

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'**Université de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale ED459 – Sciences
chimiques Balard
Et de l'unité de recherche UMR 5257 – Institut de Chimie
Séparative de Marcoule

Spécialité : **Chimie et physico-chimie des matériaux**

Présentée par **Kévin RUFFRAY**

**Synthèse et étude physico-chimique de
systèmes d-f hétérométalliques
moléculaires et auto-assemblés.**

Soutenue le 10 décembre 2015 devant le jury composé de

Dr Jean-Luc FILLAUT, CNRS

Rapporteur

Dr Jean-Marc PLANEIX, Université de Strasbourg

Rapporteur

Dr Joulia LARIONOVA, Université de Montpellier

Présidente, Examinatrice

Dr Thierry LOISEAU, ENSC Lille

Examineur

Dr Jérôme MAYNADIÉ, Université de Montpellier

Co-encadrant

Dr Daniel MEYER, CEA

Directeur de thèse



REMERCIEMENTS

Je souhaite tout d'abord remercier Daniel Meyer pour son accueil au sein du Laboratoire de Chimie et Physicochimie des Actinides, rebaptisé par la suite Laboratoire des Systèmes Hybrides pour la Séparation, et pour la direction de ma thèse de doctorat. Merci pour ces discussions variées sur des sujets parfois bien éloignés de la science, et désolé pour le groupe de rock dont tu crus pouvoir me faire le batteur.

Je voudrais remercier tout de suite après Jérôme Maynadié, mon co-encadrant et oreille attentive de mes envies de meurtre de la cellule électrochimique. Ton aide fut précieuse tout au long de ce projet, et tes fameuses blagues du vendredi auront été le terreau de trois ans de thèse inoubliables.

Mes remerciements vont aussi à tous les autres membres de mon jury, qui ont accepté de juger mes travaux : le Pr. Jean-Marc Planeix et le Dr Jean-Luc Fillaut pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit ; le Pr. Joulia Larionova et le Dr. Thierry Loiseau pour avoir accepté d'examiner mes travaux.

Un pacte a été conclu lors de ces trois ans, et même si l'opération de séparation de nos thèses siamoises s'est bien déroulée et que le contrat qui nous liait est désormais rompu, trop de choses ont été partagées pour que l'on se reconsidère un jour comme de simples inconnus.

Toute ma reconnaissance va à mes trois filles : Milie-Q la préférée, Bwah-Bwah la blonde et Darkinouille le bébé. J'aurais assumé mon rôle de Papa du labo au mieux possible. N'oubliez pas de bien laver votre verrerie, écoutez Maman et regardez bien des deux côtés de l'Institut avant d'aller manger.

Un grand merci à « mes » trois stagiaires, qui ont travaillé pour moi sans même en avoir conscience : le Maurice sur les complexes de ruthénium, Freddy sur la chimie anhydre du thorium et Poulpito sur les polymères de DHBQ. Sans vous, ce projet n'aurait pas autant été exploré, bon boulot les gars.

Je remercie également les autres membres du labo, passés ou présents, thésards (Tonton Rémi, BeBer, Ricardo et Guigui), post-docs (Marie-Claire), techniciens (Marge, Régis et Laure), ingénieurs (Julien et Nath), stagiaires (Marie, Maëva, Justine, Romain, Marlène, Marie-Laure et

REMERCIEMENTS

Maxime), apprentis (Mamie-lizée) et permanents (Mickaël et Damien), pour cette ambiance de feu qu'on a réussi à installer dans ce labo. Sachez que mon record de 43 points est toujours à battre.

J'ai une pensée pour ceux que j'ai rencontrés grâce à l'ICSM, qui font partie de mon labo de cœur, à savoir mon Benoît (mon hôtel particulier du weekend), Marjo (nos parties geek ne sont que parties remises), Flo (cette débauche d'amitié du matin me manque déjà), Clem (la rouquine que j'aime pas), et les +1 (Vince, Kamila, Benj, Bobo et Seb).

Je remercie également le reste du personnel de l'ICSM. Plus particulièrement, je remercie Johann et Renaud au MEB, Bruno à la DRX, Sandra à la RMN, Xavier que j'ai harcelé pendant les dernières semaines pour les calculs, les anciens du bureau Martinez et Alvarito, et Julia et Théo pour les discussions non scientifiques. De l'autre côté du bâtiment, merci à Mathilde (promis, j'avais ma blouse tous les jours), et à Vainina et Hélène pour leur bonne humeur quotidienne même par temps de mistral.

Un non-remerciement tout particulier à Laura, qui m'aura évité pendant ces trois ans malgré un travail de recherche au moins aussi important que celui présenté ici.

Je tiens à remercier mes amis du privé, qui par leur présence m'ont permis de ne pas céder à la pression constante et m'ont permis de ne pas sombrer dans la folie du doctorant : mes MJ Damien et Élodie, les Watawè associés et surtout mon antithèse. Un pour tous ...

Enfin, je terminerai par évoquer ma famille, dont la patience aura été remarquable tant je les aurai délaissés sur la fin. Papa, Mamoudou, Lydie, Papy et Mamy, si la géographie a sa part de responsabilité, sachez que c'est votre soutien qui m'aura permis d'en arriver où j'en suis. Merci.

Introduction 1

Chapitre 1 : État de l'art..... 3

I.	Photo-activation de systèmes d-d	3
I.1.	Unités photo-actives et transfert de charge	3
I.2.	Transfert d'électron intramoléculaire	8
II.	Les métaux du bloc f.....	13
II.1.	Les lanthanides	13
II.2.	Les actinides	15
III.	Systèmes polymétalliques d-f _n	17
III.1.	Les molécules-aimants, entités discrètes métal d-métal f.....	17
III.2.	Le transfert d'énergie intramoléculaire	19
III.3.	Les métallo-étoiles métal d-métal f.....	21
IV.	Sujet de l'étude	24
IV.1.	Le choix du complexe de métal f activable	24
IV.1.A.	Le choix du lanthanide.....	25
IV.1.B.	Le choix des bloqueurs de sphère de coordination du lanthanide	26
IV.2.	Le ligand ditopique	31
IV.3.	Voie de synthèse envisagée	32
V.	Références.....	35

Chapitre 2 : Complexes de ruthénium 40

I.	Synthèse et caractérisation	40
I.1.	Synthèse des complexes.....	40
I.2.	Caractérisations spectroscopiques.....	48
I.2.A.	Spectroscopie RMN	49
I.2.B.	Spectrométrie de masse.....	54
I.2.C.	Spectroscopie infrarouge	57
II.	Étude électrochimique	59
III.	Études photo-physiques des complexes	63

SOMMAIRE

III.1.	Étude des propriétés d'absorption.....	63
III.2.	Propriétés de luminescence	65
III.3.	Cas particulier du complexe ⑨	67
III.4.	Étude de l'influence des solvants	68
III.5.	Modélisation des orbitales moléculaires des complexes de ruthénium.....	69
IV.	Conclusion	75
V.	Références.....	76

Chapitre 3 : Complexes polymétalliques d-f..... 77

I.	Complexes bimétalliques métal d-métal f.....	77
I.1.	Les complexes de scorpionates.....	77
I.1.A.	Les complexes monométalliques de métaux f	77
I.2.B.	Les complexes bimétalliques de scorpionates	79
I.2.	Les complexes d'aminophénolates	80
I.2.A.	Synthèse des ligands	80
I.2.B.	Les complexes monométalliques de métaux f	83
I.3.	Conclusion sur les complexes bimétalliques et réorientation du projet.....	84
II.	Complexes polymétalliques métal d-métal f.....	85
II.1.	Choix des réactifs et synthèses	85
II.2.	Étude par RMN	89
II.2.A.	Caractérisation par RMN ¹ H des complexes polymétalliques	89
II.2.B.	Complexes modèles des structures polymétalliques	94
II.2.C.	Conclusion de l'étude RMN	101
II.3.	Spectrométrie de masse.....	101
II.3.A.	Spectrométrie de masse des composés polymétalliques	101
II.3.B.	Spectrométrie de masse des complexes modèles	103
II.4.	Spectroscopie infra-rouge	104
II.4.A.	Caractérisation des composés hétérométalliques	104
II.4.B.	Complexes modèles des composés polymétalliques	106
II.5.	Étude électrochimique	108
II.6.	Études photo-physiques des complexes	110
II.6.A.	Étude des propriétés d'absorption.....	110
II.4.B.	Propriétés de luminescence	115

SOMMAIRE

III. Conclusion	121
IV. Références	122

Chapitre 4 : Polymères de coordination d-f..... 124

I. Introduction bibliographique	124
I.1. Introduction générale.....	124
I.2. Les polymères de coordination	124
I.3. La 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone	126
I.3.A. Les composés de métaux d	126
I.3.B. Les polymères de DHBQ de métaux f.....	129
I.5. Sujet de l'étude	132
II. Polymères de métaux d	134
II.1. Protocole de synthèse	134
II.2. Étude de la réactivité des métaux d	135
II.3. Protocoles de synthèse envisagés.....	138
III. Polymères mixtes	140
III.1. Synthèses par le protocole standard.....	140
III.1.A. Systèmes rhodium-cérium	140
III.1.B. Systèmes fer-cérium.....	145
III.1.C. Systèmes nickel-cérium	150
III.2. Synthèse par le protocole de cinétique.....	154
III.3. Synthèse par le protocole de solubilité	156
IV. Conclusion	159
V. Références.....	161

Conclusion..... 163

Partie expérimentale 165

Annexe 1 : Données théoriques 191

Annexe 2 : Données cristallographiques 208

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION

Les interactions qu'un métal f entretient avec son environnement sont étudiées dans de nombreux domaines : l'industrie nucléaire s'y intéresse vis-à-vis du comportement du combustible irradié, l'électronique pour les propriétés d'émission particulières des lanthanides, etc. Pourtant, ces phénomènes sont souvent mal compris d'un point de vue fondamental. Les interactions qui peuvent s'établir entre métaux d et métaux f ont déjà été étudiées, principalement dans le domaine du magnétisme avec la montée en puissance de la recherche sur les molécules-aimants à base de lanthanides. Les phénomènes de transfert de charge $d \leftrightarrow f$ ont cependant été beaucoup moins analysés, malgré une importance croissante dans de nombreux systèmes, représentés en majorité ces dernières années par des systèmes catalytiques ou du stockage de l'énergie.

Cette étude se propose d'apporter des éléments de compréhension à ces phénomènes de transfert de charge intermétalliques, en restant dans le cadre fondamental de la chimie des systèmes mixtes d-f. L'objectif final du projet est de développer des systèmes références, contenant à la fois des métaux d initiateurs des transferts de charge et des métaux f accepteurs de charge. L'étude de ces propriétés est envisagée à l'échelle moléculaire et à l'échelle des matériaux moléculaires 3D de type polymère de coordination (PC). Le cadre général de cette étude correspond à la compréhension de l'évolution des propriétés lors du passage d'un comportement local (molécule) à un comportement plus global (PC).

La première partie de ce manuscrit est consacrée au point de vue moléculaire du projet. L'objectif final de cette première partie est de concevoir des systèmes moléculaires hétérométalliques contenant des métaux d et f, puis d'étudier leurs propriétés physico-chimiques. Le photo-sensibilisateur envisagé est un complexe de ruthénium, présentant un site de complexation pour un métal f.

Pour mener à bien cette première partie, plusieurs complexes photo-sensibilisateurs à base de ruthénium ont été développés. Ces complexes ont été étudiés d'un point de vue théorique (DFT et TD-DFT) et expérimentale. Les paramètres physico-chimiques électroniques et structuraux pouvant influencer le transfert d'électron du centre photo-actif au métal f ont été analysés. La synthèse de plusieurs composés de ruthénium a été effectuée, de manière à pouvoir étudier précisément l'influence de ces paramètres sur les propriétés physico-chimiques des complexes : structure du ligand ditopique pontant le ruthénium et le métal f, nature et position de la/des fonctions complexantes du métal f, solvant ... Ces complexes ont ensuite été caractérisés par différentes techniques : spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du ^1H , spectrométrie de masse, spectroscopies ultraviolet-visible et infrarouge. L'influence des paramètres des différents complexes

INTRODUCTION

a ensuite été évaluée sur leurs propriétés électrochimiques et photo-physiques (spectrofluorimétrie et temps de vie de l'état excité).

Les études sur les molécules polymétalliques ont ensuite été effectuées. Les métaux f envisagés sont les lanthanides 4f et les actinides 5f. La différence de comportements liée à la nature des orbitales 4f et 5f a ainsi été étudiée. Les propriétés électrochimiques et photo-physiques de ces composés polymétalliques ont fait l'objet d'une étude comparative avec celles de leur système homologue monométallique à base de ruthénium.

La seconde partie du manuscrit est consacrée à l'étude préliminaire de systèmes 3D de type PC contenant un élément de transition d et un élément f. L'objectif final de cette seconde partie est d'étudier la faisabilité de l'intégration homogène de métaux de transition d au sein d'une matrice polymérique de métaux f. Les systèmes de type PC nécessitent généralement un ou plusieurs métaux et a minima un ligand organique ditopique. Le ligand ditopique que nous avons choisi est la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (DHBQ). Ce ligand a déjà fait l'objet de travaux entrepris auparavant au laboratoire. Ce ligand ditopique présente des propriétés électroniques de type π -délocalisées permettant un éventuel couplage électronique entre des métaux qui y seraient complexés. La DHBQ permet également d'obtenir assez facilement des systèmes mixtes f-f homogènes. Une adaptation de ces travaux à des systèmes mixtes d-f a été entreprise. Les objets issus de ces synthèses ont étudiés et caractérisés dans la mesure du possible.

PARTIE 1 : CHIMIE MOLÉCULAIRE

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART

Ce projet s'inscrit dans le cadre de l'étude des interactions entre un élément d et un élément f au sein d'un système moléculaire. Plus particulièrement, cette première étude s'intéresse au transfert d'électron photo-induit entre une unité photosensible (élément d) et une unité activable en termes d'oxydoréduction (élément f). L'objectif scientifique réside dans le développement d'un système moléculaire permettant de contrôler cette interaction d-f, pour dans un premier temps permettre l'oxydation ou la réduction photo-induite de l'élément f.

I. Photo-activation de systèmes d-d

I.1. Unités photo-actives et transfert de charge

Les processus de transfert de charge et/ou d'énergie induits par l'absorption d'un photon sont basés sur des systèmes physico-chimiques dont la structure est la suivante : un photosensibilisateur (PS) et un accepteur d'électron ou d'énergie (A). Ces systèmes photo-actifs peuvent induire la formation d'un état de séparation de charge (en bas à droite sur la Figure 1).

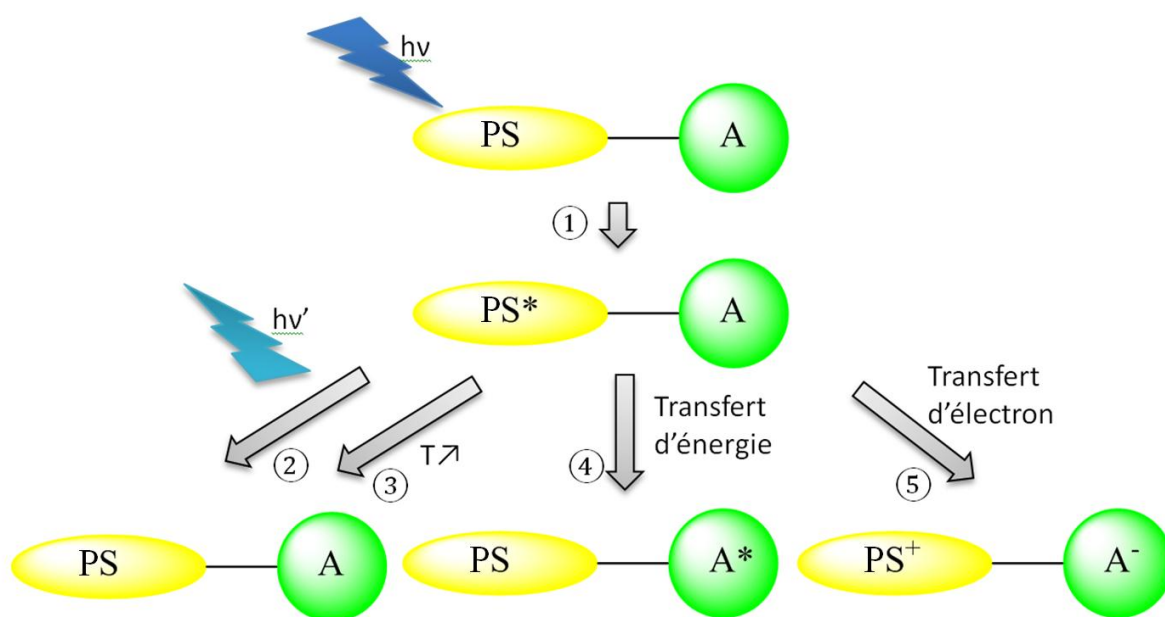


Figure 1 : Schéma général de l'activation d'un système photosensible après irradiation.

Le système, lorsqu'il est exposé à un rayonnement $h\nu$, subit une transformation : le photosensibilisateur absorbe le photon, et un de ses électrons passe à l'état excité (PS*) (① sur la Figure 1). Plusieurs chemins réactionnels sont alors possibles, et sont tous explicités dans la Figure 1. Premièrement, PS peut réémettre un photon $h\nu'$ en se désexcitant qui sera perdu par le système,

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART

créant alors un phénomène de luminescence (②). L'énergie de PS^* peut aussi se dissiper par vibration ou rotation, augmentant la température du milieu (③). L'accepteur A peut agir comme accepteur d'énergie, et absorber l'énergie de l'électron photo-activé de PS^* (ou le photon émis par luminescence) pour devenir A^* : c'est un transfert d'énergie (④). Enfin, l'électron activé peut transiter de PS^* vers A, pour former un état de charges séparées S^+-A^- : c'est un transfert d'électron (⑤). Dans ce dernier cas, un donneur d'électron présent dans le milieu peut alors s'oxyder pour rendre un électron au photo-sensibilisateur : cela mène à un modèle de moteur de séparation de charge photo-physique pour la catalyse.

La formation d'un moteur de séparation de charge nécessite le contrôle de plusieurs paramètres, dont le choix de l'unité photosensible. Il existe plusieurs types de photo-sensibilisateurs, aussi appelés chromophores, qui peuvent être organiques ou inorganiques. Les différentes familles de chromophores organiques permettent de balayer la totalité du spectre d'absorption dans le visible (Figure 2). Cependant, ils présentent l'inconvénient d'être fortement sensibles au photo-blanchiment, un processus photochimique concurrent de la photo-activation qui consiste en la dégradation de la molécule fluorescente suite à l'apport important d'énergie et induisant donc la perte de la propriété fluorescente de l'espèce en question.

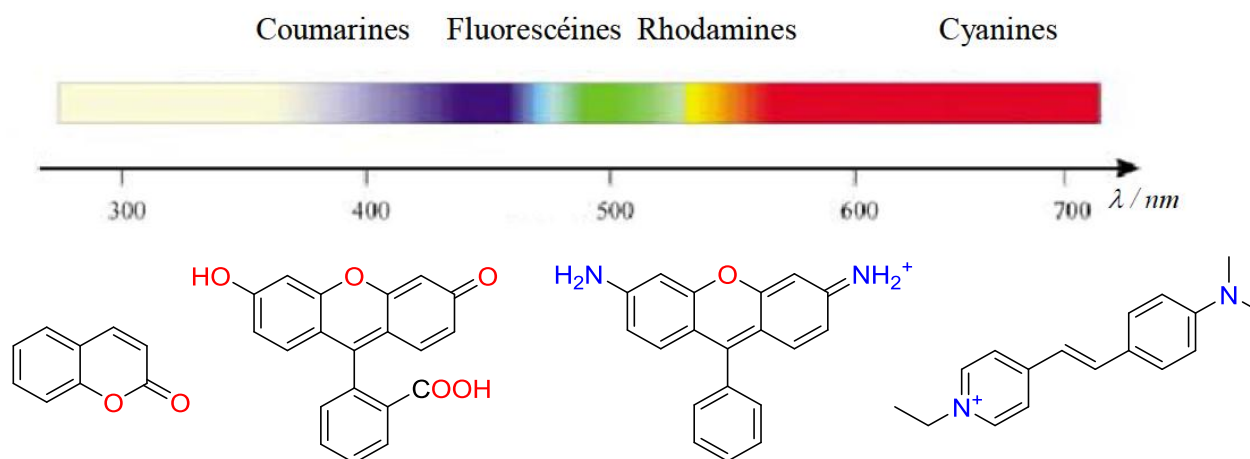


Figure 2 : Représentation schématique et longueurs d'onde moyennes d'absorption de différentes molécules servant de chromophores organiques.

Les chromophores inorganiques sont des complexes de métaux de transition. Bien que possédant généralement un coefficient d'extinction molaire plus faible, ils sont moins sensibles au phénomène de photo-blanchiment. Il existe ainsi des chromophores inorganiques basés sur des ligands tétrapyrroles, polypyridines et polyaromatiques, ou acétylures (Figure 3).

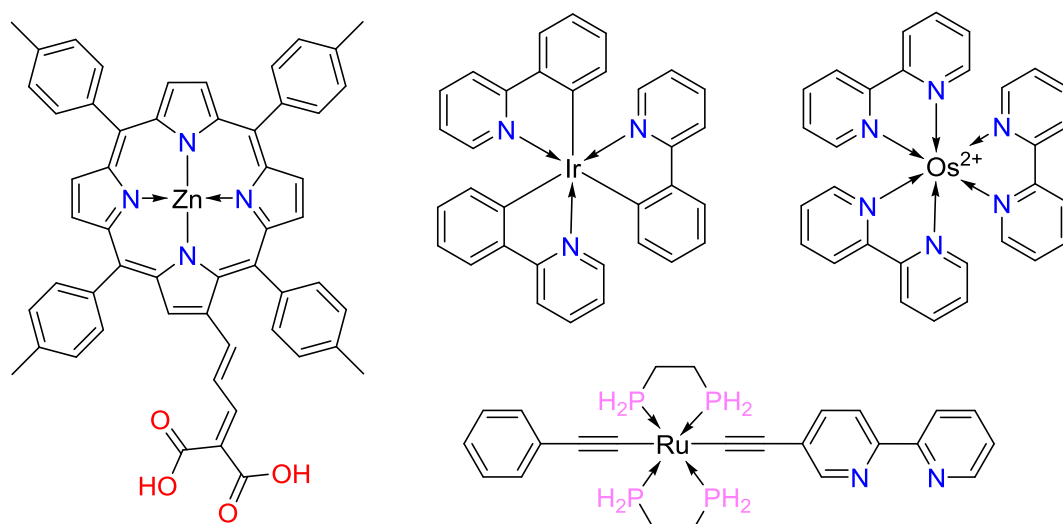


Figure 3 : Représentations schématiques de chromophores à base de zinc [1], iridium [2], osmium [3] et ruthénium [4].

Leurs propriétés spectroscopiques et d'oxydoréduction sont discutées en posant l'hypothèse que les différents états d'énergie et les espèces redox peuvent être décrits par des configurations d'orbitales moléculaires localisées. C'est pourquoi il est important de se reporter à un diagramme d'orbitales moléculaires (Figure 4), qui permet de traduire les différentes transitions électroniques intramoléculaires à l'origine des dites propriétés [5].

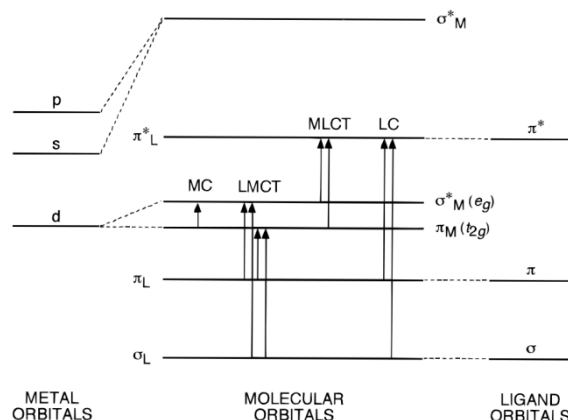


Figure 4 : Diagramme d'orbitales moléculaires d'un complexe octaédrique et transitions électroniques intramoléculaires associées [5].

Dans un diagramme de ce type, chaque orbitale est définie par sa localisation prédominante sur le métal (noté $_M$) ou le ligand (noté $_L$). Chacune des orbitales moléculaires est à caractère liant, non-liant ou anti-liant. Les processus photo-physiques d'absorption de lumière, ou d'oxydoréduction, modifient la population des orbitales moléculaires, et chacun des états excités (oxydés ou réduits) peuvent être décrits par une modification de la répartition électronique sur le diagramme d'orbitales moléculaires du complexe.

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART

La configuration électronique de telles espèces peut s'avérer rapidement complexe. Les différentes transitions électroniques sont difficilement attribuables aux bandes d'absorption en spectroscopie UV-visible. Ce type de diagramme permet de classer ces transitions en quatre familles distinctes, en fonction des orbitales moléculaires impliquées :

- les transferts de charge métal-métal (MMCT), dites *metal centered* (MC), qui sont des transitions d'une orbitale d du métal à une autre du même métal;
- les transferts de charge ligand-ligand (LLCT), dites *ligand centered* (LC), qui sont des transitions d'une orbitale liante du ligand à une orbitale anti-liante du même ligand;
- les transferts de charge ligand-métal (LMCT), qui sont des transitions d'une orbitale liante du ligand à une orbitale d du métal;
- les transferts de charge métal-ligand (MLCT), qui sont des transitions d'une orbitale d du métal à une orbitale anti-liante du ligand.

Le diagramme orbitalaire des complexes de métaux de transition d dépend du champ des ligands. D'après cette théorie, lorsque le complexe a une conformation octaédrique, la dégénérescence des orbitales d du métal est levée, et les orbitales se répartissent sur deux niveaux énergétiques distincts. Selon le niveau énergétique des orbitales des ligands, les transitions énergétiques sont donc plus ou moins favorisées dans un sens ou dans l'autre. Pour les complexes des métaux de transition d ayant une configuration d^n ($n \geq 1$), l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) est très souvent centrée sur le métal, avec un caractère d très fort. L'orbitale inoccupée de plus basse énergie (LUMO) est généralement centrée sur le métal ou le ligand, et présente souvent un caractère non-liant (orbitales d vides du métal) ou antiliantes (orbitales du ligand). Par exemple, l'excitation des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ et $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{3+}$ s'effectue grâce à une transition de type LMCT, alors que les complexes $[\text{Ir}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ sont excités grâce à une transition de type MLCT [5].

Une des familles les plus étudiées en tant que chromophore inorganique est la famille des complexes polypyridines de ruthénium (II) [6]. Pour ces complexes, la transition de plus basse énergie est une transition de type MLCT. Ce transfert électronique conduit à des espèces à l'état excité décrites comme un centre métallique de ruthénium (III) et en un fragment polypyridine réduit (Figure 5), indépendamment de la polypyridine utilisée [7].

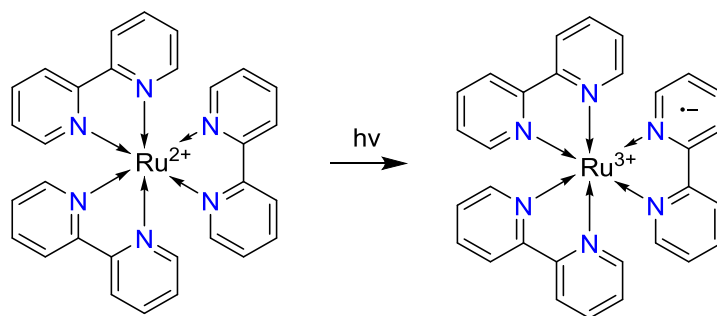


Figure 5 : Réaction de photo-oxydation du ruthénium et de réduction de la polypyridine.

Grâce à la stabilité chimique dont ils font preuve, ainsi que leur facilité à être fonctionnalisés, les composés de cette famille sont de bons candidats comme unité photosensible et sont très étudiés pour des applications en tant que module photo-actif. Ces complexes présentent en général trois bandes d'absorption : une bande d'intensité moyenne vers 250 nm, correspondant à une transition MLCT ; une bande très intense vers 285 nm, correspondant à une transition LC ; et une d'intensité moyenne dans le domaine visible vers 450 nm ($\epsilon = 14600 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, Figure 6), correspondant à une transition de type MLCT [5]. C'est de cette dernière dont il sera question dans cette étude. En irradiant le complexe à une longueur d'onde proche de cette transition MLCT, on observe la formation d'un état excité du complexe. Cet état a un temps de vie relativement long, de l'ordre de plusieurs centaines de nanosecondes, ce qui permet d'envisager un transfert de l'électron photo-induit vers un accepteur avant son retour à l'état fondamental.

