 18)<sup>[10, 22]</sup>.



Figure 18: Densité de spin électronique du complexe [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]<sup>2+</sup> mono-réduit non protoné et protoné. (a) [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT)]•<sup>+</sup>, (b) [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT-H)]•<sup>2+</sup> (protoné sur l'azote N1 du HAT), (c) [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HAT-H)]•<sup>2+</sup> (protoné sur l'azote N12 du HAT), (d) [Ru(TAP)(HAT)(TAP-H)]•<sup>2+</sup> (protoné sur l'azote N1 du TAP), (e) [Ru(TAP)(HAT)(TAP-H)]•<sup>2+</sup> (protoné sur l'azote N8 du TAP). <sup>[10, 22]</sup>

Nous pouvons observer à la figure 18 que le site de protonation influence grandement la densité électronique au sein du complexe mono-réduit. Si le complexe mono-réduit n'est pas protoné, la densité électronique est distribuée sur la partie proximale du ligand 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène. Si l'azote N1 du HAT, ou son analogue N8 est protoné, la densité électronique au sein du complexe mono-réduit est délocalisée vers le cycle aromatique dont l'azote est protoné. Dans le cas de la protonation de l'azote N1, cela correspond à une densité électronique augmentée au niveau du carbone C2. Il s'agit du carbone impliqué dans la formation du photo-adduit et c'est également celui-là qui présente une augmentation des signaux photo-CIDNP. De manière plus surprenante, une protonation de l'azote N12, équivalent à l'azote N9, induit un déplacement de la densité électronique dans le cycle qui est protoné. Cette augmentation de la densité électronique se fait aux dépens d'une densité électronique localisée sur le carbone C2. Cette augmentation de densité électronique au pied des protons H10 et H11 pourrait expliquer les effets photo-CIDNP observés sur ces positions, en milieu très acide.

# 5. Conclusion et perspectives

Nous avons eu l'occasion dans ce chapitre de thèse de décrire les résultats obtenus dans le cadre d'une collaboration avec les membres du laboratoire de résonance magnétique nucléaire haute résolution. Nous avons ainsi étudié les processus de quenching des complexes [Ru(TAP)3]2+ et [Ru(TAP)2(HAT)]2+ en présence de trois réducteurs, l'hydroquinone, la N-acétyl-tyrosine, et la guanosine-5'-monophosphate, à des pH de 5, 3 et 1. Nous avons pu mettre en évidence que le processus de quenching était efficace sur toute la gamme de pH investiguée, bien que la durée de vie de l'état excité du complexe diminue avec le pH. Nous avons ainsi pu rationnaliser les comportements observés en photo-CIDNP pour le complexe [Ru(TAP)3]2+. En ce qui concerne le complexe [Ru(TAP)2(HAT)]2+, il avait été montré en photo-CIDNP que l'intensité ainsi que la localisation des effets photo-CIDNP changeait grandement avec le pH. En effet, en milieu modérément acide, pour des pH compris entre 3 et 5, les positions H2 et H7 étaient celles qui présentaient des effets photo-CIDNP, alors qu'à pH 1, l'intensité des signaux H10 et H11 augmentait de manière impressionnante. Nous avons également réalisé des mesures de quenching et d'absorption transitoire à différents pH montrant là encore que le quenching de l'état excité était possible au travers de toute la gamme de pH investiguée. L'explication sur la modification de la position des effets photo-CIDNP avec le pH vient de calculs théoriques qui mettent en avant une densité électronique dépendante du lieu de protonation. Là où une protonation des azotes N1 ou N8 localise la densité électronique proche des protons H2 et H7, une protonation des azotes N9 ou N12 localise la densité électronique proche des protons H10 et H11. Un mono-protonation de l'azote N9 ou N12 augmente dès lors la densité électronique sur deux positions, à savoir les protons H10 et H11, alors qu'une protonation de l'azote N1 n'augmente la densité électronique que sur une seule position (H2). Ce processus permettrait d'expliquer l'importance de l'effet photo-CIDNP observé sur les positions H10 et H11 à pH très acide.

Il serait utile dans le futur d'étudier d'autres complexes de ruthénium<sup>II</sup> qui présentent la possibilité d'être protonés à des sites distincts. Nous pourrions donc envisager des complexes porteurs du ligand PHEHAT ou du ligand TAPHAT. Nous pourrions également envisager d'utiliser le complexe  $[Ru(TAP)(bpz)(HAT)]^{2+}$ , dont la synthèse a été mise au point au laboratoire <sup>[23]</sup>. Ce complexe possède trois ligands polyazaaromatiques  $\pi$ -déficients, chacun ayant des atomes d'azote pouvant être protonés. Il conviendra dès lors de faire varier le pH afin de voir quel ligand présente des signaux photo-CIDNP à certains pH et quelle sera l'évolution observée lorsque le pH est modifié. Des études de caractérisation complète par résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C ainsi que des études photophysiques ont déjà été réalisées en collaboration avec les Drs. Marcélis et Fusaro.

# 6. Références

281

<sup>1</sup> Bargon, J., Fischer, H., Johnsen, U.; Kernresonanz-Emissionslinien während rascher Radikalreaktionen. I. Aufnahmeverfahren und Beispiele, Z. Naturforsch., 1967, 22, 1551-1555.

<sup>2</sup> Ward, H. R., Lawler, R. G.; Nuclear magnetic resonance emission and enhanced absorption in rapid organometallic reactions, J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 5518-5519.

<sup>3</sup> Closs, G. L.; Mechanism explaining nuclear spin polarizations in radical combination reactions, J. Am. Chem. Soc., **1969**, 91, 4552-4554.

<sup>4</sup> Closs, G. L., Trifunac, A. D.; Theory of chemically induced nuclear spin polarization. III. Effect of isotropic g shifts in the components of radical pairs with one hyperfine interaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 2183-2184.
<sup>5</sup> Kaptein, R.; Simple rules for chemically induced dynamic nuclear polarization, *J. Chem. Soc. D*, **1971**, 732-733.

<sup>6</sup> Hore, J., Broadhurst, R. W.; Photo-CIDNP of biopolymers, Progress in NMR Spectroscopy, 1993, 25, 345-402.

<sup>7</sup> Bargon, J.; The discovery of chemically induced dynamic polarization (CIDNP), *Helv. Chem. Acta*, 2006, 89, 2082-2102.

<sup>8</sup> Perrier, S., Mugeniwabagara, E., Kirsch-De Mesmaeker, A., Hore, P. J., Luhmer, M.; Exploring photoreactions between polyazaaromatic Ru(II) complexes and biomolecules by chemically induced dynamic nuclear polarization measurements, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 12458-12465.

<sup>9</sup> Cauët, E., Bogatko, S., Mugeniwabagara, E., Fusaro, L., Kirsch-De Mesmaeker, A., Luhmer, M., Vaeck, N.; Density functional theory interpretation of the <sup>1</sup>H photo-chemically induced dynamic nuclear polarization enhancements characterizing photoreduced polyazaaromatic Ru(II) coordination complexes, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 7826-7831.

<sup>10</sup> Mugeniwagabara, E. ; Thèse de doctorat : Intérêt des mesures de polarisation dynamique nucléaire induite chimiquement pour l'étude des photo-réactions de complexes polyazaaromatiques du Ru(II), *Université libre de Bruxelles*, **2012**.

<sup>11</sup> Kirsch-De Mesmaeker, A., Jacquet, L., Nasielski, L.; Ruthenium(II) complexes of 1,4,5,8tetraazaphenanthrene (TAP) and 2,2'-bipyridine (bpy). Ground- and excited-state basicities of  $Ru^{2+}(bpy)_n(TAP)_{3-n}$  (n = 0, 1, 2)= Their luminescence quenching by organic buffers, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 4451-4458.

<sup>12</sup> Lecomte, J.-P., Kirsch-De Mesmaeker, A., Kellyn J. M., Tossi, A. B., Görner, H.; Photo-induced electron transfer from nucleotides to ruthenium-tris-1,4,5,8-tetraazaphenanthrene: model for photosensitized DNA oxidation, *Photochem. Photobiol.*, **1992**, *55*, 681-689.

<sup>13</sup> Morozova, O. B., Kiryutin, A. S., Sagdeev, R. Z., Yurkovskaya, A. V.; Electron transfer between guanosine radical and amino acids in aqueous solution. 1. Reduction of guanosine radical by tyrosine, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 7439-7448.

<sup>14</sup> Steenken, S. ; Purine bases, nucleosides, and nucleotides: Aqueous solution redox chemistry and transformation reactions of their radical cations and e<sup>-</sup> and OH adducts, *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 503-520.

<sup>15</sup> Morozova, O. B., Yurkovskaya, A. V., Vieth, H.-M., Sagdeev, R.; Intramolecular electron transfer in tryptophan-tyrosine peptide in photoinduced reaction in aqueous solution, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 1088-1096.

<sup>16</sup> Lebedeva, N. V., Schmidt, R. D., Concepcion, J. J., Brennaman, M. K., Stanton, I. N., 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<sup>ll</sup>(bpy)<sub>2</sub>(bpz)]<sup>2+</sup> by hydroquinones, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 3346-3356.

<sup>17</sup> Steenken, S., Jovanovic, S. V.; How easily oxidizable is DNA? One-electron reduction potentials of adenosine and guanosine radicals in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 617-618.

<sup>18</sup> Butler, J., Land, E. J., Swallow, J. ; Comment of "electron-transfer reactions of tryptophan and tyrosine derivatives", *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 3114-3116.

<sup>19</sup> Eggins, B. R.; Interpretation of electrochemical reduction and oxidation waves of quinone-hydroquinone system in acetonitrile, *J. Chem. Soc. D*, **1969**, 1267-1268.

<sup>20</sup> Ji, X., Banks, C. E., Silvester, D. S., Waim; A. J., Compton, R. G.; Electrode kinetic studies of the hydrquinone-benzoquinone system and the reaction between hydroquinone and ammonia in propylene carbonate: application to the indirect electroanalytical sensing of ammonia, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 1496-1504.

<sup>21</sup> Webster, R. A., Xia, F., Pan, M., Mu, Shichun, Dale, S. E. C., Tsang, S. C., Hammett, F. W., Bowen, C. R., Marken, F. ; Voltammetric probing of pH at carbon nanofiber-Nafion<sup>TM</sup>-carbon nanofiber membrane electrode assemblies, *Electrochim. Acta*, **2012**, *62*, 97-102.

<sup>22</sup> Les calculs exploitant le théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*, DFT) ont été réalisés par le Dr Emilie Cauët, le Dr Stuart Bogatko et le Prof. Nathalie Vaeck du Service de Chimie Quantiqueet photophysique de l'Université libre de Bruxelles, dans le cadre de la thèse d'Epiphanie Mugeniwabagara.

<sup>23</sup> Theunissen, C.; Mémoire de Master: Synthèse d'un nouveau complexe tris-hétéroleptique de Ru(II): Le [Ru(TAP)(bpz)(HAT)]<sup>2+</sup>, Université libre de Bruxelles, 2012.

# 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<sup>II</sup> 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-tétraazaphénanthrèno[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 <sup>18</sup>O, 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<sup>II</sup> 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(diminoTAP)]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 [Ru(TAP)2(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 [Ru(phen)2(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 [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup> 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 [Ru(TAP)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup> 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. II 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 [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup> et le [Ru(phen)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup>, nous avons examiné les synthèses permettant d'obtenir les complexes à base du ligand TAPHAT. Au départ du complexe [Ru(phen)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup> nous avons pu obtenir les complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup> et [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)Ru(phen)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>. Cela a également permis de mettre au point une méthode d'autocondensation 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'autocondensation. 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 <sup>1</sup>H 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 1,10phénanthroline et 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène aient pu être synthétisés, nous ne sommes parvenu qu'à obtenir les complexes [Ru(phen)2(DPQQX)]2+ et [Ru(TAP)2(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  $\pi$  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 [Ru(TAP)2(HAT)]2+ et [Ru(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 [Ru(TAP)2(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 [Ru(TAP)2(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 [Ru(phen)2(TAPHAT)]2+ et [Ru(TAP)2(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<sup>II</sup>. 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 n-déficients. Nous avons également pu voir que le schéma photophysique « classique » du [Ru(bpy)3]2+ n'est applicable que pour des complexes de ruthénium<sup>II</sup> 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 <sup>3</sup>LC. Il conviendra impérativement dans le futur de réaliser des mesures à températures variables afin d'établir un schéma photophysique pour les complet complexes [Ru(TAP)2(HATPHE)]2+, les complexes à base de DPQQX, PDPPZ, et TAPQX et surtout pour les complexes à base du ligand TAPHAT.

# Volet C

# **Partie Expérimentale**

# 1. Techniques expérimentales 1.1. Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption ont été relevés sur des spectrophotomètres UV-visible Perkin/Elmer lambda 40 ou lambda 35. Les lampes utilisées sont une lampe à filament de tungstène lors des mesures réalisées dans la gamme de longueurs d'ondes comprises dans le visible et une lampe au deutérium pour les mesures réalisées dans l'UV. Les données obtenues sont converties au format ASCII par le programme du spectrophotomètre et sont ensuite traitées via le programme OriginPro.

# 1.2. Spectroscopie d'émission stationnaire

Les spectres d'émission ont été relevés sur un fluorimètre Shimadzu RF-5301 PC. La source excitatrice est une lampe au Xénon d'une puissance de 150 W. Le détecteur est un tube photomultiplicateur PMT Hamamatsu R928. Les spectres d'émission ainsi obtenus sont corrigés en fonction de la réponse du photomultiplicateur à différentes longueurs d'ondes. Cette correction est effectuée après calibration de la réponse du photomultiplicateur à l'aide d'une lampe tungstène-halogène de référence. (Edinburgh Analytical Instruments, 10W, 200-2600 nm). Les données obtenues sont ensuite converties au format ASCII à l'aide du programme Panorama fluorescence avant d'être traitées sur OriginPro.

# 1.3. Détermination des rendements quantiques de luminescence

Les rendements quantiques de luminescence des différents complexes étudiés au cours de cette thèse de doctorat ont été déterminés en comparant l'aire de la courbe d'émission d'une solution inconnue avec l'aire de la courbe d'émission d'une solution de référence. Dans notre cas, la référence a toujours été le complexe [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> dont le rendement quantique de luminescence vaut 0,028 dans l'eau sous air et 0,042 dans l'eau sous argon. Le rendement quantique du complexe inconnu peut alors être déterminé à l'aide de l'équation suivante :

$$\phi_{em} = \phi_{em}^{ref} \int \frac{I_{em} d\nu A_{ref}^{A} \eta_{x}^{2}}{I_{em}^{ref} d\nu A_{x}^{A} \eta_{ref}^{2}}$$

# 1.4. Détermination des coefficients d'extinction molaire

Les coefficients d'extinction molaire rapportés dans cette thèse de doctorat ont été déterminés par la technique dite des pesées et dilutions. Cette méthode consiste à peser une quantité précise de complexe pour en réaliser une solution stock. Cette solution est ensuite diluée afin d'obtenir au minimum six valeurs d'absorbance différentes. Connaissant l'absorbance et la concentration, il est possible d'établir une droite de régression linéaire dont la pente correspond au coefficient d'extinction molaire. Afin d'obtenir plus de reproductibilité, chaque coefficient d'extinction molaire a été déterminé à trois reprises, donc à partir de trois pesées différentes, afin d'obtenir une moyenne.

# 1.5. Détermination des durées de vie de l'état excité

Les durées de vie de luminescence des espèces ont été déterminées à l'aide de deux techniques, à savoir par laser pulsé ou par spectroscopie d'émission résolue dans le temps (TCSPC). Dans le cas des composés non luminescents, la durée de vie a été déterminée par absorption transitoire.

# 1.5.1. Par laser pulsé

Certaines durées de vie de luminescence présentées au cours de ce travail ont été déterminées par la mesure de la décroissance de l'émission au cours du temps suite à une excitation par laser pulsé. Le laser utilisé est un laser pulsé de type Nd :YAG (Q-switched, Continuum Inc.). Il possède un cristal au grenat d'yttrium aluminium dopé au néodyme. Ce cristal est excité à l'aide d'une lampe flash et produit alors un rayonnement à 1064 nm. Ce rayonnement passe ensuite au travers d'un doubleur et d'un tripleur de fréquence, produisant ainsi un rayonnement à 532 nm et un à 355 nm. Le rayonnement à 355 nm peut être utilisé tel quel ou peut être acheminé vers un oscillateur paramétrique optique (OPO, continuum Inc.), ce qui permet de produire des longueurs d'ondes allant de 410 nm à 2300 nm. Une fois la longueur d'onde sélectionnée, le rayonnement est alors partiellement absorbé par l'échantillon, dont l'absorbance est inférieure à 0,2. La luminescence de l'échantillon est alors détectée de manière perpendiculaire au faisceau excitateur. La longueur d'onde à détecter est sélectionnée à l'aide d'un monochromateur de type Czerny-Turner (Spectra Pro 2300i, Acton Research Corporation). Parmi les trois réseaux disponibles, celui offrant la meilleure résolution, et donc le plus grand nombre de rainures, est utilisé. Le signal lumineux arrive ensuite à un photomultiplicateur Hamamatsu multialkali R928 et le signal est enregistré par un oscilloscope digital (HP 54200A). Le signal obtenu est enregistré au format ASCII et est ensuite traité à l'aide du programme IGOR afin d'extrapoler une durée de vie de l'état excité.

# 1.5.2. Par spectroscopie d'émission résolue dans le temps

Certaines durées de vie de luminescence présentées au cours de ce travail ont été déterminées à l'aide d'une technique de *Time-Correlated Single Photon Counting* FL-900 CDT d'Edinburgh Instruments. L'appareillage est également constitué de deux monochromateurs M300 ainsi que d'un phototube Hamamatsu R955 comme détecteur. Ce phototube est refroidi à -33°C afin de diminuer le bruit de fond. L'échantillon, d'une absorbance inférieure à 0,2 est excité à l'aide d'une diode laser (PDL455, pulse de 96,1 ps à 438,9 nm, puissance de 50 mW à une fréquence de 10 MHz) et la luminescence de l'échantillon est détectée de manière perpendiculaire à la source excitatrice. Un *Time to Amplitude Converter* TAC est enclenché par un signal « Start » et reçoit un signal « Stop » lorsque le premier photon est détecté à l'aide du phototube. Cette mesure permet de déterminer le temps mis par le premier photon émis pour atteindre le détecteur. Cette mesure est répétée un grand nombre de fois jusqu'à obtenir un total de 10000 coups au phototube. A ce stade, un histogramme est reconstruit et une durée de vie peut alors être extrapolée à l'aide d'une fonction multiexponentielle comprise dans le programme du fabricant.

# 1.6. Photolyse éclair laser

La photolyse éclair laser permet de détecter des espèces transitoires et d'en étudier les cinétiques de disparition. Cette technique repose sur une différence d'absorption d'un échantillon avant et après excitation par laser pulsé. A quelques différences près, l'appareillage utilisé est le même que pour les mesures de durées de vie par laser pulsé. De manière pratique, les expériences sont réalisées à l'aide de deux sources lumineuses orientées de manière perpendiculaire l'une à l'autre. La première source est appelée « pump » et est constituée d'un laser de type Nd :YAG comme décrit précédemment. La deuxième source lumineuse est appelée « probe » et est une lampe analytique au Xénon de 500 Watts. Le rayonnement de cette lampe est partiellement absorbé par l'échantillon qui aura été préalablement excité et arrive alors dans le monochromateur. Cette fois-ci, c'est le réseau comportant le plus petit nombre de rainures qui est utilisé car il permet de mesurer une plus grande zone spectrale, étendue

généralement sur 300 nm. Le rayonnement est ensuite détecté par une Intensified Charge Coupled Device camera (ICCD camera, PI-MAX, 1024x256 pixels, Princeton Instruments) reliée à un contrôleur CCD (Princeton Instruments ST133/U PTG Micromax). La caméra ainsi que les paramètres utiles à l'acquisition sont contrôlés à l'aide du logiciel du fabricant (WinSpec 32, Princeton Instrument) et d'un Programmable Time Generator (PTG, princeton Instrument).

# 1.7. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été relevés sur les instruments Bruker Avance 300, Varian VNMRS 400 et Varian VNMRS 600. Les déplacements chimiques sont mesurés en ppm par rapport au signal résiduel du solvant, utilisé comme référence interne.

### 1.8. Spectrométrie de masse

Différentes techniques d'ionisation ont été utilisées au cours de cette thèse afin de relever des spectres de masse. Les spectres de masse des composés présentés dans le chapitre III ont été relevés par ionisation électronique alors que les spectres de masse des complexes de ruthénium<sup>II</sup> ainsi que d'autres molécules ont été relevés soit par ionisation en mode électrospray soit par MALDI. Les spectres de masse des molécules dont la synthèse a déjà été rapportée dans la littérature ont été enregistré en mode d'ionisation par électrospray à l'aide d'un spectromètre ESI-MS ThermoQuest, modèle Finnigan LCQ Deca couplé à une HPLC.

Les spectres de masse relevé par ionisation électronique (EI-MS) on été enregistrés sur un spectromètre de masse en tandem (Waters AutoSpec 6F, Manchester, UK) qui présente une géométrie E1B1E2E3B2E4, où E représente un secteur électrostatique et B représente un secteur magnétique. Les conditions typiques sont un potentiel d'accélération de 8 kV, 200 µA de « trap current », 200°C comme température de la source, et une énergie cinétique d'ionisation de 70 eV. Le relevé de spectres à haute résolution a été réalisé en utilisant le perfluorokérosène (PFK) comme référence interne. La résolution du spectromètre de masse est de R = 10000 à 5% d'intensité du pic.