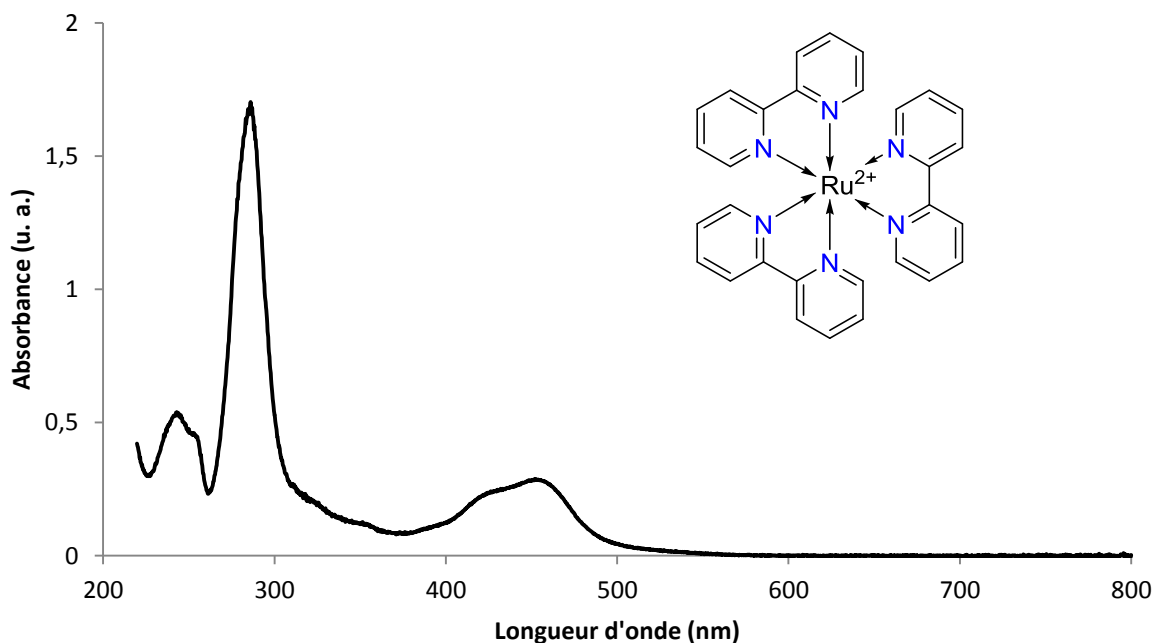


Figure 6 : Spectre UV-visible du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans l'eau à température ambiante. [8]

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART

Une fois l'électron photo-excité sur le ligand, celui-ci doit être transféré à un accepteur d'électrons. Comme le photo-sensibilisateur, l'accepteur peut être de deux types : organique ou inorganique. Les accepteurs organiques sont très souvent des molécules possédant un groupement quinone ou viologène. Les accepteurs inorganiques sont des complexes de métaux de transition d ou f, selon les applications visées pour le système étudié. Les phénomènes de transfert d'électron sont toutefois connus principalement pour des entités comprenant uniquement des métaux de transition d.

Pour transférer cet électron, deux voies sont possibles. La voie intermoléculaire qui consiste à faire passer l'électron à travers l'espace vers l'accepteur. Cette voie a malheureusement un inconvénient majeur lié à la diffusion des espèces réactives, qui limite le transfert de l'électron. La voie intramoléculaire permet de s'affranchir de la diffusion en générant une proximité spatiale entre l'accepteur et le sensibilisateur par l'intermédiaire d'un ligand pontant. De plus, en fonction de la structure électronique du ligand, la fonction d'onde associée à l'électron photo-excité peut être plus ou moins délocalisée du photo-sensibilisateur vers l'accepteur potentiel. C'est pourquoi les études de complexes de ruthénium (II) possédant un ligand polypyridine ditopique se sont développées. Les différents paramètres électroniques et physico-chimiques de ces complexes étant fortement liés à la structure et à la nature de ces ligands, il devient nécessaire de réaliser une étude approfondie afin de déterminer quelle structure, et quelle fonction permettra de lier l'accepteur d'électron au photo-sensibilisateur de manière à obtenir un transfert d'électron optimal.

I.2. Transfert d'électron intramoléculaire

Depuis plusieurs années, des efforts conséquents sont mis en œuvre pour développer des systèmes présentant un rendement quantique élevé : l'énergie apportée au photo-sensibilisateur doit avant tout servir à activer un électron, et les phénomènes de luminescence doivent être limités. Cet électron doit aussi être transféré en l'état, et non pas l'énergie dont il dispose. Un des paramètres les plus influents pour cela est la taille du ligand pontant connectant le donneur à l'accepteur. Un ligand court favorisera le transfert d'énergie en rapprochant chromophore et accepteur. Un ligand plus long les éloignera l'un de l'autre, ce qui diminue le transfert d'énergie et favorise la délocalisation de l'électron photo-excité et son transfert vers l'accepteur.

Ainsi, les premiers complexes polymétalliques photosensibles développés avec le ligand pontant cyanure CN^- permettent uniquement un transfert d'énergie. En effet, ce ligand

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART

particulièrement riche en électrons est de trop petite taille pour éloigner suffisamment photo-sensibilisateur et accepteur. Des complexes de ruthénium homométalliques liés par ce ligand permettent ainsi d'étudier par spectrofluorimétrie les phénomènes liés à la valence mixte issue du transfert d'énergie [9]. D'autres complexes, contenant du chrome ou du fer, permettent d'étudier le couplage d-d dans des édifices hétérométalliques [10] (Figure 7).

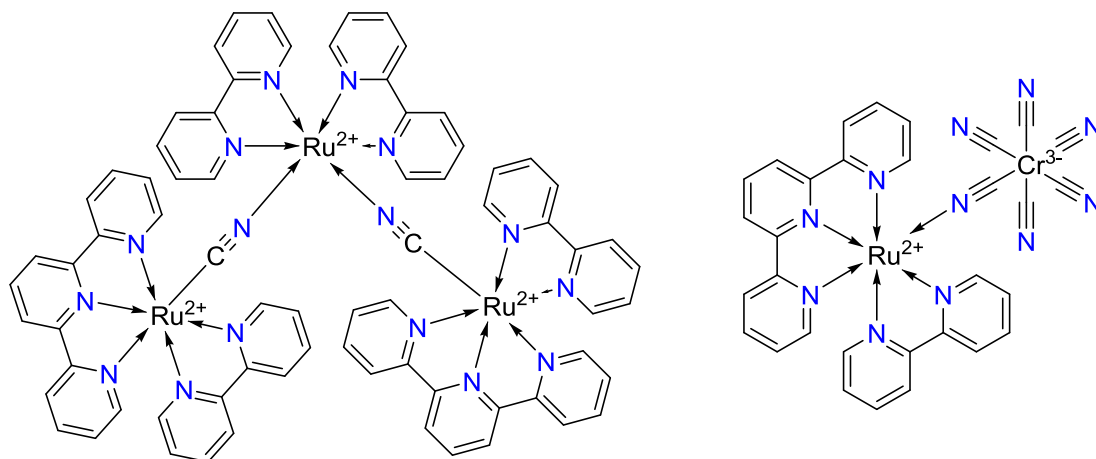


Figure 7 : Représentation schématique des composés Ru_3 de Tsai *et al.* [9] et Ru-Cr de Cadranel *et al.* [10].

Les complexes polymétalliques synthétisés avec des ligands pontants d'une taille plus importante ont montré des propriétés de transfert d'électron. Ces complexes sont alors classés dans deux familles, selon le comportement du second centre métallique. Dans la première catégorie de complexes, après photo-activation d'un électron du ruthénium (II), celui-ci va être transféré au second centre métallique qui joue alors le rôle d'accepteur, et peut ensuite servir comme centre catalytique pour des réactions de réduction. Par exemple, des propriétés photo-catalytiques de production de dihydrogène en solution aqueuse ont été mise en évidence lors de l'étude d'un édifice trimétallique comprenant deux atomes de ruthénium et un atome de rhodium [11] (Figure 8).

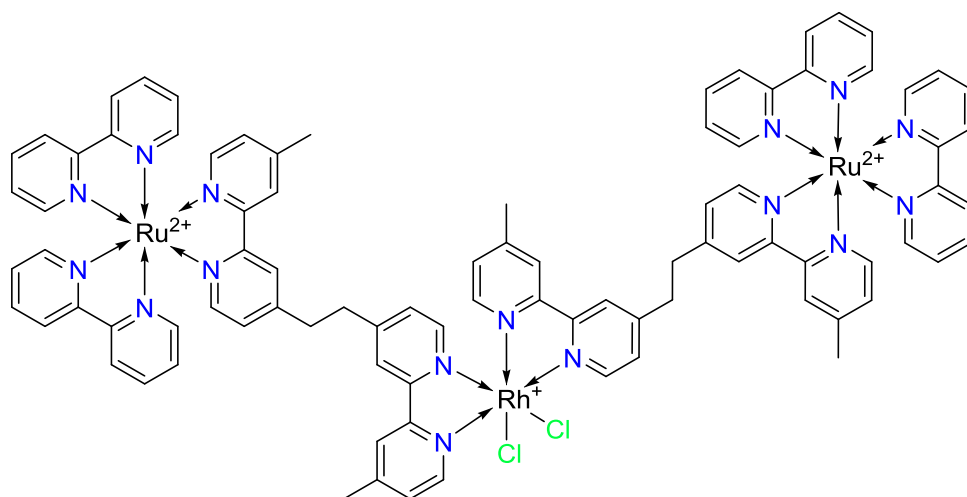


Figure 8 : Représentation schématique du complexe Ru₂-Rh de Stoll *et al.* [11] présentant des propriétés de transfert d'électron.

Des expériences menées récemment ont permis d'étudier de nouveaux systèmes, dans lesquels le chromophore est relié à un accepteur métallique au travers d'un système π -délocalisé. Un exemple de ce type de complexe est donné par Avenier *et al.*, en 2013, avec un complexe de ruthénium-fer [12] (Figure 9). Cet édifice trimétallique, en présence de triéthylamine, permet d'effectuer des réactions de transfert d'oxygène en oxydant une phosphine à partir de dioxygène, sous irradiation. Ceci est rendu possible par le transfert d'électrons photo-activés du ruthénium aux atomes de fer.

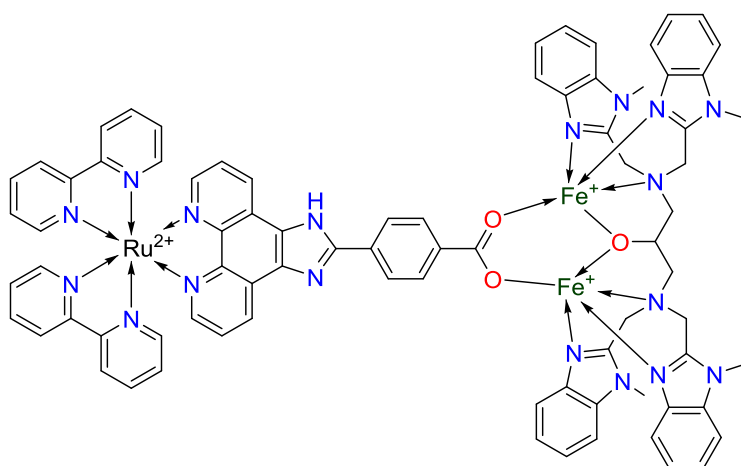


Figure 9 : Structure supposée du complexe de ruthénium-fer publié par Avenier *et al.* [12].

Dans la seconde catégorie de complexes, l'électron photo-activé est directement transféré à un accepteur externe au système. Le second métal va alors s'oxyder en transférant un électron au ruthénium (III) formé précédemment. Ce système est généralement utilisé pour catalyser des réactions d'oxydation. L'un des premiers systèmes de ce type a été présenté par Sun *et al.* en 1997. Ce système correspond à un complexe bimétallique ruthénium-manganèse [13] (Figure 10).

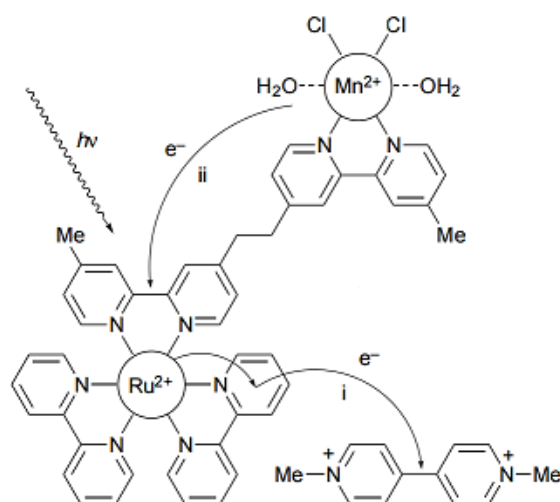


Figure 10 : Complexe de ruthénium-manganèse publié par Sun *et al.*, et accepteur externe utilisé (diméthylviologène) [13].

Dans cet exemple, l'exposition du complexe à une irradiation va induire la formation de l'état excité précédemment décrit par transfert d'un électron du ruthénium vers la bipyridine. L'électron photo-excité va ensuite être transféré à l'accepteur d'électron le plus proche (étape i sur la Figure 10). En présence de diméthylviologène (MV), l'électron va être capté par ce dernier pour former $MV^{\bullet+}$. Le complexe se retrouve dans un état $Ru(III)-Mn(II)$. Le manganèse va alors s'oxyder en $Mn(III)$ pour réduire le ruthénium (étape ii). Le système ruthénium-manganèse est à la base de diverses études sur les ligands pour mettre en évidence l'activation photo-induite du centre manganèse. Ces composés servent comme modèle du catalyseur de Jacobsen (Figure 11) [14], qui permet de réaliser des réactions d'époxydation.

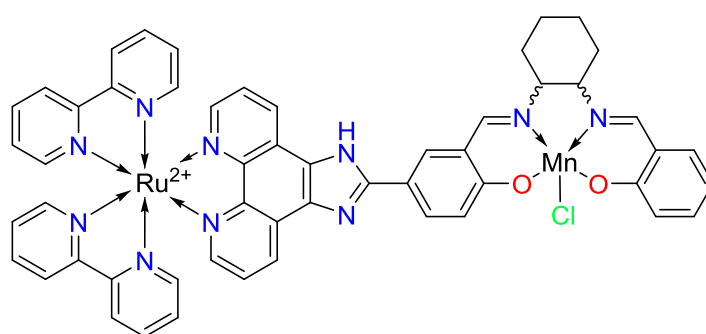


Figure 11 : Représentation schématique du complexe Ru-Mn de Herrero *et al.* [14] permettant la catalyse d'époxydation de Jacobsen.

Pour mieux comprendre les phénomènes qui interviennent dans ce processus de photo-activation d'électrons, il est nécessaire de connaître davantage les paramètres qui influent sur l'efficacité générale d'un système modélisant les moteurs de séparation de charge photo-induits. Dans le cas plus étudié des complexes ruthénium-manganèse, il a été mis en évidence que la distance

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART

métal-métal est très importante [15], mais son impact est fortement modulé par la structure même du ligand ditopique utilisé. L'architecture du système semble donc d'une importance primordiale [16]. Un troisième paramètre joue énormément sur l'efficacité du système : le temps de vie de l'état excité du ruthénium est lui aussi critique pour la réussite d'un bon transfert électronique. Dans des systèmes où le métal-donneur est lié de façon covalente au ruthénium, il y a compétition entre ce transfert et l'extinction de l'état excité par le manganèse. Berglund-Baudin *et al.* ont étudiés différents édifices ruthénium-manganèse, pour en conclure que les phénomènes en jeu dans l'inhibition de l'état excité du ruthénium sont basés sur un transfert d'énergie vers le manganèse (II) [17].

II. Les métaux du bloc f

II.1. Les lanthanides

Les lanthanides sont des éléments du tableau périodique faisant partie du bloc f, et constituent en fait la première période de ce bloc. Ce groupe est constitué des éléments allant du lanthane au lutécium ($Z = 57$ à 71), ce dernier étant associé aux autres bien que faisant en réalité partie du bloc d. Leur configuration électronique est généralement $[\text{Xe}]6s^24f^x$, sauf pour le lanthane, le cérium et le gadolinium qui ne respectent pas la règle de Klechkowski. Par la perte des deux électrons s, et d'un électron f (ou d), les lanthanides forment un ion trivalent, correspondant à leur forme la plus stable en solution aqueuse. Néanmoins, certains peuvent stabiliser les degrés d'oxydation inhabituels +II et +IV, présentant une configuration électronique favorable. Le samarium, l'euporium et l'ytterbium sont ainsi capables de stabiliser des états divalents, et sont donc envisagés comme accepteurs d'électrons photo-activés par le ruthénium. Le cérium, qui peut s'oxyder au degré +IV, peut être utilisé pour réduire le ruthénium (III) formé après irradiation.

Les orbitales 4f sont des orbitales atomiques de cœur. Blindées par les orbitales externes 5s et 5d pleines, elles sont très peu affectées par les perturbations extérieures [18]. Ainsi, toute interaction covalente avec des électrons 4f est exclue. C'est pourquoi les interactions lanthanide-ligand sont d'ordre ionique, et la géométrie de coordination est généralement pilotée par la gêne stérique des ligands. Les lanthanides ne sont donc pas influencés par le champ des ligands. De ce fait, contrairement aux métaux de transition, les niveaux d'énergie des complexes de lanthanides sont très proches de ceux de l'ion libre, et leurs propriétés spectroscopiques et magnétiques sont facilement prévisibles. De plus, d'après la théorie HSAB et la classification de Pearson [19], les ions lanthanides trivalents sont des acides de Lewis relativement durs, et interagissent préférentiellement avec les bases de Lewis dures. Les lanthanides présentent un caractère oxophile et les ligands organiques utilisés en complexation intègrent souvent des fonctions oxygénées. Leur acidité de Lewis est assez importante pour activer les protons des molécules d'eau, et former des hydroxydes insolubles de formule $\text{Ln}(\text{OH})_3$ à partir d'un pH voisin de 6,5.

Puisque les lanthanides ont un caractère oxophile, seuls des ligands très durs peuvent déplacer les molécules d'eau qui stabilisent l'ion trivalent en solution. Ainsi, les donneurs de type carboxylates et oxydes de phosphore sont de bons candidats. On peut aussi envisager d'utiliser des molécules azotées non polarisables (ammoniac, hydrazine) ou des petits halogénures (fluorure, chlorure), plus efficaces que les éthers. De manière générale, les ions lanthanides trivalents vont

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART

s'accommoder d'un plus grand nombre de ligands que les ions des métaux de transition, pour minimiser l'énergie électrostatique de surface. Ainsi, le nombre de coordination (NC) moyen d'un ion Ln^{3+} est généralement compris entre 8 et 10, bien que pouvant se situer entre 3 et 14 pour des cas extrêmes. On observe une tendance dans le NC des lanthanides liée au numéro atomique de chacun des éléments : à cause de la contraction progressive des orbitales 5s et 5p due à l'augmentation du nombre de protons du noyau et à un écrantage partiel par les électrons 4f, le rayon ionique de chaque élément décroît de façon régulière au long de la série, un phénomène appelé « contraction des lanthanides » (Figure 12). Le NC a donc tendance à décroître en même temps que le rayon ionique de l'ion trivalent.

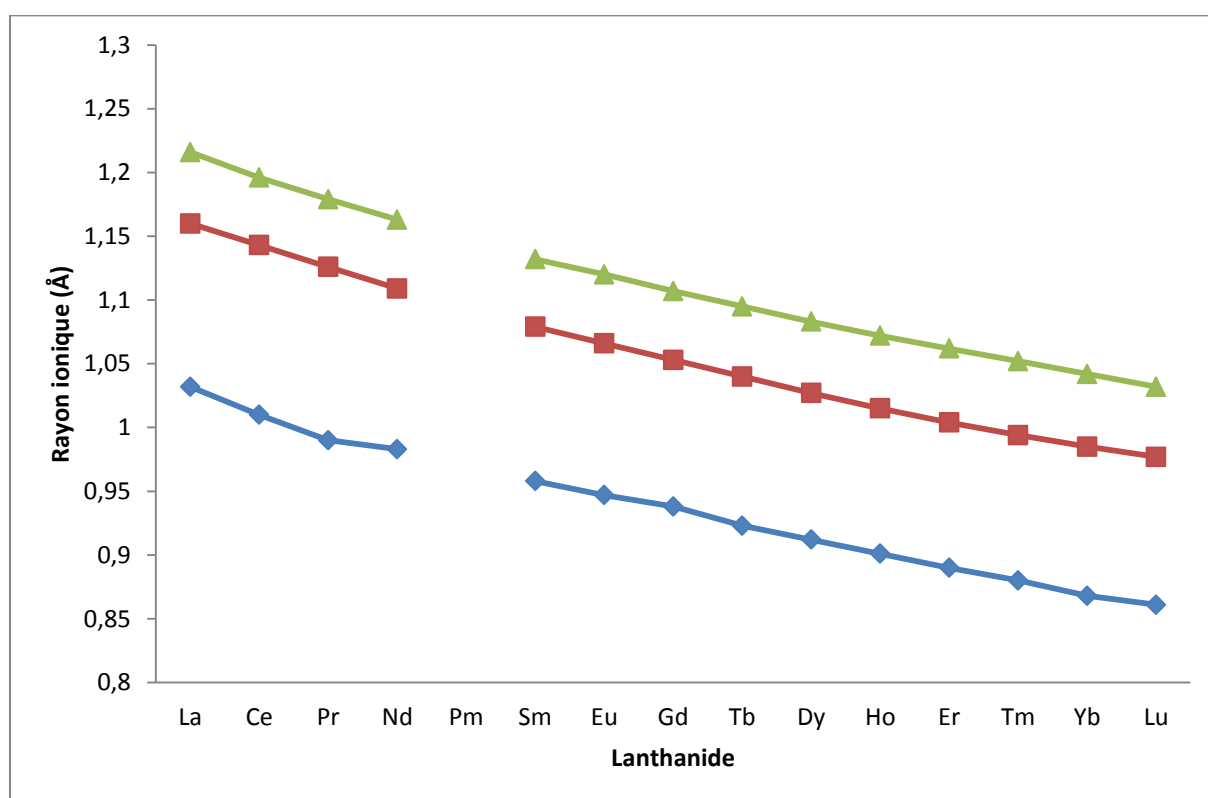


Figure 12 : Illustration de la contraction des lanthanides selon le NC de Ln^{3+} (bleu : NC = 6 ; rouge : NC = 8 ; vert : NC = 9) [20].

Une autre caractéristique des lanthanides est leur propriété de luminescence partagée par tous les éléments de la série sauf le lanthane de configuration $4f^0$ et le lutécium de configuration $4f^{14}$. En théorie, les transitions f-f sont dites interdites, à cause des règles de Laporte et de spin. En pratique, ces transitions ont bien lieu lors de l'excitation sous forte irradiation, mais avec un très faible coefficient d'absorption molaire (généralement inférieure à $3 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) [21]. Pour se désexciter, l'électron doit effectuer de nouveau une transition dite interdite, d'où une durée de vie d'émission longue pour les lanthanides (jusqu'à la milliseconde pour l'euprécium et le terbium). De plus, étant donné que les lanthanides ne subissent aucune influence du champ des ligands, les

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART

orbitales 4f responsables de la luminescence ne sont pas impactées par la modification de l'environnement en première sphère de coordination, conduisant à une absorption et une émission quasi monochromatiques (Figure 13).

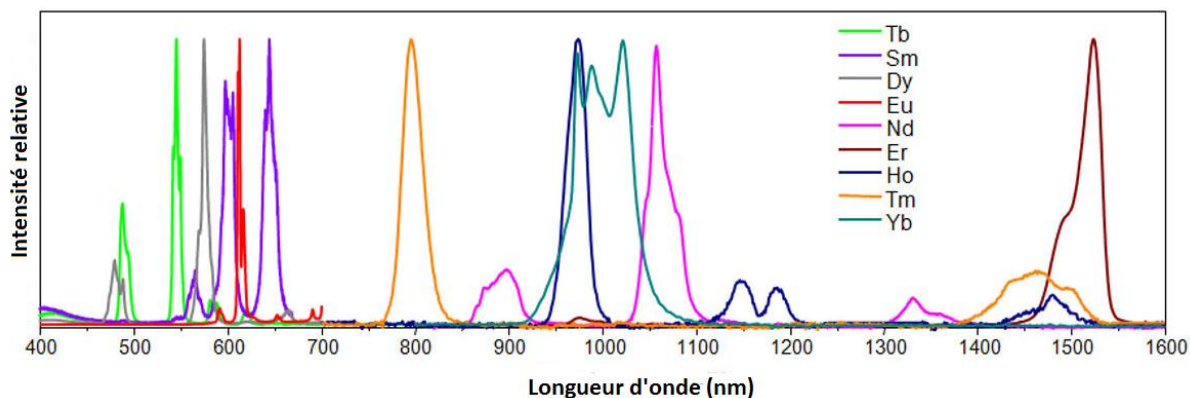


Figure 13 : Spectres d'émission pour quelques ions Ln^{3+} en solution aqueuse [22].

II.2. Les actinides

Les actinides sont les éléments du tableau périodique de la seconde période du bloc f. Les éléments de cette série vont de l'actinium au lawrencium ($Z = 89$ à 103), et sont tous radioactifs, bien que la gamme de leur période de désintégration soit fortement disparate : un peu plus de 14 milliards d'années pour le thorium 232, contre seulement 58 minutes pour le nobélium 259, l'uranium 238 ayant une période de 4,47 milliards d'années. Leur configuration électronique, est généralement $[\text{Rn}]7s^25f^x$, bien que la plupart souffrent d'une exception à la règle de Klechkowski en peuplant partiellement la couche 6d (Ac, Th, Pa, U, Cm et certains composés de Np et Bk) ou la couche 7p (Lr) [23]. Ces comportements électroniques singuliers sont dus au fait que l'énergie des orbitales f diminue au fur et à mesure que Z augmente. Cette baisse d'énergie a un effet très important sur la chimie de coordination des actinides : les éléments du début de série (jusqu'à l'américium), sont capables de stabiliser des états d'oxydation supérieurs à +III, allant jusqu'à +VII. Comparés aux lanthanides, ces éléments présentent des propriétés particulières d'un point de vue de leur comportement électrochimique et de leur chimie de coordination.

Les actinides envisagés sont le thorium et l'uranium. Le thorium, dans des conditions très particulières, est capable de stabiliser un état d'oxydation +III [24], et constitue donc un premier accepteur d'électron potentiel. L'uranium, par sa chimie d'oxydoréduction riche, peut être étudié en tant qu'accepteur ou donneur d'électron : l'uranium étant stabilisés à différents degrés d'oxydations,

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART

compris entre +III et +VI, l'utilisation d'un complexe d'uranium (IV) comme centre activable permettra d'étudier dans quel sens s'effectuera le transfert d'électron, et quel degré d'oxydation sera stabilisé une fois le système à l'équilibre.

III. Systèmes polymétalliques d-f_n

Les composés alliant métaux d et f dans une même structure sont synthétisés afin d'étudier des propriétés spécifiques que les édifices d-d ou f-f ne seraient pas capable de reproduire, ou du moins pas de façon équivalente. Une grande partie des études concerne les phénomènes de magnétisme, où les couplages entre métaux d et f induisent une augmentation importante du champ magnétique issu de l'assemblage, faisant de ces composés des aimants moléculaires.

Lorsque le métal d utilisé est complexé à des ligands apportant des propriétés d'absorption de lumière, il est alors possible d'observer les différents phénomènes associés à la désexcitation de telles espèces, principalement la luminescence et le transfert d'énergie. Certains de ses assemblages ont une structure très particulière, dite en métallo-étoile. Le complexe de métal d est généralement situé au centre d'un assemblage de ligands polytopiques, et permet d'exacerber les propriétés particulières des lanthanides. Ces structures seront évoquées en parallèle des complexes plus conventionnels.

III.1. Les molécules-aimants, entités discrètes métal d-métal f

Les molécules-aimants sont des composés polynucléaires homo ou hétérométalliques, pouvant contenir différents métaux paramagnétiques. Chacun des métaux présents dans la structure apporte une contribution au spin total de la molécule. Le paramagnétisme important de ces entités induit une relaxation lente de l'aimantation du matériau, ce qui se traduit par un comportement proche des aimants permanents macroscopiques. De par leur taille réduite, les recherches sont engagées depuis plusieurs années sur la création des systèmes de stockage de mémoire informatique à l'échelle moléculaire : l'orientation des spins peut être comparée aux 0 et aux 1 d'un système de stockage informatique binaire. Les composés les plus courants intègrent des métaux 3d (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) associés à des lanthanides [25]. Il existe aussi, bien que les exemples soient plus rares, des molécules-aimants à base d'actinides [26] (Figure 14 & Figure 15).

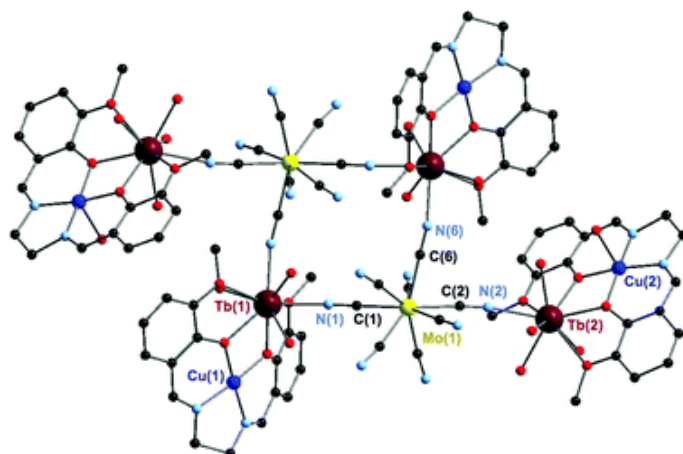


Figure 14 : Structure cristalline d'un complexe décanucléaire $\text{Mo}_2(\text{CuTb})_4$ de Long *et al.* [25] Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant sont omises par souci de clarification.

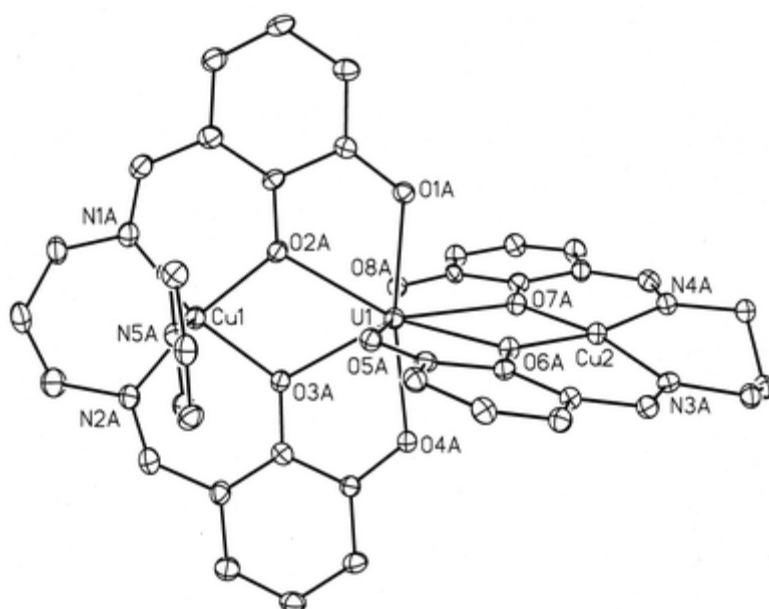


Figure 15 : Structure cristalline du complexe U-Cu_2 de Salmon *et al.* [26] présentant des propriétés ferromagnétiques. Les ellipsoïdes sont données à 10 % de probabilité. Les molécules de solvant et les protons sont omis par souci de clarification.