Les spectres ESI ont été relevés sur un spectromètre de type Waters Q-ToF2. La solution d'analyte (concentration typique de 10 µg/mL) est amenée à la source de l'ESI à un débit de 5mL/min. Les conditions typiques sont un potentiel de 3,1 kV appliqué au capillaire, un potentiel de cône de 40V, une température à la source de 80°C et une température de désolvatation de 120°C. De l'azote sec est utilisé comme gaz porteur. Les mesures HRMS ont été réalisées avec une résolution de 10000 en utilisant le pic à rapport m/z de 322,7882 Th, provenant d'une solution de NaI (10mg/mL isopropanol/eau), comme référence interne.

Les spectres MALDI ont été relevés sur un spectromètre Waters Q-ToF Premier équipé d'un laser à azote émettant à 337 nm avec une puissance maximale de 500 J/m<sup>2</sup>. Les pulses sont d'une durée de 4 ns avec une fréquence de répétition de 20 Hz. La matrice utilisée lors de ces analyses est constituée de trans-2-[3-(4-terbutylphényl)-2-méthyl-2-propènylidène]malonitrile (DCTB).

# 1.9. Chromatographie liquide à haute performance

Un système de chromatographie liquide à haute performance HPLC Waters est disponible au laboratoire en mode analytique ainsi qu'en mode semi-préparatif. Le mode analytique permet de réaliser des suivis de synthèses ainsi que d'optimiser les gradients afin de purifier certains composés. Le mode semi-préparatif a été utilisé pour purifier les composés présentés dans le chapitre VIII de ce travail. Cette HPLC est constituée d'une pompe quaternaire 2535, d'un autosampler 2707, d'un four à colonne pour le système analytique, d'un détecteur à barrette de diodes PDA 2998, d'un fluorimètre

2475 ainsi que d'un collecteur de fractions WFC-III. Tous ces composants sont contrôlés à l'aide du logiciel Empower 3. Les solvants utilisés sont de pureté HPLC et sont dégazés par une unité de dégazage en ligne lorsque le mode analytique est utilisé et par bullage à l'Hélium lorsque c'est le mode semi-préparatif qui est utilisé. Les colonnes utilisées sont des colonnes Waters C18, série Atlantis T3.

# 1.10. Illumination continue

L'appareillage d'illumination continue a été utilisé pour réaliser des mesures de photostabilité ainsi que les mesures de photo-isomérisation présentées au chapitre II. Dans tous les cas, la source lumineuse est une lampe à arc au Xénon d'une puissance de 500 W (Thermo Oriel). Le faisceau lumineux passe au travers d'une cellule contenant de l'eau et une cellule contenant du nitrite de potassium 0,1M, ce qui permet d'éliminer la composante infrarouge ainsi qu'une partie de la composante ultraviolette. Dans le cadre des mesures de photo-isomérisation, un filtre permet d'éliminer toutes les longueurs d'ondes inférieures à 400 nm. Le faisceau lumineux est ensuite focalisé sur une cellule contenant l'échantillon.

# 1.11. Voltampérométrie cyclique

Les potentiels d'oxydo-réduction des complexes de ruthénium<sup>II</sup> ont été déterminés par voltampérométrie cyclique ainsi que par voltammétrie à pulse différentiel. Le dispositif comprend trois électrodes : une électrode de référence qui est une électrode au calomel saturé en KCl (Perkin-Elmer Instruments), une électrode de travail qui est une électrode de platine (Princeton Applied Research) et une contre électrode qui est un fil de platine torsadé. La cellule électrochimique est reliée à un potentiostat Autolab PDSTAT 100 qui est connecté à un ordinateur PC compatible. Les potentiels d'oxydo-réduction des complexes de ruthénium<sup>II</sup> ont été mesurés dans l'acétonitrile à une concentration de 1x10<sup>-4</sup>M. De l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium était utilisé comme électrolyte, à une concentration de 0,1 M.

# 1.12. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges présentés dans ce travail ont été relevés sur un spectromètre Bruker alpha. Cet appareil est constitué d'un cristal de Germanium sur lequel est posé et pressé l'échantillon. Les spectres sont relevés en mode réflexion totale atténuée et sont analysés, traités et exportés à l'aide du programme OPUS fourni par le fabricant.

# 1.13. Synthèse sous irradiation micro-ondes

La technologie micro-ondes permet de réaliser un « chauffage diélectrique ». Cette technologie s'est avérée être une technique très utile en chimie organique. En plus d'une diminution du temps de réaction, le chauffage micro-ondes est aussi connu pour réduire les réactions secondaires, augmenter les rendements et augmenter la pureté ainsi que la reproductibilité des réactions organiques.

Les micro-ondes se situent dans la région du spectre électromagnétique entre les ondes infrarouges et les fréquences radio. Ces micro-ondes sont absorbées par les matériaux diélectriques. L'absorption de l'énergie micro-onde induit deux mécanismes, à savoir la rotation dipolaire ainsi que la conduction ionique. En l'absence de champ électrique, les collisions moléculaires tendent à maintenir une orientation parfaitement isotropique des molécules. Cela veut dire que pour chaque dipôle pointant dans une direction, il y a statistiquement un dipôle correspondant qui pointe dans la direction opposée.

En présence d'un champ électrique, la molécule aligne son dipôle de manière parallèle au champ. La molécule oscille avec le champ électrique oscillant.

La conduction ionique résulte du comportement des ions présents dans le milieu. Un anion chlorure par exemple va migrer vers le champ positif et de manière opposée au champ négatif grandissant. Les ions se déplacent donc en fonction du signe du champ électrique. Les molécules vont ensuite dissiper de l'énergie sous forme de chaleur par un phénomène de perte diélectrique. Le transfert de l'énergie micro-onde est rapide et direct avec n'importe quel composé absorbant. Ce transfert résulte en une haute température instantanée qui va activer un grand pourcentage de molécules et leur fournir une quantité d'énergie supérieure à l'énergie d'activation, menant donc préférentiellement au produit thermodynamique. Les micro-ondes ne diminuent cependant pas l'énergie d'activation qui reste constante pour chaque réaction.

Les synthèses micro-ondes ont été réalisées au cours de ce travail à l'aide d'un appareil micro-ondes de type CEM-Discover. Ce type d'appareil permet de moduler la puissance appliquée de 1 à 300 watts et offre aussi une régulation de la température allant de la température ambiante à 300°C en un temps souvent inférieur à la minute. Le système peut évoluer sous deux régimes, à savoir un régime en système fermé permettant de travailler à des pressions allant de 0 à 300 psi, ainsi qu'un régime en système ouvert offrant la possibilité de travailler à pression atmosphérique. Le temps d'expérience est généralement inférieur à 60 minutes.

# 1.14. Analyse centésimale

Les analyses centésimales ont été réalisées par la compagnie Medac Ltd. basée à Surrey au Royaume-Uni.

# 1.15. Dichroïsme circulaire

Les mesures de dichroïsme circulaire ont été réalisées en collaboration avec les Dr. J. Rubio Magnieto et M. Surin de l'université de Mons. Les spectres de dichroïsme circulaire ont été relevés sur un appareil Chirascan CD Spectrometer. Ce dernier permet de relever simultanément un spectre de dichroïsme circulaire ainsi qu'un spectre d'absorption. Un régulateur de température intégré permet de thermostatiser le système afin d'effectuer des mesures à température variables. Les données sont ensuite traitées par le programme du fabricant avant d'être exportées.

# 2. Partie expérimentale

# 2.1. Synthèse des molécules organiques

# 2.1.1. Synthèse du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Le 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène a été synthétisé selon une procédure décrite dans la littérature. [1]

02N 5 N4 3

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-CD<sub>3</sub>CN): 8,28 (1H, d, H<sub>8</sub>, J = 9,2 Hz), 8,53 (1H, dd, H<sub>7</sub>, J = 2,5 et 9,2 Hz), 8.94 (1H, d, H<sub>5</sub>, J = 2,5 Hz), 9,03 (2H, s, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-CD<sub>3</sub>CN): 149,57; 148,87; 146,34; 142,75; 132,36; 126,71. ESI-MS : m/z = 176,2 (M + H<sup>+</sup>, 100%). IR (neat,  $v_{max}$ /cm<sup>-1</sup>): 3093-3059 (v C-H aromatique), 1612 (v C=C), 1544 (v C=N quinoxaline), 1522 ( $v_{asym}$  Ar-NO<sub>2</sub>), 1344 ( $v_{sym}$  Ar-NO<sub>2</sub>), 1189 (v C-N quinoxaline), 1074-1021 (déformation C-H dans le plan), 872 (v C-NO<sub>2</sub>), 813-743 (déformation C-H hors du plan).

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 7,17 (1H, d, H<sub>8</sub>, J = 9,7 Hz), 8,28 (1H, d, H<sub>7</sub>, J = 9,7 Hz), 8,50 (2H, Se, NH<sub>2</sub>), 8,93 (1H, d, H<sub>2</sub>, J = 1,9 Hz), 9,09 (1H, d, H<sub>3</sub>, J = 1,9 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 148,79 ; 145,79 ; 145,02 ; 143,16 ; 134,11 ; 126,04 ; 114,31. ESI-MS : m/z= 191,2 (M + H<sup>+</sup>, 100%), 402,9 (2M + Na<sup>+</sup>, 30%), 418,8 (2M + K<sup>+</sup>, 12%). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 3424 ( $v_{asym}$  Ar-NH<sub>2</sub>), 3300 ( $v_{sym}$  Ar-NH<sub>2</sub>), 1619 (déformation « cisaillement » NH<sub>2</sub>), 1596 (v C=C), 1561 (v C=N quinoxaline), 1511 ( $v_{asym}$  Ar-NO<sub>2</sub>), 1377 ( $v_{sym}$  Ar-NO<sub>2</sub>), 1292 (v C-NH<sub>2</sub>), 1074 (déformation C-H dans le plan), 877 (v C-NO<sub>2</sub>), 806-743 (déformation C-H hors du plan).

 $r_{H_2N} = \frac{1}{N_1} \frac{1}{N_2} \frac{1}{N_1} \frac{1}{N_2} \frac{1}{N_1} \frac{1}{N_2} \frac{1}{N_1} \frac{1$ 

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-CD<sub>3</sub>CN): 4,44 (4H, Se, NH<sub>2</sub>), 7,31 (2H, dd, H<sub>7</sub>, H<sub>8</sub>, J = 8,9 et 15,2 Hz), 8,56 (2H, dd, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, J = 1,8 et 12,7 Hz). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-CD<sub>3</sub>CN) : 143,46; 142,21; 139,04; 134,59 ; 134,11; 127,85; 123,02; 119,10. ESI-MS : m/z = 161,2 (M + H<sup>+</sup>, 100%). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 3380 ( $v_{asym}$  Ar-NH<sub>2</sub>), 3307 ( $v_{sym}$  Ar-NH<sub>2</sub>), (déformation « cisaillement » NH<sub>2</sub>), 1569 (v C=C), 1073 (déformation C-H dans le plan), 808-779 (déformation C-H hors du plan).



RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-CDCl<sub>3</sub>): 8,32 (2H, s, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>), 9,06 (2H, d, H<sub>2</sub>, H<sub>7</sub>, J = 2,0 Hz), 9,13 (2H, d, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>, J = 2,0 Hz). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-CDCl<sub>3</sub>): 146,60; 145,36; 144,47; 141,12; 132,03. ESI-MS : m/z = 183,3 (M + H<sup>+</sup>, 78%), 205,1 (M + Na<sup>+</sup>, 25%), 387,0 (2M + Na<sup>+</sup>, 100%), 568,7 (3M + Na<sup>+</sup>, 15%). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 3018 (υ C-H aromatique), 1494 (υ C=N quinoxaline), 1416 (υ C-C), 1093-1022 (déformation C-H dans le plan), 886-746 (déformation C-H hors du plan).

### 2.1.2. Synthèse du 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

#### Synthèse du 1,2-diamino-4-fluorobenzène 2.1.2.1.

La synthèse du 1,2-diamino-4-fluorobenzène a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature. [2, 3]

<sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-CDCl<sub>3</sub>): 3,32 (4H, Se, NH<sub>2</sub>), 6,40 (1H, m, H<sub>5</sub>), 6,61 (1H, dd, H<sub>6</sub>, J = 5,5  $\begin{array}{l} & \text{F}_{4} & \text{F}_{3} & \text{F}_{2} \\ & \text{F}_{4} & \text{F}_{3} & \text{F}_{2} \\ & \text{F}_{4} & \text{F}_{3} & \text{F}_{2} \end{array} \begin{array}{l} \text{F}_{4} & \text{F}_{3} & \text{F}_{3} \\ & \text{F}_{4} & \text{F}_{3} & \text{F}_{2} \\ & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} \\ & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} \\ & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} \\ & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} \\ & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} & \text{F}_{4} \\ & \text{F}_{4} & \text{F}_{4}$ 3398 (vasym Ar-NH2), 3311 (vsym Ar-NH2), 3088 (v C-H aromatique), 1631 (déformation NH2 (harmonique)), 1508 (v aromatique tri-substitué), 1245 (v C-NH2), 1158 (v C-F), 970 (déformation C-H dans le plan), 848-751 (déformation C-H hors du plan).

#### Synthèse du 1,2-diparatoluènesulfonamide-4-fluorobenzène 2.1.2.2.

La synthèse du 1,2-diparatoluènesulfonamide-4-fluorobenzène a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature. [2, 3]



<sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-d<sub>6</sub>): 2,35 (6H, s, CH<sub>3</sub>), 6,85 (3H, m, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub>), 7,35 (4H, m,  $\begin{array}{l} & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 2\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & H-Ar), 7,57 (2H, d, H-Ar, J = 8,3 Hz), 7,66 (2H, d, H-Ar, J = 8,3 Hz), 9,38 (2H, Se, NH). \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 0\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 0\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\\ 9\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{c} 1\\ 3\end{array} \right)^{2} \\ & \overset{\circ}{}_{5} \left( \begin{array}{$ H-Ar), 7,57 (2H, d, H-Ar, J = 8,3 Hz), 7,66 (2H, d, H-Ar, J = 8,3 Hz), 9,38 (2H, Se, NH). Hz); 107,78 (d, J = 26,9 Hz) 21,00. ESI-MS : m/z = 457 (M + Na<sup>+</sup>, 100%), 890,8 (2M + Na<sup>+</sup>, 84%). IR (neat, vmax/cm<sup>-1</sup>): 3328 (v N-H), 3209 (v sulfonamide), 1597 (déformation N-H), 1325 (vasym SO<sub>2</sub>), 1149 (vsym SO<sub>2</sub>), 1120 (v C-F), 1017 (déformation C-H dans le plan), 892-762 (déformation C-H hors du plan).

#### 2.1.2.3. Synthèse du 1,2-diparatoluènesulfonamide-4-fluoro-5-nitrobenzène

La synthèse du 1,2-diparatoluènesulfonamide-4-fluoro-5-nitrobenzène a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature. [2, 3]



<sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-d<sub>6</sub>): 2,37 (6H, s, CH<sub>3</sub>), 7,18 (1H, d, H<sub>3</sub>, J = 13,6 Hz), 7,38 (4H, m, H-Ar), 7,59 (2H, d, H-Ar, J = 14,3 Hz), 7,60 (1H, d, H<sub>6</sub>, J = 1,6 Hz), 7,77 (2H, d, H-Ar,  $\begin{array}{l} \begin{array}{c} m, H-Ar, 7, 59 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,60 \ (1H, d, H_6, J=1,6 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,60 \ (1H, d, H_6, J=1,6 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,60 \ (1H, d, H_6, J=1,6 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,60 \ (1H, d, H_6, J=1,6 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,60 \ (1H, d, H_6, J=1,6 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,60 \ (1H, d, H_6, J=1,6 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,60 \ (1H, d, H_6, J=1,6 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,60 \ (1H, d, H_6, J=1,6 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,60 \ (1H, d, H_6, J=1,6 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,60 \ (1H, d, H_6, J=1,6 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,60 \ (1H, d, H_6, J=1,6 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,60 \ (1H, d, H_6, J=1,6 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,60 \ (1H, d, H_6, J=1,6 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H-Ar, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, H, J=14, 3 \ Hz), 7,77 \ (2H, d, Hz), 7,77 \ (2H,$ vmax/cm<sup>-1</sup>): 3479 (vasym Ar-NH2), 3381 (vsym Ar-NH2), 3067 (v C-H aromatique), 1746 (bande de combinaison de v C-H), 1633 (déformation NH<sub>2</sub>), 1528 (v<sub>asym</sub> NO<sub>2</sub>), 1290 (v<sub>sym</sub> NO2), 1089 (v C-F), 864 (v C-NO2).

#### 2.1.2.4. Synthèse de la 1,2-diamino-4-fluoro-5-nitrobenzène

La synthèse du 1,2-diamino-4-fluoro-5-nitrobenzène a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature. [2, 3]

<sup>1</sup>H (399,9 MHz, δ-CD<sub>3</sub>CN): 3,83 (2H, Se, NH<sub>2</sub>), 4,99 (2H, Se, NH<sub>2</sub>), 6,44 (1H, d, H<sub>6</sub>, J =  $\begin{array}{l} & \begin{array}{c} & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & &$ CD<sub>3</sub>CN): 152,99 (d, J = 252,9); 145,95 (d, J = 11,6), 130,581;112,365 (d, J = 2,1), 110,30; 101,51 (d, J = 25,8). <sup>13</sup>C découplé fluor (100,6 MHz, δ- CD<sub>3</sub>CN): 152,00; 145,95; 130,58; 112,36; 110,30; 101,50. ESI-MS: 365,00 (2M + Na<sup>+</sup>, 100%), 194,13 (M + Na<sup>+</sup>, 80%). IR (neat, v<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>): 3479 (v<sub>asym</sub> Ar-NH<sub>2</sub>), 3381 (v<sub>sym</sub> Ar-NH<sub>2</sub>), 3067 (v C-H aromatique), 1746 (bande de combinaison de v C-H), 1633 (déformation NH2), 1528 (vasym NO2), 1290 (vsym NO2), 1089 (v C-F), 864 (v C-NO2).

#### 2.1.2.5. Synthèse de la 6-fluoro-7-nitroquinoxaline

La synthèse de la 6-fluoro-7-nitroquinoxaline a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature. [2, 3]

<sup>1</sup>H (399,9 MHz,  $\delta$ -CD<sub>3</sub>CN): 8,04 (1H, d, H<sub>8</sub>, J = 11,6 Hz), 8,82 (1H, d, H<sub>5</sub>, J = 7,7 Hz),  $^{0_2N}$   $^{8}$   $^{N}$   $^{2}$  9,01 (2H, dd, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, J = 1,2 et 6,0 Hz). <sup>1</sup>H découplé fluor (399,9 MHz,  $\delta$ -CD<sub>3</sub>CN): 8,04 (1H, s, H<sub>8</sub>), 8,82 (1H, s, H<sub>5</sub>), 9,01 (2H, dd, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, J = 1,2 et 6,0 Hz). <sup>13</sup>C (100,6 MHz, δ- $CD_3CN$ : 154,87 (d, J = 261,9 Hz); 150,12 ; 148,39 (d, J = 2,9 Hz) ; 146,20 (d, J = 12,3 Hz); 140,59 ; 139,56 ; 129,30 ; 117,48 (d, J = 21,1 Hz). <sup>13</sup>C découplé fluor (100,6 MHz, δ- CD<sub>3</sub>CN): 154,87 ;150,12 ; 148,39 ; 146,20 ; 140,59 ; 139,55 ; 129,30 ; 117,48. ESI-MS : m/z = 194.3 (M + H<sup>+</sup>, 100%). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 3012 (v C-H aromatique), 1622 (v C=C), 1578 (v C=N quinoxaline), 1530 (vasym Ar-NO2), 1344 (vsym Ar-NO2), 1199 (v C-N quinoxaline), 1064 (v C-F), 857 (v C-NO2).

#### 2.1.2.6. Synthèse de la 6-méthoxy-7-nitroquinoxaline

La synthèse de la 6-méthoxy-7-nitroquinoxaline a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature. [3]

 $^{O_2N}$   $^{8}$   $^{1}$ 140,22; 139,67; 131,80; 127,25; 125,37; 97,68; 56,14. ESI-MS : m/z = 206,3 (M + H<sup>+</sup>, 100%). IR (neat, vmax/cm<sup>-1</sup>): 3060 (v C-H aromatique), 1621 (v C=C), 1523 (vasym Ar-NO2), 1491 (v C=N quinoxaline), 1347 (v<sub>sym</sub> Ar-NO2), 1233 (v C-N quinoxaline), 1199 (vasym C-O-C), 1002 (vsym C-O-C), 845 (v C-NO2), 789-754 (déformation C-H hors du plan).

# 2.1.2.7. Synthèse de la 5-amino-7-méthoxy-6-nitroquinoxaline

La synthèse de la 5-amino-7-méthoxy-6-nitroquinoxaline a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature. <sup>[1]</sup>

# Schéma Général :



# Mode Opératoire :

Du méthanolate de sodium est préparé en ajoutant du sodium métallique (0,81g, 35,2 mmol) à 43 mL de méthanol bidistillé. Après disparition du sodium métallique, du chlorhydrate d'hydroxylamine (1,1g, 15,8 mmol) dans 10 mL de méthanol bidistillé est ajouté à la solution. Après décantage du chlorure de sodium formé, la solution est filtrée et versée dans une solution chaude de 6-méthoxy-7nitroquinoxaline (2,04g, 1,82 mmol) dans 54 mL de méthanol. Ce dernier passe d'une coloration jaune pâle à orange jusqu'à arriver à une coloration orange foncée. L'apparition d'un précipité est rapidement observée. L'évolution de la réaction est suivie par CCM (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>:Acétone 8 :2). Une fois la réaction complète, le milieu réactionnel est amené à température ambiante. Le précipité ainsi formé est filtré et rincé au méthanol froid. Ce solide est ensuite recristallisé dans du propan-1-ol pour donner des aiguilles d'une couleur jaune doré (1,33g, 61%).

<sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ- CDCl<sub>3</sub>): 4,01 (3H, s, CH<sub>3</sub>O), 6,68 (1H, s, H<sub>8</sub>), 6,97 (2H, Se, NH<sub>2</sub>), 8,53 (1H, d, H<sub>3</sub>, J = 1,9 Hz), 8,80 (1H, d, H<sub>2</sub>, J = 1,9 Hz). <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ- CDCl<sub>3</sub>): 155,70; 148,23; 146,25; 143,37; 140,49; 130,22; 126,20; 95,57, 56,87. ESI-MS : m/z = 462,9 (2M + Na<sup>+</sup>, 100%), 243,1 (M + Na<sup>+</sup>, 25%), 221,3 (M + H<sup>+</sup>, 15%). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 3450 ( $v_{asym}$  Ar-NH<sub>2</sub>), 3332 ( $v_{sym}$  Ar-NH<sub>2</sub>), 1626 (v C=C), 1590 (déformation « cisaillement » NH<sub>2</sub>), 1512 ( $v_{asym}$  Ar-NO<sub>2</sub>), 1328 ( $v_{sym}$  Ar-NO<sub>2</sub>), 1298 (v quinoxaline), 1148 ( $v_{nsym}$  C-O-C), 1039 ( $v_{sym}$  C-O-C), 868 (v C-NO<sub>2</sub>), 786 (v C-NH<sub>2</sub>).

### 2.1.2.8. Synthèse de la 5,6-diamino-7-méthoxyquinoxaline

La synthèse de la 5,6-diamino-7-méthoxyquinoxaline a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature. <sup>[1]</sup>

### Schéma Général :



# Mode Opératoire :

1,5 mL d'hydrate d'hydrazine 98% sont ajoutés goutte à goutte à une solution de 5-amino-7-méthoxy-6-nitroquinoxaline (1,32g, 6,94 mmol) et de 200 mg de Pd/C 10% dans 62 mL d'éthanol absolu. Ce mélange est porté à 65°C et l'évolution de la réaction est suivie par CCM (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>:Acétone 8 :2). Une fois la réaction complète, la solution est filtrée sur célite afin d'éliminer le catalyseur. Le filtrat ainsi obtenu est évaporé pour donner un solide de couleur orange (1,05 g, 92 %). <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ- CD<sub>3</sub>CN): 4,01 (3H, s, CH<sub>3</sub>O), 4,25 (2H, Se, NH<sub>2</sub>), 4,60 (2H, Se, NH<sub>2</sub>), 6,90 (1H, s, H<sub>8</sub>), 8,49 (2H, dd, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, J = 1,8 et 9,6 Hz). <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ- CD<sub>3</sub>CN): 152,09; 148,88; 146,17; 145,30; 143,84; 137,12; 125,77; 111,18; 58,07. ESI-MS : m/z = 191,3 (M + H<sup>+</sup>, 100%). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 3408 ( $v_{asym}$  Ar-NH<sub>2</sub>), 3381 ( $v_{sym}$  Ar-NH<sub>2</sub>), 1636 (v C=C), 1611 (déformation NH<sub>2</sub>), 1497 (déformation « cisaillement » NH<sub>2</sub>), 1475 (v C=N), 1315 (v C-N), 1173 ( $v_{asym}$  C-O-C), 1077 ( $v_{sym}$  C-O-C), 776 (v C-NH<sub>2</sub>).

# 2.1.2.9. Synthèse du 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

La synthèse de la 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature. <sup>[1, 2]</sup>

# Schéma Général :



## Mode Opératoire :

1,5 mL de glyoxal 40% sont ajoutés goutte à goutte à une suspension chaude de 5,6-diamino-7méthoxyquinoxaline (1,00g, 5,26 mmol) dans 85 mL d'éthanol absolu. Le milieu réactionnel est porté à reflux et l'évolution de la réaction est suivie par CCM (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>:Acétone 8 :2). Une fois la réaction complète, le milieu réactionnel est évaporé. Le résidu obtenu est dissous dans 20 mL d'eau et extrait trois fois à l'aide de chloroforme. La phase organique est séchée, filtrée et évaporée. Le solide obtenu est trituré dans de l'acétone afin de fournir, après filtration, le 9-méthoxy-1,4,5,8tétraazaphénanthrène sous forme d'une poudre grise (0,846g, 76%).

<sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ- CDCl<sub>3</sub>): 4,27 (3H, s, CH<sub>3</sub>O), 7,56 (1H, s, H<sub>10</sub>), 8, 97 (2H, dd, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, J = 1,8 et 5,9 Hz), 9,12 (1H, d, H<sub>6</sub>, J = 1,9 Hz), 9,19 (1H, d, H<sub>7</sub>, J = 2,4 Hz). <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ- CDCl<sub>3</sub>): 156,35; 146,03; 145,71; 145,64; 145,25; 142,81; 141,24; 138,51; 137,33, 106,48; 56,84. ESI-MS : m/z = 447,0 (2M + Na<sup>+</sup>, 100%), 235,2 (M + Na<sup>+</sup>, 15%), 213,3 (M + H<sup>+</sup>, 12%). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1605 (v C=C), 1479-1468 (v C=N quinoxaline), 1144 (déformation C-H dans le plan) -C), 1118 ( $v_{asym}$  C-O-C), 1082 ( $v_{asym}$  C-O-C), 865-844 (déformation C-H hors du plan).

### 2.1.2.10. Synthèse du 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Schéma Général :



# Mode Opératoire :

Le 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène (200 mg, 0,94 mmol) est solubilisé dans 10mL d'acide acétique. La solution est portée à 60°C avant d'y ajouter goutte à goutte 2mL d'acide iodhydrique. Après deux heures à 60°C, la solution est portée à reflux pendant deux heures avant d'être amenée à température ambiante et versée sur 100 mL d'eau glacée. Après neutralisation à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium 50%, le précipité est récolté par filtration, lavé à l'eau et séché au dessicateur. Ce produit est ensuite dissous dans 50 mL d'un mélange THF :H<sub>2</sub>O 1 :1. Le solvant est évaporé sous

pression réduite à 40°C. Cette procédure est répétée plusieurs fois, jusqu'à ce que le solvant évaporé dans le ballon de récupération soit complètement incolore. On récupère ainsi une poudre brune (160mg, 85%).

<sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-MeOD): 7,56 (1H, s, H<sub>10</sub>), 9,02 (2H, dd, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>, J = 2,4 Hz), 9,21 (2H, dd, H<sub>2</sub>, H<sub>7</sub>, J = 2,1 Hz).<sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-MeOD): 147,7; 147,3; 146,8; 146,3; 142,0; 141,0; 108,5. ESI-MS : m/z = 199,1 (M + H<sup>+</sup>, 100%), 221,2 (M + Na<sup>+</sup>, 25%). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 3240, 1607, 1515, 1455, 1338, 1317, 1242.

# 2.1.2.11. Synthèse de la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione

Schéma Général :



# Mode Opératoire :

Le 9-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène (200 mg, 1,01 mmol) est dissous dans 20 mL d'un mélange acétonitrile/eau 3 :1. Le mélange est agité à température ambiante et le (bisacétoxy)iodobenzène (709 mg, 2,2 mmol) est ajouté en une seule portion. La réaction est maintenue sous agitation pendant 24h. Après réaction, le milieu est filtré et le filtrat est évaporé sous pression réduite. Le résidu ainsi obtenu est trituré dans de l'éther diéthylique et filtré. Le solide est récolté et séché au dessicateur pour fournir la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione avec un rendement de 83%.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 8,73 (2H, d, J = 2,7 Hz), 8,78 (2H, d, J = 2,7 Hz). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 180,2 ; 165,9 ; 145,6 ; 145,2 ; 143,8. ESI-MS : m/z = 213,1 (20%, M + H<sup>+</sup>), 235,0 (100%, M + Na<sup>+</sup>), 447,1 (35%, 2M + Na<sup>+</sup>). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1688 ; 1524, 1356 ; 1315 ; 848...

### 2.1.3. Synthèse de la 5,6-diamino-1,10-phénanthroline

## 2.1.3.1. Synthèse de la 1,10-phénanthroline-5,6-dione

La synthèse de la 1,10-phénanthroline-5,6-dione a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature.<sup>[4]</sup>



RMN <sup>1</sup>H (399,9 MHz,  $\delta$ -DMSO- $d_6$ ): 7,67 (2H, dd, H<sub>3</sub>, H<sub>8</sub>, J = 4,6 et 7,8 Hz), 8,39 (2H, dd, H<sub>4</sub>, H<sub>7</sub>, J = 1,8 et 7,8 Hz), 8,99 (2H, dd, H<sub>2</sub>, H<sub>9</sub>, J = 1,8 et 4,6 Hz). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz,  $\delta$ -DMSO- $d_6$ ): 177,74 ; 154,32 ; 152,26 ; 135,64 ; 129,05 ; 125,20. ESI-MS : m/z = 211,4 (M + H<sup>+</sup>).IR (neat, v<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>): 3018 ( $\nu$  C-H aromatique), 1684 ( $\nu$  C=O), 1576-1561 ( $\nu$  C=N quinoxaline), 1414 ( $\nu$  C-C).

# 2.1.3.2. Synthèse de la 1,10-phénanthroline-5,6-dioxime

La synthèse de la 1,10-phénanthroline-5,6-dioxime a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature. <sup>[5]</sup>

### Schéma Général :



# Mode Opératoire :

Un mélange de 1,10-phénanthroline-5,6-dione (0,420g, 2,00 mmol), de chlorhydrate d'hydroxylamine (0,486g, 7,00 mmol) et de carbonate de barium (0,592g, 3,00 mmol) dans 30 mL d'éthanol absolu est porté à reflux pendant 16 heures. Après réaction, le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est ensuite agité pendant 1 minute dans 40 mL d'acide chlorhydrique 0,2M. Il a en effet été remarqué que si le temps était prolongé, le rendement décroissait drastiquement. Après filtration, le précipité jaune pâle est lavé à l'eau, à l'éthanol et séché à l'éther. Le composé est obtenu avec un rendement de 78% et est engagé sans purification supplémentaire dans l'étape suivante.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 7,63 (2H, dd, H<sub>3</sub>, H<sub>8</sub>, J = 4,2 Hz et 8,4 Hz), 8,50 (2H, dd, H<sub>4</sub>, H<sub>7</sub>, J = 1,5 et 6,9 Hz), 8,78 (2H, dd, H<sub>2</sub>, H<sub>9</sub>, J = 1,5 et 4,2 Hz), 13,12 (2H, s, NOH). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 144,70 ; 140,39 ; 128,82 ; 122,59 ; 122,02 ; 121,95. ESI-MS : m/z = 241,1 (M + H<sup>+</sup>). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1514, 1403, 1142, 988, 812, 739.

### 2.1.3.3. Synthèse de la 5,6-diamino-1,10-phénanthroline

La synthèse de la 5,6-diamino-1,10-phénanthroline a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature. <sup>[5]</sup>

# Schéma Général :



# Mode Opératoire :

3,5mL d'hydrate d'hydrazine 98% dans 15mL d'éthanol absolu sont ajoutés goutte à goutte à une suspension de 0,04 g de Pd/C 10% et de phendioxime (0,400 g, 1,63 mmol) dans 100mL d'éthanol absolu sous atmosphère inerte. Le milieu réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 16 heures. Après réaction, la solution chaude est filtrée sur célite (elle-même rincée à plusieurs reprises à l'aide d'éthanol bouillant). Le filtrat est évaporé sous pression réduite et le résidu est trituré dans 30 mL d'eau et gardé au frigo (4°C) pendant une nuit. Le solide jaune est récupéré par filtration et lavé à l'eau froide. Le composé est ensuite séché pour obtenir le produit final avec un rendement de 81%.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 5,22 (4H, Se, NH<sub>2</sub>), 7,61 (2H, dd, H<sub>3</sub>, H<sub>8</sub>, J = 4,1 et 8,4 Hz), 8,48 (2H, dd, H<sub>4</sub>, H<sub>7</sub>, J = 1,1 et 8,4 Hz), 8,78 (2H, dd, H<sub>2</sub>, H<sub>9</sub>, J = 1,3 et 4,0 Hz). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 144,81 ; 140,79 ; 128,38 ; 122,59 ; 121,94 ; 121,90. ESI-MS : m/z = 211,3 (M + H<sup>+</sup>). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 3371, 3261, 3201, 1653, 1484 1433, 799, 733.

# 2.1.3.4. Synthèse de la 5-nitro-1,10-phénanthroline

La synthèse de la 1,10-phénanthroline-5,6-dione a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature. <sup>[6,7]</sup>

 $8 \bigvee_{9=10}^{7} \bigvee_{10=1}^{6-5} \bigvee_{2=3}^{NO_2} \bigvee_{3=3}^{4}$ 

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ- DMSO-d<sub>6</sub>): 9,31 (1H, dd, H<sub>2</sub>, J = 1,7 et 4,3 Hz), 9,27 (1H, dd, H<sub>9</sub>, J = 1,6 et 4,3 Hz), 9,06 (1H, s, H<sub>6</sub>), 8,91 (1H, dd, H<sub>4</sub>, J = 1,6 et 8,6 Hz), 8,80 (1H, dd, H<sub>7</sub>, J = 1,7 et 7,3 Hz), 7,99 (1H, dd, H<sub>3</sub>, J = 4,3 et 8,9 Hz), 7,96 (1H, dd, H<sub>8</sub>, J = 4,3 et 8,2 Hz). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-d<sub>6</sub>): 153,28 ; 151,10 ; 146,74 ; 145,39 ; 143,81 ; 138,39 ; 132,02 ; 125,90 ; 125,50 ; 124,48 ; 124,40 ; 120,30. ESI-MS : m/z = 226.1 (100%). IR (neat.  $v_{mnv}/cm^{-1}$ ): 1520. 1347.

### 2.1.3.5. Synthèse de la 5-amino-6-nitro-1,10-phénanthroline

La synthèse de la 5-amino-6-nitro-1,10-phénanthroline a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature. <sup>[1]</sup>

## Schéma Général :



# Mode Opératoire :

Du méthylate de sodium est préparé par dissolution de sodium métallique (1,35g, 59 mmol) dans 75 mL de méthanol bidistillé. Une fois que le sodium a réagi, du chlorhydrate d'hydroxylamine (1,95g, 28 mmol), préalablement dissous dans 25 mL de méthanol, est ajouté. Après décantation du sel formé, ce dernier est filtré et ajouté à de la 5-nitro-1,10-phénanthroline (0,915g, 4,1 mmol) dans 35 mL de méthanol à reflux. La réaction est suivie par CCM (SiO<sub>2</sub>, DCM/MeOH 10:0,1). Après réaction le solvant est évaporé et le mélange est solubilisé dans de l'éthanol avant d'être versé sur de l'eau glacé. Le précipité est recueilli par filtration, lavé à l'eau et séché au dessicateur. Le produit est obtenu sous la forme d'un solide jaune (0,64g, 65%).

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-d<sub>6</sub>): 9,19 (1H, dd, H<sub>2</sub>, J = 1,0 et 4,1 Hz), 9,07 (1H, dd, H<sub>4</sub>, J = 1,2 et 8,4 Hz), 8,79 (1H, dd, H<sub>9</sub>, J = 1,3 Hz et 4,2 Hz), 8,72 (1H, dd, H<sub>7</sub>, J = 1,3 et 8,6 Hz), 8,61 (1H, s, H<sub>6</sub>), 7,86 (1H, dd, H<sub>3</sub>, J = 4,3 et 8,4 Hz), 7,68 (1H, dd, H<sub>8</sub>, J = 4,2 et 8,6 Hz). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-d<sub>6</sub>): 162,71 ; 156,03 ; 153,45 ; 142,67 ; 139,97 ; 133,78 ; 133,22 ; 130,51. ESI-MS : m/z = 241,1 (M + H<sup>+</sup>). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 3148, 1631, 1264, 1304.

### 2.1.3.6. Synthèse de la 5,6-diamino-1,10-phénanthroline

La synthèse de la 5,6-diamino-1,10-phénanthroline a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature.<sup>[5]</sup>



RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 5,22 (4H, Se, NH<sub>2</sub>), 7,61 (2H, dd, H<sub>3</sub>, H<sub>8</sub>, J = 4,1 et 8,4 Hz), 8,48 (2H, dd, H<sub>4</sub>, H<sub>7</sub>, J = 1,1 et 8,4 Hz), 8,78 (2H, dd, H<sub>2</sub>, H<sub>9</sub>, J = 1,3 et 4,0 Hz). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 144,81 ; 140,79 ; 128,38 ; 122,59 ; 121,94 ; 121,90. ESI-MS : m/z = 211,3 (M + H<sup>+</sup>). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 3371, 3261, 3201, 1653, 1484 1433, 799, 733.

# 2.1.4. Synthèse du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène et 1,4,5,8,9,12hexaazatriphénylène

Le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène ainsi que le 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène ont été synthétisés selon une procédure décrite dans la littérature. <sup>[8-11]</sup>



RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz,  $\delta$ -DMSO- $d_6$ ): 146,89; 122,57. ESI-MS : m/z = 338,25 (M+Na<sup>+</sup>). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1543, 1341, 952



RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d<sub>6</sub>*): 7,36 (6H, Se, NH<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d<sub>6</sub>*): 109,12. ESI-MS : m/z = 259,07 (M+H<sup>+</sup>). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 3318, 3217, 1613, 1445, 1215, 1169, 697.



RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -CHCl<sub>3</sub>) : 4,76 (2H, s, NH<sub>2</sub>), 8,87 (2H, d, H<sub>3,6</sub>, J=1,8 Hz) 8,96 (2H, d, H<sub>2,7</sub>, J=2,0 Hz). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz,  $\delta$ - CHCl<sub>3</sub>) : 144,72 ; 141,90, 138,09 ; 136,53 ; 126,86. ESI-MS : m/z = 213,3 (30%, M+H<sup>+</sup>), 235,1 (10%, M+Na<sup>+</sup>), 446,9 (100%, 2M+Na<sup>+</sup>). IR (neat,  $\nu_{max}$ /cm<sup>-1</sup>): 3322, 2361, 1627, 1469, 1363, 1254, 1078, 860, 676.



RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -CDCl<sub>3</sub>): 9,27 (6H, s, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz,  $\delta$ - CDCl<sub>3</sub>): 147, 21; 142,45. ESI-MS : m/z = 235,1 (35%, M+H<sup>+</sup>), 257,1 (50%, M+Na<sup>+</sup>), 491,0 (100%, 2M+Na<sup>+</sup>). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 2359, 1470, 1371, 1226, 1098, 871.

# 2.1.5. Synthèse alternative du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

# 2.1.5.1. Synthèse de la 5,6-bis(p-toluènesulfonamido)quinoxaline

La synthèse de la 5,6-bis(p-toluènesulfonamido)quinoxaline a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature.<sup>[2]</sup>

Schéma Général :



# Mode Opératoire :

A une solution agitée de 5,6-diaminoquinoxaline (8,0g, 50 mmol) dans 25 mL de pyridine, on ajoute par portion du chlorure de *p*-toluènesulfonyle (19g, 100 mmoles). Le mélange est ensuite porté à reflux pendant 24 heures. Après réaction, le milieu réactionnel est amené à température ambiante et versé sur 400 mL d'eau glacée contenant 15 mL d'acide chlorhydrique, permettant ainsi de précipiter le composé d'intérêt sous la forme d'une poudre brune. Ce composé est ensuite dissous dans du
chloroforme et traité au charbon actif avant d'être recristallisé dans un mélange acide acétique/H<sub>2</sub>O 75 :25. Le produit final est obtenu sous la forme d'aiguilles beiges (19,3g, 82%)

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-CDCl<sub>3</sub>): 2,18 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 2,35 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 6,89 (2H, d, J = 7,9Hz), 7,21 (2H, d, J = 8,1Hz), 7,30 (2H, d, J = 8,4Hz), 7,60 (1H, Se, NH), 7,79 (2H, d, J = 8,4Hz), 7,88 (1H, d<sub>AB</sub>, J = 9,3Hz), 8,21 (1H, d<sub>AB</sub>, J = 9,3Hz), 8,34 (1H, d, J = 1,8Hz), 8,60 (1H, d, J = 1,8Hz), 9,13 (1H, Se, NH). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-CDCl<sub>3</sub>): 144,6; 144,4; 144,3; 140,3; 137,5; 136,7; 134,6; 133,5; 129,8; 129,1; 128,6; 127,9; 127,6; 125,6; 121,5; 21,7; 21,5. ESI-MS : m/z = 958,6 (100%, 2M+Na<sup>+</sup>) 491,1 (80%, M+Na<sup>+</sup>), 974,4 (38%, 2M+K<sup>+</sup>), 468,9 (36%, 2M+H<sup>+</sup>).