Les métaux 4d sont aussi utilisés dans ces études, principalement car les orbitales 4d sont plus propices à l'introduction d'anisotropie que les 3d, trop influencées par le champ des ligands [27]. Les études associant les propriétés photo-physiques de complexes de ruthénium aux propriétés magnétiques de molécules aimants sont très récentes. Une étude utilise les propriétés d'oxydoréduction du ruthénium afin de synthétiser un aimant moléculaire photo-commutable [28]. Une autre étude allie les propriétés d'aimants moléculaires du complexe Mn_{12} [29] à un complexe de ruthénium nitrosyle photochrome [30]. On observe que le complexe polymétallique RuMn_{12} résultant est bien une molécule aimant photochrome.

III.2. Le transfert d'énergie intramoléculaire

Les travaux sur des espèces polymétalliques d-f qui ne concernent pas le magnétisme ont souvent pour objectif la synthèse de composés émettant dans le domaine visible ou proche infrarouge. Pour cela, un système proche d'un moteur de séparation de charge est synthétisé, où un photo-sensibilisateur à base de métal d est couplé à un métal f accepteur d'énergie. Une fois le photo-sensibilisateur excité, celui-ci va transférer l'énergie du photon au métal f qui, pour se désexciter, va réémettre un photon à une longueur d'onde connue. Les applications sont le plus souvent à visée biologique : les tissus vivants absorbant les photons à des longueurs d'onde inférieures à 900 nm, une espèce émettant dans le proche IR est idéale comme sonde. C'est pour cela que le néodyme ($\lambda = 1065$ nm), l'erbium ($\lambda = 1550$ nm) et l'ytterbium ($\lambda = 978$ nm) sont très souvent utilisés dans ces études. Le samarium ($\lambda = 590$ nm), l'euporium ($\lambda = 620$ nm), le terbium ($\lambda = 550$ nm) et le dysprosium ($\lambda = 570$ nm) sont aussi utilisés dans des études *in vitro* pour leurs propriétés de luminescence dans le visible et leur temps de vie élevés.

Plusieurs ligands organiques ont été utilisés afin de réaliser des réactions de transfert d'énergie. Les ligands bipyrimidines, par exemple, sont couramment utilisés dans la chimie des assemblages d-d [31] et f-f [32]. Ils ont également été envisagés pour la formation de composés alliant métaux d et f afin d'effectuer un transfert d'énergie [33] (Figure 16 à gauche). Des ligands à l'architecture proche des bipyrimidines, comme le 2,2'-dibenzimidazole, sont aussi utilisés dans des études de transfert d'énergie pour l'émission dans le proche infra-rouge [34] (Figure 16 à droite). Pour chacun de ces complexes, une inhibition de la luminescence du ruthénium, ainsi qu'une émission dans le domaine proche IR liée au lanthanide sont observées lorsque les composés sont soumis à une irradiation.

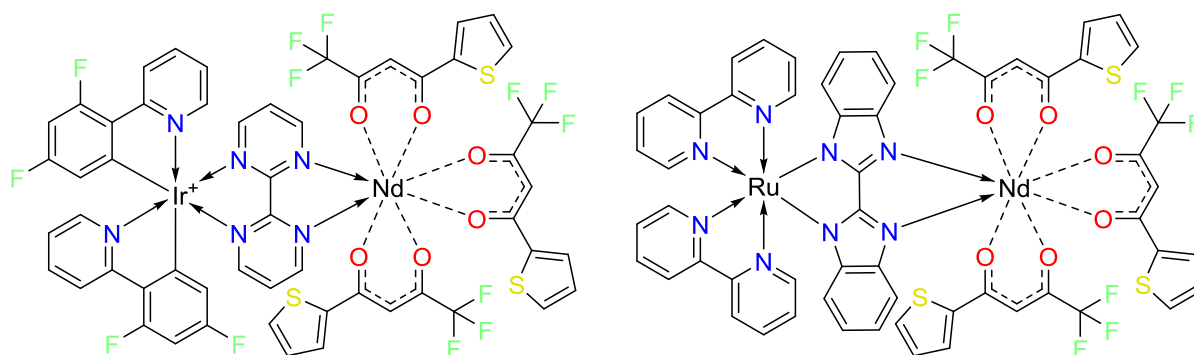


Figure 16 : Représentation schématique de composés polymétalliques d-f pontés par des ligands polyazotés, présentant des propriétés de transfert d'énergie : complexe IrNd de Chen *et al.* [33] (à gauche) et complexe RuNd de Zhang *et al.* [34] (à droite).

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART

Les ligands de la famille des bipyridines ont été utilisés pour former des édifices moléculaires capables d'effectuer des transferts d'énergie d'un métal d à un métal f. L'assemblage tétramétallique obtenu par interaction entre le ligand 4,4'-bipyridine et deux types de centres métalliques a été synthétisés et présente des propriétés photo-physiques intéressantes [35] (Figure 17 à gauche). Le même phénomène d'inhibition de luminescence du ruthénium et d'émission en proche IR des lanthanides est observé. Le gadolinium est utilisé comme lanthanide témoin, car l'énergie nécessaire pour l'exciter est supérieure à ce que le chromophore peut apporter.

Comme précisé précédemment, la taille du ligand pontant joue un rôle prépondérant sur la nature du transfert observé : un ligand court favorise un transfert d'énergie car chromophore et accepteur sont proches, alors qu'un ligand plus long les éloigne et force l'électron porteur de l'énergie à se transférer de l'un à l'autre. Les complexes obtenus en utilisant un ligand 2,2'-bipyridine modifié pourraient présenter la particularité de basculer d'un phénomène à l'autre en fonction du métal f utilisé [4] (Figure 17 à droite). Tous les lanthanides sont accepteurs d'énergie, mais le mécanisme de transfert à un lanthanide stabilisant un état divalent est sujet à controverse, principalement concernant l'ytterbium : la première hypothèse suppose un mécanisme commun à tous les lanthanides [36], quand la seconde suggère un mécanisme d'échange électronique [37].

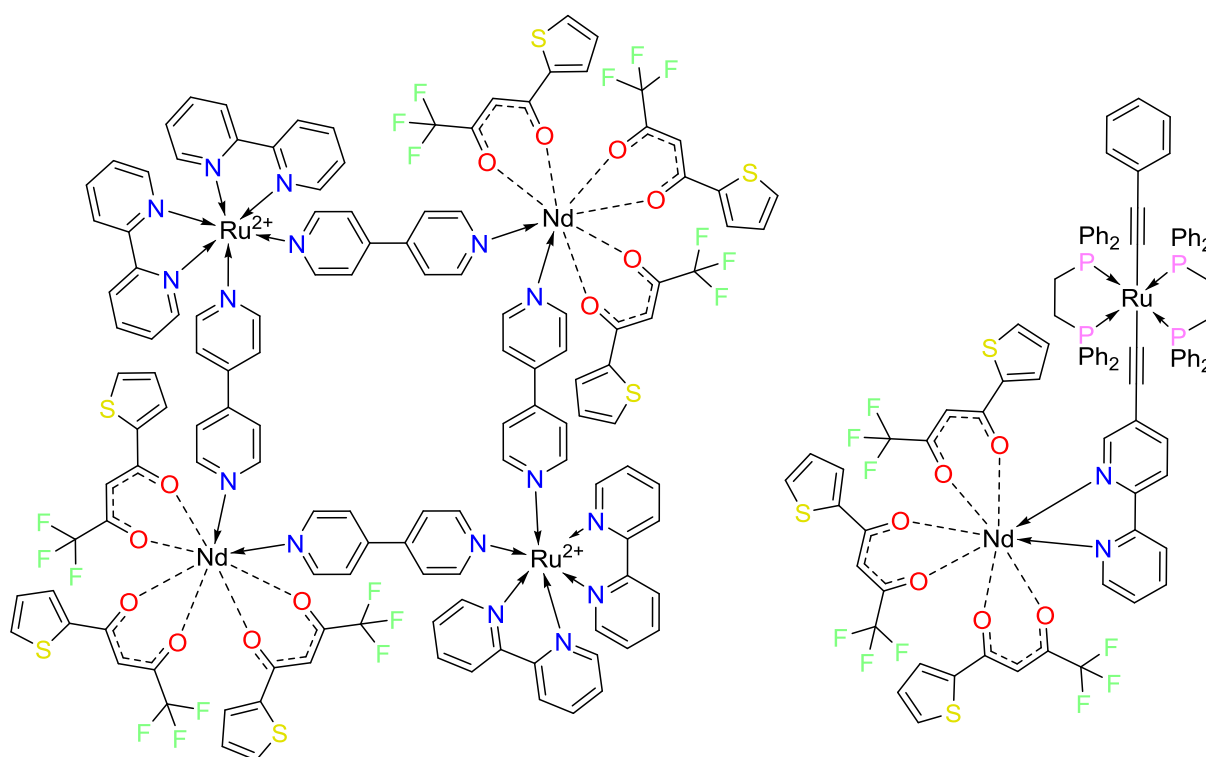


Figure 17 : Représentation schématique de composés polymétalliques d-f pontés par des bipyridines, présentant des propriétés de transfert d'énergie : carré Ru₂Nd₂ de Guo *et al.* [35] (à gauche), et complexe RuNd de Norel *et al.* [4] (à droite).

III.3. Les métallo-étoiles métal d-métal f

La chimie des complexes polymétalliques métallo-étoilés contenant à la fois des métaux d et des métaux f est associée en partie aux études relatives à l'amélioration des propriétés de relaxivité du gadolinium dans les agents de contraste. Les agents de contraste utilisés dans le domaine médical sont des molécules qui augmentent le contraste lors de l'imagerie par résonance magnétique (IRM). Ce sont généralement des complexes de gadolinium, qui par son paramagnétisme très élevé –la configuration $4f^7$ de l'ion trivalent fait qu'il possède 7 électrons célibataires, soit un spin de $S = 3,5$ – influence la vitesse de relaxation des protons de l'eau dont la résonance est mesurée en IRM.

Auparavant, plusieurs voies avaient été explorées dans le but d'améliorer la relaxivité du gadolinium, dont la formation de composés protéine-agent de contraste [38] ou en exploitant certaines interactions entre le complexe de gadolinium et des systèmes comme des cyclodextrines [39], sans grand succès. Dans les années 1990, une nouvelle voie a été envisagée : la formation d'un complexe associant des atomes de gadolinium et de fer (III). Les premiers ligands synthétisés permettant cette association contenaient à la fois une unité DTPA, et deux unités salicylates (Figure 18). En fonction du pH, pour ce type de composés, il est possible de contrôler la coordination du fer par un, deux ou trois ligands, et ainsi modifier les propriétés de l'agent de contraste [40].

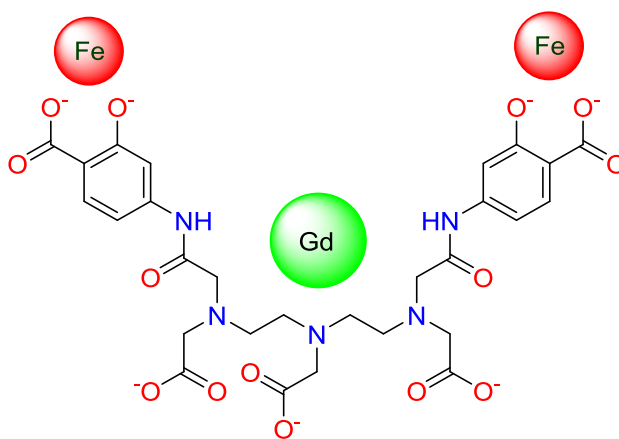


Figure 18 : Représentation schématique du composé polymétallique Gd-Fe de Aime *et al.* [40].

Cette approche en métallo-étoile, facile à mettre en œuvre, peut être alors étendue à d'autres métaux, afin de fournir un grand nombre de synthons modulables en termes de taille, de forme et de propriétés de relaxation pour la synthèse de nouveaux agents de contraste plus efficaces. Plus tard, face à l'imprécision de la stœchiométrie de ces premiers complexes Gd-Fe, un nouveau ligand a été synthétisé et étudié, possédant à la fois une unité polyaminocarboxylate et une phénantroline modifiée. La coordination de l'atome de fer par trois unités phénantroline permet

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART

d'obtenir un complexe FeGd_3 de stoechiométrie bien établie, les deux unités complexantes étant relativement sélectives vis-à-vis des métaux en présence (Figure 19) [41].

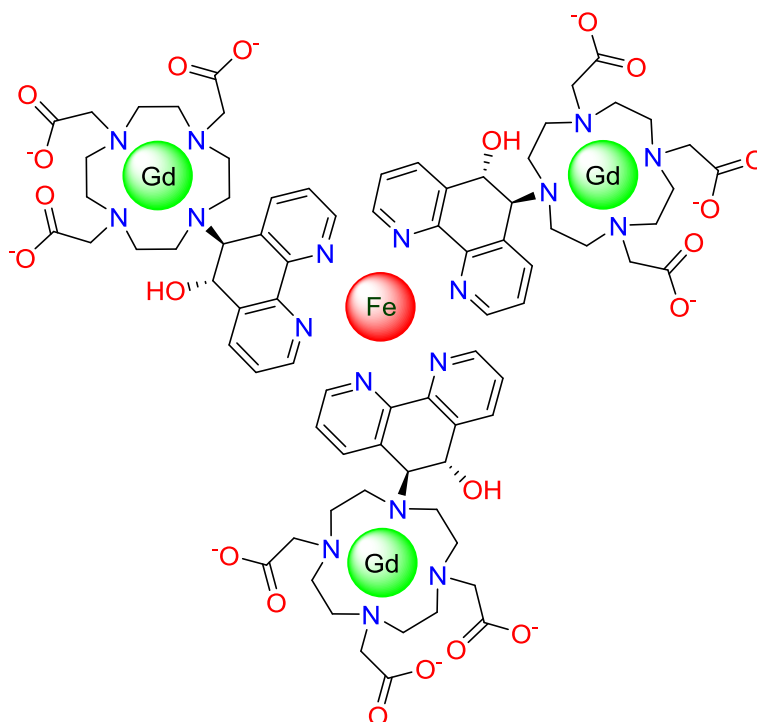


Figure 19 : Représentation schématique du complexe FeGd_3 de Comblin *et al.* [41].

D'autres équipes ont synthétisé des complexes contenant des rapports M^d/M^f variables, avec des ligands plus simples contenant des unités polypyridines pour la coordination du métal d, et polyaminocarboxylates pour la coordination du métal f. Ainsi, des complexes FeGd_2 , FeGd_6 , RuLn_3 , RuGd_6 , et même un complexe métal p-métal f de formule AlGd_3 , ont vu successivement le jour (Figure 20 & Figure 21) [42-46].

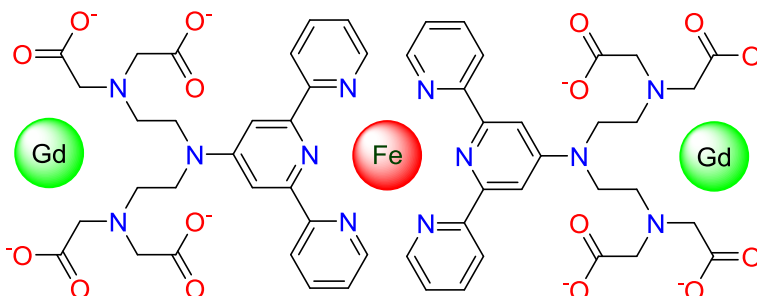


Figure 20 : Représentation schématique du complexe FeGd_2 de Ruloff *et al.* [42].

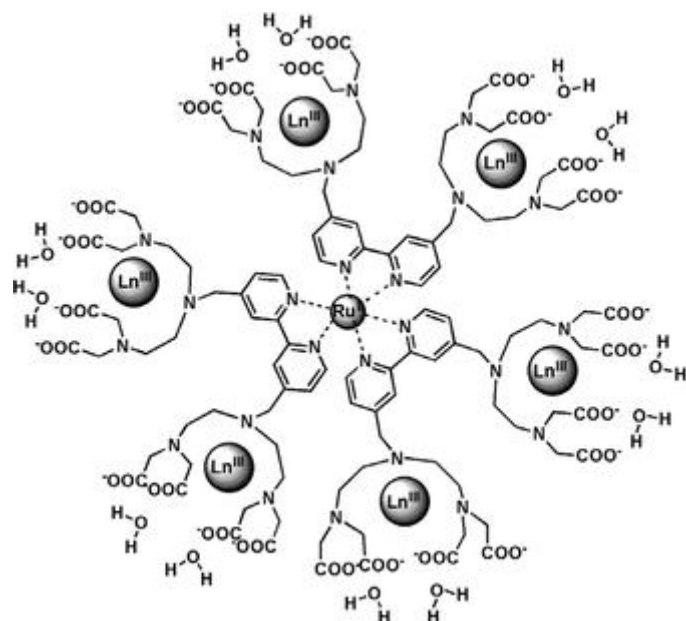


Figure 21 : Représentation schématique du complexe RuGd₆ de Moriggi *et al.* [45].

IV. Sujet de l'étude

Les systèmes envisagés pour notre étude sont constitués de trois sous-unités : l'unité photo-sensible (P.S.), le complexe de métal f activable (M^f) dont la sphère de coordination est partiellement occupée par des ligands bloquants (L.B.), et un ligand pontant organique servant de relais pour le transfert d'électron. La conception de ces systèmes repose donc sur le choix de ces sous-unités (Figure 22).

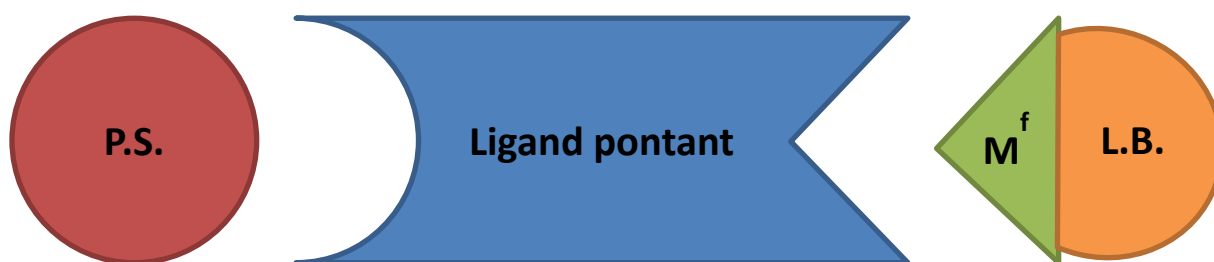


Figure 22 : Schéma général du système étudié.

Des centres à base ruthénium (II) polypyridyles ont été choisis comme P.S., non seulement compte tenu de leur stabilité chimique mais également de leur capacité à effectuer un transfert d'électron oxydant ou réducteur photo-induit.

IV.1. Le choix du complexe de métal f activable

La sous-unité M^f -L.B. doit satisfaire à certains critères imposés par le système étudié. Le métal f doit présenter un comportement d'oxydoréduction lui permettant de stabiliser au moins deux degrés d'oxydation. Il doit également présenter des propriétés de luminescence avec notamment une longueur d'onde d'émission dans le visible de façon à minimiser les désexcitations par voie non radiative. En effet, d'après la loi de l'écart énergétique [47], le taux de désexcitation non radiative d'un complexe de coordination augmente exponentiellement avec la diminution de l'énergie d'émission, et les émetteurs dans le domaine proche IR seront donc écartés.

La sphère de coordination du métal f doit également être saturée, afin d'éviter la coordination d'espèces agissant comme inhibiteur de luminescence ou comme réactif vis-à-vis des espèces photo-activées. Il faut donc sélectionner des ligands bloquants permettant de « stabiliser » la sphère de coordination du métal f, tout en laissant un site de coordination disponible pour la coordination du ligand pontant portant le photo-sensibilisateur.

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART

IV.1.A. Le choix du lanthanide

Concernant le choix du métal f activable, tous n'ont pas les mêmes niveaux d'énergie d'état excité. Si la différence d'énergie entre état fondamental et état excité est trop faible, la probabilité d'une désexcitation par voie non-radiative est plus importante [48]. Un diagramme d'énergie représentant certains de ces niveaux pour quelques lanthanides est représenté dans la Figure 23. La plupart des lanthanides ne satisfont pas aux critères posés, puisqu'ils ne peuvent être facilement réduits ou oxydés. Le cérium (III), qui peut facilement s'oxyder en cérium (IV), est un émetteur ultraviolet, et nécessite donc trop d'énergie pour être excité ce qui limite fortement son utilisation. L'ytterbium, qui stabilise facilement un état divalent, émet dans le proche infrarouge, ce qui pourrait conduire à une part de désexcitation non radiative importante. Restent donc le samarium et l'euprimum, qui respectent les deux impératifs recherchés pour cette étude.

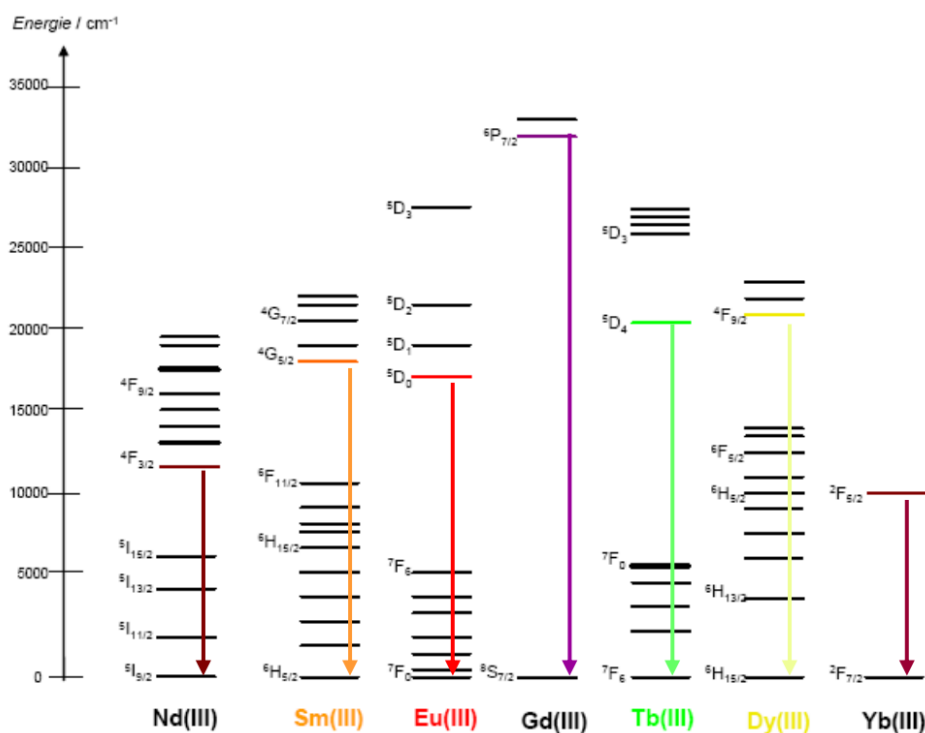


Figure 23 : Diagramme d'énergie pour quelques ions Ln^{3+} en solution aqueuse (émission en couleur). [21]

Le choix des actinides est beaucoup plus rapide à faire. Le thorium n'existe quasiment qu'à l'état tétravalent, et ne sera étudié que si les premiers résultats prouvent bien un transfert efficace de l'électron. L'uranium sera donc l'actinide envisagé pour cette étude.

IV.1.B. Le choix des bloqueurs de sphère de coordination du lanthanide

L'objectif de ce projet concerne l'étude de composés bimétalliques ruthénium-métal f. Pour cela, la sphère de coordination du métal f doit être fortement encombrée. Comme explicité précédemment, les métaux 4f sont susceptibles d'accommoder un nombre important de ligands dans leur sphère de coordination. En dehors du site de coordination qui doit être laissé vacant pour la coordination du complexe de ruthénium, le reste de la sphère doit être complètement occupé par un ou plusieurs ligands, afin d'éviter entre autres la coordination d'une ou plusieurs molécules d'eau au métal f.

En effet, les molécules d'eau ont un fort pouvoir vibratoire, qui s'exprime par les bandes d'absorption intenses et larges observables dans la partie des hautes énergies du spectre infrarouge : la liaison O-H vibre à un nombre d'onde entre 4000 et 3000 cm^{-1} , soit une fréquence située entre 90 et 120 MHz. Grâce à ce mouvement, l'énergie d'une entité proche peut être dissipée efficacement dans le milieu d'étude. Il a ainsi pu être montré que le nombre de molécules d'eau situé autour d'un ion lanthanide, est proportionnel à la diminution de sa luminescence [49]. La sphère de coordination des métaux f doit donc être encombrée de façon à ne pouvoir accepter aucune molécule d'eau. Pour encombrer la sphère de coordination du métal f, il est possible de s'inspirer des ligands développés pour les agents de contraste et qui permettent de contrôler la quantité d'eau coordonnée autour d'un centre gadolinium.

Lors d'un examen par IRM, les quantités de gadolinium injectées aux patients lors de chaque analyse (de l'ordre de 4 grammes de produit dans une seringue de 20 mL [50]) poussent à se poser des questions sur la toxicité de ces composés. En effet, le gadolinium (III), à cause de son rayon ionique très proche du calcium (II), est susceptible de perturber fortement le bon fonctionnement de l'organisme. Des molécules capables de séquestrer le gadolinium de manière à stabiliser les complexes dans le milieu biologique ont été développées. Les molécules de la famille des polyaminocarboxylates sont communément utilisées dans ce domaine (Figure 24).

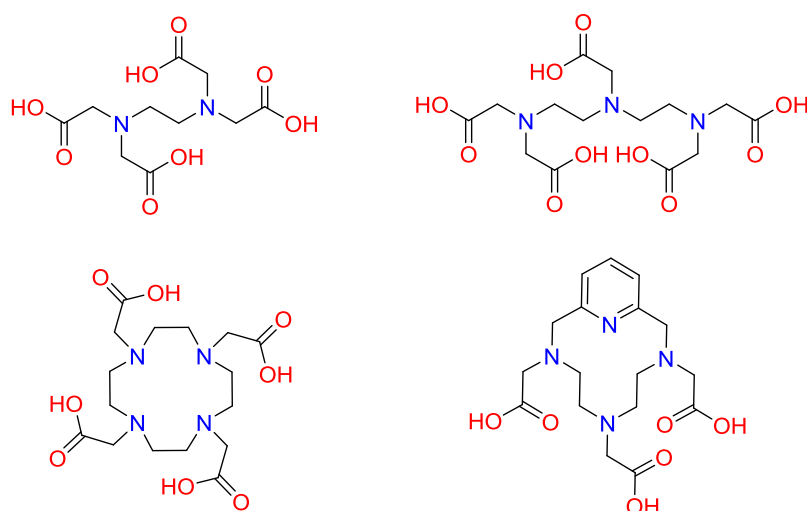


Figure 24 : Schéma de quelques molécules de polyaminocarboxylates, de haut en bas et de gauche à droite : EDTA, [51] DTPA, DOTA [52] et PCTA. [53]

Ces molécules, une fois coordonnées au gadolinium, bloquent la majorité de sa sphère de coordination. Pour améliorer la relaxivité de l'ion Gd^{3+} , et donc sa capacité à modifier les vitesses de relaxation des protons de l'eau, un ou plusieurs sites de coordination doivent être laissés vacants, pour que des échanges rapides avec une ou plusieurs molécules d'eau puissent se produire. C'est grâce à cette capacité à être modulables dans la chélation que les polyaminocarboxylates ont été les plus largement utilisés comme ligands cappants. Ainsi, les sites vacants d'ordinaire dédiés à l'interaction avec les molécules d'eau peuvent être utilisés dans notre étude pour coordonner le complexe de ruthénium, et ainsi remplir la sphère de coordination du métal f (Figure 25).

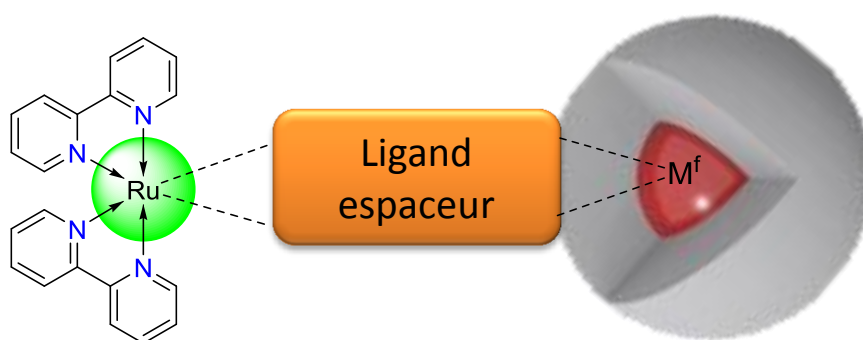


Figure 25 : Vision schématique d'un complexe bimétallique Ru- M^f (polyaminocarboxylate en gris).

La synthèse des polyaminocarboxylates est faisable selon des méthodes bien connues. Malheureusement, ces protocoles sont en plusieurs étapes et conduisent à des rendements globaux moyens [54, 55]. Pour ces raisons, d'autres chercheurs se sont tournés vers des ligands comme les cyclohexanes trisubstitués : les trisamines [56] ou les trishydroxyles [57] (Figure 26). Ces ligands, principalement utilisés comme ligands ancillaires dans la chimie des métaux de transition d, s'avèrent être de bons complexants des métaux f.