#### 2.1.5.2. Synthèse de la 5,6-bis(p-toluènesulfonamido)-8-nitroquinoxaline

La synthèse de la 5,6-bis(p-toluènesulfonamido)-8-nitroquinoxaline a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature.<sup>[2]</sup>

## Schéma Général :



## Mode Opératoire :

A une suspension de 5,6-bis(*p*-toluènesulfonamido)quinoxaline (7,0g, 15,2 mmol) dans 60 mL d'acide acétique maintenue à 60°C, on ajoute environ un tiers d'un mélange nitrant préparé au départ d'acide nitrique fumant (1mL) et d'acide acétique glacial (10mL). Peu de temps après le premier ajout, la dissolution du produit est notée. Au fil du temps, un précipité brun commence à apparaître. On ajoute finalement le reste du mélange nitrant et on maintient la réaction pendant 1h. Après réaction, le milieu est amené à 0°C et le précipité est récolté par filtration sur verre fritté. On obtient ainsi le composé désiré sous la forme d'un solide beige (5,56g, 72%)

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -CDCl3-*d*<sub>6</sub>): 2,23 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 2,39 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 6,98 (2H, d, J = 7,8Hz), 7,28 (2H, d, J = 7,8Hz), 7,37 (2H, d, J = 8,4Hz), 7,81 (1H, Se, NH), 7,85 (2H, d, J = 8,4 Hz), 8,52 (1H, d, J = 1,8Hz), 8,73 (1H, s, H<sub>7</sub>), 8,79 (1H, d, J = 1,8Hz), 9,34 (1H, Se, NH). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz,  $\delta$ -DMSO-*d*<sub>6</sub>): 146,0; 145,4; 145,2; 145,0; 144,8; 142,8; 136,9; 136,7; 136,2; 133,4; 133,2; 132,4; 130,1; 129,6; 127,8; 127,7; 127,6; 124,8; 120,5; 21,8; 21,7. ESI-MS : m/z = 1003,7 (100%, 2M+H<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), 1048,7 (96%, 2M+Na<sup>+</sup>), 535,9 (30%, M+Na<sup>+</sup>).

#### 2.1.5.3. Synthèse de la 5,6-diamino-8-nitroquinoxaline

La synthèse de la 5,6-diamino-8-nitroquinoxaline a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature.<sup>[2]</sup>

Schéma Général :



Partie expérimentale

Le composé nitré (17,7g, 34 mmol) est dissous dans 50mL d'acide sulfurique concentré, contenant 5 mL d'eau, le tout étant chauffé à 100°C. Le mélange est agité pendant 45 minutes à cette température avant d'être versé sur de la glace. Si l'apparition d'un solide jaune est notée, il est nécessaire de chauffer la solution afin de dissoudre le sulfate de diamine. La solution est ensuite amenée à un pH de 9. Le précipité rouge foncé est filtré, lavé à l'eau et séché au dessicateur (6,8g, 96%).

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 5,61 (2H, se, NH<sub>2</sub>), 6,63 (2H, se, NH<sub>2</sub>), 8,07 (1H, s, H<sub>7</sub>), 8,72 (1H, d, J = 1,8 Hz), 8,80 (1H, d, J = 1,8 Hz). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 143,7 ; 142,4 ; 135,1 ; 131,9 : 130,6 ; 130,0 ; 128,8 ; 117,7. ESI-MS : m/z = 432,7 (100%, 2M+Na<sup>+</sup>)

# 2.1.5.4. Synthèse du 9-nitro-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

La synthèse du 9-nitro-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature.<sup>[2]</sup>

## Schéma Général :



## Mode Opératoire :

Le composé diaminé (5,0 g, 24,37 mmol) est ajouté à un mélange constitué de 500 mL d'éthanol et 18 mL d'acide acétique, le tout porté à reflux. On y ajoute alors du glyoxal (11 mL de glyoxal 40%) goutte à goutte et le reflux est maintenu pendant deux heures. Le mélange est concentré pour atteindre un volume d'environ 20mL. On y ajoute alors de l'eau et la neutralisation à l'aide d'ammoniaque permet de récupérer un précipité brun qui est filtré et rincé à l'eau avant d'être séché au dessicateur. Le produit est finalement purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant CHCl<sub>3</sub>:Acétone 8 :2). Le produit d'intérêt est obtenu sous la forme d'un solide beige avec un rendement de 52%.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-CDCl3-*d*<sub>6</sub>): 8,70 (1H, s, H<sub>10</sub>), 9,20 (1H, d, J = 1,8Hz), 9,21 (1H, d, H = 1,8Hz), 9,27 (1H, d, H = 2,1Hz), 9,28 (1H, d, H = 2,1Hz). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 148,0 ; 147,3 ; 147,2 ; 146,8 : 142,4 ; 141,9 ; 141,2 ; 136,7 ; 126,1. ESI-MS : m/z = 476,6 (100%, 2M+Na<sup>+</sup>).

#### 2.1.5.5. Synthèse du 9-amino-10-nitro-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

La synthèse du 9-amino-10-nitro-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature. <sup>[1, 2]</sup>

## Schéma Général :



Du méthylate de sodium est préparé par dissolution de sodium métallique (1,42g, 62 mmol) dans 80 mL de méthanol bidistillé. Après réaction du sodium, du chlorhydrate d'hydroxylamine (2,05g, 29,5 mmol), préalablement dissous dans 30 mL de méthanol, est ajouté. Après décantation du sel formé, ce dernier est éliminé par filtration et le filtrat est versé sur une suspension de 9-nitro-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène (1,0g, 4,32 mmol) dans 35 mL de méthanol maintenu à reflux. L'apparition d'un précipité jaune est rapidement notée. L'avancement de la réaction est suivi par CCM (SiO<sub>2</sub>, éluant CHCl<sub>3</sub>:Acétone 8 :2). Après environ 1h30, la réaction est arrêtée et le milieu réactionnel est amené à température ambiante. Le précipité jaune est récupéré par filtration, rincé au méthanol et séché à l'éther. Cette réaction permet d'obtenir le 9-amino-10-nitro-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 98%. Ce composé, très peu soluble dans les solvants usuels à froid est utilisé sans davantage de purification.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -DMSO- $d_{\delta}$ ): 7,9 (2H, Se, NH2), 8,87 (1H, d, J = 2,1Hz), 8,93 (1H, d, J = 2,1Hz), 9,19 (1H, d, J = 2,1Hz), 9,32 (1H, d, J = 2,1Hz). ESI-MS : m/z = 243,00 (100%, M+H<sup>+</sup>).

## 2.1.5.6. Synthèse du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

La synthèse du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature.<sup>[2]</sup>

## Schéma Général :



#### Mode Opératoire :

De l'hydrate d'hydrazine 98% (2,2mL, 44,9 mmol) dans 10 mL d'un mélange éthanol/dioxane 1 :1 est ajouté goutte à goutte à une suspension chaude de 9-amino-10-nitro-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène (0,85g, 3,4 mmol) dans 130 mL d'un mélange éthanol/dioxane 1 :1, contenant 0,7g de Pd/C 10%. Le mélange est chauffé à reflux jusqu'à disparition du produit de départ (CCM, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub> :EtOH 98 :2). La filtration à chaud permet d'éliminer le catalyseur, et l'apparition d'aiguilles rouges est notée lorsque le milieu refroidit. Les aiguilles sont collectées par filtration et le filtrat est évaporé à sec avant d'être trituré dans de l'eau. Le produit est récupéré par filtration et peut être recristallisé dans de l'éthanol. Le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène est obtenu sous la forme d'aiguilles de couleur bordeaux pour la fraction recristallisée et sous la forme d'une poudre rouge foncé pour la partie trituré dans de l'eau. Le rendement global de la réduction s'élève à 71%.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -CHCl<sub>3</sub>) : 4,76 (2H, s, NH<sub>2</sub>), 8,87 (2H, d, H<sub>3,6</sub>, J=1,8 Hz) 8,96 (2H, d, H<sub>2,7</sub>, J=2,0 Hz). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz,  $\delta$ - CHCl<sub>3</sub>) : 144,72 ; 141,90, 138,09 ; 136,53 ; 126,86. ESI-MS : m/z = 213,3 (30%, M+H<sup>+</sup>), 235,1 (10%, M+Na<sup>+</sup>), 446,9 (100%, 2M+Na<sup>+</sup>). IR (neat, v<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>) : 3322, 2361, 1627, 1469, 1363, 1254, 1078, 860, 676.

# 2.1.6. Protection du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

## 2.1.6.1. Protection sous la forme tosyle

Schéma Général :



## Mode Opératoire :

Le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène (100 mg, 0,47 mmol), solubilisé dans 1 mL de pyridine, est ajouté goutte à goutte à une solution de cholure de p-toluènesulfonyle (268mg, 1,41 mmol) dans 3mL de pyridine. Le milieu réactionnel est ensuite amené à 80°C pendant 2 heures. Après disparition du produit de départ (CCM, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub> :EtOH 98 :2), le milieu réactionnel est amené à température ambiante et versé sur un mélange glacé constitué de 15 mL d'eau et de 4 mL d'acide chlorhydrique concentré. La solide formé est récupéré par filtration, lavé à l'eau et séché au déssicateur. Le produit d'intérêt peut être, si nécessaire, purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant : CHCl<sub>3</sub> :EtOH 99 :1) afin d'obtenir le produit d'intérêt sous la forme d'un solide jaune (158 mg, 92%).

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ - CD<sub>3</sub>CN) : 2,20 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 6,52 (2H, s, NH<sub>2</sub>), 6,95 (2H, d, Tosyl, J = 8,0 Hz), 7,59 (2H, d, Tosyl, J = 8,3 Hz), 7,81 (1H, s, NH), 8,47 (1H, d, H<sub>3</sub> ou H<sub>6</sub>, J = 1,9 Hz), 8,65 (1H, s, H<sub>3</sub> ou H<sub>6</sub>), 9,01 (1H, d, H<sub>2</sub> ou H<sub>7</sub>, J = 1,8 Hz), 9,13 (1H, s, H<sub>2</sub> ou H<sub>7</sub>). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz,  $\delta$ -CD<sub>3</sub>CN) : 145,65 ; 144,80 ; 144,17 ; 141,51 ; 140,77 ; 134,54 ; 129,04 ; 128,01 ; 109,64 ; 21,53. ESI-MS : m/z = 367,07 (25%, M+H<sup>+</sup>), 389,0 (60%, M+Na<sup>+</sup>), 754,9 (100%, 2M+Na<sup>+</sup>), 1120,47 (80%, 3M+Na<sup>+</sup>). IR (neat, v<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>): : 3310 , 3239, 1620, 1469, 1515, 1366, 1350-1239, 1158, , 817-721.

#### 2.1.6.2. Protection sous la forme phthalimide

Schéma Général :



## Mode Opératoire :

Le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène (100 mg, 0,47 mmol) et l'anhydride phthalique (153 mg, 1,03 mmol) sont solubilisés dans 15 mL d'acide acétique. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 3 heures et l'avancement de la réaction est suivi par CCM (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub> :EtOH 98 :2). Après réaction, le milieu réactionnel est amené à température ambiante et versé sur 50 mL d'eau. Le produit est filtré, rincé à l'eau et séché au dessicateur pour fournir le composé d'intérêt sous la forme d'un solide jaune (147 mg, 91 %). Ce produit est utilisé sans purification supplémentaire.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO- $d_6$ ): 7,36 (2H, se, NH<sub>2</sub>), 7,94 (2H, dd, J = 3,3 et 5,1 Hz), 8,02 (2H, dd, J = 3,3 et 5,1 Hz), 8,75 (1H, d, J = 2,1 Hz), 8,76 (1H, d, J = 2,1 Hz), 9,20 (1H, d, 2,1 Hz), 9,32 (1H, d, J = 2,1 Hz). ESI-MS : m/z = 343,2 (M+H<sup>+</sup>, 100%), 365,1 (M+Na<sup>+</sup>, 25%).

## 2.1.7. Synthèse du 9-amino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Le 9-amino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène a été synthétisé selon une procédure décrite dans la littérature. <sup>[12, 13]</sup>

 $O_2N \stackrel{Cl}{=} NO_2$  IR (neat,  $v_{ma}$ 

IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1585, 1553, 1532, 1339, 958, 722



ESI-MS :  $m/z = 244,0 (100\%, M+H^+)$ , 266,1 (68%, M+Na<sup>+</sup>). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 3394, 3284, 1604, 1211, 1030, 780



RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-CDCl<sub>3</sub>): 5,45 (2H, Se, NH<sub>2</sub>), 7,29 (1H, s, H10), 8,79 (1H, d, J = 1,8Hz), 8,84 (1H, d, J = 2,1Hz), 8, 98 (1H, d, J = 2,1Hz), 9,17 (1H, d, J = 1,8Hz). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-CDCl<sub>3</sub>): 150,1 ; 148,0 ; 146,9 ; 146,5 ; 145,6 ; 145,0 ; 144,3 ; 141,0 : 137,0 ; 107,7. ESI-MS : m/z = 220,1 (100%, M+Na<sup>+</sup>), 417,1 (80%, 2M+Na<sup>+</sup>), 198,0 (50%, M+H<sup>+</sup>).



RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -CDCl<sub>3</sub>): 6,47 (2H, Se, NH<sub>2</sub>), 8,05 (1H, s, H10), 8,68 (2H, d, J = 1,5Hz), 8,93 (2H, d, J = 1,5Hz). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz,  $\delta$ -CDCl<sub>3</sub>): 147,8 ; 144,1 ; 142,6 ; 141,8 ; 127,6 ; 112,5. ESI-MS : m/z = 198,1 (100%, M+H<sup>+</sup>), 220,1 (35%, M+Na<sup>+</sup>).

# 2.1.8. Synthèse de la 2-chloropyrazine-3-carbaldéhyde 2.1.8.1. Synthèse de la 2-chloro-3-dithiyl-pyrazine

La synthèse de la 2-chloro-3-dithiyl-pyrazine a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature.<sup>[14]</sup>

Schéma Général :



#### Mode Opératoire :

Du <sup>n</sup>BuLi (9,00 mL, 2,5M dans de l'hexane, 22,50 mmol) est ajouté goutte à goutte à une solution, refroidie à -78°C et purgée à l'azote, de 1,3-dithiane (2,65g, 22,04 mmol, 1,1 éq) dans 20 mL de THF anhydre. Le milieu réactionnel est maintenu à cette température sous agitation pendant 30 minutes. Par la suite, de la 2,6-dichloropyrazine (3,01g, 20,20 mmol, 1 éq) dans 5 mL de THF anhydre est ajoutée. Le suivi par CCM (SiO<sub>2</sub>, cyclohexane/AcOEt 5 :1 ) indique la consommation complète du réactif de départ après 30 minutes. Le milieu réactionnel est alors versé sur 20 mL d'eau et les composés organiques sont extraits à l'aide d'acétate d'éthyle. La phase organique est ensuite séchée à l'aide de

sulfate de magnésium. Après filtration, la phase organique est évaporée sous vide pour fournir un solide orange (4,49g). La purification par chromatographie éclair (Silice, dépôt solide, cyclohexane/AcOEt 20 :0 – 20 :4) permet d'obtenir le produit désiré sous forme d'un solide blanc (3,54g, 75%).

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ - CDCl<sub>3</sub>): 2,16 (2H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3,09 (4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5,54 (1H, s, SCHS), 8,32 (1H, d, NCHCHN, J = 2,4 Hz), 8,52 (1H, d, NCHCHN, J = 2,4 Hz). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz,  $\delta$ - CDCl<sub>3</sub>): 25,2; 29,9; 46,6; 142,2; 142,9; 147,0; 153,0. ESI-MS : m/z = 232,9 (M + H<sup>+</sup>, 100%)

## 2.1.8.2. Synthèse du 2-chloropyrazine-3-carbaldéhyde

La synthèse du 2-chloropyrazine-3-carbaldéhyde a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature. <sup>[14]</sup>

Schéma Général :



# Mode Opératoire :

A une solution de 2-chloro-3-(1,3-dithian-2-yl)-pyrazine (1,07g, 4,6 mmol) dans 55mL d'un mélange acétonitrile : eau 8 : 2, on ajoute à 40°C du carbonate de calcium (2,25g, 22,5 mmol) et de l'iodométhane (4,8mL, 77,8 mmol). Le milieu réactionnel est ensuite amené à 60°C et maintenu à cette température pendant 24 heures. L'avancement de la réaction est suivi par CCM (SiO<sub>2</sub>, AcOEt : Cyclohexane 9 :1). Après réaction, le milieu est amené à température ambiante, filtré afin d'éliminer le carbonate de calcium et concentré sous pression réduite. Le résidu est ensuite purifié par chromatographie sur silice (dépôt solide) à l'aide d'un gradient d'élution AcOEt : Cyclohexane 8 :2 jusque 9 :1. (Dépôt solide réalisé par dissolution du composé dans de l'acétonitrile et ajout de silice. Le solvant est ensuite évaporé afin de récupérer le produit adsorbé sur silice). Cette purification permet d'obtenir un solide légèrement orangé avec un rendement de 76%.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ- CDCl<sub>3</sub>): 8,59 (1H, d, H, J = 2,1 Hz), 8,74 (1H, d, H, J = 2,1 Hz), 10,32 (1H, s). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ- CDCl<sub>3</sub>): 143,18; 143,92; 146,95; 149,42; 188,64.

2.1.9. Synthèse de dérivés aromatiques utiles à la synthèse de composés plans étendus

#### 2.1.9.1. Synthèse du 1,5-dichloro-2,4-dinitrobenzène

La synthèse du 1,5-dichloro-2,4-dinitrobenzène a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature. <sup>[15]</sup>

Schéma Général :



30,0 g de KNO<sub>3</sub> (296 mmol) sont ajoutés précautionneusement et sous agitation vigoureuse à 100 mL d'acide sulfurique concentré. 20,0 g de 1,3-dichlorobenzène (143 mmol) sont ajoutés goutte à goutte à cette solution à 0°C. L'agitation est maintenue pendant 15 minutes à température ambiante puis le mélange est porté à 130°C pendant 1h30 avant d'être versé à chaud sur 400 mL d'eau glacée. Un précipité se forme alors, lequel est filtré, lavé à l'eau, à l'éthanol et enfin à l'éther. 22,9 g ( 97 mmol) d'un solide blanc nacré sont récupérés.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -DMSO-d<sub>6</sub>): 8,44 (1H, s, H<sub>6</sub>), 8,95 (1H, s, H<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz,  $\delta$ -DMSO-d<sub>6</sub>): 145,7 ; 134,6 ; 130,6 ; 123,4. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ) : 3100, 1580,1344, 948, 882.

## 2.1.9.2. Synthèse du 1,5-diamino-2,4-dinitrobenzène

La synthèse du 1,5-diamino-2,4-dinitrobenzène a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature.<sup>[15]</sup>

Schéma Général :



## Mode Opératoire :

De l'ammoniac gazeux est mis à buller dans une solution contenant 20,0 g (84,4 mmol) de 1,5dichloro-2,4-dinitrobenzène dans 150 mL d'éthylène glycol chauffé à 140 °C. En 1h, la solution passe d'un jaune clair à rouge très prononcé et après 65 minutes supplémentaires de réaction, un précipité est observable. Les conditions expérimentales sont maintenues ainsi pendant 2h supplémentaires puis la solution est ramenée à température ambiante, filtrée et le solide marron est lavé à l'eau bouillante puis à l'éthanol bouillant. Enfin, le produit est mis à sécher sous vide pour la nuit. 14,6 g (73,3 mmol) d'une poudre marron clair sont finalement obtenus (91%).

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -DMSO-d<sub>6</sub>): 6.15 (1H, s, H<sub>6</sub>), 7.64 (4H, Se, N*H*), 8.85 (1H, s, H<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, ,  $\delta$ -DMSO-d<sub>6</sub>): 149,1 ; 127,8 ; 123,9 ; 98,1. ESI-MS : m/z = 199,1 (100%, M+H<sup>+</sup>). IR (neat, v<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>) : 3471, 3358, 1602, 1313, 1215, 1036.

2.1.9.3. Synthèse du 1,2,4,5-tétraaminobenzène

Schéma Général :



#### Mode Opératoire :

Le 1,3-diamino-4,6-dinitrobenzène est réduit en pentaaminobenzène par une réduction de type Birch, par du sodium dans de l'ammoniac liquide. 60mL d'ammoniac sont versé dans un ballon refroidi par un mélange de carboglace et d'acétone, et sont séchés à l'aide de petits morceaux de sodium jusqu'à l'obtention d'une coloration bleue persistante. L'ammoniac est transféré via un piège dans un second ballon à trois cols, contenant le 1,3-diamino-4,6-dinitrobenzène (1,0g, 5,0 mmol) préalablement mis en suspension dans 20mL de méthanol anhydre. La distillation de l'ammoniac permet également d'éliminer toute trace de métal provenant de la bonbonne dans le ballon réactionnel. Une fois le volume d'ammoniac transféré suffisant, l'arrivée de NH<sub>3</sub> est enlevée et le ballon réactionnel est placé sous atmosphère d'argon. Du sodium métallique (2,7g, 117mmol) est alors ajouté par petits morceaux au milieu. L'ajout doit se faire avec précaution, le rythme étant adapté en fonction de la vitesse de la réaction. L'ajout de sodium doit se faire de telle manière qu'il y ait toujours du sodium en train de réagir dans le milieu réactionnel, tout en veillant à avoir un reflux contrôlé. En cours d'ajout, l'apparition d'un premier précipité est notée. Cependant, ce précipité ne correspond pas au produit d'intérêt. En effet, la dissolution de ce produit est notée lors de l'ajout de la quantité restante de sodium. Après réaction, l'ammoniac est évaporé. L'évaporation de l'ammoniac entraîne la précipitation du produit d'intérêt. Toujours sous argon, le milieu réactionnel est filtré rapidement grâce à un verre fritté (porosité 4) placé sous un entonnoir raccordé à un flux d'argon soutenu. Une fois rincé au méthanol anhydre (dégazé à l'argon) et à l'éther anhydre, le précipité blanc obtenu, peu stable en présence d'oxygène, est directement engagé dans l'étape de synthèse suivante.