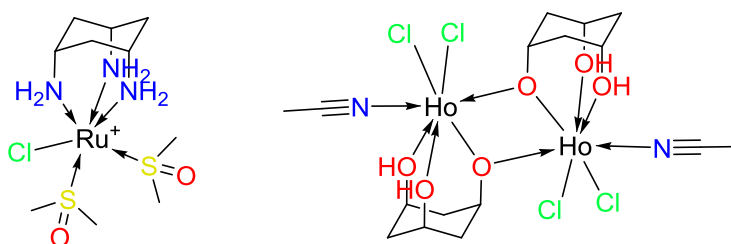


Figure 26 : Complexes de cyclohexane tris-aminé de Gambie *et al.* [56] et tris-hydroxylé de Leng *et al.* [57].

Les éthers-couronnes peuvent également être envisagés pour saturer la sphère de coordination d'un métal f. Ces ligands, traditionnellement utilisés pour leur très forte affinité avec les cations alcalins, et grâce auxquels ils peuvent être solubilisés dans des solvants apolaires, peuvent être utilisés pour bloquer la sphère de coordination d'un ion. De plus, la substitution d'un atome d'oxygène des fonctions éthers par un atome d'azote permet de greffer des fonctions acides carboxyliques, connues pour complexer les ions de métaux f. C'est pourquoi des ligands tels que le dacda et le macma ont été étudiés (Figure 27). Ils occupent toute ou partie de la sphère de coordination des lanthanides, et permettent ainsi d'envisager la coordination d'un chromophore. Malheureusement, là encore, plusieurs étapes de synthèse sont nécessaires pour obtenir de tels ligands, ce qui diminue fortement leur intérêt.

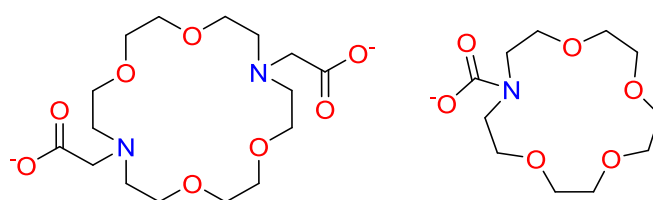


Figure 27 : Ligands dacda (à gauche) et macma (à droite) de Magennis *et al.* [58].

Les scorpionates

D'autres composés organiques tels que les scorpionates ou les aminoalcooolates semblent plus appropriés à jouer le rôle de ligand bloqueurs de sphère de coordination. Les scorpionates sont une famille de ligands azotés tridentates développés dans les années 1960 [59]. Le ligand le plus représentatif d'entre eux est l'hydrotris(pyrazolyl)borate, ou Tp. Ce terme de scorpionate vient du fait que le ligand chélate le métal par deux sites azotés, tel les pinces d'un scorpion ; un troisième site de coordination azoté vient se coordonner par-dessus le plan formé par les « pinces » et le métal, tel la queue de l'animal (Figure 28).

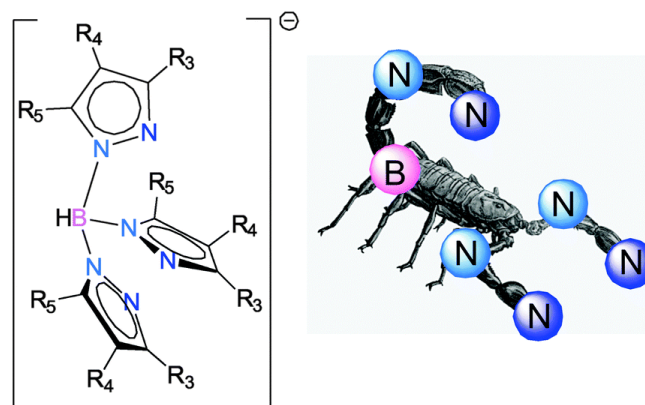


Figure 28 : Illustration de la propriété de chélation des scorpionates. [60]

Ces ligands ont été utilisés avec un grand nombre de métaux [61]. Leur encombrement stérique est modulable en y ajoutant des substituants divers : méthyles, mésityles, *tert*-butyles, etc. Des complexes de lanthanides et d'actinides ont été également isolés [62]. Ces complexes contiennent en général deux ligands scorpionates, et une ou deux positions occupées par un troisième ligand et éventuellement une molécule de solvant (Figure 29). Ces positions vacantes permettent d'envisager la complexation du chromophore au métal f et ainsi profiter de son caractère accepteur.

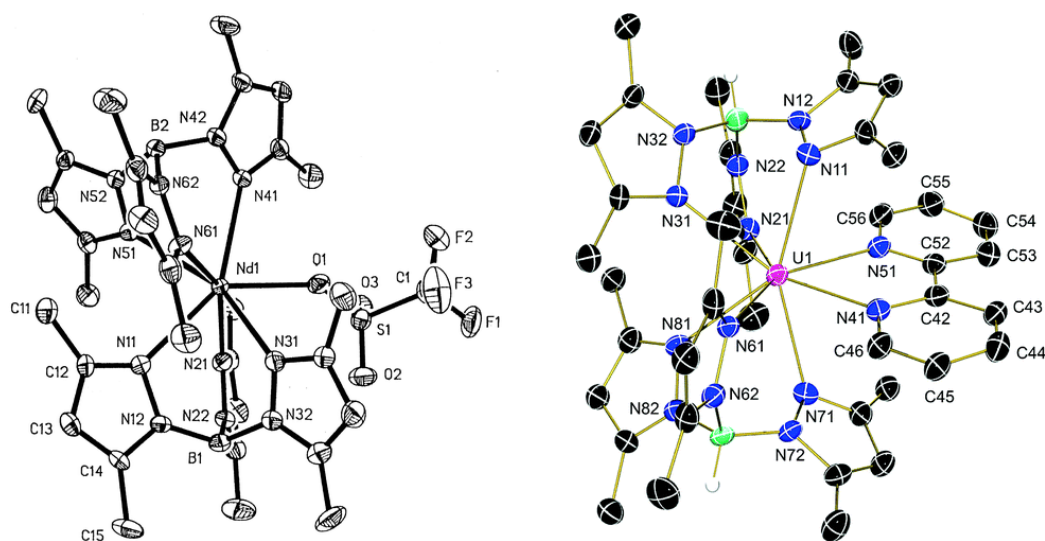


Figure 29 : Complexes bis-scorpionates de néodyme de Liu *et al.* [63] (à gauche) et d'uranium de Kraft *et al.* [64]. Les ellipsoïdes sont donnés à 30% de probabilité, certains protons et les solvants ont été omis par souci de clarification.

Il existe déjà des exemples de complexes bimétalliques métal d-métal f, dans lesquels la sphère de coordination du lanthanide est occupée en grande partie par des scorpionates (Figure 30). Dans ces complexes, le ligand connectant les deux centres métalliques est un salen modifié, qui porte sur la partie éthylène/phénylène un acide carboxylique pour pouvoir coordonner un ion lanthanide. Ces complexes ont ensuite été étudiés en catalyse d'époxydation, et comparés aux complexes

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART

monométalliques de métal d. Malgré le caractère électro-attractif du fragment $\text{La}(\text{Tp}^*)_2$ montré par voltammétrie cyclique, les résultats en catalyse n'ont pas mis en évidence d'amélioration substantielle de la catalyse par ce type d'assemblages. On observe quand même sur la structure le contrôle parfait de la sphère de coordination du lanthanide, qui ne contient aucun autre ligand que les scorpionates et le ligand pontant [65].

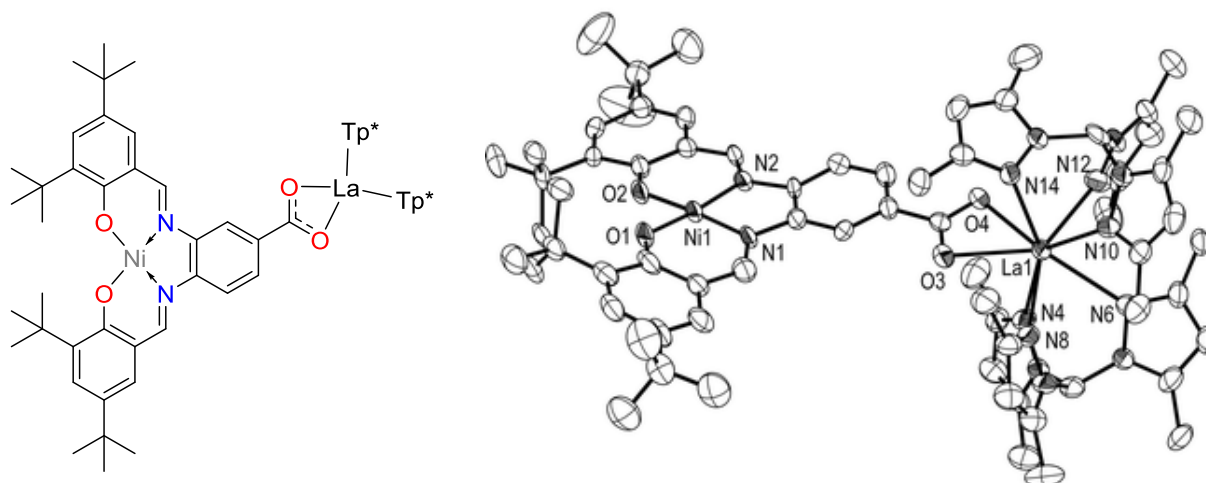


Figure 30 : Représentation schématisée et structure du complexe Ni-La de Schley *et al.* [65] Les ellipsoïdes sont donnés à 50% de probabilité, les protons et les molécules de n-hexane sont omis pour simplifier la structure.

Les aminoalcooolates

Les aminoalcooolates sont aussi des ligands pertinents pour notre étude. Ce sont des composés intéressants de par leur denticité, leur encombrement stérique et leur charge qui sont fortement modulables. Si plusieurs structures existent [66], ces composés sont le plus souvent basés sur une triméthylamine centrale substituée soit par un bras aminé, soit par un bras alcool/phénol qui une fois déprotoné donne un alcoolate/phénolate chargé négativement [67]. Ce bras alcoolate/phénolate peut en outre être légèrement allongé pour y introduire une imine, augmentant ainsi le pouvoir chélatant du ligand [68]. On peut aussi substituer certaines positions du ligand avec des groupements plus ou moins encombrants, tels que des méthyles, des *tert*-butyles, des *tert*-pentyles [69] ou encore des adamantyles [70]. On se retrouve donc avec des ligands de taille et de charge très variées, comme représenté sur la Figure 31.

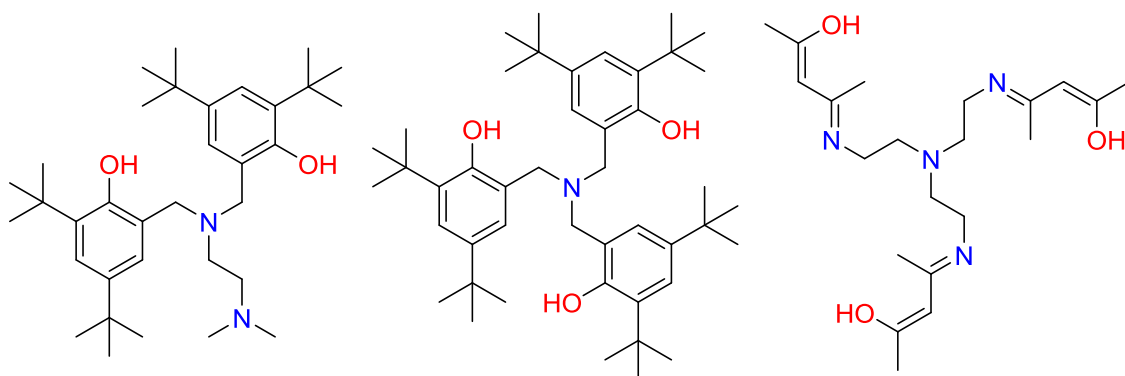


Figure 31 : Ligands aminobisphénol [71], aminotrisphénol [72] et aminotrisiminoénol [68], de gauche à droite.

IV.2. Le ligand ditopique

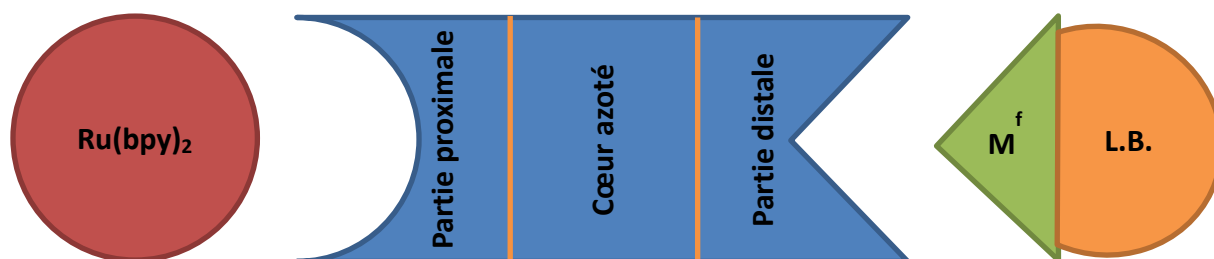


Figure 32 : Schéma général du système étudié où les trois parties du ligand sont explicitées.

Les systèmes étudiés dans ce projet sont donc de formule générale $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mu\text{-L})\text{M}^f(\text{L.B.})]^{2+}$, où L représente le ligand pontant ditopique (Figure 32). Le ligand pontant a pour rôle de faire transiter l'électron photo-activé du ruthénium vers le M^f . Afin de remplir cet objectif, le ligand doit pouvoir facilement se lier au ruthénium et au M^f , et assurer la fonction de relais entre les deux fonctions complexantes. Une partie proximale de la famille des polypyridines, typiquement une phénantroline modifiée, est appropriée pour assurer une complexation solide au ruthénium. La partie distale se doit de présenter au moins une fonction complexante des métaux f ; trois d'entre elles ont été retenues : l'hydroxyle $-\text{OH}$, l'acide carboxylique $-\text{COOH}$ et le carbonitrile $-\text{CN}$. Ces fonctions pourront être liées directement au cœur azoté ; un fragment phényle pourra être utilisé comme séparateur pour étudier l'influence de la structure du ligand ditopique.

Le cœur azoté a déjà fait l'objet d'études antérieures quant à son rôle lors de réactions d'oxydoréduction de complexes de ruthénium. Il a été mis en évidence qu'un cycle imidazole fusionné avec la phénantroline subissait des réactions d'oxydoréduction en même temps que le centre métallique, menant à différentes propriétés photo-physiques [73]. Plusieurs autres complexes contenant un imidazole comme cœur azoté ont déjà été étudiés pour leurs capacités d'intercalation

dans la double hélice de l'ADN et leurs propriétés de luminescence pour le traitement du cancer [74-77]. Leur étude sera abordée dans ce projet sous un angle photo-physique, en les comparant à d'autres architectures comprenant un cycle pyrazine comme cœur azoté [78-80], afin d'apporter des réponses quant au cœur azoté le plus adapté à un transfert d'électron efficace. L'influence du cycle phényle distal sera aussi étudiée pour les complexes avec un cœur pyrazine. Les trois types d'architecture sont représentés sur la Figure 33, où R représente la ou les fonctions complexantes distales.

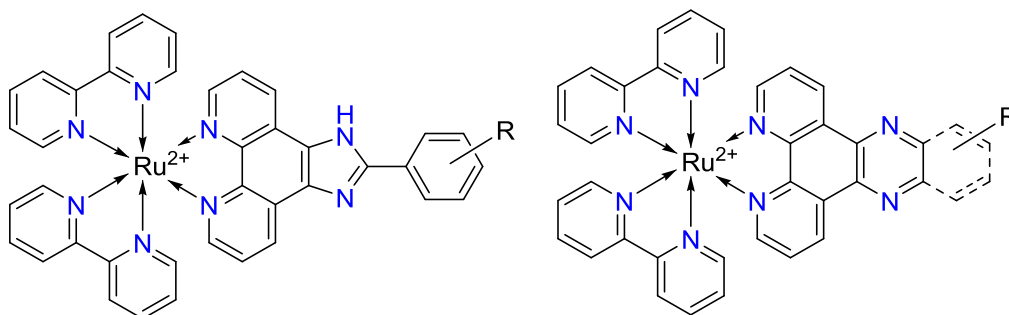


Figure 33 : Représentation schématique des structures des complexes étudiés, les pip (à gauche), les pyp (à droite sans le phényle) et les dppz (avec le phényle). R représente la ou les fonctions complexantes.

IV.3. Voie de synthèse envisagée

La voie de synthèse utilisée habituellement pour obtenir les complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})]^{2+}$ est une voie en plusieurs étapes [14, 81, 82]. Lors de la première étape, le ligand ditopique est synthétisé par couplage entre deux sous-unités contenant la partie proximale et la partie distale : le couplage des deux sous-unités forme le cœur azoté. En parallèle, le précurseur de ruthénium *cis*- $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ est synthétisé. La complexation du ligand L au ruthénium oblige, pour limiter les problèmes de rendement, à décoordonner les chlorures liés au ruthénium par ajout d'un sel d'argent, avant de pouvoir coordonner le ligand (Figure 34).

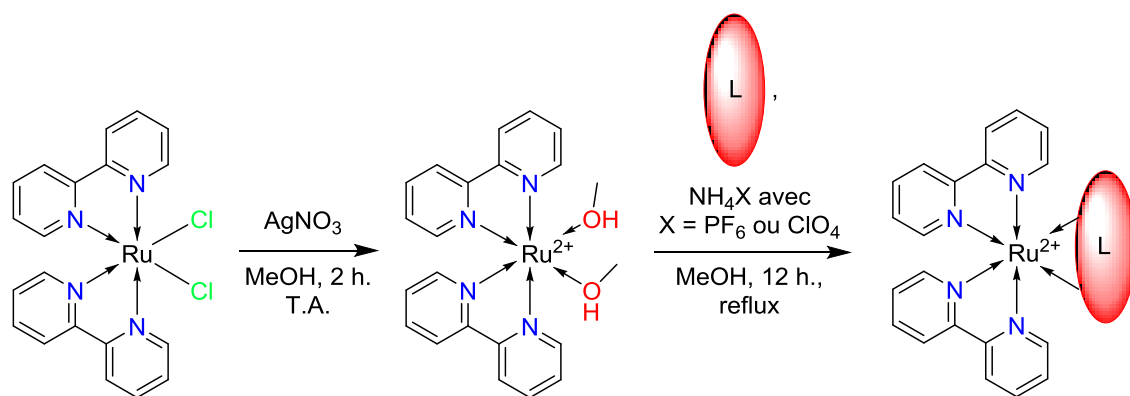


Figure 34 : Voie de synthèse originale du complexe $[Ru(bpy)_2(L)]^{2+}$.

Une nouvelle voie de synthèse a été développée au début des années 2010. Au lieu de synthétiser le ligand puis de le coordonner au ruthénium, l'approche utilisée est dite bloc-par-bloc. La partie proximale est coordonnée au ruthénium, puis le couplage est effectué entre la partie distale et la partie proximale, formant le cœur azoté. Cette voie de synthèse gagne en rendement global, car l'inconvénient majeur de la voie de synthèse originale est la faible solubilité des ligands ditopiques dans les solvants usuels. Dans l'approche bloc-par-bloc, tous les réactifs sont solubles dans les solvants utilisés, permettant ainsi d'améliorer le rendement global de la synthèse. De plus, l'étape de décoordination des chlorures n'est plus nécessaire. La dernière étape de coordination du métal ne diffère pas des autres études. Les deux approches sont résumées dans la Figure 35.

Selon la fonction complexante présente sur la partie distale, le précurseur de métal f devra présenter certaines caractéristiques. Ainsi, si la fonction complexante est un hydroxyle ou un acide carboxylique, le site de coordination vacant du précurseur de métal f pourra être un amidure, qui réagira avec le proton de la fonction complexante pour former une amine volatile. Si la fonction complexante est un carbonitrile, le site vacant sera plutôt une molécule de solvant peu coordonnant, comme l'éthanol ou le THF.

- Méthode usuelle

- Étape 1



- Étape 2



- Étape 3



- Méthode bloc-par-bloc

- Étape 1



- Étape 2



- Étape 3



Figure 35 : Schéma général des voies de synthèse usuelle (en haut) et bloc-par-bloc (en bas).

V. Références

1. Campbell, W.M., et al., *Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(32): p. 11760-11762.
2. King, K.A., P.J. Spellane, and R.J. Watts, *Excited-state properties of a triply ortho-metalated iridium(III) complex*. Journal of the American Chemical Society, 1985. **107**(5): p. 1431-1432.
3. Gaudiello, J.G., et al., *Electrochemistry in liquid sulfur dioxide. 5. Oxidation of bipyridine and phenanthroline complexes of osmium, ruthenium, and iron*. Inorganic Chemistry, 1984. **23**(1): p. 3-10.
4. Norel, L., et al., *Lanthanide Sensitization with Ruthenium Carbon-Rich Complexes and Redox Commutation of Near-IR Luminescence*. Organometallics, 2014. **33**(18): p. 4824-4835.
5. Juris, A., et al., *Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence*. Coordination Chemistry Reviews, 1988. **84**: p. 85-277.
6. Burstall, F.H., *Optical Activity dependant on Co-ordinated Bivalent Ruthenium*. Journal of the Chemical Society, 1936: p. 173-175.
7. McCusker, J.K., *Femtosecond Absorption Spectroscopy of Transition Metal Charge-Transfer Complexes*. Accounts of Chemical Research, 2003. **36**(12): p. 876-887.
8. Prahl, S. *Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)*. 2012 [cited 2015 Spetember]; Available from: <http://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/085.html>.
9. Tsai, C.-N., et al., *Characterization of Low Energy Charge Tranfer Transitions in (terpyridine)(bipyridine)Ruthenium(II) Complexes and their Cyanide-Bridged Bi- and Tri-Metallic Analogues*. Inorganic Chemistry, 2011. **50**: p. 11965-11977.
10. Cadranel, A., et al., *Efficient energy transfer via the cyanide bridge in dinuclear complexes containing Ru(II) polypyridine moieties*. Dalton Transactions, 2012. **41**: p. 5343-5350.
11. Stoll, T., et al., *An Efficient Ru^{II}-Rh^{III}-Ru^{II} Polypyridyl Photocatalyst for Visible-Light-Driven Hydrogen Production in Aqueous Solution*. Angewandte Chemie International Edition, 2014. **53**: p. 1654-1658.
12. Avenier, F., et al., *Photoassisted Generation of a Dinuclear Iron(III) Peroxo Species and Oxygen-Atom Transfer*. Angewandte Chemie International Edition, 2013. **52**: p. 3634-3637.
13. Sun, L., et al., *Intramolecular electron transfer from coordinated manganese(II) to photogenerated ruthenium(III)*. Chemical Communications, 1997(6): p. 607-608.
14. Herrero, C., et al., *Intramolecular light induced activation of a Salen-Mn^{III} complex by a ruthenium photosensitizer*. Chemical Communications, 2010. **46**: p. 7605-7607.
15. Pellegrin, Y. and F. Odobel, *Molecular devices featuring sequential photoinduced charge separations for the storage of multiple redox equivalents*. Coordination Chemistry Reviews, 2011. **255**(21-22): p. 2578-2593.
16. Windle, C.D. and R.N. Perutz, *Advances in molecular photocatalytic and electrocatalytic CO₂ reduction*. Coordination Chemistry Reviews, 2012. **256**(21-22): p. 2562-2570.
17. Berglund-Baudin, H., et al., *Intramolecular Electron Transfer from Manganese(II) Coordinatively Linked to a Photogenerated Ru(III)-Polypyridine Complex: A Kinetic Analysis*. The Journal of Physical Chemistry A, 1998. **102**(15): p. 2512-2518.
18. Cotton, S., *Lanthanides and Actinides*. 1991.
19. Pearson, R.G., *Hard and Soft Acids and Bases*. Journal of the American Chemical Society, 1963. **85**(22): p. 3533-3539.
20. Shannon, R.D. and C.T. Prewitt, *Effective ionic radii in oxides and fluorides*. Acta Crystallographica Section B, 1969. **25**(5): p. 925-946.
21. Bunzli, J.-C.G. and C. Piguet, *Taking advantage of luminescent lanthanide ions*. Chemical Society Reviews, 2005. **34**(12): p. 1048-1077.

22. Pétoud, S. *Polymetallic lanthanide complexes and nanocrystals emitting in the visible and in the near-infrared*. 2008 [cited 2015 September]; Available from: <http://oasys2.confex.com/acs/236nm/techprogram/P1206923.HTM>.
23. 31 - *The Actinide and Transactinide Elements (Z = 90–103 and 104–112)*, in *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, N.N. Greenwood and A. Earnshaw, Editors. 1997, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 1250-1284.
24. Walensky, J.R., et al., *Importance of energy Level Matching for Bonding in Th³⁺-Am³⁺ Actinide Metallocene Amidinates, (C₅Me₅)₂[ⁱPrNC(Me)NⁱPr]An*. Inorganic Chemistry, 2010. **49**: p. 10007-10012.
25. Long, J., L.-M. Chamoreau, and V. Marvaud, *Heterotrimetallic 3d-4d-4f decanuclear metal-capped square showing single-molecule magnet behavior*. Dalton Transactions, 2010. **39**(9): p. 2188-2190.
26. Salmon, L., et al., *Versatility of the nature of the magnetic Cu(II)-U(IV) interaction. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of Cu₂U and CuU compounds*. Dalton Transactions, 2003(14): p. 2872-2880.
27. Dreiser, J., et al., *Three-Axis Anisotropic Exchange Coupling in the Single-Molecule Magnets NEt₄[Mn^{III}2(5-Brsalen)2(MeOH)2M^{III}(CN)₆] (M=Ru, Os)*. Chemistry – A European Journal, 2013. **19**(11): p. 3693-3701.
28. Norel, L., et al., *A carbon-rich ruthenium decorated dysprosium single molecule magnet*. Chemical Communications, 2012. **48**(33): p. 3948-3950.
29. Caneschi, A., et al., *Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a ground S = 10 state in [Mn₁₂O₁₂(CH₃COO)₁₆(H₂O)₄].2CH₃COOH.4H₂O*. Journal of the American Chemical Society, 1991. **113**(15): p. 5873-5874.
30. Kushch, L.A., et al., *Photochromic single-molecule magnets based on oxocarboxylate Mn₁₂ clusters and mononitrosyl Ru complexes*. Russian Chemical Bulletin, 2011. **60**(6): p. 1078-1084.
31. Inagaki, A., et al., *Synthesis of Pd Complexes Combined with Photosensitizing of a Ruthenium(II) Polypyridyl Moiety through a Series of Substituted Bipyrimidine Bridges. Substituent Effect of the Bridging Ligand on the Photocatalytic Dimerization of α -Methylstyrene*. Inorganic Chemistry, 2007. **46**: p. 2432-2445.
32. Zucchi, G., *The Utility of 2,2'-Bipyrimidine in Lanthanide Chemistry: From Materials Synthesis to Structural and Physical Properties*. International Journal of Inorganic Chemistry, 2011. **2011**.
33. Chen, F., et al., *Synthesis and photophysical properties of Ir^{III}-Ln^{III} (Ln = Nd, Yb, Er) bimetallic complexes containing bipyrimidines as bridging ligands*. Science in China Series B: Chemistry, 2009. **52**(11): p. 1808-1813.
34. Zhang, L.-Y., et al., *Near-infrared (NIR) emitting Nd/Yb(III) complexes sensitized by MLCT states of Ru(II)/Ir(III) metalloligands in the visible light region*. Dalton Transactions, 2015. **Advance Article**.
35. Guo, D., et al., *Lanthanide heterometallic molecular squares Ru₂-Ln₂ exhibiting sensitized near-infrared emission*. Chemical Communications, 2004: p. 1486-1487.
36. Werts, M.H.V., J.W. Verhoeven, and J.W. Hofstraat, *Efficient visible light sensitisation of water-soluble near-infrared luminescent lanthanide complexes*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 2000(3): p. 433-439.
37. Horrocks, W.D., et al., *Photosensitized Near Infrared Luminescence of Ytterbium(III) in Proteins and Complexes Occurs via an Internal Redox Process*. Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(25): p. 5972-5973.
38. Lauffer, R.B., et al., *1/T₁ NMRD profiles of solutions of Mn²⁺ and Gd³⁺ protein-chelate conjugates*. Magnetic Resonance in Medicine, 1986. **3**(4): p. 541-548.