## 2.1.9.4. Synthèse de la 6,7-diaminoquinoxaline

Schéma Général :



## Mode Opératoire :

Le 1,2,4,5-tétraaamninobenzène issu de la réaction précédente est mis en suspension dans 80mL d'un mélange éthanol/eau 1 :1. Le glyoxal (290mg, 5,0 mmol) dilué par 15mL d'éthanol est alors ajouté goutte à goutte au milieu qui est porté à 80°C. La réaction est suivie par CCM (alumine, CHCl<sub>3</sub>/EtOH 98 :2). Après réaction, la solution refroidie est filtrée et extraite par 3 fois 100mL de chloroforme, la phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> avant d'être évaporée. La purification est effectuée par chromatographie sur colonne d'alumine (alumine, CHCl<sub>3</sub>/EtOH 98 :2). On recueille la 6,7-diamino-quinoxaline sous la forme d'un solide beige avec un rendement de 67% au départ du 1,5-diamino-2,4-dinitrobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ- CDCl<sub>3</sub>): 5,74 (4H, Se, NH<sub>2</sub>), 6,90 (2H, s), 8,26 (2H, s). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ- CDCl<sub>3</sub>): 141,3; 139,3; 105,3.

#### 2.1.9.5. Synthèse du 1,2-bis(p-toluènesulfonamido)benzène

La synthèse du 1,2-bis(p-toluènesulfonamido)benzène a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature. <sup>[16, 17]</sup>

Schéma Général :



20,0 g (0,185 mol) d'o-phénylènediamine sont mis en solution dans 60 mL de pyridine. 70,0 g (0,37 mol) de chlorure de *p*-toluènesulfonyle dissous dans 145 mL de pyridine sont ajoutés à la solution à 0°C. Une fois l'ajout réalisé, la solution est portée à reflux. Un suivi de la réaction par CCM sur alumine (éluant: CHCl<sub>3</sub>:méthanol 1:1) est réalisé et dès que la réaction est complète, la solution est amenée à température ambiante et versée sur 700 mL d'eau glacée contenant 100 mL d'HCl concentré. Le précipité qui s'est formé immédiatement sous forme d'une fine poudre est filtré, rincé à l'eau puis séché sous vide. 56,0 g (0,135 mol) d'une poudre beige sont finalement récupérés.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-CDCl<sub>3</sub>): 7.55 (4H, d, H<sub>a</sub>, J = 8.3 Hz), 7.17 (4H, d, H<sub>b</sub>, J = 8.3 Hz), 7.06 – 6.88 (4H, m, H<sub>3,4,5,6</sub>), 4.72 (2H,br s, N*H*). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, , δ-DMSO-d<sub>6</sub>): 143.63, 136.04, 129.70, 129.64, 126.89, 125.83, 123.34. ESI-MS : m/z= 439 (M+Na<sup>+</sup>, 45%), 855 (2M+Na<sup>+</sup>, 100%).

#### 2.1.9.6. Synthèse du 1,2-bis(p-toluènesulfonamido)-4,5-dinitrobenzène

La synthèse du 1,2-bis(*p*-toluènesulfonamido)-4,5-dinitrobenzène a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature. <sup>[16, 17]</sup>

Schéma Général :



#### Mode Opératoire :

Le 1,2-bis(*p*-toluènesulfonamido)benzène (2,0g, 4,8 mmol) est dissous dans 35 mL d'acide acétique. La solution est portée à reflux et on y ajoute ensuite goutte à goutte un mélange constitué de 1 mL d'acide nitrique fumant et 2 mL d'acide acétique glacial. La solution devient immédiatement rouge. Après 90 minutes à reflux, la solution est amenée à température ambiante et le précipité qui apparaît est filtré, lavé à l'acide acétique, à l'eau, à l'éthanol ainsi qu'à l'éther. Ces différents lavages permettent de récupérer le produit d'intérêt avec un rendement de 61%.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-d<sub>6</sub>): 9.25 (2H, s, N*H*), 7.58 (4H, d, H<sub>a</sub>, J = 8.0 Hz), 7.34 (4H, d, H<sub>b</sub>, J = 8.0 Hz), 6.98 (2H, s, H<sub>3,6</sub>), 2.36 (6H, s, H<sub>c</sub>). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-d<sub>6</sub>): 142.97, 136.26, 133.62, 129.41, 126.90, 119.98, 110.77. ESI-MS : m/z=1035 (2M+Na<sup>+</sup>, 100%).

#### 2.1.9.7. Synthèse du 1,2-diamino-4,5-dinitrobenzène

Schéma Général :

02N NHTs H2SO4, H2O 02N 5 0 1 NH2 02N NHTs 100°C, 4h 02N 4 2 NH2

Le 1,2-bis(p-toluènesulfonamido)-4,5-dinitrobenzène (5,07g, 10 mmol) est chauffé à 100°C dans un mélange constitué de 20 mL d'acide sulfurique concentré et 2 mL d'eau pendant 4 heures. Le milieu réactionnel fonce au fur et à mesure que le solide se dissout. Après réaction, le milieu réactionnel est amené à température ambiante et versé sur 200 mL d'eau. Le tout est légèrement chauffé au bainmarie afin de dissoudre le sulfate de diamine formé. La solution est ensuite filtrée afin d'éliminer toute trace d'impuretés insolubles. La solution de coloration rouge est amenée à un pH de 9 à l'aide d'ammoniaque. A ce pH, la précipitation d'un solide rouge est notée. Ce dernier est récolté par filtration et rincé à l'eau. Le filtrat est extrait par de l'acétate d'éthyle. Les fractions organiques sont collectées et séchées avec du sulfate de magnésium. Après filtration, la phase organique est évaporée sous pression réduite. Les solides sont recristallisés dans de l'eau pour obtenir des aiguilles rouges (1,72g, 87%).

RMN 1H (300,1 MHz, δ-DMSO-d<sub>6</sub>): 6,10 (4H, s, NH<sub>2</sub>), 7.07 (2H, s).

## 2.1.9.8. Synthèse de la 6,7-dinitroquinoxaline

Schéma Général :



## Mode Opératoire :

1,5 mL d'une solution aqueuse de glyoxal 40% sont ajoutés goutte à goutte à une suspension de 1,2diamino-4,5-dinitrobenzène (1,14g, 5,8 mmol) dans 30 mL d'éthanol absolu. Le milieu réactionnel est maintenu à reflux et son évolution est suivie par CCM (SiO<sub>2</sub>, cyclohexane :AcOEt 1 :1). La réaction est maintenue à reflux pendant environ 4 heures. Après réaction, le milieu réactionnel est amené à température ambiante, ce qui entraîne la précipitation d'un solide orange clair qui est récupéré par filtration. La 6,7-dinitroquinoxaline est finalement recristallisée dans de l'éthanol absolu pour récupérer des cristaux beige (0,9g, 80%).

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ- CDCl<sub>3</sub>): 8,72 (2H, s), 9,14 (2H, s). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ- CDCl<sub>3</sub>): 157,1; 149,2; 143,4; 127,9.

## 2.1.9.9. Synthèse de la 1,2-benzoquinone

La synthèse du 1,2-benzoquinone a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature.<sup>[18]</sup> Schéma Général :

## Mode Opératoire :

2,0 g (2,2 mmol) de catéchol sont mis en solution dans 90 mL d'acétone. 8,0 g d'Ag<sub>2</sub>O sont ajoutés à la solution. Après 10 minutes sous agitation, le mélange est filtré et le filtrat placé à 4°C pendant 2 jours

durant lesquels la benzoquinone cristallise sous forme de dimères. 0,9 g (8,4 mmol) de produit sont récupérés par filtration sous forme de plaques jaunes.

## 2.1.10. Synthèse de dérivés du vératrole

#### 2.1.10.1. Synthèse du 4,5-dinitrovératrole

La synthèse du 4,5-dinitrovératrole a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature.[19]

Schéma géneral:



#### Mode Opératoire:

A une solution maintenue à 0°C de vératrole (9,66g, 0,07 mol) dans 10mL d'acide acétique glacial, sont ajoutés goutte à goutte 27mL d'acide nitrique fumant 100%. Après l'ajout, la solution est amenée à température ambiante et maintenue à cette température pendant 30mn. Après réaction, le mélange est versé sur 500mL d'eau glacée, entraînant la précipitation du 1,2-diméthoxy-4,5-dinitrobenzène. Le produit jaune pâle est récupéré par filtration, lavé à l'eau et séché au dessicateur pour obtenir le produit d'intérêt avec un rendement de 93%.

<sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-CD<sub>3</sub>CN): 3,95 (6H, s, OMe), 7,49 (2H, s).<sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-CD<sub>3</sub>CN): 153,3; 137,3; 108,5; 157,9. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1524, 1281, 1232, 1049, 879-660

## 2.1.10.2. Synthèse du 1,2-diamino-4,5-diméthoxybenzène

Schéma Général :



## Modé opératoire :

A une solution agitée à température ambiante et maintenue sous argon, de 1,2-diméthoxy-4,5dinitrobenzène (4g, 17,54 mmol) et de 1,2g de Pd/C dans 100mL d'éthanol absolu dégazé à l'argon, sont ajoutés goutte à goutte 8,5mL d'hydrate d'hydrazine 98%. L'ajout d'hydrate d'hydrazine est très exothermique. Une fois l'ajout terminé, la réaction est portée à reflux pendant 4 heures. Après réaction, le milieu est filtré sur célite et le filtrat est évaporé. Un solide jaune nacré est ainsi récupéré avec un rendement de 94%. Ce solide peut être conservé au surgélateur (-22°C) sous argon pendant quelques jours. S'il est laissé au contact de l'air, le produit s'oxyde en quelques heures. Ce composé a dès lors été engagé sans caractérisation dans l'étape suivante. 2.1.10.3. Synthèse du 1,2-diméthoxy-4,5-diphtalimidobenzène

Schéma général :



## Mode opératoire :

De la triéthylamine (1 mL, 75,8 mmol) est ajoutée à une solution de 1,2-diaminovératrole (0,5g, 0,003mol) dans 10mL de toluène dégazé à l'argon. La solution est agitée pendant 5 minutes à température ambiante sous atmosphère d'argon. On y ajoute ensuite l'anhydride phthalique (0,88g, 0,006 mol) avant de porter la réaction à reflux pendant 24 heures. Après réaction, le milieu réactionnel est amené à température ambiante avant d'être évaporé à sec. Le résidu est ensuite trituré dans de l'eau et filtré pour récupérer le produit d'intérêt. Ce dernier est purifié par chromatographie sur silice (éluant Chloroforme :Acétone 100 :0  $\rightarrow$  90 :10) pour obtenir le produit d'intérêt sous la forme d'un solide orange (0,64g, 50%).

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ - CDCl<sub>3</sub>): 3,88 (6H, s, MeO), 6,92 (2H, s, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>), 7,64 (4H, AB, Phth), 7,75 (4H, AB, Phth). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz,  $\delta$ - CDCl<sub>3</sub>): 166,64; 149,70; 134,43; 131,62; 123,89; 121,73; 111,83; 56,42. ESI-MS : m/z = 429,2 (100%, M+H<sup>+</sup>), 451,1 (80%, M+ Na<sup>+</sup>). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 2360, 1725, 1523, 1265, 1064, 719.

## 2.1.10.4. Synthèse du 1,2-diméthoxy-4,5-diparatoluènesulfonamidobenzène

Schéma général :



#### Mode opératoire :

Le 1,2-diaminovératrole (3,8g, 0,023 mol) est dissous sous argon dans 7 mL de pyridine préalablement dégazée à l'argon. On y ajoute ensuite le chlorure de *p*-toluènesulfonyle (10,76g, 0,057 mol) en 3 portions successives espacées chacune de 5mn. L'ajout du chlorure de *p*-toluènesulfonyle est exothermique. La solution résultante est chauffée à 40°C pendant 90 minutes. Après réaction, le milieu réactionnel est versé dans 1 litre d'eau. Le mélange est ensuite trituré afin d'obtenir un solide beige. Le précipité est filtré, lavé à l'eau et séché au dessicateur. Une purification sur silice (éluant Chloroforme :Acétone 100 :0  $\rightarrow$  90 :10) permet de recueillir le produit désiré sous forme d'un solide blanc (9,4g, 83%).

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ- CDCl<sub>3</sub>): 2,53 (6H, s, Me), 3,59 (6H, s, MeO), 6,32 (2H, s, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>), 6,72 (2H, Se, NH), 7,19 (4H, d, H<sub>TS</sub>, J = 8,1 Hz), 7,52 (4H, d, H<sub>TS</sub>, J = 8,1 Hz). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ- CDCl<sub>3</sub>): 148,03; 144,34; 135,59; 129,77; 127,80; 124,16; 110,04; 56,12; 21,74. ESI-MS : m/z = 975,1 (100%, 2M+Na<sup>+</sup>), 499,1 (70%, M+Na<sup>+</sup>), 477,0 (55%, M+H<sup>+</sup>). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 3327, 3254, 2358, 1519, 1163, 669.

#### 2.1.10.5. Synthèse du 1,2-dibenzamide-4,5-diméthoxybenzène

Schéma général :



## Mode opératoire :

Du chlorure de benzoyle (6,34g, 5,2mL, 0,045 mol) est ajouté goutte à goutte à une solution de 1,2diaminovératrole (3,8g, 0,023 mol) dans 40 mL d'un mélange pyridine/THF 2 :8 dégazé préalablement à l'argon. Le milieu est ensuite amené à reflux sous argon pendant 16 heures. Après réaction, le mélange est versé sur de l'eau et le précipité est recueilli par filtration. Le produit est rincé à l'eau et à l'éther. Le produit est finalement purifié par chromatgraphie sur silice (éluant Dichlorométhane :Méthanol 100 :0  $\rightarrow$  95 :5) pour obtenir un solide blanc (7,5 g, 86%).

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ- CDCl<sub>3</sub>): 3,26 (6H, s, MeO), 6,78 (2H, s, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>), 7,48 (6H, m, H<sub>BN</sub>), 8,01 (4H, m, H<sub>BN</sub>), 9,63 (2H, s, NH). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ- CDCl<sub>3</sub>): 166,71; 147,06; 133,89; 132,30; 129,03; 127,82; 123,73; 108,49; 55,67. ESI-MS : m/z = 339,1 (100%, M+Na<sup>+</sup>), 775,3 (80%, 2M+Na<sup>+</sup>), 377,1 (65%, M+H<sup>+</sup>). IR (neat,  $v_{max}$ /cm<sup>-1</sup>): 3265, 2359, 1645, 1509, 1289, 1210, 716.

#### 2.1.10.6. Synthèse du 1,2-dibenzyl-4,5-diméthoxybenzène

Schéma général :



#### Mode opératoire :

Du LiAlH<sub>4</sub> (0,60g, 0,016mol) est ajouté en petites portions à une solution de 1,2-dibenzamido-4,5diméthoxybenzène (1,00g, 0,0026 mol) dans 25mL de THF anhydre. Lors de cet ajout, le milieu réactionnel passe d'une coloration blanche à orange. La solution est portée à reflux pendant 3 heures. Après réaction, le milieu est amené à température ambiante. On y ajoute lentement et précautionneusement 8 mL d'un mélange H<sub>2</sub>O/MeOH 3 :1. Une fois que le dégagement gazeux a cessé, le milieu réactionnel est évaporé. Le résidu est dissous dans du chloroforme et une filtration sur célite permet d'éliminer les sels de lithium et d'aluminium. Le produit est finalement purifié sur silice (éluant Dichlorométhane :Méthanol 100 :0 → 98 :2), ce qui permet d'obtenir un produit orange foncé (0,84 g, 93%).

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -CD<sub>3</sub>CN): 3,60 (6H, s, MeO), 4,28 (4H, d, CH<sub>2</sub>, J = 4,2Hz), 6,33 (2H, s, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>), 7,32 (10H, m, H<sub>BZ</sub>). ESI-MS : m/z = 349,2 (100%, M+H<sup>+</sup>), 371,1 (60%, M+Na<sup>+</sup>),717,4 (35%, M+Na<sup>+</sup>). IR (neat, v<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>): 2956, 2926, 2359, 1732, 1522, 1497, 1219, 1201, 699

## 2.1.10.7. Synthèse du 1,2-diméthoxy-3,6-dinitro-4,5-diphthalimidobenzène

Schéma général :



## Mode opératoire :

Le composé diprotégé (1,0g, 2,33 mmol) est dissous dans 10 mL d'acide acétique. On ajoute ensuite à 0°C 24 mL d'un mélange Acide acétique / HNO<sub>3</sub> fumant 4 :2. Le milieu réactionnel est finalement porté à reflux pendant 24 heures avant d'être amené à température ambiante et versé sur de la glace. Le précipité est récupéré par filtration, lavé à l'eau et séché au dessicateur. Le produit final est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 34%.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ- CDCl<sub>3</sub>): 3,19 (6H, s, MeO), 7,73 (4H, AB, Phth), 7,83 (4H, AB, Phth). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ- CDCl<sub>3</sub>): 164,8; 148,7; 135,2; 131,2; 125,3; 124,8; 121,2; 63,3. ESI-MS : m/z = 518,1 (100%, M+Na<sup>+</sup>).

## 2.1.10.8. Synthèse du 1,2-diamino-4,5-diméthoxy-3,6-dinitrobenzène

#### Schéma général :



#### Mode opératoire :

Le 1,2-diméthoxy-3,6-dinitro-4,5-diphthalimidobenzène (50 mg, 0,096 mmol) est dissous dans 4 mL d'éthanol. On y ajoute alors de l'hydrate d'hydrazine (35 µL, 0,72 mmol) et la solution est portée à reflux pendant 6 heures. Au cours de la réaction, l'apparition d'un précipité blanc est notée. Après réaction, le mélange est amené à température ambiante et 20 mL d'éther diéthylique sont ajoutés. La solution est filtrée et le phthalhydrazide précipité est rincé abondamment à l'éther diéthylique. Le filtrat est ensuite évaporé sous pression réduite permettant d'obtenir le 1,2-diamino-4,5-diméthoxy-3,6-dinitrobenzène sous la forme d'un solide rouge (23 mg, 93%).

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-MeOD): 3,86 (6H, s, OMe). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-MeOD): 137,9 ; 128,5 ; 62,7. ESI-MS : m/z = 259,1 (100%, M+H<sup>+</sup>), 281,1 (70%, M+Na<sup>+</sup>).

#### 2.1.11. Synthèse de différents ligands polyazaaromatiques

## 2.1.11.1. Synthèse de la dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine (DPPZ)

La synthèse de la dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine (DPPZ) a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature.<sup>[20]</sup>

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ - CDCl<sub>3</sub>): 9.63 (2H, dd, H<sub>4,11</sub>, J = 2,8 et 8,1 Hz), 9.25 (2H, d, H<sub>2,11</sub>, J = 2,8 et 4,4 Hz), 8.34 (2H, dd, H<sub>9,6</sub>, J = 6,4 et 3,4 Hz), 7.91 (2H, dd, H<sub>8,7</sub>, J = 6,4 et 3,4 Hz), 7.78 (2H, dd, H<sub>3,12</sub>, J = 8,1 et 4,4 Hz). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz,  $\delta$ -CDCl<sub>3</sub>): 152.81, 148.68, 142.73, 141.40, 134.00, 130.89, 129.79, 127.83, 124.37. ESI-MS : m/z = 283 (M+H<sup>+</sup>, 100 %).

## 2.1.11.2. Synthèse de la dipyrazino[3,2-a :2',3'-c]phénazine (TAP-QX)

Schéma Général :



# Mode Opératoire :

Le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène (106 mg, 0,5 mmol) ainsi que la 1,2-benzoquinone (56 mg, 0,5 mmol) sont portés à reflux dans 10 mL d'acide acétique glacial, le tout étant maintenu sous argon. Le suivi de la réaction est réalisé par CCM sur alumine (éluant: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 98:2). Après 2h30 de réaction, le milieu est ramené à température ambiante et l'acide acétique est évaporé sous pression réduite. Le précipité est lavé à l'eau et le TAP-QX est récupéré après filtration. Le produit est finalement purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 100 : 0  $\rightarrow$  98:2) et récupéré sous la forme d'une poudre de couleur blanc cassé avec un rendement de 83%.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ - CDCl<sub>3</sub>): 9,31 (2H, d, H<sub>2,7</sub> ou H<sub>3,6</sub>, J = 2,1 Hz), 9,26 (2H, d, H<sub>2,7</sub> ou H<sub>3,6</sub>, J = 2,1 Hz), 8,66 (2H, dd, H<sub>10,13</sub> ou H<sub>11,12</sub>, J = 6,6 et 3,4 Hz), 8,05 (2H, dd, H<sub>10,13</sub> ou H<sub>11,12</sub>, J = 6,6 et 3,4 Hz). RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -DMSO d<sub>6</sub>): 9,32 (2H, d, H<sub>2,7</sub> ou H<sub>3,6</sub>, J = 2,1 Hz), 9.31 (2H, d, H<sub>2,7</sub> ou H<sub>3,6</sub>, J = 2,1 Hz), 8,52 (2H, dd, H<sub>10,13</sub>, J = 6,6 et 3,0 Hz), 8,16 (2H, dd, H<sub>11,12</sub>, J = 6.6 et 3,0 Hz). RMN <sup>13</sup>C (75 MHz,  $\delta$ -DMSO d<sub>6</sub>): 146.86, 146.54, 143.04, 142.78, 142.34, 132.12, 129.73. ESI-MS : m/z = 590,9 (100%, 2M+Na<sup>+</sup>), 307,1 (60%, M+Na<sup>+</sup>), 285,4 (50%, M+H<sup>+</sup>).