39. Aime, S., et al., *Inclusion complexes between β -cyclodextrin and β -benzyloxy- α -propionic derivatives of paramagnetic DOTA- and DPTA-Gd(III) complexes*. Magnetic Resonance in Chemistry, 1991. **29**(9): p. 923-927.
40. Aime, S., et al., *Paramagnetic GdIII • FeIII heterobimetallic complexes of DTPA-bis-salicylamide*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1993. **49**(9): p. 1315-1322.
41. Comblin, V., et al., *Designing new MRI contrast agents: a coordination chemistry challenge*. Coordination Chemistry Reviews, 1999. **185–186**(0): p. 451-470.
42. Ruloff, R., G.v. Koten, and A.E. Merbach, *Novel heteroditopic chelate for self-assembled gadolinium(III) complex with high relaxivity*. Chemical Communications, 2004(7): p. 842-843.
43. Livramento, J.B., et al., *High Relaxivity Confined to a Small Molecular Space: A Metallostar-Based, Potential MRI Contrast Agent*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(10): p. 1480-1484.
44. Boulay, A., et al., *Terpyridine-Based Heteroditopic Ligand for Ru^{II}Ln₃^{III} Metallostar Architectures (Ln = Gd, Eu, Nd, Yb) with MRI/Optical or Dual-Optical Responses*. Inorganic Chemistry, 2015. **54**(4): p. 1414-1425.
45. Moriggi, L., et al., *A ruthenium-based metallostar: synthesis, sensitized luminescence and 1H relaxivity*. Dalton Transactions, 2009(12): p. 2088-2095.
46. Debroye, E., et al., *A new metallostar complex based on an aluminum(III) 8-hydroxyquinoline core as a potential bimodal contrast agent*. Dalton Transactions, 2012. **41**(35): p. 10549-10556.
47. Lacowicz, J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd edition ed. 2006.
48. Nonat, A., *Complexes de lanthanides (III) pour le développement de nouvelles sondes magnétiques et luminescentes*. 2007, Université Joseph Fournier - Grenoble 1.
49. Horrocks, W.D. and D.R. Sudnick, *Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules*. Journal of the American Chemical Society, 1979. **101**(2): p. 334-340.
50. *Principe de l'IRM - Les agents de contraste | CultureSciences-Chimie*. [cited 2015 August]; Available from: <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/principe-de-lirm-les-agent-de-contraste-759>.
51. Ferdinand, M., *Polyamino carboxylic acids and process of making same*. 1938, Google Patents.
52. Anderegg, G., et al., *Critical evaluation of stability constants of metal complexes of complexones for biomedical and environmental applications* (IUPAC Technical Report)*, in *Pure and Applied Chemistry*. 2005. p. 1445.
53. Aime, S., et al., *Synthesis and NMR Studies of Three Pyridine-Containing Triaza Macrocyclic Triacetate Ligands and Their Complexes with Lanthanide Ions*. Inorganic Chemistry, 1997. **36**(14): p. 2992-3000.
54. Richman, J.E. and T.J. Atkins, *Nitrogen analogs of crown ethers*. Journal of the American Chemical Society, 1974. **96**(7): p. 2268-2270.
55. Stetter, H. and W. Frank, *Complex Formation with Tetraazacycloalkane-N,N',N'',N'''-tetraacetic Acids as a Function of Ring Size*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1976. **15**(11): p. 686-686.
56. Gamble, A.J., et al., *cis-1,3,5-Triaminocyclohexane as a Facially Capping Ligand for Ruthenium(II)*. Inorganic Chemistry, 2013. **52**(8): p. 4517-4527.
57. Leng, J.-D., et al., *Unprecedented ferromagnetic dipolar interaction in a dinuclear holmium(III) complex: a combined experimental and theoretical study*. Chemical Communications, 2013. **49**: p. 9341-9343.
58. Magennis, S.W., et al., *Crown ether lanthanide complexes as building blocks for luminescent ternary complexes*. Polyhedron, 2003. **22**(5): p. 745-754.
59. Trofimenko, S., *Boron-Pyrazole Chemistry. II. Poly(1-pyrazolyl)borates*. Journal of the American Chemical Society, 1967. **89**(13): p. 3170-3177.

60. Gruden-Pavlovic, M., et al., *A density functional study of the spin state energetics of polypyrazolylborato complexes of first-row transition metals*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(28): p. 14514-14522.
61. Trofimenko, S., *Recent advances in poly(pyrazolyl)borate (scorpionate) chemistry*. Chemical Reviews, 1993. **93**(3): p. 943-980.
62. Marques, N., A. Sella, and J. Takats, *Chemistry of the Lanthanides Using Pyrazolylborate Ligands*. Chemical Reviews, 2002. **102**(6): p. 2137-2160.
63. Liu, S.-Y., et al., *Synthesis and Molecular Structures of Hydrotris(dimethylpyrazolyl)borate Complexes of the Lanthanides*. Inorganic Chemistry, 1996. **35**: p. 76-81.
64. Kraft, S.J., P.E. Fanwick, and S.C. Bart, *Synthesis and Characterization of a Uranium(III) Complex Containing a Redox-Active 2,2'-Bipyridine Ligand*. Inorganic Chemistry, 2010. **49**: p. 1103-1110.
65. Schley, M., et al., *Soluble monometallic salen complexes derived from O-functionalised diamines as metalloligands for the synthesis of heterobimetallic complexes*. Dalton Transactions, 2010. **39**: p. 4090-4106.
66. Castro-Rodriguez, I. and K. Meyer, *Carbon Dioxide Reduction and Carbon Monoxide Activation Employing a reactive Uranium(III) Complex*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**: p. 11242-11243.
67. Tshuva, E.Y., I. Goldberg, and M. Kol, *Zirconium Complexes of Amine-Bis(phenolate) Ligands and Catalysts for 1-Hexene Polymerization: Peripheral Structural Parameters Strongly Affect Reactivity*. Organometallics, 2001. **20**: p. 3017-3028.
68. Berg, D.J., S.J. Rettig, and C. Orvig, *Heptadentate ligands for the lanthanides. The first structurally characterized example of a lanthanide heptadentate ligand complex: [tris(3-aza-4-methyl-6-oxohept-4-en-1-yl)amine]ytterbium(III)*. Journal of the American Chemical Society, 1991. **113**(7): p. 2528-2532.
69. Kerton, F.M., et al., *Accelerated syntheses of amine-bis(phenol) ligands in polyethylene glycol or "on water" under microwave irradiation*. Canadian Journal of Chemistry, 2008. **86**: p. 435-443.
70. Lam, O.P., F.W. Heinemann, and K. Meyer, *Activation of elemental S, Se and Te with uranium(III): bridging U-E-U (E = S, Se) and diamond-core complexes U-(E)₂-U (E = O, S, Se, Te)*. Chemical Science, 2011. **2**: p. 1538-1547.
71. Andrea, T., et al., *Synthesis and characterization of new thorium and uranium phenolate complexes*. Journal of Organometallic Chemistry, 2007. **692**: p. 1074-1080.
72. Dargaville, T.R., et al., *Chemistry of Novolac Resins. II. Reaction of Model Phenols with Hexamethylenetetramine*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997. **35**(8): p. 1389-1398.
73. Quaranta, A., et al., *Influence of the Protonic State of an Imidazole-Containing Ligand on the Electrochemical and Photophysical Properties of a Ruthenium(II)-Polypyridine-Type Complex*. Chemistry : An European Journal, 2007. **13**: p. 8201-8211.
74. Bai, G.-Y., et al., *Luminescent pH sensing and DNA binding properties of a novel ruthenium(II) complex*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2004. **98**(6): p. 1017-1022.
75. O'Neill, L., L. Perdisatt, and C. O'Connor, *Influence of Auxiliary Ligands on the Photophysical Characteristics of a Series of Ruthenium(II)-Polypyridyl Complexes*. The Journal of Physical Chemistry A, 2012. **116**(44): p. 10728-10735.
76. Pellegrin, Y., R.J. Forster, and T.E. Keyes, *pH Dependent photophysics and role of medium on photoinduced electron transfer between ruthenium polypyridyl complex and anthraquinone*. Inorganica Chimica Acta, 2009. **362**(6): p. 1715-1722.
77. Bai, G.-Y., et al., *A comparative study of the interaction of two structurally analogue ruthenium(II) complexes with DNA*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2004. **98**(12): p. 2011-2015.

78. McConnell, A.J., et al., *Luminescent Properties of Ruthenium(II) Complexes with Sterically Expansive Ligands Bound to DNA Defects*. Inorganic Chemistry, 2012. **51**(22): p. 12511-12520.
79. Lundin, N.J., et al., *A Synthetic, Structural, Spectroscopic and DFT study of ReI, CuI, RuII and IrIII Complexes Containing Functionalised Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine (dppz)*. Chemistry – A European Journal, 2008. **14**(36): p. 11573-11583.
80. Chen, X., et al., *Effects of intercalative ligands on the DNA binding, DNA topoisomerase II and DNA transcription inhibition of polypyridyl ruthenium(II) complexes*. Inorganica Chimica Acta, 2011. **378**(1): p. 140-147.
81. Cai, Z., M. Zhou, and J. Xu, *Degenerate four-wave mixing determination of third-order optical nonlinearities of three mixed ligand nickel(II) complexes*. Journal of Molecular Structure, 2011. **1006**: p. 282-287.
82. Maity, D., et al., *Photoinduced Electron and Energy Transfer and pH-Induced Modulation of the Photophysical Properties in Homo- and Heterobimetallic Complexes of Ruthenium(II) and Rhodium(III) Based on a Heteroditopic Phenanthroline–Terpyridine Bridge*. Inorganic Chemistry, 2013. **52**(14): p. 7933-7946.

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

Comme précisé à la fin du chapitre précédent, avant d'étudier les propriétés d'assemblages polymétalliques, nous avons mené différentes études pour caractériser les différents paramètres qui peuvent influencer le transfert de l'électron photo-induit du photo-sensibilisateur au métal accepteur. Nous avons synthétisé huit complexes polypyridines de ruthénium (II) et les avons caractérisés par différentes techniques : spectrométrie RMN ^1H , spectrométrie de masse et spectroscopie infrarouge. Nous avons ensuite entrepris une étude en cyclovoltammétrie cyclique, afin de déterminer l'influence de la structure du ligand ditopique et des substituants qui y sont liés sur le comportement électrochimique des complexes. Enfin, une étude photo-physique de leurs propriétés d'absorption et d'émission a été accomplie, dans le but de déterminer quels ligands satisfont au mieux les besoins d'un transfert d'électron intramoléculaire. L'ensemble du travail expérimental a été soutenu par une modélisation DFT pour les aspects structuraux moléculaires et TD-DFT pour la simulation de certains comportements photochimiques.

I. Synthèse et caractérisation

I.1. Synthèse des complexes

Nous avons choisi d'étudier trois paramètres pouvant influencer les propriétés générales des complexes : la structure du ligand ditopique, la nature de la fonction terminale complexante, ainsi que sa position. Trois structures ont donc été synthétisées (pip, dppz et pzp), sur lesquelles trois types de fonctions complexantes sont présentes (hydroxyle $-\text{OH}$, carbonitrile $-\text{CN}$, acide carboxylique $-\text{COOH}$). Le schéma général de synthèse est présenté dans la Figure 1.



CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

Le composé constitue la brique élémentaire sur laquelle le ligand organique pontant va être construit bloc par bloc souvent dans des conditions acides à des températures élevées. La résistance de l'interaction ruthénium/bipyridine dans ce type de complexes polypyridines de ruthénium face aux agressions du milieu a été mise en évidence en isolant sous forme cristalline le produit de réaction entre l'eau régale et le complexe ①. Dans ce milieu oxydant et fortement acide, le complexe initial subit une oxydation en ruthénium (III) sans subir de dégradation. La structure obtenue par diffraction des rayons X montre que le produit formé est un adduit d'acide nitrique de formule $[cis-Ru(bpy)_2Cl_2][NO_3] \cdot HNO_3$ (voir Figure 3). On observe par ailleurs dans la maille que le proton de l'acide nitrique pointe vers un nitrate, ce qui se traduirait par un partage du proton entre les deux espèces dans le matériau, fait assez rare dans la littérature pour être noté.

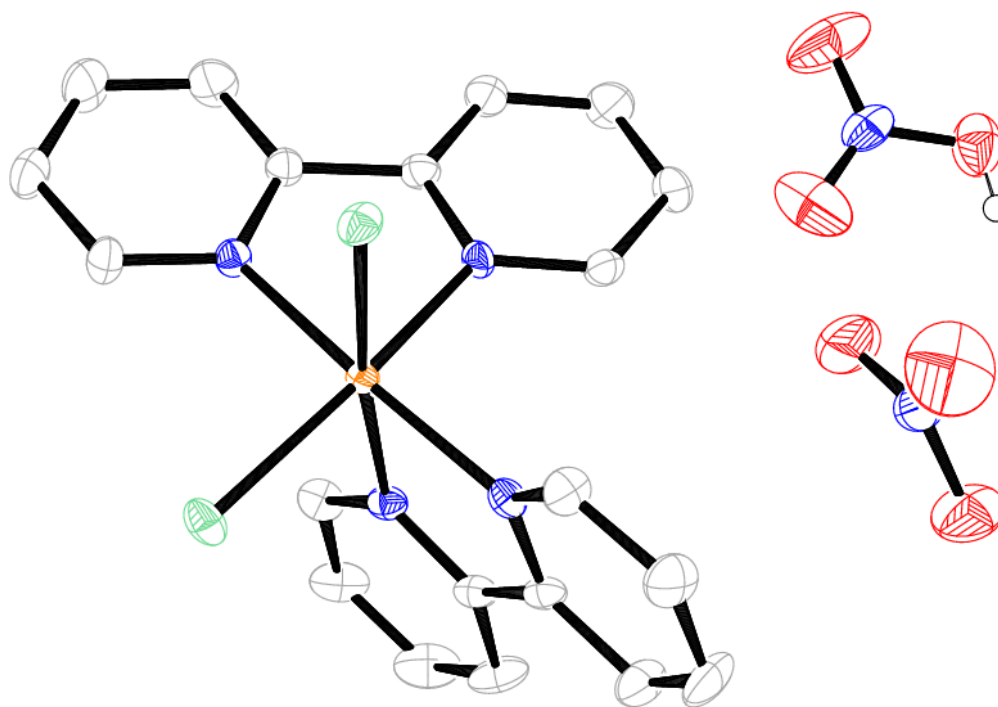


Figure 3 : Diagramme ORTEP de $[Ru(bpy)_2Cl_2][NO_3] \cdot HNO_3$ à 50% de probabilité. Les protons des bipyridines sont omis par souci de clarification. Couleurs : C = gris ; H = blanc ; N = bleu ; O : rouge ; Cl = vert ; Ru = orange.

En spectroscopie UV-visible, on remarque la différence claire entre les deux complexes : le complexe ① possède un spectre particulier, avec une bande plutôt intense à 550 nm, correspondant à la couleur violette du complexe. Cette bande est absente sur le spectre du $[cis-Ru(bpy)_2Cl_2][NO_3] \cdot HNO_3$, dont ne ressort qu'un épaulement vers 440 nm caractéristique des complexes de ruthénium (III), ce qui lui confère une couleur rouge (Figure 4). On peut en conclure que les complexes polypyridines de ruthénium sont très stables chimiquement, même lorsqu'ils subissent des réactions d'oxydoréduction.

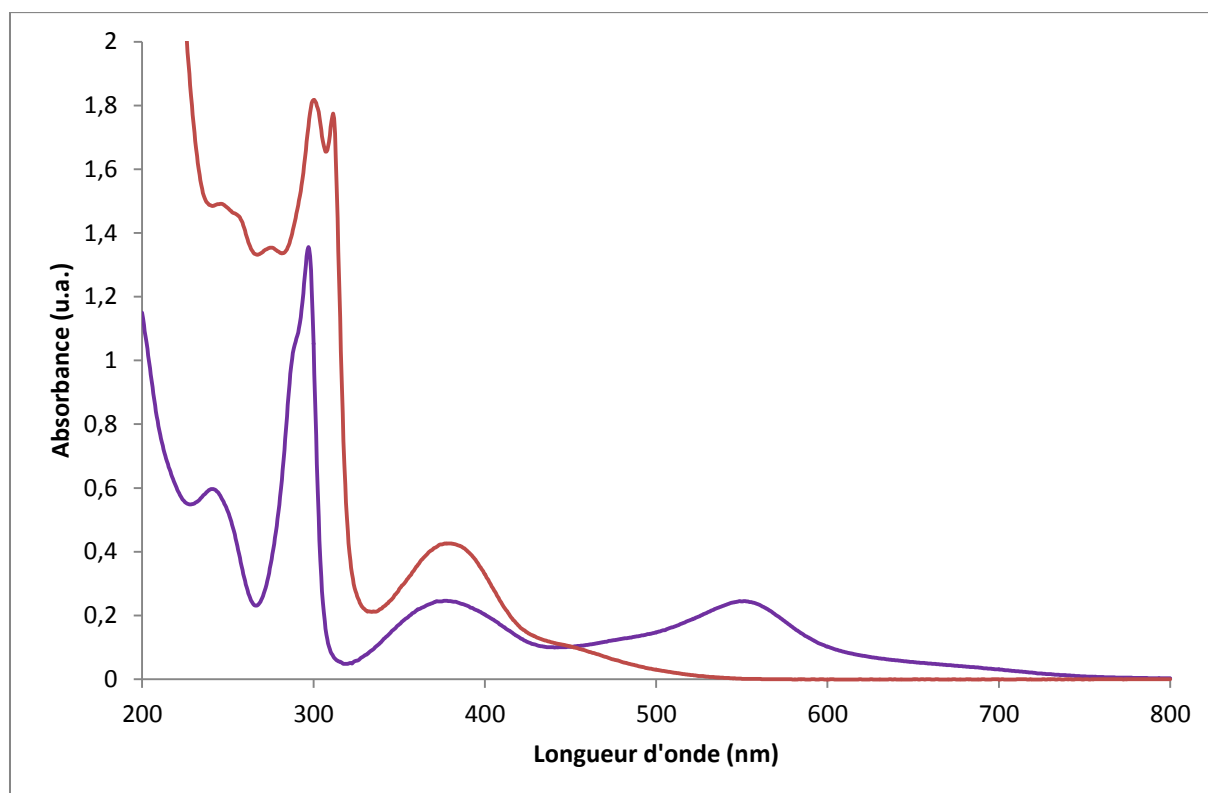


Figure 4 : Spectres UV-visible des complexes ① (violet) et $[cis-Ru(bpy)_2Cl_2][NO_3] \cdot HNO_3$ (rouge).

La molécule de 1,10-phénantroline-5,6-dione

La molécule de 1,10-phénantroline-5,6-dione (phendione) est la seconde brique élémentaire de notre synthèse et elle servira de base de construction des ligands ditopiques. Elle est synthétisée en suivant un protocole de Paw et Eisenberg de 1997 (Figure 5) [2]. La 1,10-phénantroline est oxydée par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique à froid, appelé mélange sulfonitrique, très instable et fortement oxydant. La présence d'ions bromure conduit à une réaction d'oxydation produisant du dibrome *in situ*, ce qui facilite grandement la formation de la quinone en attaquant les positions 5 et 6 de la phénantroline. Après arrêt de la réaction et neutralisation du milieu, la phendione est extraite au chloroforme pour donner un solide cristallin jaune, avec un rendement quasi-quantitatif.

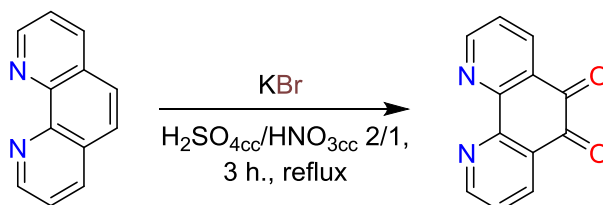


Figure 5 : Schéma de synthèse de la 1,10-phénantroline-5,6-dione.

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

Le complexe $[Ru(bpy)_2(phendione)]^{2+}$

La première étape de construction bloc par bloc des ligands organiques ditopiques correspond à la synthèse du complexe ② suivant un protocole établi par Goss et Abruña en 1985 (Figure 6) [3]. Pour éviter une oxydation du ruthénium (II) en ruthénium (III) lors de la réaction, celle-ci a lieu sous atmosphère inerte. Le complexe ① est mis en présence de la phendione en milieu hydro-alcoolique dégazé, puis le mélange est porté à reflux pendant trois heures. La forme chlorure du complexe étant soluble dans le milieu réactionnel même après refroidissement, il est nécessaire d'utiliser des contre-ions non coordinants, tels que le perchlorate ClO_4^- ou l'hexafluorophosphate PF_6^- , pour permettre la précipitation du produit en milieu aqueux. Une fois précipité avec un de ces contre-ions, le complexe est lavé, séché et recristallisé dans un mélange acétonitrile/diéthyléther si nécessaire, pour donner un solide brun avec un rendement d'environ 70%.

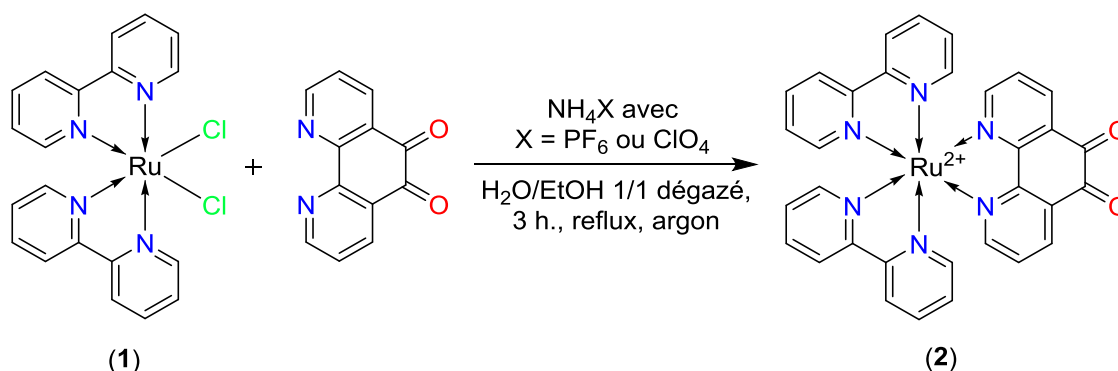


Figure 6 : Schéma de synthèse du complexe ②.

Les complexes dérivés de $[Ru(bpy)_2(pip)]^{2+}$

Les complexes de la famille des phénylimidazophénantrolines (pip) sont obtenus à partir du complexe ②, en suivant une réaction de Steck-Day décrite dans la Figure 7 [4]. Le protocole utilisé est adapté de celui de Cai *et al.* en 2011 (Figure 8) [5]. Cette réaction consiste à faire réagir une ortho-quinone avec un groupement aldéhyde, dans un milieu tamponné avec de l'acide acétique en présence d'un excès d'ions ammonium, pendant trois heures à reflux. Après neutralisation à l'ammoniaque et saturation du milieu en perchlorate ou hexafluorophosphate, le complexe formé précipite et est filtré et lavé. Cette voie de synthèse permet d'obtenir les complexes avec des rendements d'environ 60 %.

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

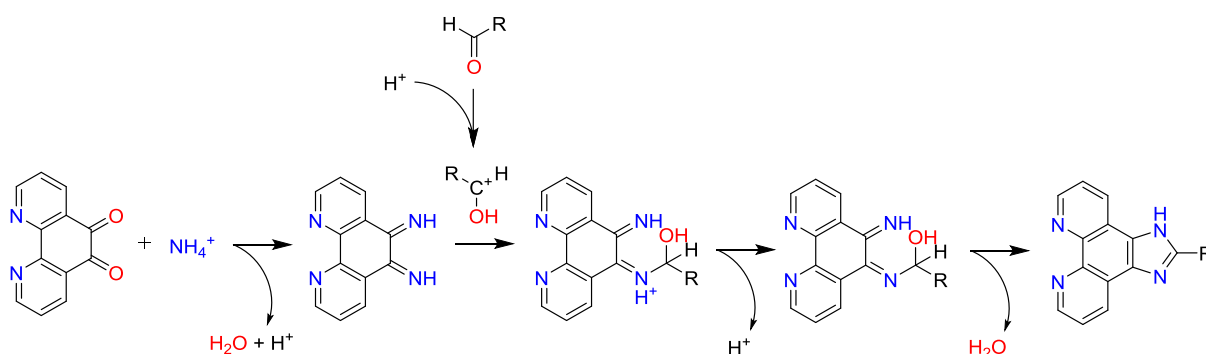


Figure 7 : Schéma de la réaction de Steck-Day sur la phendione.

La large gamme de benzaldéhydes disponibles permet d'introduire un nombre varié de groupements complexants à l'extrémité du ligand organique. Dans la famille des dérivés pip, cinq complexes ont été synthétisés afin d'étudier les influences des fonctions complexantes terminales sur les propriétés physico-chimiques (Tableau 1). Le complexe ③ permettra d'étudier l'influence des fonctions hydroxyles électro-donneuses ; le complexe ④ l'influence d'une fonction carbonitrile électroattractrice ; le complexe ⑤ l'influence de la nature de la fonction électroattractrice en remplaçant le carbonitrile par un acide carboxylique ; le complexe ⑥ l'influence de la position de la fonction acide carboxylique ; enfin le complexe ⑦ permettra l'étude de la compétition entre fonctions acide carboxylique attractrice et hydroxyle donneuse.

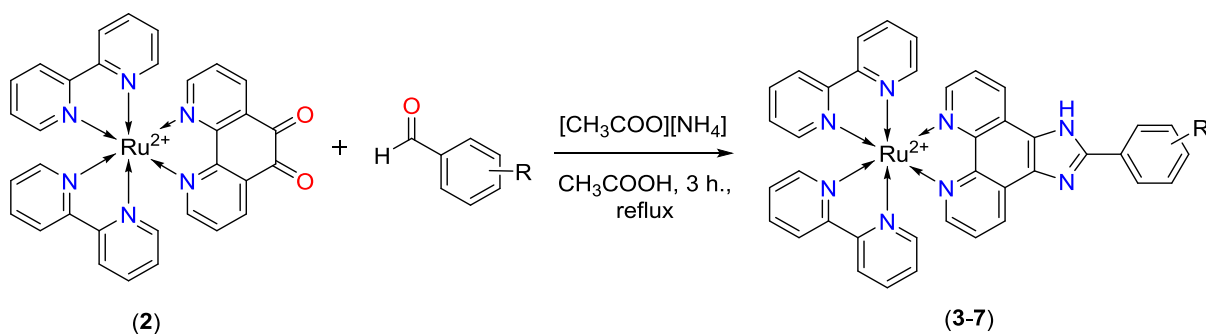


Figure 8 : Schéma de synthèse des complexes de la famille des pip.

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

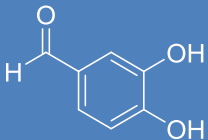
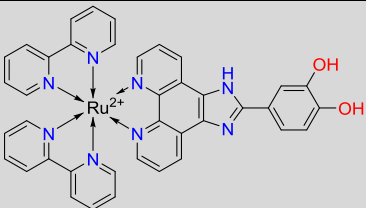
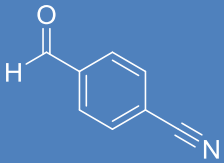
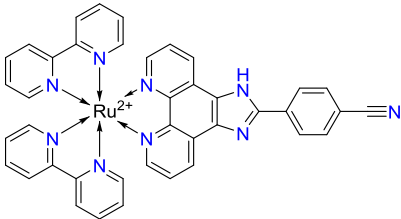
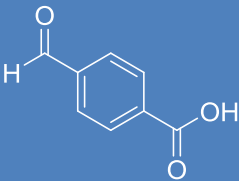
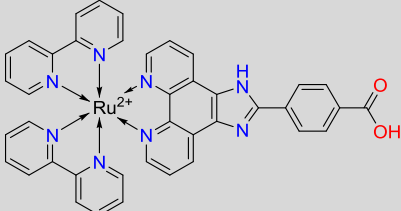
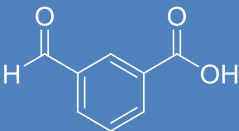
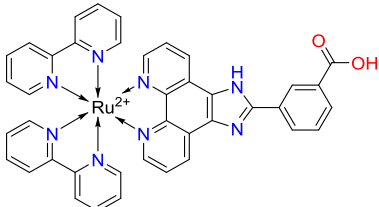
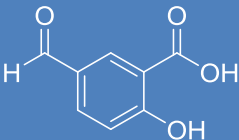
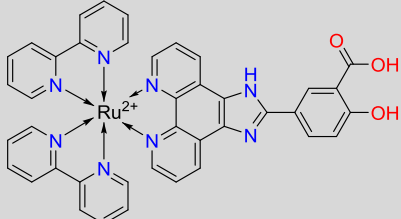
Aldéhyde utilisé	Complexe formé
3,4-dihydroxybenzaldéhyde 	 ③ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bdip})]^{2+}$
4-cyanobenzaldéhyde 	 ④ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bnip})]^{2+}$
4-carboxybenzaldéhyde 	 ⑤ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(p\text{-cpip})]^{2+}$
3-carboxybenzaldéhyde 	 ⑥ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(m\text{-cpip})]^{2+}$
Acide 5-formylsalicylique 	 ⑦ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{sip})]^{2+}$

Tableau 1 : Complexes de la famille des phénylimidazophénantrolines (pip).

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

Les complexes dérivés de $[Ru(bpy)_2(dppz)]^{2+}$ et $[Ru(bpy)_2(pzp)]^{2+}$

Les complexes de la famille des dypyridophénazines (dppz), ainsi que celui dérivé de la pyrazinophénantroline (pzp), ont été synthétisés à partir du complexe ②, par condensation entre l'ortho-quinone et une diamine vicinale, à reflux dans l'éthanol pendant une heure. Le protocole utilisé est adapté de celui d'Ossipov *et al.* en 1999 (Figure 9) [6]. Après un lavage à l'éthanol absolu, les complexes sont obtenus avec des rendements quasi-quantitatifs. Ces complexes, qui s'obtiennent facilement et sont aisément fonctionnalisables eux aussi, ont été synthétisés à partir de trois diamines commerciales (Tableau 2). Les deux complexes ⑧ et ⑨ permettront d'étudier l'influence de la nature de la fonction complexante (acide carboxylique ou carbonitrile), et le complexe ⑩ l'influence d'une structure plus courte sur les propriétés du complexe formé.

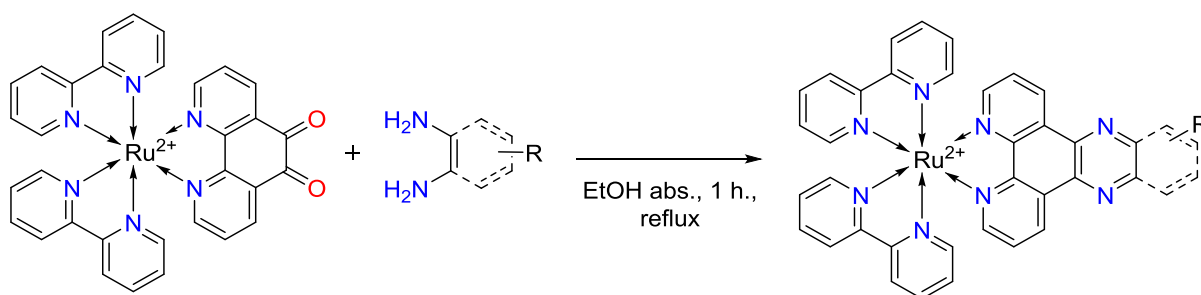


Figure 9 : Schéma de synthèse des composés des familles dppz et pzp.