# 2.1.11.3. Synthèse de la dipyrido[3,2-f :2',3'-h]quinoxalino[2,3-b]quinoxaline (dpq-QX)

La synthèse de la dipyrido[3,2-f :2',3'-h]quinoxalino[2,3-b]quinoxaline (dpq-QX) a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature. <sup>[21]</sup>

#### Schéma Général :



## Mode Opératoire :

1,0 g (4,8 mmol) de 1,10-phenanthroline-5,6-dione sont dissous dans 20 mL d'éthanol absolu. La solution est portée à reflux et 0,78 g (4,87 mmol) de 2,3-diaminoquinoxaline dissous dans 20 mL de DMF sont ajoutés au goutte à goutte à la solution. Le reflux est maintenu pendant 8 h et le solide orange formé est filtré, lavé à l'eau glacée, à l'éthanol et à l'acétone. Le produit est recristallisé dans le chloroforme pour fournir 1,4 g (4,3 mmol) d'un précipité orange.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ - CDCl<sub>3</sub>): 7,86 (2H, dd, H<sub>2,14</sub>, J = 4,5 et 8,1 Hz), 8,07 (2H, dd, H<sub>8,9</sub>, J = 3,3 et 6,6 Hz), 8,52 (2H, dd, H<sub>7,10</sub>, J = 3,3 et 6,6 Hz), 9,34 (2H, dd, H<sub>2,15</sub>, J = 1,8 et 4,5 Hz), 9,81 (2H, dd, H<sub>4,13</sub>, J = 1,8 et 8,1 Hz). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz,  $\delta$ - CDCl<sub>3</sub>): 154,4; 149,8; 147,2; 146,7; 143,9; 135,4; 133,2; 130,3; 127,1; 125,0. ESI-MS : m/z = 335,3 (M + H<sup>+</sup>, 40%), 690,9 (2M + Na<sup>+</sup>, 100%), 1024,5 (3M + Na<sup>+</sup>, 40%).

#### 2.1.11.4. Synthèse de la pyrazino[2,3-i]dipyrido[3,2-a :2',3'-c]phénazine (PDPPZ)

## Schéma Général :



## Mode Opératoire :

La 6,7-diaminoquinoxaline (0,34g, 2,1 mmol) ainsi que la 1,10-phénanthroline-5,6-dione (0,44g, 2,1 mmol) sont placées dans un ballon contenant 40 mL d'un mélange EtOH/H<sub>2</sub>O/AcOH 88 :10 :2. Le milieu réactionnel est porté à reflux et l'avancement de la réaction est suivi par CCM (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MeOH). L'apparition d'un précipité jaune est rapidement notée. La réaction est maintenue à reflux pendant environ 16 heures. Après réaction, le milieu réactionnel est amené à température ambiante et filtré. Le solide jaune est rincé à l'éthanol et séché à l'éther, ce qui permet d'obtenir le composé d'intérêt sous la forme d'une poudre jaune (0,67g, 96%).

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ - CDCl<sub>3</sub>): 7,85 (2H, dd, H<sub>2,7</sub>, J= 4,5 et 8,1 Hz), 9,05 (2H, s, H<sub>10,15</sub>), 9,24 (2H, s, H<sub>12,13</sub>), 9,32 (2H, dd, H<sub>3,6</sub>, J = 1,8 et 4,5 Hz), 9,71 (2H, dd, H<sub>1,8</sub>, J = 1,8 et 8,1 Hz). ESI-MS : m/z = 357,2 (M + Na<sup>+</sup>, 100%), 335,2 (M + H<sup>+</sup>, 40%), 690,9 (2M + Na<sup>+</sup>, 25%).

## 2.1.11.5. Synthèse du TAPHAT

#### 2.1.11.5.1. Par condensation avec la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione

Schéma général :



#### Mode opératoire :

Du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène (60mg, 0,285 mmol), et de la 1,4,5,8tétraazaphénanthrène-9,10-dione (60 mg, 0,286 mmol) sont dissous dans 8 mL d'un mélange EtOH/AcOH/H<sub>2</sub>O 10 :4 :1. Le milieu réactionnel est ensuite porté à reflux. Au fil du temps, la réaction s'éclaircit pour passer d'une coloration rouge à une coloration jaune pâle avec l'apparition d'un précipité beige. La réaction est suivie par CCM (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub> :EtOH 98 :2). Après environ 4 heures, la réaction est arrêtée et amenée à température ambiante. 10 mL d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel et le solvant est éliminé par centrifugation. Le précipité ainsi obtenu est rincé à l'eau, à l'éthanol et séché à l'éther. Le TAPHAT est obtenu sous la forme d'un solide beige et est utilisé sans purification supplémentaire (87mg, 79 %).

EI-MS :  $m/z = 389,1 (M + H^+, 100\%), 411,0 (M + Na^+, 40\%), 427,0 (M + K^+, 25\%)$ 



## Mode opératoire :

Schéma général :

Du 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène (200 mg, 0,94 mmol) et de l'acétate de sodium (770 mg, 9,4 mmol) sont mis sous agitation dans 15 mL d'eau distillée. La température du milieu réactionnel est portée à 100°C et de l'oxygène est ensuite introduit de manière continue à l'aide d'un capillaire. Le milieu réactionnel est maintenu à reflux et sous bullage pendant un total de 6 heures. Au cours de la réaction, la solution s'éclaircit, passant de rouge à jaune très pâle. Après réaction, le milieu est amené à température ambiante. Le solide est récupéré par filtration, rincé abondamment à l'eau, à l'éthanol et séché à l'éther. Le TAPHAT, doublement hydraté, est récupéré sous la forme d'un solide gris avec un rendement de 92%. Le produit s'est avéré insoluble en solvant organique deutéré, même en présence de TFA.

Analyse élémentaire : C 55,95 ; H 2,98 ; N 32,02

## 2.1.12. Synthèse des molécules présentées au chapitre III

Procédure générale : Le composé de départ (0,5 mmol) est dissous dans 15 mL d'un mélange acétonitrile/eau 3:1. Le mélange est agité à température ambiante et le bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène (1,1 mmol) ou le (bisacétoxy)iodobenzène (1,1 mmol) est ajouté. La réaction est suivie par CCM (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>: Acétone 8 :2) et le cas échéant un équivalent d'oxydant est ajouté. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant une période de 24 h. Après réaction, le milieu est concentré et centrifugé pour récupérer le précipité. Ce dernier est lavé à l'eau, à l'acétonitrile ainsi qu'à l'éther avant d'être séché une nuit au dessicateur à température ambiante.

## 2.1.12.1. Synthèse du BTI

Schéma général :



#### Mode opératoire :

A une solution constituée d'iodobenzène (2,0g, 9,8 mmol) dans 10 mL de chloroforme et 30 mL de TFA, on ajoute de l'oxone (2,30 g, 0,151 mmol) en une portion. La solution est ensuite agitée à température ambiante pendant 90 minutes. Après réaction, le milieu réactionnel est évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est trituré dans 200 mL de chloroforme et filtré. Le filtrat est finalement évaporé sous pression réduite. Une recristallisation dans un mélange acide trifluoroacétique/hexane 1 :10 permet d'obtenir le (bistrifluoroacétoxy)iodobenzène sous forme de cristaux blanc nacré (4,0g, 95%).

#### 2.1.12.2. Oxydation du 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Schéma général :



#### Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 89% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -DMSO- $d_{\delta}$ ): 7,67 (1H, d, J = 9 Hz), 7,83 (1H, d, J = 9 Hz), 8,93 (2H, dd, J<sub>1</sub> = 1,8 Hz), 12,05 (1H, Se, NH), 12,35 (1H, Se, NH). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz,  $\delta$ -DMSO- $d_{\delta}$ ): 155,7 ; 177,1 ; 144,4 ; 138,7 ; 131,5 ; 124,5 ; 123,3 ; 119,9 ; 119,7. ESI-MS : m/z = 450,9 (2M + Na<sup>+</sup>, 100%), 215,2 (M + H<sup>+</sup>, 16%), 237,10 (M + Na<sup>+</sup>, 28%). ESI-MS<sup>2</sup> (450,9) : m/z = 237,0 (M + Na<sup>+</sup>). IR (neat, v<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>): 3254,9 ; 1681,7 ; 1360,8.

2.1.12.3. Oxydation du 2-chloro-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Schéma général :



#### Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide jaune pâle avec un rendement de 82% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 7,70 (d, 1H, J = 9,0Hz), 7,77 (d, 1H, J = 9,0Hz), 8,97 (s, 1H), 12,30 (bs, 2H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 155,6 ; 155,1 ; 145,6 ; 144,0 ; 137,7 ; 129,8 ; 125,0 ; 122,1 ; 121,1 ; 120,1. EI(+)-MS : m/z (%) = 220 (100) (M+ - CO), 248 (62) (M+), 192 (46) (M+ - 2CO). HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour  $C_{10}H_5N_4O_2CI$  : 248,0101; mesurée : 248,0093. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1682,6, 1379,3, 1141,5.

#### 2.1.12.4. Oxydation du 3-chloro-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Schéma général :



#### Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 68% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d<sub>6</sub>*): 7,67 (d, 1H, J = 9Hz), 7,86 (d, 1H, J = 9Hz), 8,94 (s, 1H), 12,07 (bs, 1H), 12,40 (bs, 1H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d<sub>6</sub>*): 155,9 ; 155,3 ; 146,5 ; 144,1 ; 137,2 ; 126,1 ; 123,4 ; 120,2 ; 119,5. EI(+)-MS : m/z (%) = 220 (100) (M+ - CO), 248 (58) (M+), 192 (42) (M+ - 2CO). HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour  $C_{10}H_5N_4O_2CI$  : 248,0101; mesurée : 248,0093. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1730,9, 1369,2, 1128,7.

#### 2.1.12.5. Oxydation des 2- et 3-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Schéma général :



#### Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 85% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène ou de (bisacétoxy)iodobenzène. Lorsque le bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène est utilisé, l'oxydation s'effectue avec un rendement de 89%. Lorsque le (bisacétoxy)iodobenzène est utilisé, l'oxydation s'effectue avec une rendement de 86% au départ du 2-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène et 84% au départ du 3-hydroxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 7,67 (d, 1H, J = 9,0 Hz), 7,83 (d, 1H, J = 9,0 Hz), 8,93 (dd, 2H, J = 1,8Hz), 12,05 (bs, 1H), 12,35 (bs, 1H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 155,7 ; 177,1 ; 144,4 ; 138,7 ; 131,5 ; 124,5 ; 123,3 ; 119,9 ; 119,7. EI(+)-MS : m/z (%) = 186 (100) (M+ - CO), 214 (58) (M+), 158 (58) (M+ - 2CO), HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour  $C_{10}H_6N_4O_2$ : 214,0491; mesurée : 214,0498. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1680,8, 1360,8.

# 2.1.12.6. Oxydation du 2-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Schéma général :



Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 69% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 4,04 (s, 3H), 7,57 (AB, 2H, J = 9,0 Hz), 8,60 (s, 1H) 12,07 (bs, 2H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 155,5 ; 138,6 ; 136,2 ; 122,7 ; 121,2 ; 120,7 ; 119,7 ; 54,0. EI(+)-MS : m/z (%) = 216 (100) (M+ - CO), 244 (86) (M+). HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour  $C_{11}H_8N_4O_3$ : 244,0596; mesurée : 244,0589. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1693,4, 1378,6, 1327,5.

#### 2.1.12.7. Oxydation du 3-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Schéma général :



## Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 76% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 4,19 (s, 3H), 7,41 (d, 1H, J = 9,0Hz), 7,73 (d, 1H, J = 9,0Hz), 8,53 (s, 1H), 11,96 (bs, 1H), 12,26 (bs, 1H). Le spectre <sup>13</sup>C n'a pu être obtenu pour ce composé en raison de sa très faible solubilité dans les solvants usuels. EI(+)-MS : m/z (%) = 216 (100) (M+ - CO), 244 (70) (M+). HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> : 244,0596; mesurée 244,0589. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1713,1, 1682,17, 1578,0, 1346,8.

## 2.1.12.8. Oxydation du 9-méthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

#### Schéma général :



Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 98% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 4,06 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 7,29 (1H, s, H<sub>10</sub>), 8,77 (1H, d, H<sub>2</sub>, J = 1,8 Hz), 8,85 (1H, d, H<sub>3</sub>, J = 1,8 Hz), 11,88 (12H, Se, NH). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 155,15 ; 125,59 ; 122,98 ; 115,11. ESI-MS : m/z = 511,0 (2M + Na<sup>+</sup>, 100%), 267,1 (M + Na<sup>+</sup>, 8%). ESI-MS<sup>2</sup> (511,0) : m/z = 267,0 (M + Na<sup>+</sup>). IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 3045,9 ; 2967,3 ; 2881,9 ; 1675,0 ; 1392,0 ; 757,0.

#### 2.1.12.9. Oxydation du 2-formyl-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Schéma général :

## Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 92% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 7,80 (d, 1H, J = 9,0Hz), 8,02 (d, 1H, J = 9,0Hz), 9,29 (s, 1H), 10,17 (s, 1H), 12,26 (bs, 1H), 12,50 (bs, 1H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 192,5 ; 155,8 ; 154,9 ; 145,1 ; 141,5 ; 137,5; 132,6 ; 127,0 ; 124,4 ; 121,3 ; 119,9. EI(+)-MS : m/z (%) = 214 (100) (M+ - CO), 242 (52) (M+), 158 (48) (M+ - 3CO), 186 (46) (M+ - 2CO). HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> : 242,04399; mesurée : 242,0435. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1694,8; 1590,6; 1383,1; 875,5.

## 2.1.12.10. Oxydation du 2-méthyl-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Schéma général :



#### Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 73% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 2,71 (s, 3H), 7,61 (d, 1H, J = 9,0Hz), 7,73 (d, 1H, J = 9,0Hz), 8,85 (s, 1H), 12,05 (bs, 1H), 12,24 (bs, 1H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 155,6 ; 155,1 ; 153,2 ; 145,2 ; 123,6 ; 122,5 ; 119,8 ; 119,5 ; 106,8 ; 21,9. HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: 228,0647; mesurée : 228,0651. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1675,6; 1387,9; 861,2.

## 2.1.12.11. Oxydation du 2-éthanoloxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Schéma général :



## Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 75% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 3,80 (m, 2H), 4,72 (m, 2H), 4,88 (t, 1H, J = 5,4 Hz), 7,40 (d, 1H, J = 9,0Hz), 7,71 (d, 1H, J = 9,0Hz), 8,51 (s, 1H), 11,95 (bs, 1H), 12,26 (bs, 1H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 156,9 ; 155,7 ; 155,2 ; 138,2 ; 135,2 ; 128,5 ; 125,2 ; 122,9 ; 118,5 ; 115,3 ; 68,8 ; 59,4. HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour  $C_{12}H_{10}N_4O_4$ : 274,0702; mesurée : 274,0703. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 3091,6; 1695,0; 1320,8; 833,4.

# 2.1.12.12. Oxydation du 2,3-diméthoxy-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

#### Schéma général :



## Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 83% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 4,02 (s, 3H), 4,20 (s, 3H), 7,31 (d, 1H, J = 9Hz), 7,48 (d, 1H, J = 9 Hz), 11,85 (bs, 1H), 11,15 (bs, 1H). EI(+)-MS : m/z (%) = 246 (100) (M+ - CO), 274 (100) (M+). HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour  $C_{12}H_{10}N_4O_4$ : 274,0702; mesurée : 274,0714. IR (neat,  $v_{max}$ /cm<sup>-1</sup>): 1720,4 ; 1677,1 ; 1352,3.

## 2.1.12.13. Oxydation du 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène

Schéma général :



## Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide beige avec un rendement de 91% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 9,16 (d, 2H, J = 1,8Hz), 9,17 (d, 2H, J = 1,8Hz), 12,25 (bs, 2H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 166,8 ; 1565 ; 146,6 ; 145,3 ; 127,7 ; 135,6. EI(+)-MS : m/z (%) = 238 (100) (M+ - CO), 266 (66) (M+), 210 (42) (M+ - 2CO). HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour  $C_{12}H_6N_6O_2$ : 266,0552; mesurée : 266,0553. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1690,6 ; 1627,4 ; 1375,8.

## 2.1.12.14. Oxydation de la quinoxaline

Schéma général :



#### Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 79% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -DMSO- $d_6$ ): 7,10 (m, 4H), 11,90 (bs, 2H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz,  $\delta$ -DMSO- $d_6$ ): 155,1 ; 125,6 ; 123,0 ; 115,1. EI(+)-MS : m/z (%) = 162 (100) (M+), 134 (60) (M+ - CO), 106 (56) (M+ - 2CO). HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 162,0429; mesurée : 162,0435. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1675,0.

## 2.1.12.15. Oxydation de la 6-chloroquinoxaline

Schéma général :



#### Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 82% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 7,11 (m, 3H), 11,97 (bs, 2H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO*d*<sub>6</sub>): 155,0 ; 154,8 ; 126,9 ; 126,5 ; 124,8 ; 122,6 ; 116,6 ; 114,4. EI(+)-MS : m/z (%) = 196 (100) (M+), 168 (48) (M+ - CO). HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl 196,0039; mesurée : 196,0032. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1691,4; 1392,4.

## 2.1.12.16. Oxydation de la 6-bromoquinoxaline

Schéma général :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 79% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 7,05 (m, 1H), 7,25 (m, 2H), 11,97 (bs, 2H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 155,0 ; 154,8 ; 127,2 ; 125,4 ; 125,2 ; 117,2 ; 116,9 ; 114,2. EI(+)-MS : m/z (%) = 240 (100) (M+), 212 (34) (M+ - CO). HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br : 239,9534; mesurée : 239,9539. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1693,7; 1389,2.

## 2.1.12.17. Oxydation de la 6-iodoquinoxaline

Schéma général :



Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 86% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 6,91 (d, 1H, H = 8,1 Hz), 7,40 (m, 2H), 11,90 (bs, 1H), 11,95 (bs, 1H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 154,9 ; 154,9 ; 131,2 ; 127,3 ; 125,5 ; 122,9 ; 117,1 ; 85,8. EI(+)-MS : m/z (%) = 288 (100) (M+), 260 (22) (M+ - CO). HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>I : 287,9396; mesurée : 287,9401. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1693,9; 1383,2.

## 2.1.12.18. Oxydation de la 6-chloro-7-nitroquinoxaline

Schéma général :



Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 86% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 7,26 (s, 1H), 7,82 (s, 1H), 12,24 (bs, 2H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 155,0 ; 154,5 ; 130,9 ; 125,3 ; 119,8 ; 116,7 ; 112,9. EI(+)-MS : m/z (%) = 241 (100) (M+). HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl : 240,9890; mesurée : 240,9882. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1695,4; 1397,7; 881,5.

## 2.1.12.19. Oxydation de la 6-bromo-7-nitroquinoxaline

Schéma général :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 87% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 7,43 (s, 1H), 7,79 (s, 1H), 12,22 (bs, 2H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 155,0 ; 154,6 ; 142,6 ; 130,9 ; 125,7 ; 119,8 ; 112,8 ; 106,9. EI(+)-MS : m/z (%) = 285 (20) (M+), 253 (100) (M+ - CO), 207 (42) (M+ - CO - NO<sub>2</sub>). HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br : 284,9385; mesurée : 284,9376. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1694,6; 1396,9; 881,3.

## 2.1.12.20. Oxydation de la 6-iodo-7-nitroquinoxaline

Schéma général :



## Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide jaune pâle avec un rendement de 93% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 7,68 (s, 1H), 7,75 (s, 1H), 12,17 (bs, 2H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 155,0 ; 154,6 ; 146,0 ; 130,9 ; 126,4 ; 126,1 ; 112,3 ; 80,2. EI(+)-MS : m/z (%) = 333 (10) (M+), 301 (100) (M+ - O2), 255 (36) (M+ - CO - NO<sub>2</sub>). HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>I : 332,9247; mesurée : 332,9233. IR (neat,  $\nu_{max}/cm^{-1}$ ): 1691,9; 1395,1.

## 2.1.12.21. Oxydation de la 6-méthoxy-7-nitroquinoxaline

Schéma général :



## Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 89% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydation à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 6,91 (s, 1H), 7,72 (s, 1H), 12,04 (bs, 2H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 155,3 ; 154,2 ; 149,6 ; 132,8 ; 131,8 ; 118,9 ; 112,5 ; 99,9 ; 56,7. EI(+)-MS : m/z (%) = 237 (20) (M+). HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> : 237,0386; mesurée : 237,0391. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1709,3; 1311,0.

## 2.1.12.22. Oxydation de la 2-hydroxyquinoxaline

Schéma général :

Partie expérimentale

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène ou de (bisacétoxy)iodobenzène. Lorsque le bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène est utilisé, l'oxydation s'effectue avec un rendement de 81%. Lorsque le (bisacétoxy)iodobenzène est utilisé, l'oxydation s'effectue avec une rendement de 84%.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 7,10 (m, 4H), 11,90 (bs, 2H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 155,1 ; 125,6 ; 123,0 ; 115,1. EI(+)-MS : m/z (%) = 162 (100) (M+), 134 (60) (M+ - CO), 106 (56) (M+ - 2CO). HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 162,0429; mesurée : 162,0435. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1675,0.

## 2.1.12.23. Oxydation de la 6-nitro-quinoxaline

Schéma général :



Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide jaune pâle avec un rendement de 77% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d<sub>6</sub>*): 7,26 (d, 1H, J = 8,7 Hz), 7,97 (m, 2H), 12,26 (bs, 2H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d<sub>6</sub>*): 155,1 ; 154,7 ; 142,1 ; 131,7 ; 126,1 ; 118,6 ; 115,5 ; 110,3. EI(+)-MS : m/z (%) = 207 (100) (M+), 179 (16) (M+ - CO). HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 207,0280; mesurée : 207,0270. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1693,3; 1337,7.

# 2.1.12.24. Oxydation de la 2-hydroxy-6-nitroquinoxaline

Schéma général :



## Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide jaune pâle suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène ou de (bisacétoxy)iodobenzène. Lorsque le bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène est utilisé, l'oxydation s'effectue avec un rendement de 80%. Lorsque le (bisacétoxy)iodobenzène est utilisé, l'oxydation s'effectue avec un rendement de 82%.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 7,26 (d, 1H, J = 8,7 Hz), 7,97 (m, 2H), 12,26 (bs, 2H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 155,1 ; 154,7 ; 142,1 ; 131,7 ; 126,1 ; 118,6 ; 115,5 ; 110,3. EI(+)-MS : m/z (%) = 207 (100) (M+), 179 (16) (M+ - CO). HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: 207,0280; mesurée : 207,0270. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1693,3; 1337,7.