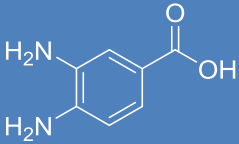
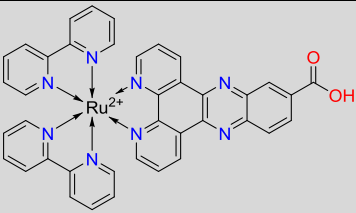
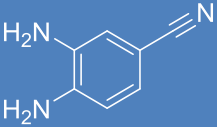
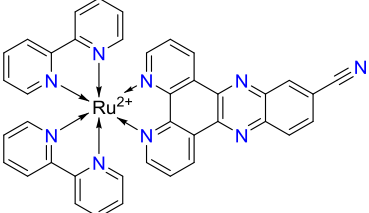
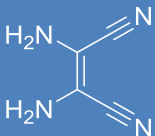
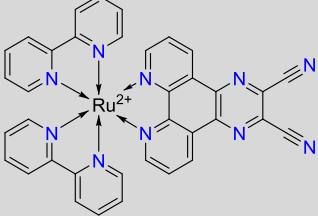
Diamine utilisée	Complexe formé
Acide 3,4-diaminobenzoïque 	 ⑧ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{cdppz})]^{2+}$
3,4-diaminobenzonitrile 	 ⑨ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{cndppz})]^{2+}$
Diaminomalonitrile 	 ⑩ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcpzp})]^{2+}$

Tableau 2 : Complexes de la famille des dipyridophénazines (dppz, ⑧ et ⑨) et des pyrazinophénantrolines (pzp, ⑩).

Tous les complexes ont été synthétisés et isolés sous leur forme hexafluorophosphate, sauf le complexe ⑤, isolé sous sa forme perchlorate pour des raisons de solubilité. Néanmoins, les propriétés des molécules ne sont pas liées au contre-ion utilisé ; c'est pourquoi ils ne seront évoqués que si nécessaire par la suite.

I.2. Caractérisations spectroscopiques

Tous les complexes synthétisés pour cette étude ont été caractérisés par spectroscopie RMN du ^1H , spectrométrie de masse ESI-TOF et spectroscopie infrarouge.

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

I.2.A. Spectroscopie RMN

L'analyse du complexe de départ ① apporte quelques informations sur la stabilité de ce type de complexes en solution. Les signaux des ligands bipyridines sont dédoublés, indiquant que les protons des deux pyridines se trouvent dans des environnements électroniques différents. En effet, pour chaque bipyridine, un groupement pyridine pointe directement vers un atome de chlore de la molécule entraînant un déblindage des signaux par rapport au spectre de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, déblindage particulièrement important pour le proton H1. L'attribution des différents signaux a pu être réalisée grâce à des expériences 2D de corrélation ^1H - ^1H , et le spectre 1D est présenté dans la Figure 10.

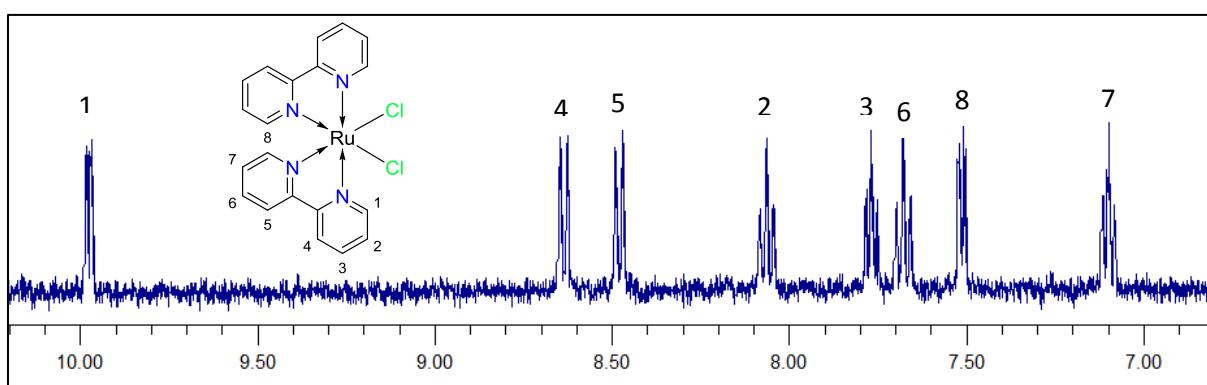


Figure 10 : Spectre RMN ^1H du complexe ① dans le $\text{DMSO}-d_6$ et attribution des signaux.

La substitution des atomes de chlore par la phendione dans le complexe ② ne modifie pas le phénomène de dédoublement précédemment décrit, mais réduit significativement le déblindage subi par certains protons conduisant à un étalement moins important du spectre (Figure 11). Ce dernier devient plus complexe dans la gamme 7 – 10 ppm, correspondant aux protons aromatiques, à cause des signaux supplémentaires attribuables au fragment phendione. Néanmoins, comme pour le complexe ①, grâce à des expériences de RMN 2D ^1H - ^1H , il est possible d'effectuer une attribution des signaux de la molécule.

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

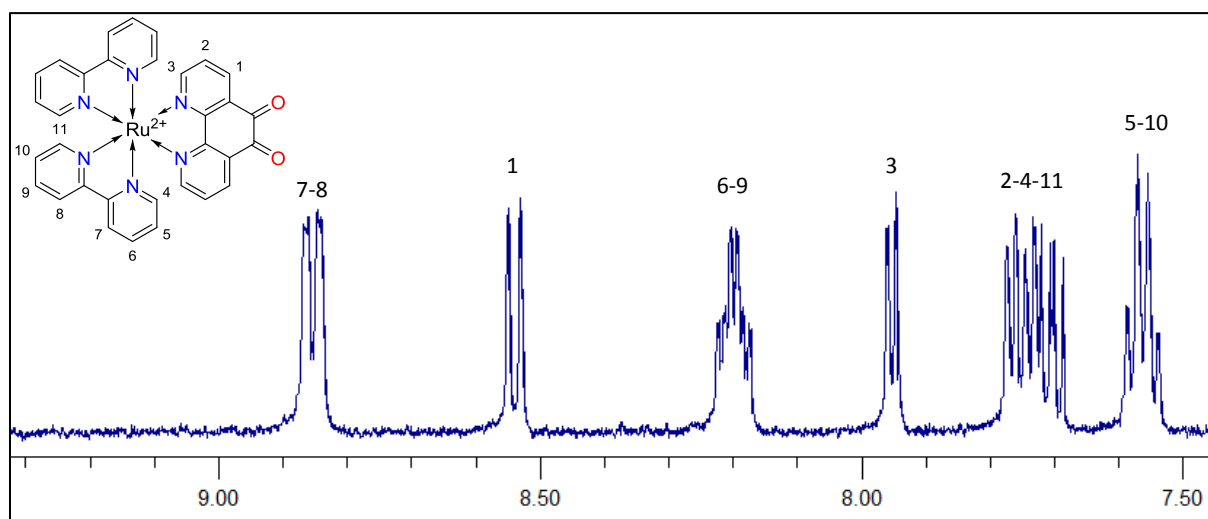


Figure 11 : Spectre RMN ^1H du complexe ② dans le $\text{DMSO}-d_6$ et attribution des signaux.

Par la suite, tous les complexes ont donc été caractérisés par spectroscopie RMN ^1H dans le DMSO deutéré. L'extension du ligand ditopique ajoute encore de la complexité à l'interprétation des signaux, mais ceux-ci peuvent toujours être attribués aux bipyridines ou au ligand, de la même manière que précédemment en utilisant des expériences de RMN 2D $^1\text{H}-^1\text{H}$. Le spectre 1D du complexe ⑤ est présenté comme spectre-type dans la Figure 12, et les signaux des protons attribués.

Les signaux attribués aux bipyridines ne sont pas affectés par la structure générale du ligand, ni par les différents substituants situés à son extrémité (protons H6 à H13). Le proton H3 situé sur la phénantroline est toujours déblindé par rapport au signal du même proton du complexe ②, le déblindage étant de 0,5 ppm environ pour la plupart des complexes dérivés de la pip, et de presque 1 ppm pour les complexes dérivés de la dppz et de la pzp. Cela est causé par la proximité du cycle azoté. Les autres signaux observés entre 7 et 10 ppm sont attribuables au ligand ditopique.

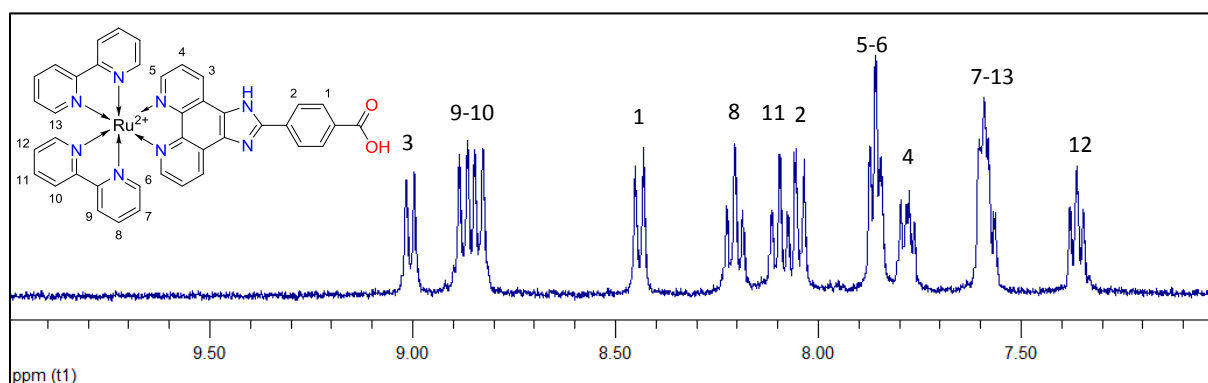


Figure 12 : Spectre RMN ^1H du complexe ⑤ dans le $\text{DMSO}-d_6$ et attribution des signaux.

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

Lors de l'étude du complexe ⑥, le spectre obtenu a une résolution plus faible, avec un élargissement de certains signaux. On observe également un déblindage de plus de 0,5 ppm de certains signaux par rapport aux valeurs trouvées pour les protons aromatiques des autres complexes dérivés de la pip. Il est possible d'attribuer par analogie les signaux des groupements bipyridines, qui semblent peu perturbés (Figure 13).

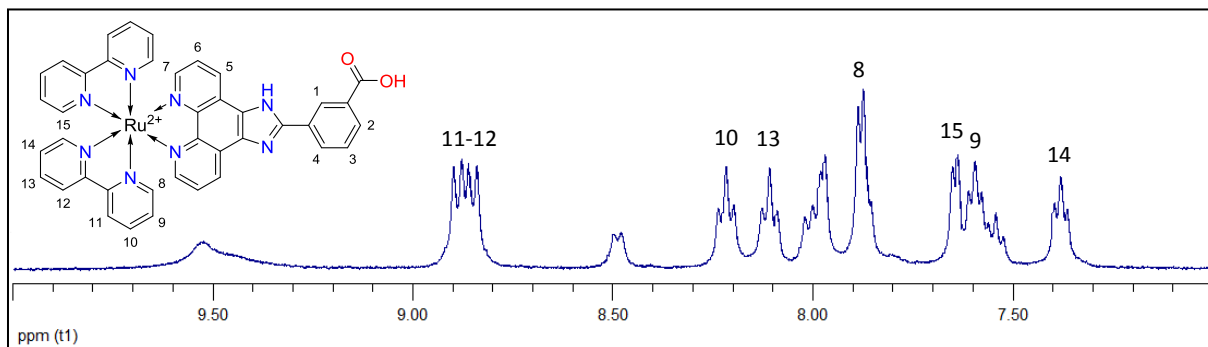


Figure 13 : Spectre RMN ^1H du complexe ⑥ dans le DMSO- d_6 à 298 K et attribution des signaux des bipyridines.

Afin de déterminer l'origine du phénomène observé, une étude en température a été entreprise dans deux solvants différents : le DMSO deutéré sur une gamme de température allant de 298 K à 358 K ; l'acétonitrile deutéré sur une gamme de température allant de 238 K à 343 K.

Le spectre obtenu à température ambiante dans l'acétonitrile deutéré présente une résolution encore plus faible que dans le DMSO deutéré (Figure 14). Ce comportement permet d'exclure une interaction particulière entre le solvant d'analyse et le complexe étudié. L'étude en température montre une amélioration significative du spectre à haute température (Figure 15). Cependant, les expériences 2D menées à 343 K dans l'acétonitrile deutéré n'ont pas conduit à une attribution totale des signaux.

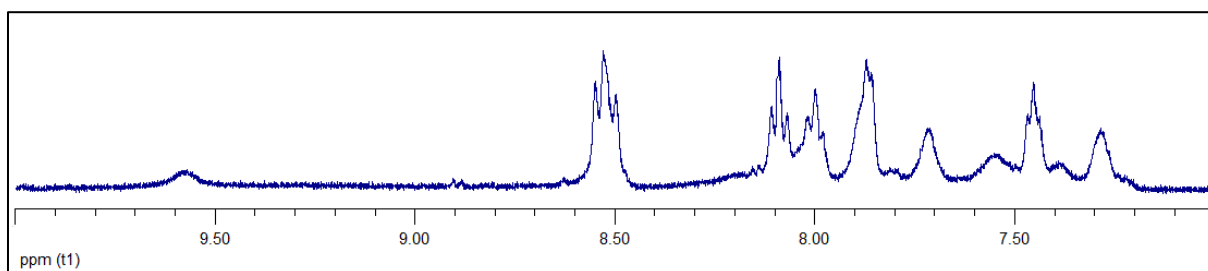


Figure 14 : Spectre RMN ^1H du complexe ⑥ dans CD_3CN à 293 K.

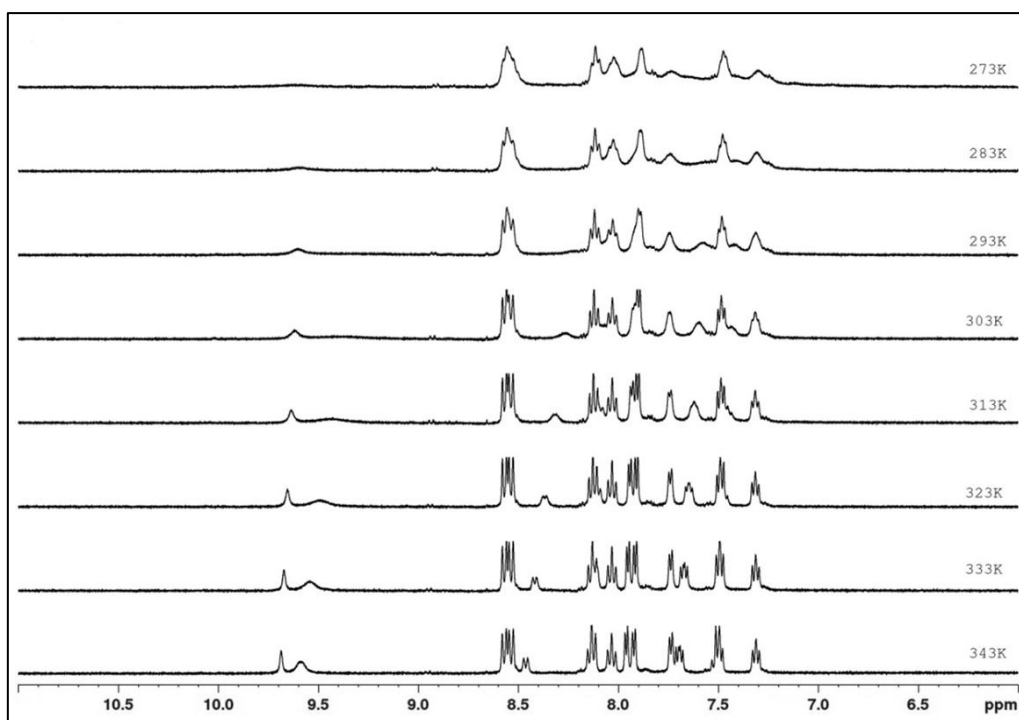


Figure 15 : Étude en température de la spectroscopie RMN ^1H du complexe ⑥ dans CD_3CN .

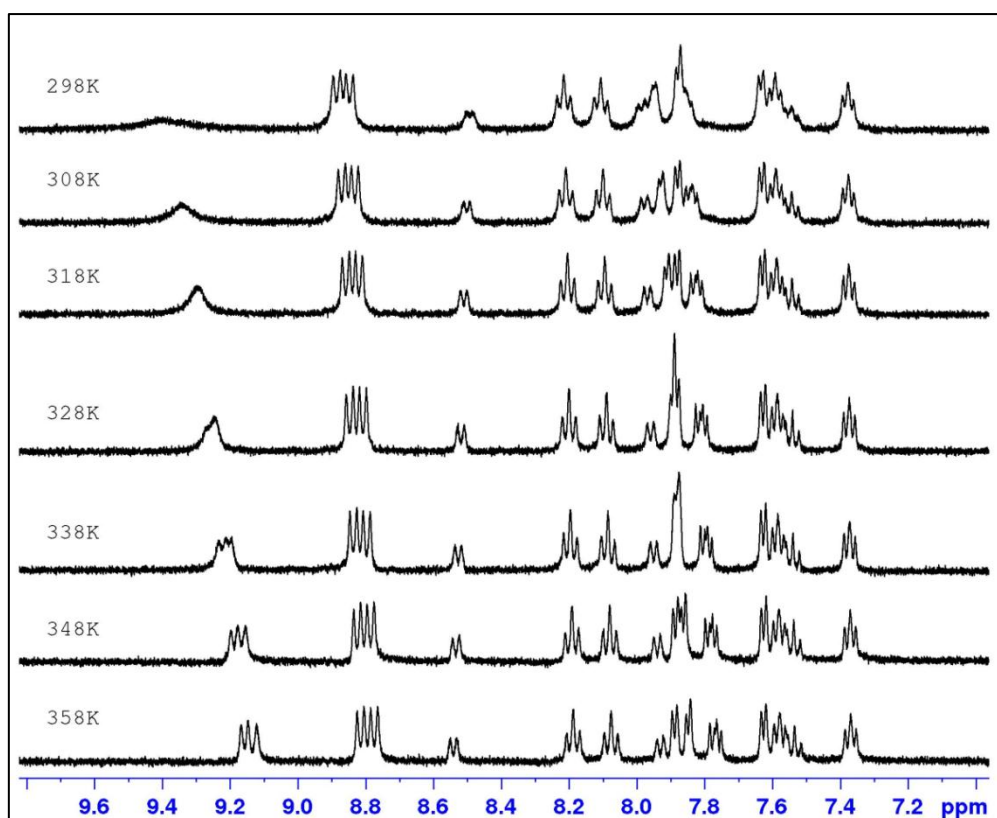


Figure 16 : Étude en température de la spectroscopie RMN ^1H du complexe ⑥ dans $\text{DMSO}-d_6$.

Dans le DMSO, on observe une nette amélioration de la résolution du spectre en augmentant la température (Figure 16). Les signaux les plus déblindés du complexe sont beaucoup mieux définis et se séparent en un singulet et un doublet. Les signaux entre 7,4 et 8 ppm sont eux aussi mieux

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

définis. Les signaux initialement à 9,4 ppm se blindent et celui à 8,5 ppm se déblindé légèrement, tandis que les signaux attribués aux bipyridines ne varient presque pas. L'attribution des signaux a pu être effectuée grâce à une expérience COSY ^1H - ^1H menée à 358 K (Figure 17).

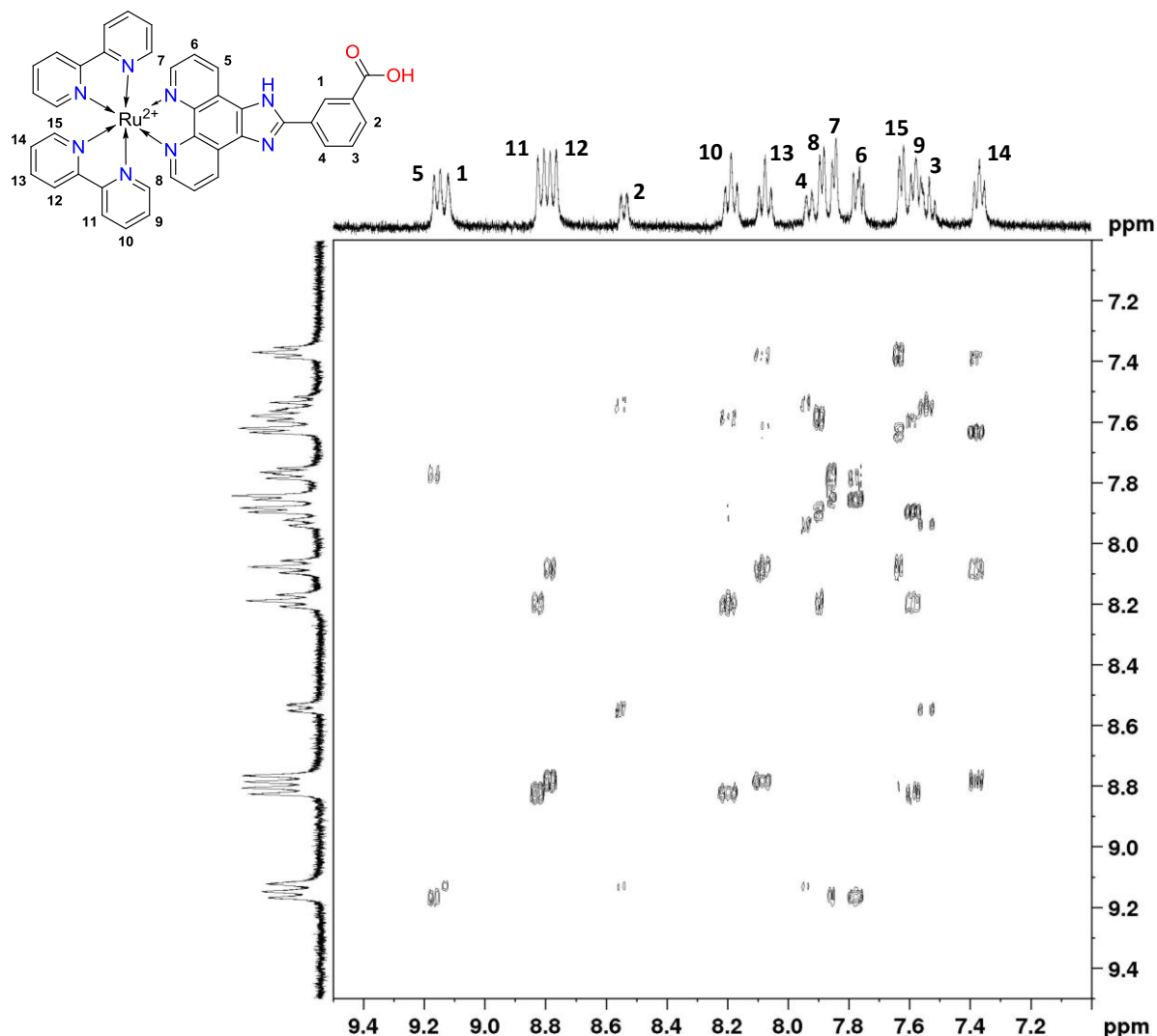


Figure 17 : Spectre COSY ^1H - ^1H du complexe ⑥ dans DMSO- d_6 à 358K et attribution des signaux.

Cette étude permet de conclure que les protons les plus affectés à température ambiante correspondent aux protons H1 et H5 entourant le fragment imidazole. Les perturbations observées peuvent provenir de l'interaction entre une molécule d'eau du milieu avec le ligand ditopique. Comme représenté sur la Figure 18, la molécule d'eau peut être piégée entre les fragments imidazole et acide carboxylique au travers de liaisons hydrogène. La position de la molécule d'eau perturbe l'environnement électronique des protons H1 et H5.

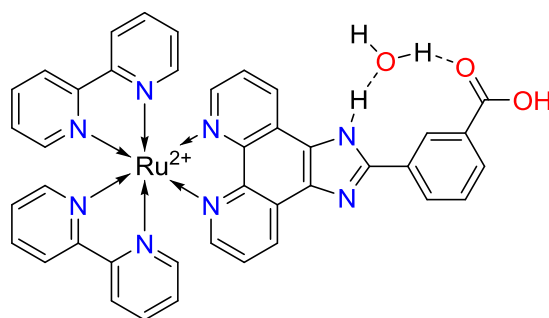


Figure 18 : Structure supposée du complexe ⑥·H₂O après l'étude RMN en température.

I.2.B. Spectrométrie de masse

Tous les complexes ont été caractérisés par spectrométrie de masse, par ionisation par électrobuliseur et analyse du temps de vol (ESI-TOF) dans l'acétonitrile. Les spectres obtenus montrent les ions moléculaires attendus, selon un schéma respecté par presque tous les composés. Comme précédemment, le complexe ⑥ sera traité à part. Les pics observés correspondent bien aux profils isotopiques théoriques des complexes. Dans l'exemple du complexe ⑤ donné en Figure 19, le signal à 377,07 correspond à l'ion moléculaire $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(p\text{-cpip})]^{2+}$, et le second signal à 753,14 correspond au même ion mais déprotoné. Ce second signal n'apparaît d'ailleurs pas sur les spectres des complexes dérivés de la dppz et de la pzp, puisque les cycles azotés ne possèdent pas de propriétés acido-basiques. Deux autres signaux de faible intensité à 341,11 et 853,10, liés respectivement au ligand ditopique protoné et à l'ion moléculaire $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(p\text{-cpip})][\text{ClO}_4]^+$, sont aussi présents sur le spectre.

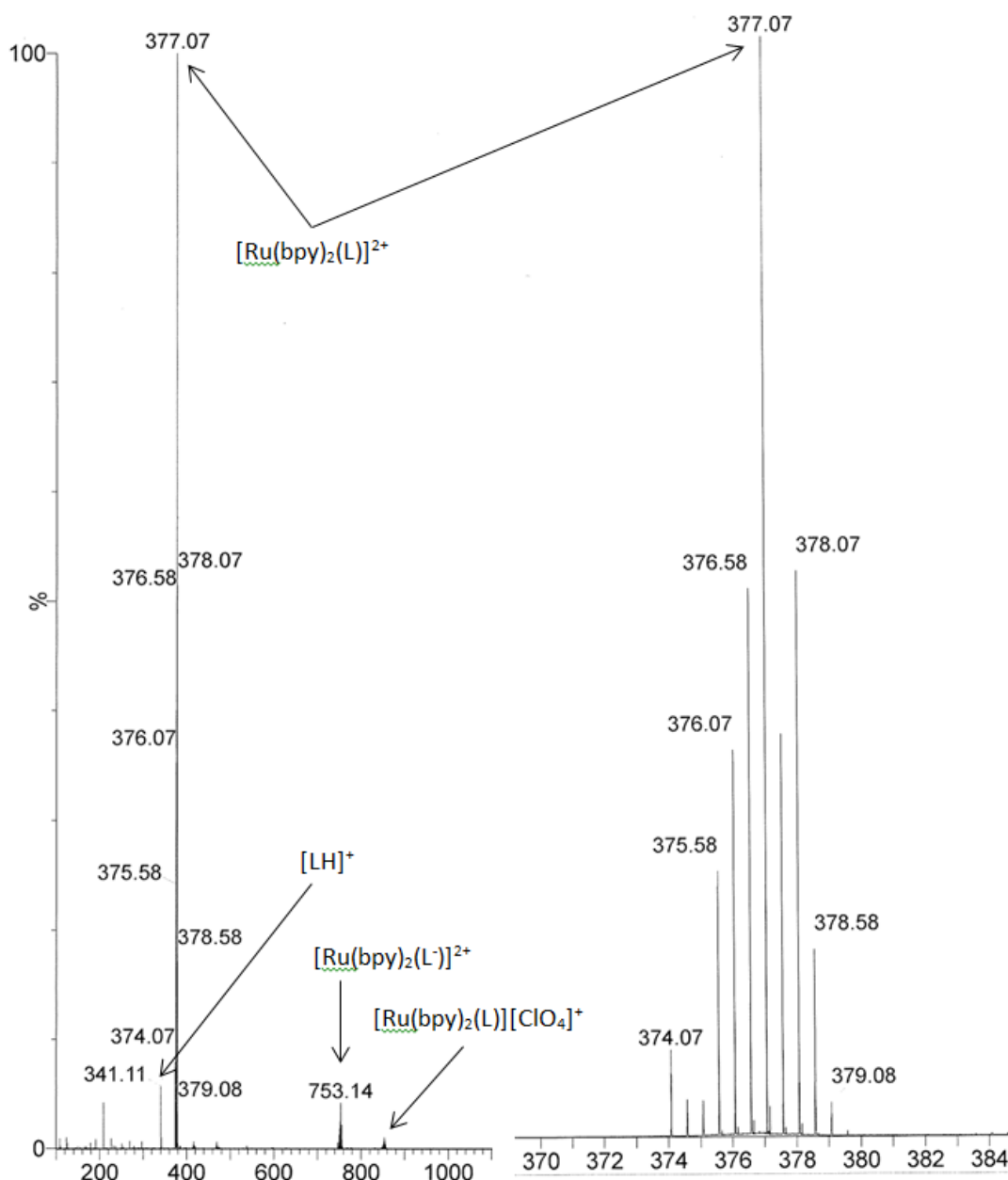


Figure 19 : Spectre de masse par ESI-TOF du complexe ⑤ dans l'acétonitrile, et agrandissement du pic majoritaire.