## 2.1.12.25. Oxydation de la 6,7-dichloroquinoxaline

Schéma général :



## Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 82% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz δ-DMSO- $d_6$ ): 7,25 (s, 2H), 12,01 (bs, 2H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO- $d_6$ ): 154,7 ; 126,1 ; 124,3 ; 116,0. HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 229,9650; mesurée : 229,9652. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1686,9; 1396,9; 873,1.

## 2.1.12.26. Oxydation de la 5-chloro-6-nitroquinoxaline

Schéma général :



Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide jaune pâle avec un rendement de 85% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO- $d_6$ ): 7,19 (d, 1H, J = 9,0 Hz), 7,82 (d, 1H, J = 9,0 Hz), 11,70 (bs, 1H), 12,39 (bs, 1H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO- $d_6$ ): 155,2 ; 154,5 ; 142,3 ; 130,6 ; 124,6 ; 120,1 ; 113,7 ; 112,0. HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl : 240,9890; mesurée : 240,9891. IR (neat, v<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>): 1720,6; 1535,6 ; 1396,6.

## 2.1.12.27. Oxydation de la 5-méthoxy-6-nitroquinoxaline

Schéma général :



#### Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 85% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 6,99 (d, 1H, J = 9,0Hz), 7,76 (d, 1H, J = 9,0Hz), 11,87 (bs, 1H), 12,28 (bs, 1H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 155,0 ; 154,9 ; 141,4 ; 137,2 ; 131,4 ; 121,0 ; 119,9 ; 110,4 ; 62,8. HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>: 237,0386; mesurée : 237,0394, IR (neat,  $v_{max}$ /cm<sup>-1</sup>): 1726,6; 1538,8 ; 1387,8.

## 2.1.12.28. Oxydation de la 5-méthylquinoxaline

Schéma général :



Mode opératoire :

Ce produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 90% suivant le mode opératoire général décrit pour les oxydations à l'aide de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 2,34 (s, 3H), 6,93 (m, 1H), 6,99 (m, 2H), 11,22 (bs, 1H), 11,90 (bs, 1H). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, δ-DMSO-*d*<sub>6</sub>): 155,7 ; 154,8 ; 125,5 ; 124,7 ; 124,0 ; 123,9 ; 122,8 ; 113,2 ; 17,2. HRMS (EI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 176,0586; mesurée : 176,0592. IR (neat,  $v_{max}/cm^{-1}$ ): 1679,8; 1396,9.

# 2.2. Synthèse des complexes de ruthénium<sup>II</sup> 2.2.1. Synthèse du Ru(TAP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

La synthèse du Ru(TAP)2Cl2 a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature. [20]



RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 8,33 (1H, d, H<sub>6</sub>, J = 2,8 Hz), 8,49 (1H, syst AB, H<sub>9</sub> ou H<sub>10</sub>, J = 9,3 Hz), 8,62 (2H, mult, H<sub>7</sub> et H<sub>9</sub> ou H<sub>10</sub>), 9,48 (1H, d, H<sub>2</sub>, J = 2,6 Hz), 10,18 (1H, d, H<sub>3</sub>, J = 2,7 Hz).

#### 2.2.2. Synthèse du Ru(phen)2Cl2

La synthèse du Ru(phen)2Cl2 a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature. [20]

Schéma général :



#### Mode opératoire :

Le sel de ruthénium RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (0,58g, 2,2 mmol) ainsi que la 1,10-phénanthroline (0,79 g, 4,4 mmol) et le chlorure de lithium (3,73g, 88 mmol) sont dissous dans 40 mL de DMF. La réaction portée à reflux est suivie par spectroscopie d'absorption UV-Visible. En effet, l'apparition d'une bande d'absorption aux alentours de 540 nm est caractéristique des espèces bischélates. Après environ 2h30, la réaction est arrêtée, le milieu réactionnel est refroidi et versé dans un bécher placé dans un dessicateur contenant de l'acétone. L'échange lent des solvants provoque l'apparition d'un précipité noir-violacé au bout de trois jours. Le solide obtenu est lavé abondamment à l'eau pour éliminer l'excès de LiCl ainsi qu'à l'acétone. Le rendement de la réaction est de 73%.

<sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -DMSO-*d*<sub>6</sub>): 7,33 (2H, dd, H<sub>8</sub>, J = 7,6 Hz), 7,75 (2H, dd, H<sub>9</sub>, J = 1,2 et 5,4 Hz), 8,14 (2H, Syst<sub>AB</sub>, H<sub>5</sub> ou H<sub>6</sub>, J = 8,9 Hz), 8,23 (4H, m, H<sub>2,7</sub>), 8,29 (2H, Syst<sub>AB</sub>, H<sub>5</sub> ou H<sub>6</sub>, J = 8,9 Hz), 8,72 (2H, dd, H<sub>4</sub>, J = 1,2 et 8,1 Hz), 10,28 (2H, dd, H<sub>2</sub>, J = 1,2 et 5,1 Hz).

## 2.2.3. Synthèse de [Ru(TAP)2(phendione)]2+.2PF6

La synthèse du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(phendione)]<sup>2+</sup>.2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature. <sup>[22]</sup>

## Schéma général :



#### Mode opératoire :

Le [Ru(TAP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (472mg, 0,80 mmol) et la 1,10-phénanthroline-5,6-dione (221mg, 1,10 mmol) sont placés dans 20mL d'eau bidistillée. La solution est portée à reflux pendant 24 heures jusqu'à la disparition complète de la bande d'absorption du complexe bischélate de départ. Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré pour éliminer l'excès de 1,10-phénanthroline-5,6-dione et le filtrat est évaporé sous pression réduite. Le complexe est ensuite purifié par colonne chromatographique sur alumine (éluant CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 100 :0  $\rightarrow$  70 :30) et obtenu avec un rendement de 87%.

Cette synthèse peut également être effectuée à l'aide d'un chauffage par irradiation micro-ondes. Le [Ru(TAP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (288mg, 0,54 mmol) et la 1,10-phénanthroline-5,6-dione (140mg, 0,70 mmol) sont placés dans 6mL d'eau bidistillée dans un tube micro-ondes. Le tube est ensuite scellé et irradié à 200W pendant une durée de 30 mn. La température maximale imposée est de 120°C. Après réaction, le milieu est amené à température ambiante et centrifugé afin d'éliminer l'excès de 1,10phénanthroline-5,6-dione. Le surnageant est ensuite évaporé et purifié par colonne chromatographique sur alumine (éluant CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 100 :0  $\rightarrow$  70 :30). Le complexe d'intérêt est finalement obtenu sous forme chlorure avec un rendement moyen supérieur à 90%.

RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -CD<sub>3</sub>CN) : 7,58 (1H, m, H<sub>β</sub>), 8,01 (1H, se, H<sub>a</sub>), 8,13 (1H, d, H<sub>3</sub> ou H<sub>6</sub>, J = 2,7 Hz), 8,42 (1H, d, H<sub>3</sub> ou H<sub>6</sub>, J = 2,7 Hz), 8,62 (3H, syst. AB, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub> et H<sub>γ</sub>, J = 9,6 Hz), 8,92 (1H, d, H<sub>2</sub> ou H<sub>7</sub>, J = 2,7 Hz), 9,15 (1H, d, H<sub>2</sub> ou H<sub>7</sub>, J = 2,7 Hz). ESI-MS : m/z = 338,27 (10%, M<sup>2+</sup>), 675,1 (100%, [M<sup>2+</sup>-H<sup>+</sup>]<sup>+</sup>), 820,87 (10%, [M<sup>2+</sup>+PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]<sup>+</sup>).

# 2.2.4. Synthèse de [Ru(phen)2(diNH2TAP)]2+

La synthèse du [Ru(phen)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup> a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature.<sup>[23]</sup>



RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -D<sub>2</sub>O) : 7,65 (2H, dd, H<sup>P</sup><sub>3 ou 8</sub>, J = 5,1 et 8,4 Hz), 7,67 (2H, dd, H<sup>P</sup><sub>8 ou 3</sub>, J = 5,1 et 8,4 Hz), 8,04 (2H, d, H<sup>T</sup><sub>3 ou 6</sub>, J = 2,7 Hz), 8,08 (2H, dd, H<sup>P</sup><sub>9 ou 2</sub>, J = 1,2 et 5,1 Hz), 8,12 (2H, dd, H<sup>P</sup><sub>2 ou 9</sub>, J = 1,2 et 5,1 Hz), 8,25 (4H, s, H<sup>P</sup><sub>5,6</sub>), 8,65 (4H, m, H<sup>P</sup><sub>4,7</sub>), 8,73 (2H, d, H<sup>T</sup><sub>2,7</sub>, J = 2,7 Hz). ESI-MS : m/z = 337,3 (100%, M<sup>2+</sup>), 673,1 (40%, [M<sup>2+</sup>-H<sup>+</sup>]<sup>+</sup>).

# 2.2.5. Synthèse de [Ru(phen)2(diNH2phen)]2+.2Cl

La synthèse du [Ru(phen)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>phen)]<sup>2+</sup> a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature.<sup>[23]</sup>



RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -D<sub>2</sub>O) : 7,49 (2H, dd, H<sup>AP</sup><sub>3,8</sub>, J = 5,1 et 8,7 Hz), 7,56 (4H, dd, H<sup>P</sup><sub>3,3</sub>, J = 5,4 et 8,1 Hz), 7,89 (2H, d, H<sup>AP</sup><sub>2,9</sub>, J = 4,5 Hz), 8,05 (4H, d, H<sup>P</sup><sub>2,9</sub>, J = 5,1 Hz), 8,17 (4H, s, H<sup>P</sup><sub>5,6</sub>), 8,52 (6H, m, H<sup>P</sup><sub>4,7</sub> et H<sup>AP</sup><sub>4,7</sub>). ESI-MS : m/z = 336,2 (100%, M<sup>2+</sup>), 707,2 (40%, [M<sup>2+</sup>+Cl<sup>-</sup>]<sup>+</sup>, 671,1 (20%, [M<sup>2+</sup>-H<sup>+</sup>]<sup>+</sup>).

## 2.2.6. Synthèse de [Ru(TAP)2(diNH2phen)]2+.2Cl

La synthèse du [Ru(TAP)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>phen)]<sup>2+</sup> a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature. [23]



RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -D<sub>2</sub>O) : 7,68 (2H, dd, H<sup>AP</sup><sub>3,8</sub>, J = 5,1 et 8, Hz), 7,96 (2H, dd, H<sup>AP</sup><sub>2,9</sub>, J = 0,9 et 4,2 Hz), 8,36 (2H, d, H<sup>T</sup><sub>3,6</sub>, J = 2,8 Hz), 8,46 (2H, d, H<sup>T</sup><sub>3,6</sub>, J = 2,8 Hz), 8,69 (4H, s, H<sup>T</sup><sub>9,10</sub>), 8,74 (2H, dd, H<sup>P</sup><sub>4,7</sub>, J = 0,9 et 8,5 Hz), 9,01 (2H, d, H<sup>T</sup><sub>2,7</sub>, J = 2,8 Hz). ESI-MS : m/z = 338,2 (100%, M<sup>2+</sup>), 675,0 (20%, [M<sup>2+</sup>-H<sup>+</sup>]<sup>+</sup>).

# 2.2.7. Synthèse de [Ru(TAP)2(phen)]2+.2NO3

La synthèse du [Ru(TAP)2(phen)]2+ a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature.[24]



RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -D<sub>2</sub>O) : 7,75 (2H, dd, H<sup>P</sup><sub>3,8</sub>, J = 5,1 et 8,1 Hz), 8,14 (2H, d, H<sup>T</sup><sub>6</sub>, J = 2,8 Hz), 8,32 (2H, s, H<sup>P</sup><sub>5,6</sub>), 8,35 (2H, d, H<sup>P</sup><sub>2,9</sub>, J = 5,1 Hz), 8,44 (2H, d, H<sup>T</sup><sub>6</sub>, J = 2,8 Hz), 8,68 (4H, s, H<sup>T</sup><sub>9,10</sub>), 8,75 (2H, d, H<sup>P</sup><sub>4,7</sub>, J = 8,1 Hz), 9,00 (4H, d, H<sup>T</sup><sub>2,7</sub>, J = 2,8 Hz). ESI-MS : m/z = 323,1 (100%, M<sup>2+</sup>).

# 2.2.8.Synthèse de [Ru(TAP)3]2+.2Cl

La synthèse du [Ru(TAP)3]2+ a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature.[25]



<sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ - D<sub>2</sub>O): 8,57 (2H, dd, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>), 8,82 (2H, s, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>), 9,19 (2H, dd, H<sub>2</sub>, H<sub>7</sub>). ESI-MS : m/z = 324,2 (100%, M<sup>2+</sup>), 682,8 (35%, [M<sup>2+</sup>+Cl<sup>-</sup>]<sup>+</sup>, 647,1 (15%, [M<sup>2+</sup>-H<sup>+</sup>]<sup>+</sup>).

# 2.2.9. Synthèse de [Ru(TAP)2(PHEHAT)]2+

La synthèse du [Ru(TAP)2(PHEHAT)]2+ a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature. [20]



RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -CD<sub>3</sub>CN) : 7,95 (2H, dd, H<sub>β</sub>, J = 5,4 et 8,4 Hz), 8,29 (2H, d, H<sub>6</sub>, J = 3,0 Hz), 8,31 (2H, d, H<sub>a</sub>, J = 1,2 Hz), 8,43 (2H, d, H<sub>3 ou 6</sub>, J = 3,0 Hz), 8,65 (4H, s, H<sub>9,10</sub>), 9,00 (2H, d, H<sub>2 ou 7</sub>, J = 2,7 Hz, 9,19 (2H, d, H<sub> $\delta$ </sub> ou H<sub> $\epsilon$ </sub>, J = 1,8 Hz), 9,33 (2H, d, H<sub> $\delta$ </sub> ou H<sub> $\epsilon$ </sub>, J = 1,8 Hz), 9,82 (2H, dd, H<sub>Y</sub>, J = 1,2 et 8,1 Hz). ESI-MS : m/z = 426,2 (100%, M<sup>2+</sup>), 996,7 (40%, [M<sup>2+</sup>+PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]<sup>+</sup>.

# 2.2.10. Synthèse de [Ru(TAP)2(DPPZ)]2+.2Cl

La synthèse du [Ru(TAP)2(DPPZ)]2+ a été réalisée selon une procédure adaptée de la littérature. [20]



RMN <sup>1</sup>H (300,1 MHz,  $\delta$ -D<sub>2</sub>O) : 7,83 (2H, dd, HB, J = 5,5 et 8,0 Hz), 8,07 (2H, dd, Hε, J = 3,3 Hz), 8,14 (2H, d, Hα, J = 5,5 Hz), 8,33 (2H, d, H<sup>T</sup><sub>6</sub>, J = 3,0 Hz), 8,41 (2H, dd, H∂, J = 3,5 et 6,5 Hz), 8,44 (2H, d, H<sup>T</sup><sub>3</sub>, J = 3,0 Hz), 8,61 (4H, s, H<sup>T</sup><sub>9,10</sub>), 8,95 (4H, d imbriqués, H<sup>T</sup><sub>2,7</sub>), 9,70 (2H, d, Hγ, J = 8,0 Hz). ESI-MS : m/z = 374,0 (100%, M<sup>2+</sup>).

# 2.2.11. Synthèse des complexes [Ru(phen)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup>, [Ru(TAP)<sub>2</sub>(DPQQX)]<sup>2+</sup>, [Ru(phen)<sub>2</sub>(PDPPZ)]<sup>2+</sup> et [Ru(TAP)<sub>2</sub>(PDPPZ)]<sup>2+</sup>

#### Schéma général :



#### Mode opératoire :

## Voie A :

Le complexe précurseur bischélate (0,32 mmol) ainsi que le ligand plan étendu (0,34 mmol) sont mis en suspension dans 40 mL d'eau. Ce mélange est ensuite porté à reflux et l'évolution de la réaction est suivie par spectroscopie d'absorption, spectroscopie d'émission ainsi que par CCM (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN :H<sub>2</sub>O 95 :5). Après environ huit heures, le milieu réactionnel est amené à température ambiante, centrifugé et le surnageant est évaporé. Le produit final est finalement purifié sur colonne chromatographique d'alumine à l'aide d'un éluant constitué d'un mélange acétonitrile/eau. Cette étape ne permet cependant pas de récupérer le produit pur.

#### Voie B:

Le complexe précurseur bischélate (0,112 mmol) et le ligand plan étendu (0,120 mmol) sont mis en suspension dans 3 mL d'eau bidistillée. Le mélange est ensuite irradié à l'aide de micro-ondes, à une puissance de 200 W, dans un tube scellé. La réaction est maintenue pendant 20 minutes lorsque les ligands ancillaires sont de type 1,10-phenanthroline, et pendant 40 minutes lorsqu'ils sont de type 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène. Après réaction, le milieu est amené à température ambiante, centrifugé et le filtrat est évaporé sous pression réduite. Les complexes à base du ligand DPQQX ont été purifiés par HPLC mais les complexes à base du ligand PDPPZ n'ont pas pu être purifiés au cours de ce travail. Ces derniers ont cependant été observés par spectrométrie de masse mais aucune caractérisation précise n'a pu être obtenue.

## [Ru(phen)2(DPQQX)]2+:



RMN <sup>1</sup>H (400 MHz,  $\delta$ -CD<sub>3</sub>CN, -25°C) : 7,63 (2H, dd, H<sub>8</sub>, J = 5,2 et 8,4 Hz), 7,69 (2H, dd, H<sub>3</sub>, J = 5,2 et 8,4 Hz), 7,78 (2H, dd, HB, J = 5,6 et 8,4 Hz), 8,02 (2H, dd, H<sub>9</sub>, 1,2 et 5,2 Hz), 8,15 (2H, dd, H\alpha, J = 1,2 et 5,2 Hz), 8,20 (2H, dd, H\epsilon, J = 3,2 et 6,8 Hz), 8,28 (6H, mult, H<sub>2</sub> et H<sub>5,6</sub>), 8,52 (2H, dd, H\delta, J = 3,2 et 6,8 Hz), 8,64 (4H, mult, H<sub>4,7</sub>), 9,68 (2H, d, H $\gamma$ , J = 8,0 Hz). ESI-MS : m/z = 941,0 (100%, M<sup>2+</sup> + PF<sub>6</sub>), 398,3 (80%, M<sup>2+</sup>), 795,2 (20%, M<sup>2+</sup> - H<sup>+</sup>). HRMS (ESI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>44</sub>H<sub>26</sub>N<sub>10</sub>F<sub>6</sub>P<sup>96</sup>Ru 935,1060 ; mesurée 935,1028.

# [Ru(TAP)2(DPQQX)]2+:



RMN <sup>1</sup>H (600 MHz,  $\delta$ -CD<sub>3</sub>CN, -35°C) : 7,85 (2H, dd, Hß, J = 6,0 et 8,4 Hz), 8,20 (2H, dd, Hε, J = 3,0 et 6,6 Hz), 8,24 (4H, mult, Hα et H<sub>6</sub>), 8,37 (2H, d, H<sub>3</sub>, J = 2,4 Hz), 8,52 (2H, dd, H $\delta$ , J = 3,4 et 7,2 Hz), 6,63 (4H, Syst AB, H<sub>9,10</sub>), 8,96 (2H, d, H<sub>7</sub>, J = 3,0 Hz), 9,01 (2H, d, H<sub>2</sub>, J = 2,4 Hz), 9,78 (2H, d, H $\gamma$ , J = 8,4 Hz). ESI-MS : m/z = 944,9 (100%, M<sup>2+</sup> + PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 400,2 (20%, M<sup>2+</sup>), 799,1 (20%, M<sup>2+</sup> - H<sup>+</sup>).

## 2.2.12. Synthèse de [Ru(phen)2(TAPQX)]2+.2Cl

Schéma général :



#### Mode opératoire :

Le complexe précurseur bischélate (0,090 mmol) et le ligand plan étendu (0,100 mmol) sont dispersés dans 3 mL d'eau bidistillé dans un tube à irradiation micro-ondes. Le mélange est scellé avant d'être irradié à l'aide de micro-ondes à une puissance de 200 W. L'irradiation est maintenue pendant 20 minutes. Après réaction, le milieu est amené à température ambiante, centrifugé et le filtrat est évaporé sous pression réduite. Le complexe est ensuite purifié sur colonne chromatographique d'alumine (éluant CH<sub>3</sub>CN :H<sub>2</sub>O 100 :0  $\rightarrow$  90 :10). Le produit d'intérêt est récupéré avec un rendement de 78%.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz,  $\delta$ -D<sub>2</sub>O) : 7,69 (2H, dd, H<sub>3 ou</sub> 8, J = 5,4 et 8,4 Hz), 7,73 (2H, dd, H<sub>8 ou</sub> 3, J = 5,4 et 8,4 Hz), 8,9 (2H, dd, H<sub>9 ou</sub> 2, J = 1,2 et 5,1 Hz), 8,27 (4H, mult, H<sub>2 ou</sub> 9, et H $\delta$ ), 8,30 (4H, s, H<sub>5,6</sub>), 8,48 (2H, d, H $\alpha$ , J = 3,0 Hz), 8,58 (2H, dd, H $\gamma$ , J = 3,9 et 6,9 Hz), 8,70 (2H, dd, H<sub>7 ou</sub> 4, J = 1,2 et 5,1 Hz), 8,73 (2H, dd, H<sub>4 ou</sub> 7, J = 1,2 et 5,1 Hz), 9,02 (2H, dd, H $\beta$ , J = 3,0 Hz). ESI-MS : m/z = 373,3 (100%, M<sup>2+</sup>), 780,9 (100%, M<sup>2+</sup> + CI<sup>-</sup>).