Bien que sa pureté ait été établie par RMN, le spectre de masse du complexe ⑥ présente un nombre élevé de pics provenant de sa fragmentation et de la recombinaison des fragments (Figure 20). En considérant leur profil isotopique, certains pics d'intensité élevée (415,21 ; 963,45), ainsi que celui à 663,45, sont ainsi attribués à des fragments organiques difficilement identifiables, en dehors du signal à 341,31 correspondant au ligand protoné. Le pic à 359,32 correspond au ligand protoné en interaction avec une molécule d'eau, confirmant l'hypothèse émise après l'étude par RMN. Le pic à 1061,94 correspond à la formation d'un dimère oxydé du complexe ⑥, de formule $\{[Ru^{III}(bpy)_2(L-H_2O)][PF_6]_2\}^{2+}$, dont une structure possible est explicitée sur la Figure 20. La technique utilisée (ESI-TOF) est connue pour pouvoir oxyder les noyaux métalliques sensibles aux réactions d'oxydoréduction : il est donc possible d'observer des noyaux de ruthénium (III) lors d'analyses

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

d'espèces ruthénium (II). Ces données corroborent le comportement particulier observé en spectroscopie RMN ^1H .

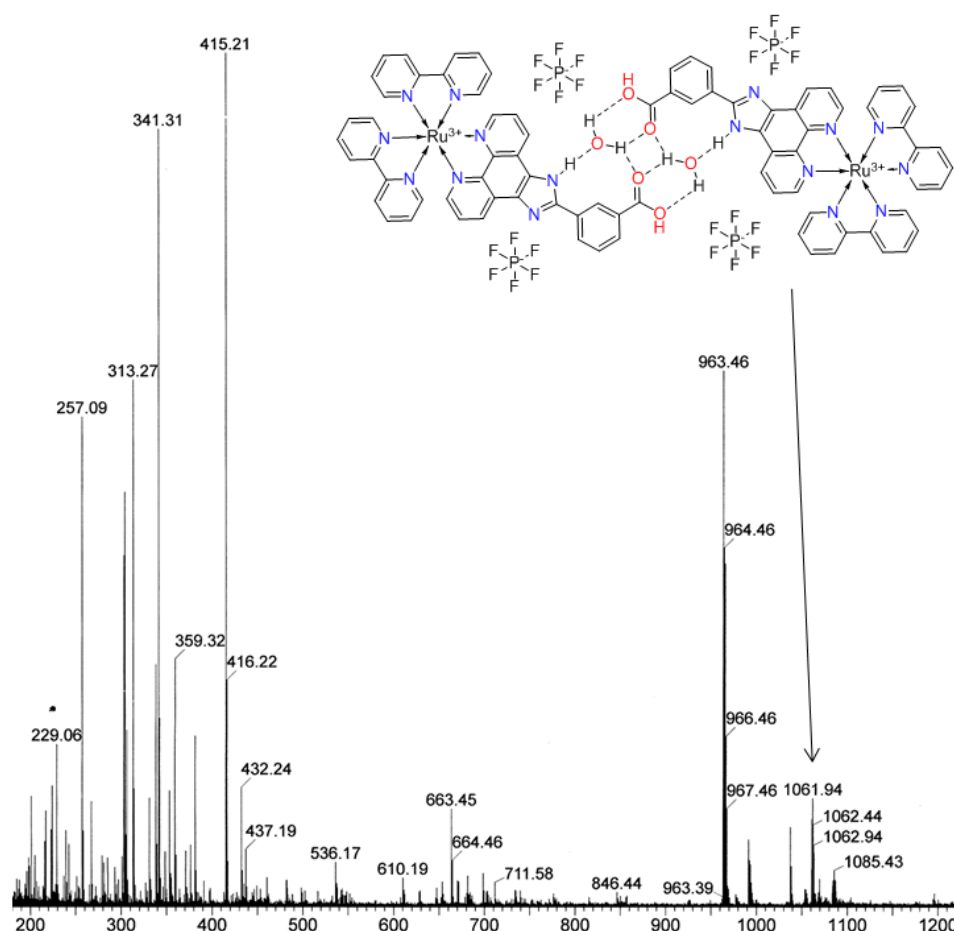


Figure 20 : Spectre de masse par ESI-TOF du complexe ⑥ dans l'acétonitrile.

L'interaction entre une molécule d'eau et le complexe ⑥ présentée Figure 18 a été étudiée d'un point de vue théorique à l'aide de modélisation DFT. Les énergies de deux conformations possibles pour une telle structure ont été calculées, et comparées à celle du complexe non hydraté. Les résultats sont donnés dans le Tableau 3. Les énergies calculées pour chacune des conformations sont relativement proches les unes des autres, avec un écart de seulement 2 kcal/mol entre la plus stable et la moins stable des conformations. La formation d'un monomère ⑥·H₂O est donc envisageable et par conséquent, la formation d'un dimère tel que représenté sur la Figure 20 est possible.

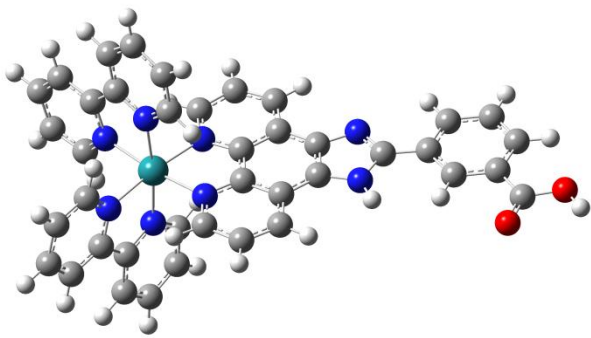
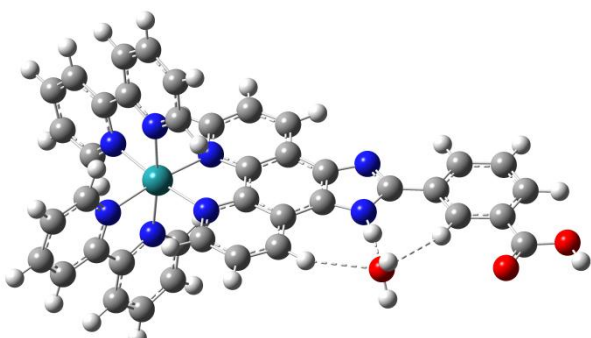
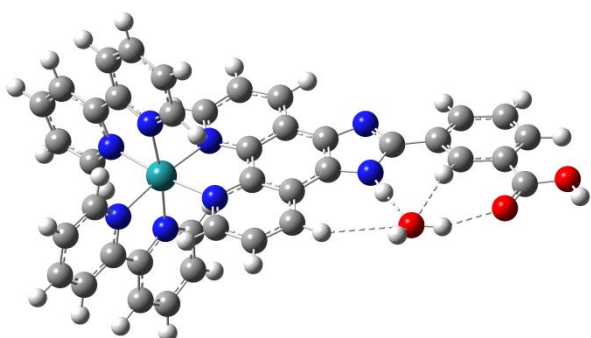
Conformation	ΔG (kcal/mol)
	0,00
	-1,2
	0,8

Tableau 3 : Différences d'énergies calculées entre trois conformations de ⑥ à température ambiante.

I.2.C. Spectroscopie infrarouge

Les propriétés d'absorption des complexes dans le domaine infrarouge ont été étudiées en phase solide. Les complexes synthétisés ont la particularité d'être tous porteurs de groupements complexants connus comme sondes en spectroscopie IR. Ainsi, les complexes ④, ⑨ et ⑩ possèdent tous une bande de vibration autour de 2220 cm^{-1} , caractéristique de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$. Le complexe ③ montre également une bande spécifique de la liaison O-H , d'intensité assez faible, à 3640 cm^{-1} .

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

On observe un comportement particulier de la part des complexes possédant une fonction acide carboxylique, permettant de les classer en deux catégories. Le complexe ⑧ présente une bande de vibration à 1714 cm^{-1} , ce qui indique que sa structure est plus proche de la forme acide carboxylique. Les complexes ⑤, ⑥ et ⑦ présentent des bandes de vibration autour de 1550 cm^{-1} , caractéristique d'une structure plus proche de la forme carboxylate. On observe toutefois un épaulement à 1707 cm^{-1} , ce qui montre bien que cette forme est en équilibre avec une forme acide carboxylique. Il peut s'agir soit d'une dimérisation, comme cela existe déjà dans plusieurs composés d'acide carboxylique [7], ou alors simplement la formation d'un carboxylate d'imidazolium, pour lequel le proton de l'acide carboxylique est capté par l'atome d'azote non protoné du cycle imidazole du ligand ditopique. Les deux fréquences de vibration situées à 1625 et 1605 cm^{-1} sont attribuables respectivement à une liaison C=N conjuguée (présente uniquement pour les complexes présentant une pyrazine dans leur structure, soient les dppz et pzp) et à une liaison C=C conjuguée. Les deux types de spectres IR sont présentés dans la Figure 21.

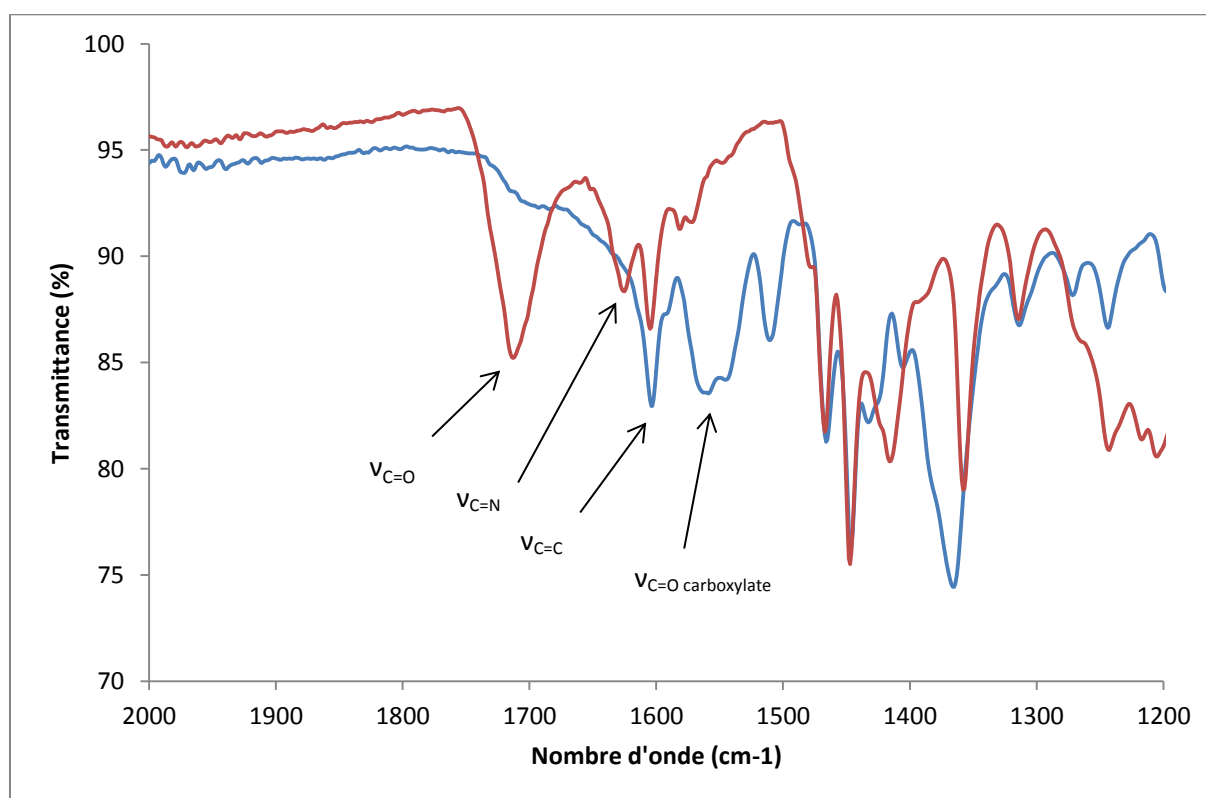


Figure 21 : Spectres IR des complexes ⑧ (rouge) et ⑥ (bleu).

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

II. Étude électrochimique

L'étude électrochimique a été réalisée par voltampérométrie cyclique, et a été menée à température ambiante dans l'acétonitrile sec et dégazé, en présence de sels électrolytes d'hexafluorophosphate ou de perchlorate de tétrabutylammonium, à une concentration proche de 0,02 M. Les mesures ont été faites à l'aide d'une électrode de travail en carbone vitreux, à 100 mV/s. Les résultats obtenus lors de cette étude sont compilés dans le Tableau 4, et sont comparés à la référence $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et au complexe de phendione. Les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl non aqueuse. Ces potentiels peuvent être comparés à ceux généralement mesurés par rapport à l'électrode au calomel saturé (E.C.S.), en suivant l'Équation 1.

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{E.C.S.}} - 0.297 \text{ V}$$

Équation 1 : Conversion des valeurs de potentiel de l'E.C.S. à l'électrode Ag/AgCl non aqueuse.

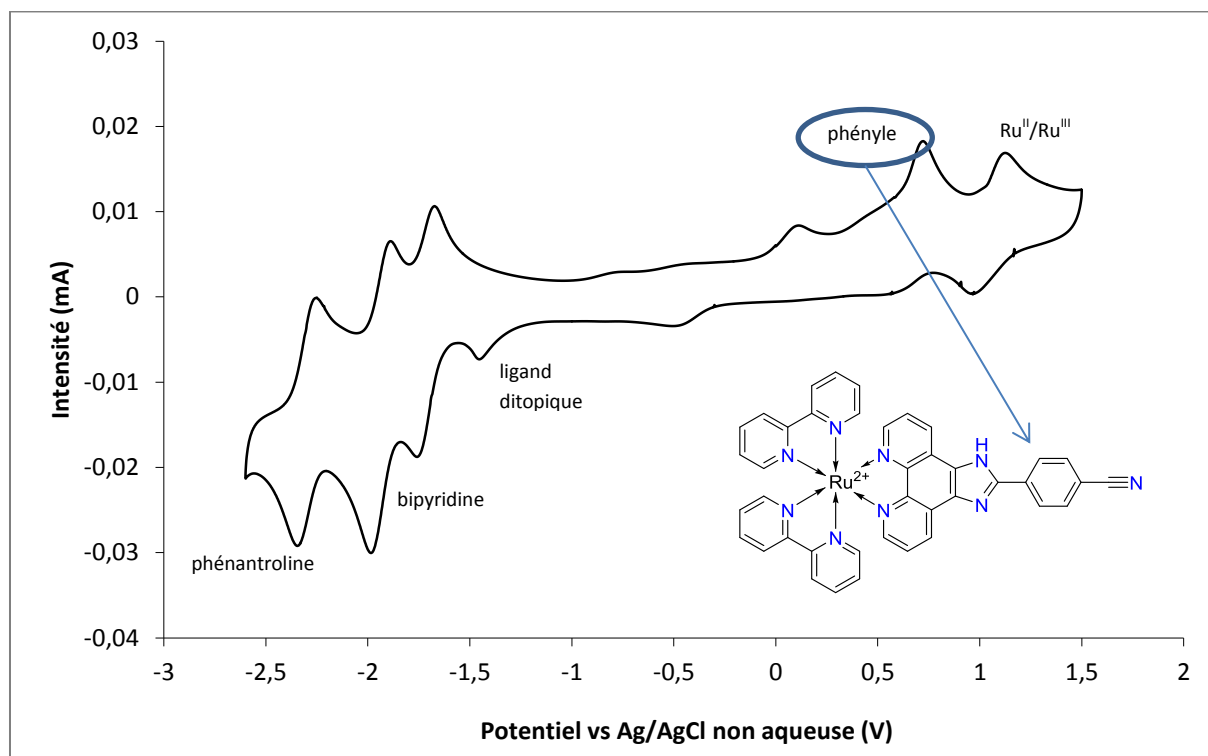
Complexe	$E_{1/2}$ oxydation	$E_{1/2}$ réduction
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	1010	-1620 ; -1825 ; -2075
②	1125	-430 ; -1130 ; -1765 ; -1995
③	1030 ; 389	-457 ; -956 ; -1720 ; -1950
④	1053 ; 709	-519 ; -1470 ; -1713 ; -1933
⑤	1036 ; 690	-1524 ; -1690 ; -1924
⑥	1052 ; 971 ; 799	-361 ; -1521 ; -1716 ; -1845
⑦	1098 ; 657	-616 ; -913 ; -1725 ; -1941
⑧	1044 ; 410	-1303 ; -1762 ; -1967
⑨	1048 ; 719	-1026 ; -1704 ; -1827 ; -2011
⑩	1091	-452 ; -868 ; -1726 ; -1851 ; -1981

Tableau 4 : Potentiels d'oxydoréduction de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et des complexes étudiés dans l'acétonitrile vs Ag/AgCl non aqueuse.

De manière générale, un processus quasi-réversible basé sur l'oxydation du ruthénium (II) en ruthénium (III) a lieu entre 1030 et 1125 mV, une tendance habituelle pour les composés polypyridines de ruthénium. Les potentiels d'oxydation des complexes étudiés sont légèrement plus élevés que celui de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, à cause du caractère π -accepteur plus élevé des ligands ditopiques

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

par rapport à la bipyridine. D'autres processus d'oxydation irréversibles qui précèdent ou se juxtaposent avec l'oxydation du ruthénium peuvent être attribués aux parties électro-actives du ligand. Enfin, des processus complexes de réduction, centrés sur les bipyridines et le ligand ditopique, apparaissent sous forme de plusieurs vagues réversibles et irréversibles très proches les unes des autres.



Une attribution plus fine des différents processus électrochimiques observés peut être réalisée par comparaison avec les voltampérogrammes obtenus pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et le complexe ②. Les complexes de la famille des pip présentent des comportements électrochimiques similaires. Un exemple est donné avec le voltampérogramme du complexe ④ sur la Figure 22. Le processus d'oxydation réversible est attribué au couple ruthénium (II)-ruthénium (III), et les processus situés à des potentiels plus faibles au ligand organique. L'élargissement de la vague d'oxydation, entre 1030 et 1100 mV, correspond à un second processus ayant lieu à un potentiel proche de l'oxydation du métal. Une étude portant sur l'oxydation de composés similaires montre que le phénomène induisant cet élargissement correspond à l'oxydation du fragment imidazole du ligand ditopique, mesurée à 1,36 V vs. E.C.S., soit 1063 mV vs Ag/AgCl non aqueuse [8]. Le groupe phényle présente aussi une activité électrochimique observable sur les voltampérogrammes. Le potentiel caractéristique de ce processus (709 mV sur la Figure 22) est fortement affecté par la nature des substituants présents sur du cycle aromatique : un déplacement cathodique est observé pour des

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

substituants riches en électrons (complexe ③, deux groupements hydroxyles, 389 mV), par comparaison avec les autres complexes de cette famille (acides carboxyliques ou carbonitriles). On remarque que la valeur du potentiel d'oxydation du groupement phényle pour le complexe de sip (657 mV) est plus affectée par le groupement électroattracteur que par le groupement électro-donneur.

En réduction, les processus électrochimiques sont plus complexes. Il est cependant possible d'effectuer des attributions par comparaison avec $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et le complexe ②. On observe la présence de deux vagues caractéristiques des bipyridines, aussi présentes pour le complexe de phendione : l'une vers -1730 mV, l'autre proche de -2000 mV. Une troisième vague de réduction, à très bas potentiel (-2350 mV environ), est attribuable à la réduction du fragment phénantroline du ligand ditopique. D'autres processus ont lieu à des potentiels moins négatifs que ceux des bipyridines et peuvent être associés à des processus localisés sur le ligand ditopique, puisque n'apparaissant pas sur le voltampérogramme de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Cependant, peu de précisions peuvent être apportées sur ces phénomènes sans une étude complète et approfondie des comportements électrochimiques de ces composés.

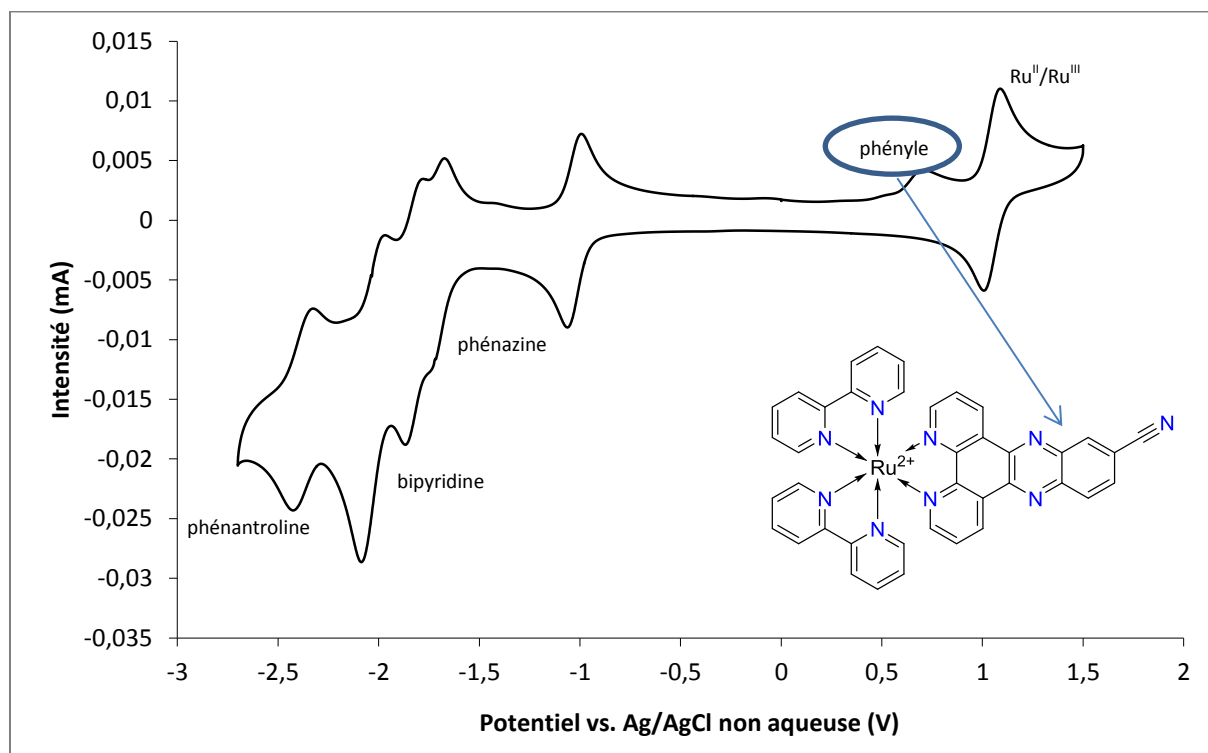


Figure 23 : Voltampérogramme du complexe ⑨ dans l'acétonitrile ; $v = 100 \text{ mV/s}$; $[\text{NBu}_4\text{PF}_6] = 0,02 \text{ M}$.

De façon similaire, une attribution de l'ensemble des processus électrochimiques pour les complexes dérivés de la dppz et de la pzp a été effectuée. Leurs voltampérogrammes sont comparables à ceux des complexes dérivés de la pip ; l'exemple du complexe ⑨ est donné dans la

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

Figure 23. Cependant, dans la partie correspondant à l'oxydation, la vague réversible attribuée au couple $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ est moins élargie, dû à l'absence d'oxydation concomitante du fragment imidazole. Un processus irréversible d'oxydation est observé à plus bas potentiel (410 mV pour le complexe ⑧, 719 mV pour le complexe ⑨). L'absence de ce processus sur le voltampérogramme du complexe ⑩ permet d'attribuer cette oxydation au fragment phényle des ligands dérivés de la dppz.

Comme décrit précédemment, les processus observés en réduction sont complexes. Une attribution similaire à celle réalisée pour les complexes dérivés de la pip peut être effectuée. Si les vagues vers -1800 et -2000 mV peuvent être attribuées aux bipyridines, et la vague vers -2400 mV à la phénantroline, deux autres vagues apparaissent vers -1000 et -1700 mV. D'après la littérature, ces vagues correspondent aux première et seconde réductions de la phénazine. [9] L'influence de la nature électronique des substituants est notoire : les deux carbonitriles du complexe ⑩ rendent le fragment facilement réductible, alors que l'unique acide carboxylique du complexe ⑧ induit une seconde réduction de la phénazine à un potentiel proche de celle de la première bipyridine.

Grâce à cette étude électrochimique, nous avons une meilleure connaissance du comportement des complexes lors d'une réaction d'oxydoréduction. Leur comportement est similaire : les complexes étudiés possèdent tous un potentiel de première réduction situé entre -850 et -1500 mV, moins élevé que celui de la bipyridine (autour de -1700 mV), et attribué au ligand ditopique. Cela se traduit par un transfert de l'électron photo-activé favorisé vers le ligand ditopique plutôt que vers la bipyridine. Cela permettra d'améliorer l'efficacité du transfert d'électron vers le métal accepteur situé à l'extrémité du ligand ditopique.

III. Études photo-physiques des complexes

III.1. Étude des propriétés d'absorption

Les propriétés d'absorption dans le domaine UV-visible des complexes ont été étudiées en phase liquide, dans l'acétonitrile, et sont comparées à celles de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et du complexe ②. Typiquement, les spectres d'absorption des complexes ont des profils similaires à ceux présentés dans la Figure 24, pour chaque famille de ligands utilisés (pip ou dppz-pzp).

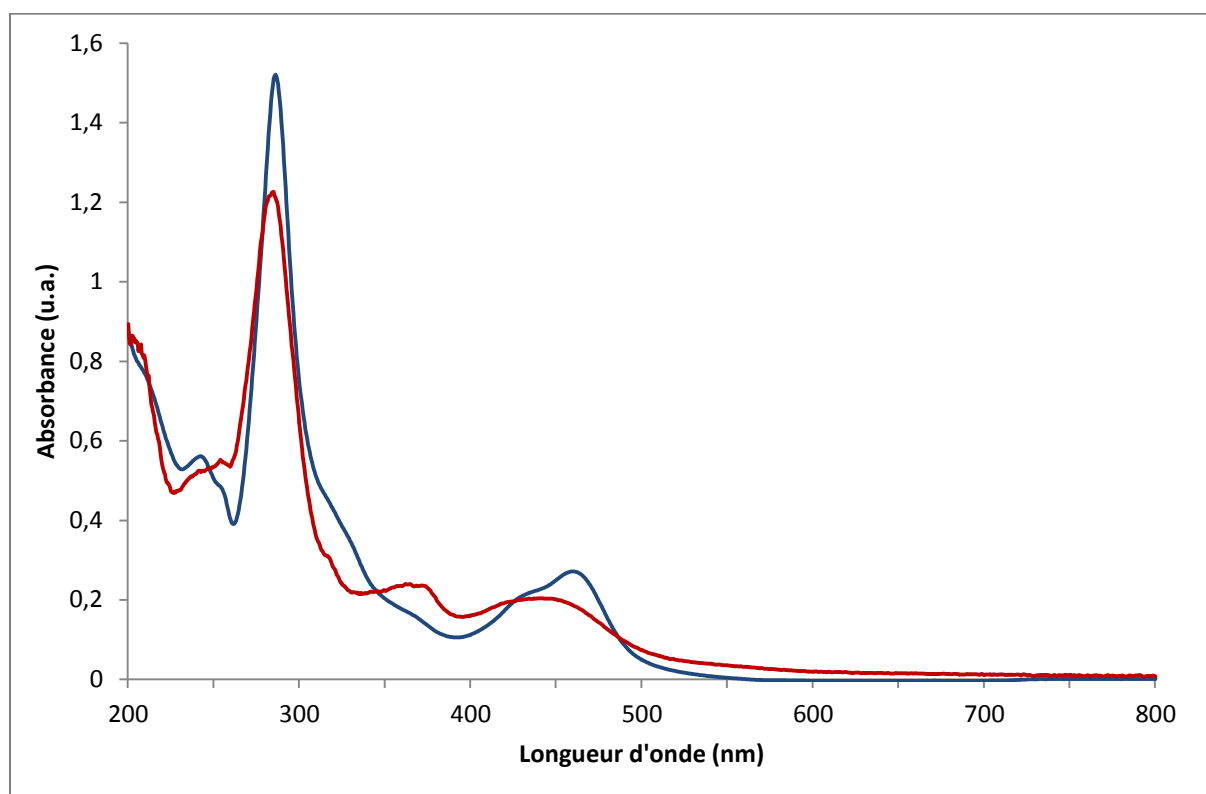


Figure 24 : Spectres UV-visible des complexes ⑥ (bleu) et ⑧ (rouge) dans l'acétonitrile à température ambiante.

Le spectre UV-visible de ces complexes est composé de zones bien distinctes, correspondant le plus souvent à des transitions électroniques identiques. Seules quelques différences apparaissent, et sont généralement associées soit à l'absence de bande d'absorption, soit au déplacement d'une bande dans le spectre. Tous les spectres expérimentaux ont été déconvolués (complexe ⑨ sur la Figure 25), et les résultats sont présentés dans le Tableau 5. L'attribution des différentes transitions a été réalisée en utilisant des calculs TD-DFT.