## 2.2.13. Synthèse de [Ru(TAP)2(diiminoTAP)]2+.2Cl

Schéma général :



Le complexe précurseur [Ru(TAP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (300 mg, 0,55 mmol) et le 9,10-diNH<sub>2</sub>-1,4,5,8tétraazaphénanthrène (233 mg, 1,1 mmol) sont mis en suspension dans 30 mL d'eau. La solution est portée à reflux pendant 6 heures. En cours de réaction, le milieu prend une coloration bordeaux. Après réaction, le milieu est amené à température ambiante et filtré. Le filtrat est ensuite évaporé sous pression réduite et le complexe trischélate est purifié sur colonne d'alumine à l'aide d'un gradient CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 100 :0  $\rightarrow$  90 :10. Le produit final est obtenu sous la forme s'un solide pourpre avec un rendement de 79%.

RMN <sup>1</sup>H (600 MHz, δ-CD<sub>3</sub>CN) : 8,23 (2H, d,  $H^{T}_{3,6}$ , J = 3,0 Hz), 8,61 (4H, Syst<sub>AB</sub>,  $H^{T}_{9,10}$ ), 8,62 (2H, d,  $H^{T}_{6,3}$ , J = 1,2 Hz), 8,87 (2H, d, Hα, J = 1,2 Hz), 9,00 (2H, d,  $H^{T}_{2,7}$ , J = 2,4 Hz), 9,06 (2H, m, Hβ), 9,22 (2H, d,  $H^{T}_{2,7}$ ), 13,32 (2H, Se, H<sub>NH</sub>). ESI-MS : m/z = 338,0 (100%,  $M^{2+}$ ), 675,1 (40%,  $[M^{2+} - H^{+}]^{+}$ ). HRMS (ESI) m/z: [M+] calculée pour for C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>N<sub>14</sub>F<sub>6</sub>P<sup>96</sup>Ru 815,0557 ; mesurée 815,0518.

# 2.2.14. Synthèse de [Ru(TAP)2(9-NH2-10-NO2TAP)]2+.2Cl-

Schéma général :



Mode opératoire :

Le complexe précurseur [Ru(TAP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (300 mg, 0,55 mmol) et le 9-amino-10-nitro-1,4,5,8tétraazaphénanthrène (267 mg, 1,1 mmol) sont mis en suspension dans 50 mL d'eau. La solution est portée à reflux pendant 30 heures. Après réaction, le milieu est amené à température ambiante et filtré pour éliminer les réactifs n'ayant pas réagi. Le filtrat est ensuite évaporé sous pression réduite et le complexe trischélate est purifié sur colonne d'alumine à l'aide d'un gradient CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 98 :2  $\rightarrow$ 92 :8. Le produit est finalement obtenu sous la forme d'un solide orange avec un rendement de 19%.

Chauffage micro-ondes

Le complexe précurseur [Ru(TAP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (200 mg, 0,38 mmol) et le 9-amino-10-nitro-1,4,5,8tétraazaphénanthrène (110 mg, 0,45 mmol) sont mis en suspension dans 6 mL d'eau. La solution est ensuite irradiée à l'aide de micro-ondes à une puissance maximale de 200W afin de ne pas dépasser la température de 120°C pendant deux fois 30 mn. Après réaction, le milieu est amené à température ambiante et centrifugé pour éliminer les réactifs n'ayant pas réagi. Le filtrat est ensuite évaporé sous pression réduite et le complexe trischélate est purifié sur colonne d'alumine à l'aide d'un gradient CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 98 :2  $\rightarrow$  92 :8. Le produit est finalement obtenu sous la forme d'un solide orange avec un rendement de 33%.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz,  $\delta$ -CD<sub>3</sub>CN) : 7,80 (2H, Se, H<sub>NH</sub>), 7,90 (1H, d, H $\alpha$ , J = 2,8 Hz), 8,22 (1H, d, H<sub>3 ou 6</sub>, J = 2,8 Hz), 8,23 (1H, d, H<sub>3 ou 6</sub>, J = 2,8 Hz), 8,31 (1H, d, H<sub>3 ou 6</sub>, J = 2,8 Hz), 8,36 (1H, d, H<sub>3 ou 6</sub>, ou H $\partial$  J = 2,8 Hz), 8,37 (1H, d, H<sub>2 ou 7</sub>, ou H $\partial$ , J = 2,8 Hz), 8,65 (4H, S, H<sub>9,10</sub>), 8,78 (1H, d, H $\beta$ , J = 2,8 Hz),

8,92 (1H, d, H $\gamma$ , J : 2,8 Hz), 9,01 (2H, m, H<sub>2 ou 7</sub>, ou H $\partial$ ), 9,07 (2H, d, H<sub>2 ou 7</sub>), 9,09 (2H, d, H<sub>2 ou 7</sub>). ESI-MS : m/z = 354,0 (100%, M<sup>2+</sup>), 834,9 (25%, [M<sup>2+</sup> + PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]<sup>+</sup>). HRMS (ESI) m/z: [M+] calculée pour for C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>N<sub>14</sub>O<sub>2</sub><sup>96</sup>Ru<sup>127</sup>I 828,9858 ; mesurée 828,9869.

## 2.2.15. Synthèse de [Ru(TAP)2(diNH2TAP)]2+.2Cl

Schéma général :



#### Mode opératoire :

Le complexe trischélate  $[Ru(TAP)_2(9-NH_2-10-NO_2TAP)]^{2+}.2Cl^{-}(1,0 g, 1,28 mmol)$  est dissous dans 150 mL d'un mélange EtOH/MeOH 1 :1 préalablement dégazé à l'argon. On y ajoute ensuite 400 mg de Pd/C 10%. La solution est portée à reflux, à l'abri de la lumière et sous atmosphère d'argon. Finalement, 850 µL d'hydrate d'hydrazine sont ajoutés goutte à goutte et la solution est maintenue à reflux pendant 8h. L'avancement de la réaction est suivi par CCM (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 92 :8). Après réaction, le milieu est amené à température ambiante, filtré afin d'éliminer le catalyseur, lui même rincé abondamment au méthanol. Le filtrat est ensuite évaporé et le résidu est purifié sur colonne d'alumine à l'aide d'un gradient CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 95 :5  $\rightarrow$  85 :15.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, δ-MeOD) : 8,01 (2H, d, Hα, J = 2,8 Hz), 8,38 (2H, d, H<sub>3,6</sub>, J = 2,4 Hz), 8,43 (2H, d, H<sub>3,6</sub>, J = 2,8 Hz), 8,49 (3H, Se, H<sub>NH</sub>), 8,67 (4H, s, H<sub>9,10</sub>), 8,83 (2H, d, Hβ, J = 2,4 Hz), 9,05 (2H, d, H<sub>2,7</sub>, J = 2,4 Hz), 9,07 (2H, d, H<sub>2,7</sub>, J = 2,8 Hz). ESI-MS : m/z = 339,0 (100%,  $M^{2+}$ ), HRMS (ESI) m/z: [M+] calculée pour for  $C_{30}H_{20}N_{14}F_6P^{96}$ Ru 817,0713 ; mesurée 817,0713.

# 2.2.16. Synthèse de[Ru(TAP)2(HATPHE)]2+.2Cl



#### 1.

Schéma général :

Le complexe précurseur,  $[Ru(TAP)_2(diNH_2TAP)]^{2+}.2Cl^{-}(100 mg, 0,134 mmol)$ , et la 1,10phénanthroline (36,5 mg, 0,174 mmol) sont mis à reflux dans 15 mL d'un mélange EtOH/H<sub>2</sub>O 7 :3, le tout sous atmosphère inerte. L'avancement de la réaction est suivi par CCM (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 9 :1). Après réaction (environ 6h), le milieu est amené à température ambiante et centrifugé. En raison d'une agrégation par interaction  $\pi$ - $\pi$ , une fraction du complexe précipite avec l'excès de 1,10phénanthroline-5,6-dione. Ce précipité est rincé abondamment avec de l'eau afin de récupérer le

Mode opératoire :

complexe  $[Ru(TAP)_2(HATPHE)]^{2+}.2Cl^{-}$  qui est rassemblé avec la fraction de complexe restant dans le surnageant et purifié par chromatographie sur alumine (éluant CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 9 :1  $\rightarrow$  8 :2). Le produit est finalement récupéré avec un rendement de 79%.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, δ-CD<sub>3</sub>CN) : 7,92 (2H, dd, Hδ, J = 4,5 et 8,1 Hz), 8,32 (2H, d, H<sub>3,6</sub>, J = 2,7 Hz), 8,45 (2H, d, H<sub>3,6</sub>, J = 2,7 Hz), 8,69 (4H, s, H<sub>9,10</sub>), 8,77 (2H, d, Hα, J = 2,1 Hz), 8,83 (2H, m, Hε), 9,07 (2H, d imbriqués, H<sub>2,7</sub> et HB), 9,16 (2H, d, H<sub>2,7</sub>, J = 3,0 Hz), 9,65 (2H, dd, Hγ, J = 1,5 et 8,1 Hz). ESI-MS : m/z = 997,1 (100%,  $[M^{2+} + PF_6]^+$ ), 426,0 (15%,  $M^{2+}$ ), 851,1 (15%,  $[M^{2+} - H^+]^+$ ). HRMS (ESI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>42</sub>H<sub>22</sub>N<sub>16</sub>F<sub>6</sub>P<sup>96</sup>Ru 991,0931 ; mesurée 991,0919.

# 2.2.17. Synthèse de [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup>.2Cl<sup>-</sup> par condensation entre le [Ru(phen)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup> et la 1,4,5,8-tétraazaphénanthrène-9,10-dione

## Schéma général :



Mode opératoire :

Le complexe précurseur,  $[Ru(phen)_2(diNH_2TAP)]^{2+}.2Cl^{-}$  (100 mg, 0,134 mmol), et la 1,4,5,8tétraazaphénanthrène-9,10-dione (37,0 mg, 0,174 mmol) sont portés à reflux dans 15 mL d'un mélange EtOH/H<sub>2</sub>O 7 :3, le tout sous atmosphère inerte. L'avancement de la réaction est suivi par CCM (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 9 :1). Après réaction, le milieu est amené à température ambiante et centrifugé. Le précipité est rincé à l'eau. Les phases aqueuses sont rassemblées, évaporées et purifiées par chromatographie sur alumine (éluant CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 9 :1  $\rightarrow$  8 :2). Le produit est finalement obtenu avec un rendement de 42%.

# 2.2.18. Synthèse de [Ru(phen)<sub>2</sub>(TAPHAT)]<sup>2+</sup>.2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> par condensation entre le [Ru(phen)<sub>2</sub>(diNH<sub>2</sub>TAP)]<sup>2+</sup> et le 9,10-diamino-1,4,5,8-tétraazaphénanthrène

Schéma général :



Mode opératoire :

Le complexe  $[Ru(phen)_2(diNH_2TAP)]^{2+}.2Cl^{-}$  (100 mg, 0,134 mmol), le 9,10-diNH<sub>2</sub>-1,4,5,8tétraazaphénanthrène (57 mg, 0,269 mmol) et de l'acétate de sodium (66 mg, 0,804 mmol) sont placés sous agitation dans 4 mL d'eau distillée. La température du milieu réactionnel est portée à 100°C et de l'oxygène est ensuite introduit de manière continue à l'aide d'un capillaire. Le milieu réactionnel est maintenu à reflux et sous bullage pendant un total de 6 heures. Après réaction, le milieu est amené à température ambiante et centrifugé, permettant d'éliminer le ligand TAPHAT insoluble. Le surnageant
est ensuite transféré dans un tube à centrifuger auquel on ajoute une solution saturée de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. Le mélange est ensuite centrifugé et le précipité est lavé à l'eau, à l'éthanol et à l'éther. Cette étape permet d'obtenir le produit d'intérêt avec un rendement de 93%.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, δ-CD<sub>3</sub>CN) : 7,70 (4H, dd, H<sub>3,8</sub>, J = 1,8 et 3,9 Hz), 8,03 (2H, dd, H<sub>9 ou 2</sub>, J = 0,9 et 3,9 Hz), 8,29 (2H, dd imbriqués, H<sub>2 ou 9</sub>), 8,30 (4H, s, H<sub>5,6</sub>), 8,34 (2H, d, Hα, J = 2,7 Hz), 8,68 (2H, m, H<sub>4 ou 7</sub>), 8,70 (2H, m, H<sub>7 ou 4</sub>), 9,09 (2H, d, Hβ, J = 2,4 Hz), 9,35 (2H, d, Hγ, J = 1,2 Hz), 9,37 (2H, d, Hδ, J = 1,2 Hz). ESI-MS : m/z = 995,08 (100%,  $[M^{2+} + PF_6]^+$ ), 850,12 (25%,  $[M^{2+} - H^+]^+$ ). HRMS (ESI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>44</sub>H<sub>24</sub>N<sub>14</sub>F<sub>6</sub>P<sup>96</sup>Ru 989,1026 ; mesurée 989,1028.

## 2.2.19. Synthèse du [Ru(phen)2(TAPHAT)Ru(phen)2]4+.4PF6



Mode opératoire :

Le complexe  $[Ru(phen)_2(diNH_2TAP)]^{2+}.2Cl^{-}$  (100 mg, 0,134 mmol), et de l'acétate de sodium (66 mg, 0,804 mmol) sont placés sous agitation dans 4 mL d'eau distillée. La température du milieu réactionnel est portée à 100°C et de l'oxygène est ensuite introduit de manière continue à l'aide d'un capillaire. Le milieu réactionnel est maintenu à reflux et sous bullage pendant un total de 6 heures. Après réaction, le milieu est amené à température ambiante et centrifugé. Le surnageant est ensuite transféré dans un tube à centrifugeuse auquel on ajoute une solution saturée de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. Le mélange est ensuite centrifugé et le précipité est lavé à l'eau, à l'éthanol et à l'éther. Cette étape permet de recueillir le produit d'intérêt avec un rendement de 95%.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz,  $\delta$ -CD<sub>3</sub>CN) : 7,71 (8H, dd imbriqués, H<sub>3, 8</sub>, J = 3,9 Hz), 8,02 (4H, d, H<sub>9</sub>, J = 5,2 Hz), 8,30 (12H, deux singulets, H<sub>2</sub> et H<sub>5,6</sub>), 8,39 (4H, signal large, H $\alpha$ ), 8,68 (4H, dd imbriqués, H<sub>4</sub>), 8,70 (4H, dd imbriqués, H<sub>7</sub>), 9,12 (4H, signal large, H $\beta$ ). HRMS (ESI) m/z: [M+] calculée pour C<sub>68</sub>H<sub>40</sub>N<sub>18</sub>F<sub>6</sub>P<sup>96</sup>Ru<sub>2</sub><sup>3+</sup> 483,0488; mesurée 483,0437.

m/z mesuré	Attribution	m/z calculé	Intensité relative
328,02	[M <sup>4+</sup> ] <sup>4+</sup>	328,04	35 %
425,05	[M4+ - [Ru(TAP)2]2+] 24	425,07	22 %
437,03	[M <sup>4+</sup> - H <sup>+</sup> ] <sup>3+</sup>	437,06	32 %
485,68	$[M^{4+} + PF_6]^{3+}$	485,38	100 %
801,01	$[M^{4+} + 2PF_6]^{2+}$	801,05	48 %
893,97	$[M^{4+} + 3PF_6^- + K^+]^{2+}$	893,52	26 %
1116,01	$[2M^{4+} + 5PF_6]^{3+}$	116,06	34 %
1746,00	$[2M^{4+} + 6PF_6]^{2+}$	1746,57	6 %
1838,95	$[2M^{4+} + 7PF_6 + K^+]^{2+}$	1838,53	6 %
1929,92	$[2M^{4+} + 8PF_6 + 2K^+]^{3+}$	1930,50	4 %

ESI-MS :

## 3. Références

<sup>1</sup> Nasielski-Hinkens, R., Benedek Vamos, M.; Synthesis of di- and tetra-substituted 1,4,5,8-tetraazaphenanthrene (pyrazino[2,3-f]quinoxalines), J. Chem. Soc. Perkin I., 1975, 1229.

<sup>2</sup> Nasielski-Hinkens, R., Benedek Vamos, M., Maetens, D.; Synthesis of 9-substituted-1,4,5,8tetraazaphenanthrenes, J. Heterocycl. Chem., 1980, 17, 873-876

<sup>3</sup> Nasielski-Hinkens, R., Levêque, P., Castelet, D., Nasielski, J. ; The four 6-halo-7-nitroquinoxalines, *Heterocycles*, **1987**, *26*, 2433-2442.

<sup>4</sup> Yamada, M., Tanaka, Y., Yoshimoto, Y., Kuroda, S., Shimao, I.; Synthesis and properties of diaminosubstituted dipyrido[3,2-a :2',3'-c]phenazine, Bull. Chem. Jpn., 1992, 65, 1006-1011.

<sup>5</sup> Bodige, S., MacDonnell, F. M.; Synthesis of free and ruthenium coordinated 5,6-diamino-1,10-phenanthroline, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 8159-8160.

<sup>6</sup> Smith, G. F., Cagle, F. W. J.; The improved synthesis of 5-nitro-1,10-phenanthroline, J. Org. Chem., 1947, 12, 781-784.

<sup>7</sup> Blasius, R. ; *Thèse de doctorat*, Interactions et photoréactions de complexes du Ruthénium (II) à base du ligand HAT avec des acides nucléiques, *Université libre de Bruxelles*, 2003.

<sup>8</sup> Moucheron, C.; *Thèse de doctorat*, Synthèse d'1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylènes substitués et leur complexation avec le ruthénium (II) et le cuivre (I), *Université libre de Bruxelles*, **1992**.

<sup>9</sup> Nasielski-Hinkens, R., Benedek Vamos, M., Maetens, D. ; 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene and its chromium carbonyl complexes, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 217, 179-182

<sup>10</sup> Kohne, B., Praefcke, K.; Eine neue une einfache synthese des dipyrazino[2,3-f:2',3'-h]-chinoxalin Ringsystem, *Lieb. Ann. Chem.*, **1985**, 522-528

<sup>11</sup> Rogers, D. Z. ; Improved synthesis of 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene, J. Org. Chem., 1986, 51, 3904-3905.

<sup>12</sup> Praefcke, K., Kohne, B., Korinth, F., Psaras, P., Nasielski, J., Verhoeven, C., Nasielski-Hinkens, R.; Benzenepentamine – its easy accessibility and usi in syntheses of pyrazinoquinoxalines, *Liebigs Ann. Chem.*, 1989, 7, 617-621.

<sup>13</sup> Deroo, S.; *Thèse de doctorat*, Photochimie de complexes photooxydants du Ru(II) en présence d'acides aminés ou ancrés sur sondes oligonucléotidiques et sur polymères biodégradables, *Université libre de Bruxelles*, 2006.

<sup>14</sup> Torr, J. E., Large, J. M., Horton, P. N., Hursthouse, M. B., McDonald, E.; On the nucleophilic *tele*substitution of dichloropyrazines by metallated dithianes, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 31-34.

<sup>15</sup> Boyer, J. H., Buriks, R. S.; 2, 4, 5-triaminonitrobenzene, Org. Synth., 1960, 40, 96-98

<sup>16</sup> Proust, N., Gallucci, J. C., Paquette, L. A. ; Effect of sulfonyl protecting groups on the neighboring group participation ability of sulfonamido nitrogen, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 2897-2900.

<sup>17</sup> Kleineweischede, A., Mattay, J.; Synthesis, spectroscopic and electrochemical studies of a series of transition metal complexes with amino-or bis(bromomethyl)-substituted dppz-ligands : building blocks for fullerene-based donor-bridge-acceptor dyads, J. Organomet. Chem., 2006, 691, 1834-1844.

<sup>18</sup> Harley-Mason, J., Laird, A. H.; The dimer of o-benzoquinoe, J. Chem. Soc., 1958, 1718-1719.

<sup>19</sup> Judele, R., Laschat, S., Baro, A., Nimtz, M.; Gallic esters of 4,5-dinitrocatechol as potential building blocks for thermotropic liquid crystals, *Tetrahedron*, 2006, 62, 9681-9687.

<sup>20</sup> Elias, B.; Thèse de doctorat, Synthèse et photochimie de complexes du Ru(II). Photoréactivité avec des biomolécules et transfert d'énergie intramoléculaire, Université libre de Bruxelles, 2005.

<sup>21</sup> da Silva Miranda, F., Signori, A. M., Vicente, J., de Souza, B., Priebe, J. P., Szpoganicz, B., Sanches Gonçalves, N., Neves, A. ; Synthesis of substituted dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazines and a new heterocyclic dipyrido[3,2-f:2',3'-h]quinoxalino[2,3-b]quinoxaline, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 5410-5415.

<sup>22</sup> Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; New DNA-binding ruthenium(II) complexes as photo-reagents for mononucleotides and DNA, J. Phys. Org. Chem., 1998, 11, 577-583.

<sup>23</sup> Boisdenghien, A., Moucheron, C., Kirsch-De Mesmaeker, A.; [Ru(phen)<sub>2</sub>(PHEHAT)]<sup>2+</sup> and [Ru(phen)<sub>2</sub>(HATPHE)]<sup>2+</sup>: two ruthenium (II) complexes with the same ligands but different photophysics and spectroelectrochemistry, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 7678-7685.

<sup>24</sup> Ghesquière, J.; *Thèse de doctorat*, Ingénierie biomoléculaire de systèmes photo-activables à base de complexes de Ru<sup>II</sup>, *Université libre de Bruxelles*, **2011**.

<sup>25</sup> Kirsch-De Mesmaeker, A., Nasielski-Hinkens, R., Maetens, D., Pauwels, D., Nasielski, J.; Synthesis and spectroscopic and electrochemical properties of a new ruthenium complex: the tris(1,4,5,8-tetraazaphenanthrene)ruthenium(II) dication, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 377-379