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

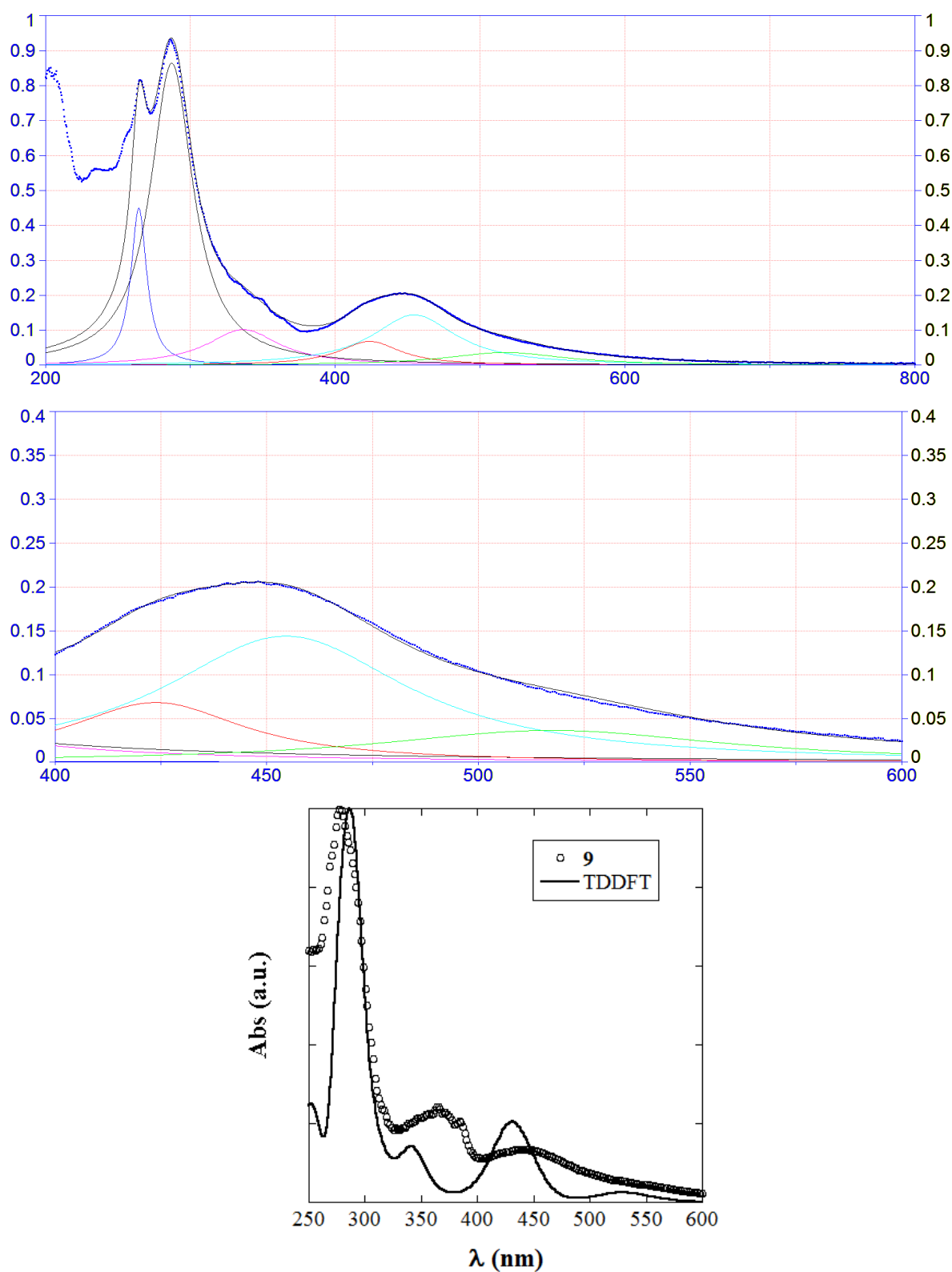


Figure 25 : Spectre UV-visible expérimental du complexe ⑨ déconvolué (en haut), zoom sur la région 400-600 nm (au centre) et simulé (en bas).

La bande fine vers 285 nm, observable sur l'ensemble des spectres, est attribuée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ centrée sur les bipyridines. La région du spectre située entre 300 et 400 nm contient

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

de nombreuses bandes d'intensité relativement faible. Elles correspondent au mélange de plusieurs transitions de type LLCT, MLLCT (centrées sur le métal et les ligands), et MLCT. Au-delà de 400 nm, deux bandes d'intensité moyenne, situées entre 410 et 470 nm, correspondant à des transitions de type MLCT, sont à l'origine des propriétés de luminescence bien connues des complexes polypyridines de ruthénium. Certaines études montrent qu'il existe une transition supplémentaire de type MLCT, ayant un faible coefficient d'absorption ($\epsilon \approx 600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), à des longueurs d'onde plus élevées (autour de 550 nm). Cette bande d'absorption se devine dans le pied de bande sur les spectres des complexes de la famille dppz-pzp. Cette transition a déjà été reportée, mais uniquement lors d'études de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ à 77 K. [10]

Complexe	LLCT	LLCT – MLLCT – MLCT	MLCT	MLCT
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	287	-	424 ; 453	-
②	285	305 ; 350	413 ; 440	-
③	286	327 ; 369	430 ; 464	-
④	287	325 ; 345 ; 374	427 ; 461	-
⑤	286	327 ; 346	428 ; 460	-
⑥	286	324 ; 361	431 ; 462	-
⑦	287	326 ; 370	428 ; 463	-
⑧	284	316 ; 356 ; 375	424 ; 459	546
⑨	277	363 ; 387	437 ; 468	551
⑩	264 ; 288	346	423 ; 458	524

Tableau 5 : Longueurs d'onde d'absorption des complexes étudiés et de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans l'acétonitrile.

III.2. Propriétés de luminescence

Les expériences de spectrofluorimétrie ont été réalisées à température ambiante, dans l'acétonitrile dégazé. Tous les complexes étudiés ont été soumis à une irradiation à 452 nm pendant

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

1,2 ns, puis leurs spectres d'émission et le temps de vie de leur état excité ont été enregistrés. Les mesures sont compilées dans le Tableau 6.

Complexe	$\lambda_{\text{émission}}$ (nm)	τ (ns)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	611	871
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ [11]	610	798
②	675	473
③	642	787
④	627	534
⑤	617	1138
⑥	628	714
⑦	627	612
⑧	632	650
⑨	640	< 20
⑩	646	538

Tableau 6 : Données spectrofluorimétriques de l'émission des complexes de ruthénium étudiés.

Les spectres d'émission des complexes de ruthénium (II) étudiés sont tous semblables, et font apparaître une très large bande dont le maximum d'émission se situe entre 610 et 680 nm, dépendant du complexe, mais caractéristique de tous les composés de cette famille (Figure 26). Ces maxima d'émission subissent un effet bathochrome par rapport aux complexes de bipyridine et de phénantroline, ceci s'expliquant par la LUMO partiellement délocalisée sur le ligand ditopique.

Le temps de vie mesuré pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ correspond à ceux référencés dans la littérature [12]. En comparant avec les temps de vie des complexes de phénantroline et ②, on remarque que le remplacement d'une bipyridine par une phénantroline diminue légèrement le temps de vie. Cette tendance est fortement amplifiée par la présence des deux vibreurs que sont les carbonyles de la phendione. La plupart des complexes que nous avons étudiés voient eux aussi leur temps de vie diminué par rapport à celui du complexe de phénantroline. Cette tendance nous amène donc à penser que l'allongement des ligands contribue à une extinction plus rapide de l'état excité, par accroissement du nombre de voies possibles de désexcitation non radiative. La décroissance du

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

temps de vie mesurée lors de chaque analyse est une mono exponentielle, indiquant qu'une seule espèce est à l'origine du phénomène.

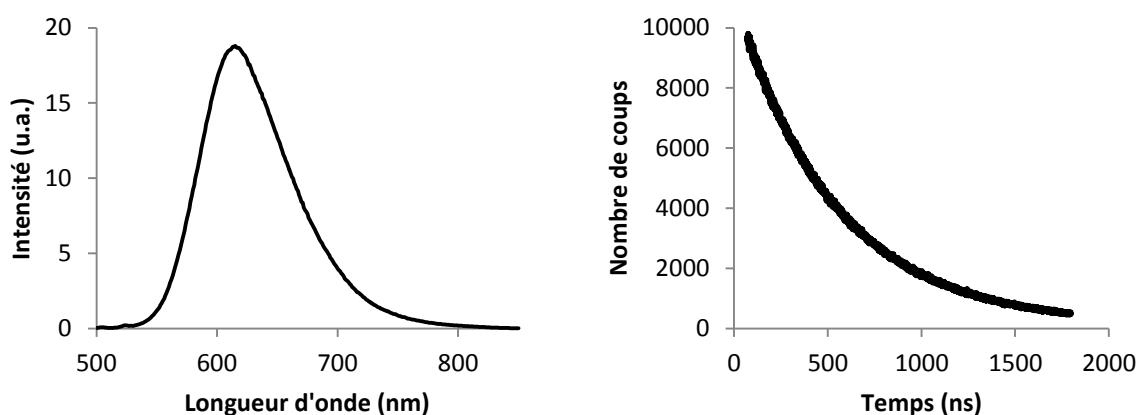


Figure 26 : Spectre d'émission du complexe ④ dans l'acétonitrile dégazé après excitation à 452 nm (gauche) et déclin de fluorescence à 627 nm (droite).

En comparant les temps de vie des complexes pip (de 534 à 1138 ns) à ceux des complexes dppz-pzp (<20 à 650 ns), la structure du ligand semble avoir une faible influence sur le temps de vie de l'état excité : les complexes ayant un fragment pyrazine ont un temps de vie légèrement plus court. Les substituants présents sur le fragment phényle ont toutefois un impact bien plus important sur le temps de vie. L'état excité du complexe ③ possède un temps de vie plus long que les autres (787 ns) — hormis le complexe ⑤ qui constitue un cas particulier étudié à part. En le comparant avec le complexe ⑦, où l'un des hydroxyles est remplacé par un acide carboxylique, le temps de vie diminue (612 ns). Ce phénomène est dû à l'ajout d'un groupement vibreur carbonyle dans la molécule. On peut aussi observer que les substituants carbonitrile sont de très bons vibreurs dans l'acétonitrile : les deux complexes ④ et ⑩, chacun porteurs d'une ou deux de ces fonctions, ont un temps de vie relativement faible (respectivement 534 et 538 ns).

III.3. Cas particulier du complexe ⑨

Le complexe ⑨ a un comportement particulier, puisqu'il ne présente pas de propriétés de luminescence mesurables de façon précise dans l'acétonitrile. Ce comportement singulier a déjà été reporté dans la littérature [13]. Nous avons donc poursuivi son étude dans divers solvants (éthanol, DMF, DMSO, pyridine), afin d'identifier si ce comportement est la résultante d'un couplage entre le carbonitrile du ligand et le solvant. L'absence de luminescence a été mise en évidence tous les solvants envisagés. Cette particularité du complexe à se désexciter par une voie non radiative est

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

ainsi liée au complexe lui-même, et n'est en aucun cas impactée par des interactions spécifiques avec le solvant. D'après les travaux de Lundin *et al.* en 2008, le ligand seul à l'état excité émet des photons à 438 nm, avec un temps de vie de 6,6 μ s [13]. La complexation au ruthénium joue donc un rôle important dans l'inhibition des propriétés de luminescence. La nature même du substituant carbonitrile a un impact : le complexe ⑧, qui présente un groupement acide carboxylique à la place de la fonction carbonitrile, présente des propriétés de luminescence. Enfin, malgré la présence de substituants carbonitriles dans les complexes ④ et ⑩, ceux-ci sont luminescents. C'est donc la structure particulière de ce complexe qui annihile ses propriétés de luminescence.

III.4. Étude de l'influence des solvants

Dans le but de comprendre l'influence de la position et de la nature du groupe distal sur les temps de vie des complexes, une étude a été entreprise sur les complexes monosubstitués de pip ④, ⑤ et ⑥. Le complexe ⑤ possède le temps de vie le plus long de tous les complexes étudiés, dépassant la microseconde. Par comparaison, le complexe ④ possède un temps de vie relativement court de moins de 600 ns, alors que la seule différence entre les deux complexes tient dans la nature de la fonction électroattractrice. La position du substituant carboxylique semble elle aussi importante, puisque le temps de vie du complexe ⑥ est dans la gamme 600-800 ns. Nous avons donc effectué une étude de l'influence du solvant sur les propriétés de luminescence de ces trois complexes, en mesurant leurs temps de vie dans l'éthanol, la pyridine, le DMSO et le DMF anhydre et hydraté. Les résultats de cette étude sont donnés dans le Tableau 7.

Complexe	Acétonitrile	Ethanol	Pyridine	DMSO	DMF	DMF sec
④	534 $\pm$ 1 (627)	941 $\pm$ 2 (623)	1224 $\pm$ 4 (622)	1104 $\pm$ 4 (642)	882 $\pm$ 2 (640)	822 $\pm$ 2 (637)
⑤	1138 $\pm$ 9 (617)	701 $\pm$ 1 (611)	1083 $\pm$ 10 (628)	985 $\pm$ 3 (639)	875 $\pm$ 2 (641)	769 $\pm$ 1 (640)
⑥	714 $\pm$ 2 (628)	648 $\pm$ 1 (613)	801 $\pm$ 5 (637)	961 $\pm$ 3 (639)	794 $\pm$ 1 (636)	464 $\pm$ 1 (638)

Tableau 7 : Temps de vie des états excités des complexes ④, ⑤ et ⑥ en fonction des solvants (longueur d'onde d'émission entre parenthèses).

Le complexe ⑤ dans l'éthanol voit son temps de vie décroître de manière significative de 1138 ns à 701 ns, alors que le temps de vie du complexe ④ croît de 534 à 941 ns. L'inversion du comportement photo-physique de ces deux complexes est à mettre en parallèle de la relative inertie

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

du complexe ⑥, dont le temps de vie varie peu (714 à 648 ns). Ce comportement particulier nous a menés à la conclusion que le substituant en position distale sur le ligand peut entrer en interaction avec le solvant, au travers d'un couplage vibrationnel conduisant à des variations des propriétés de luminescence. Ainsi, le complexe possédant un groupement carbonitrile peut entrer en interaction avec l'acétonitrile, ce qui permet de dissiper l'énergie de l'état excité plus facilement dans le milieu. Les complexes possédant des fonctions acides carboxyliques interagissent facilement avec les alcools par liaison hydrogène, dissipant l'énergie de l'état excité par ce biais.

Cette hypothèse est confirmée par l'utilisation de solvants « témoins », tels que la pyridine, le DMSO et le DMF qui ne possèdent ni groupement carbonitrile, ni hydroxyle. Les temps de vie des états excités mesurés dans ces solvants sont relativement élevés et proches les uns des autres. Ce résultat confirme qu'une interaction complexe/solvant peut induire une diminution importante du temps de vie par dissipation de l'énergie dans le milieu. Maintenant, si l'on compare les mesures effectuées dans le DMF anhydre ou non, les complexes ④ et ⑤ présentent des temps de vie très proches. Par contre, le complexe ⑥ subit dans le DMF anhydre une baisse importante de son temps de vie, à 464 ns.

Cette influence de l'eau est donc limitée pour les complexes ④ et ⑤, alors qu'elle est majeure pour la durée de vie de l'état excité du complexe ⑥. Ce phénomène est lié à la molécule d'eau en interaction présente dans la structure de ce complexe. En milieu DMF anhydre, le ligand ditopique est libre de vibrer et d'effectuer des rotations dissipant ainsi l'énergie de l'état excité de façon non-radiative. En milieu DMF hydraté, les molécules d'eau induisent la formation d'un dimère et agissent comme un bloqueur de configuration, empêchant le ligand de vibrer librement pour dissiper l'énergie dans le milieu, aboutissant à un temps de vie plus élevé.

III.5. Modélisation des orbitales moléculaires des complexes de ruthénium

Afin de conforter les résultats expérimentaux obtenus sur les temps de vie, des calculs théoriques par DFT ont été réalisés de façon à modéliser les orbitales moléculaires des différents complexes impliqués dans les transitions MLCT. Les huit complexes seront étudiés en trois groupes : les pip mono substitués ④, ⑤ et ⑥ ; les bi-substitués ③ et ⑦ ; les complexes dppz-pzp ⑧, ⑨ et ⑩.

L'étude des propriétés photo-physiques des complexes ④, ⑤ et ⑥ en fonction de la nature du solvant pose de nouvelles questions. Si le solvant a tant d'influence sur le temps de vie de

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

l'état excité des complexes, pourquoi le complexe ⑥ est si peu impacté dans la première partie de l'étude comparant acétonitrile et éthanol ? En effet, malgré la présence d'eau dans le milieu, le temps de vie du composé devrait en toute logique baisser dans l'éthanol, puisque les complexes ⑤ et ⑥ disposent tous deux d'une fonction acide carboxylique en interaction avec le solvant. Pourtant, le temps de vie du complexe ⑥ demeure relativement stable (de 714 à 648 ns) alors que celui du complexe ⑤ diminue fortement (de 1138 à 701 ns). Les calculs DFT nous ont permis de décrire les différentes orbitales moléculaires de tous les complexes étudiés. Les représentations des orbitales HOMO-1 à LUMO+1, qui sont les orbitales les plus impliquées dans la MLCT, sont données pour les complexes ④, ⑤ et ⑥ dans le Tableau 8, ainsi que leurs énergies. Les représentations et valeurs d'énergie des orbitales HOMO-4 à LUMO+4, ainsi que les pourcentages de participation de chaque orbitale aux transitions MLCT, sont données en annexe.

Les niveaux d'énergies des orbitales d'un complexe à l'autre sont comparables, ainsi que les orbitales HOMO et HOMO-1 des trois complexes. La différence se situe au niveau des orbitales les plus basses vacantes (LUMO) et le niveau énergétique supérieur (LUMO+1). Ces dernières, qui sont susceptibles d'accueillir l'électron photo-excité du complexe, sont localisées sur la totalité de la structure pour les complexes ④ et ⑤, alors qu'elles restent confinées à proximité du centre métallique pour le complexe ⑥. La présence ou non de la molécule d'eau dans la structure de ce complexe n'a pas de conséquence sur les orbitales moléculaires. Ainsi, pour la famille des complexes pip, l'électron photo-induit n'aura la possibilité d'être délocalisé vers l'extrémité complexante du ligand que si la structure est linéaire.

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

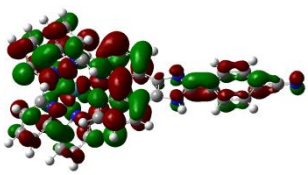
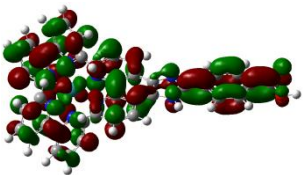
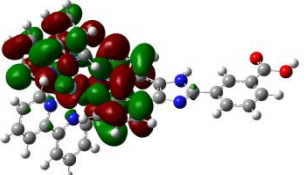
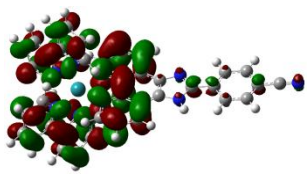
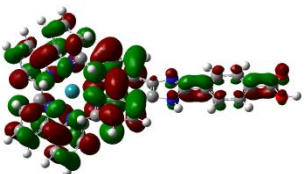
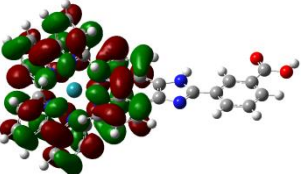
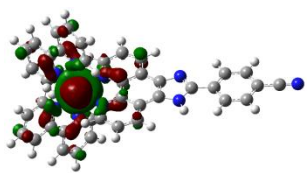
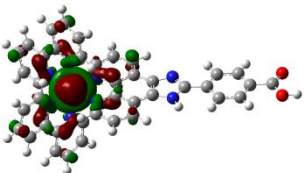
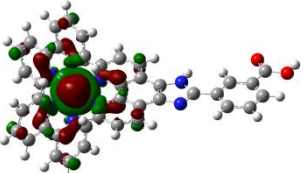
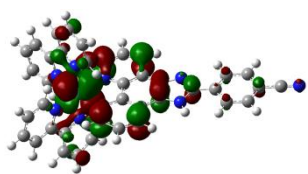
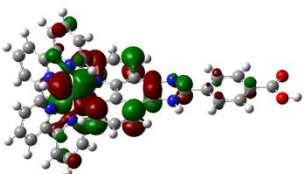
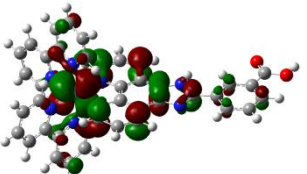
Orbitales	Complexe ④	Complexe ⑤	Complexe ⑥
LUMO+1	 -2,726 eV	 -2,738 eV	 -2,694 eV
LUMO	 -2,826 eV	 -2,829 eV	 -2,810 eV
HOMO	 -6,162 eV	 -6,160 eV	 -6,157 eV
HOMO-1	 -6,283 eV	 -6,279 eV	 -6,266 eV

Tableau 8 : Orbitales moléculaires calculées par DFT des complexes ④, ⑤ et ⑥ et valeurs des énergies associées.

Cette particularité des LUMO et LUMO+1 des complexes ④ et ⑤ explique leur comportement dans l'acétonitrile. Le complexe ④ est en interaction avec l'acétonitrile grâce au substituant carbonitrile distal. Les LUMO et LUMO+1 du complexe étant localisées sur toute la longueur du ligand, l'électron photo-activé peut atteindre le carbonitrile et se désexciter par voie non radiative en transférant son énergie au solvant en interaction. Pour le complexe ⑤, cette interaction spécifique n'existe pas : l'électron photo-activé peut transiter jusqu'à l'acide carboxylique, et résidera plus longtemps dans le système π délocalisé du ligand, sans voie de desexcitation non radiative. C'est pourquoi le temps de vie du complexe ⑤ est si long dans l'acétonitrile.

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

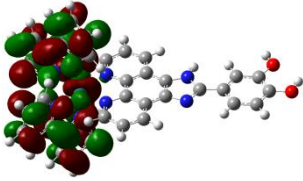
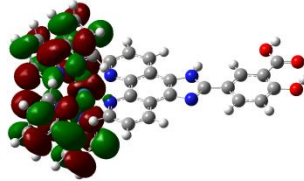
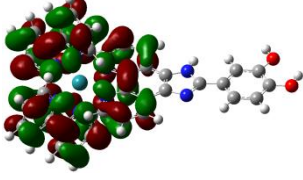
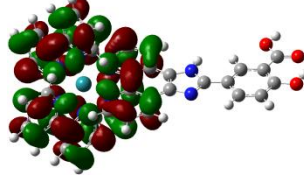
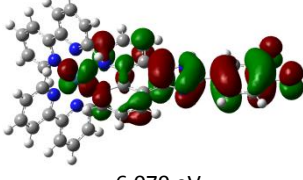
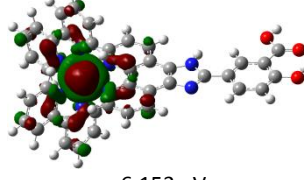
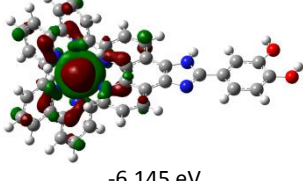
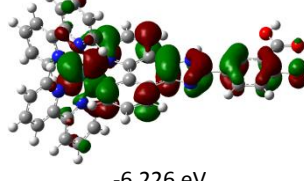
Orbitales	Complexe ③	Complexe ⑦
LUMO+1	 -2,690 eV	 -2,691 eV
LUMO	 -2,800 eV	 -2,806 eV
HOMO	 -6,079 eV	 -6,153 eV
HOMO-1	 -6,145 eV	 -6,226 eV

Tableau 9 : Orbitales moléculaires calculées par DFT des complexes ③ et ⑦ et valeurs des énergies associées.

Les orbitales des complexes ③ et ⑦ dérivés de la pip sont présentées dans le Tableau 9. Le complexe ⑦ ne présente aucune particularité notable et se comporte comme le complexe ⑥ non linéaire, que ce soit d'un point de vue des orbitales ou de leurs niveaux énergétiques. Ce comportement conforte l'hypothèse sur la séparation des ligands en deux groupes : linéaires et coudés.

Le complexe ③ présente quant à lui un comportement à part. Contrairement à tous les autres complexes étudiés, la HOMO est localisée presque uniquement sur le ligand ditopique, une forme qui rappelle celle des HOMO-1 des complexes ④ à ⑦. Son niveau énergétique est plus élevé que pour les autres complexes pip. En observant de plus près la HOMO-1 qui est comparable en tous points aux HOMO des complexes ④ à ⑦, on peut conclure à une inversion des deux orbitales pour le complexe ③ suite à la déstabilisation de l'orbitale HOMO-1. Ce comportement, unique dans cette étude, peut être relié la nature des substituants (deux hydroxyles), à caractère donneur d'électrons.

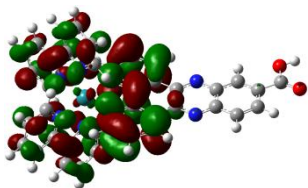
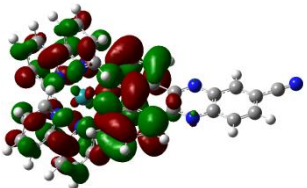
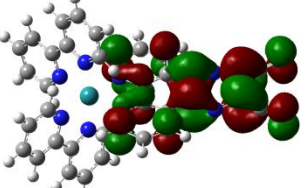
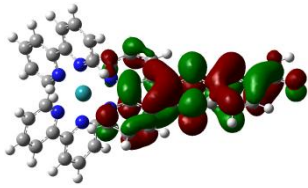
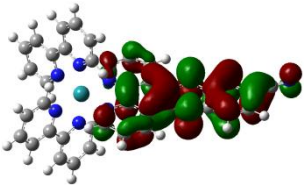
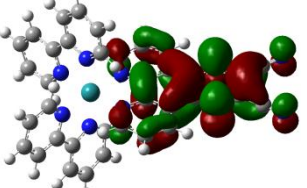
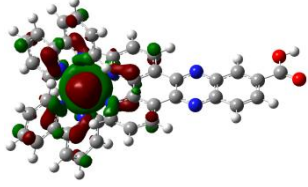
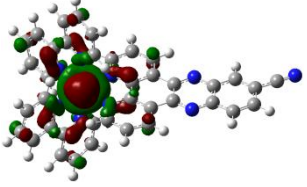
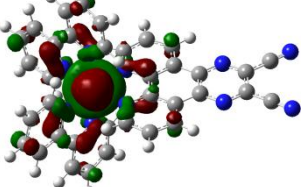
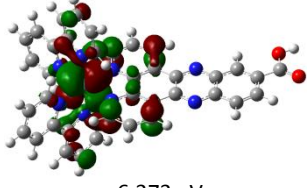
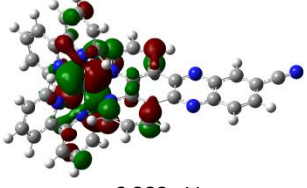
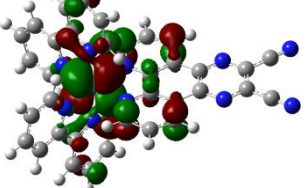
Orbitales	Complexe ⑧	Complexe ⑨	Complexe ⑩
LUMO+1	 -2,856 eV	 -2,864 eV	 -3,585 eV
LUMO	 -3,505 eV	 -3,540 eV	 -3,688 eV
HOMO	 -6,213 eV	 -6,221 eV	 -6,286 eV
HOMO-1	 -6,373 eV	 -6,382 eV	 -6,455 eV

Tableau 10 : Orbitales moléculaires calculées par DFT des complexes ⑧, ⑨ et ⑩ et valeurs des énergies associées.

Les orbitales moléculaires des complexes dérivés de la dppz et de la pzp sont présentées dans le Tableau 10. La particularité évidente des composés de dppz (⑧ et ⑨) vient de l'homogénéité de leur comportement orbitalaire. Les niveaux d'énergie de chacune des orbitales sont très proches. Les HOMO et HOMO-1 sont toutes localisées presque uniquement sur le centre métallique, alors que les LUMO sont entièrement délocalisées sur le ligand ditopique. La LUMO+1 est dispersée sur les trois ligands autour du ruthénium.

Le comportement du complexe ⑩ rappelle beaucoup celui des complexes ⑧ et ⑨ pour les orbitales HOMO-1, HOMO et LUMO. La LUMO+1 est par contre très différente, car beaucoup plus basse en énergie et sa forme est très proche de celle de la LUMO.

Pour conclure cette partie théorie, on peut noter que pour tous les complexes dérivés de la pip, les LUMO et LUMO+1 sont en partie ou en totalité délocalisées sur les bipyridines. Ce

CHAPITRE 2 : COMPLEXES DE RUTHÉNIUM

comportement peut conduire à une perte d'efficacité du transfert d'électron vers le ligand ditopique et par conséquent vers le second métal. On pourra à l'avenir synthétiser des complexes à partir d'un précurseur *cis*-Ru(4,4'-Me-bpy)₂Cl₂ : la présence de substituants méthyles donneurs inductifs sur les ligands bpy pourrait forcer les électrons à se transférer sur le ligand plutôt que sur les bipyridines méthylées.

Le comportement des complexes pip est à mettre en parallèle de celui quasi modèle des complexes de dppz-pzp : le transfert HOMO-LUMO se fait du ruthénium au ligand ditopique presque exclusivement. Cela en fait de très bons candidats pour envisager un transfert d'électron vers un second centre métallique.

IV. Conclusion

L'étude du comportement physico-chimique de huit complexes polypyridines de ruthénium synthétisés a permis de mettre en avant plusieurs phénomènes importants pour la suite du projet. Un léger effet du cœur aromatique (imidazole ou pyrazole) a été mis en évidence sur le comportement électrochimique et les spectres d'absorption UV-visible. Les complexes des ligands dérivés de la dppz et de la pzp possédant un fragment pyrazole ont un potentiel de première réduction plus faible que ceux des ligands à base de pip possédant un cycle imidazole. Ils présentent aussi une bande d'absorption supplémentaire de très faible intensité au-delà de 500 nm, attribuée à une transition MLCT, comme décrit précédemment lors de l'étude photo-physique. Pour les complexes dérivés de la pip, des temps de vie élevés ainsi qu'une délocalisation de la LUMO sur l'intégralité du ligand ditopique sont observés uniquement pour les structures linéaires. Les calculs théoriques ont également montré que la délocalisation électronique de la LUMO de tous les complexes pip s'effectue sur les ligands bipyridines, conduisant probablement à une perte d'efficacité du transfert d'électron vers la partie distale du ligand ditopique. Pour les complexes dérivés de la dppz et de la pzp, des temps de vie d'état excité plus courts sont mesurés. La modélisation théorique montre que les orbitales impliquées dans le transfert électronique MLCT sont fortement localisées sur le ligand ditopique.

Une influence notable du solvant sur les temps de vie de l'état excité des complexes de ruthénium a été observée. Cet effet est fortement lié à la nature des substituants situés en position distale et qui serviront à la complexation du second centre métallique. En fonction de la nature du solvant et des fonctions complexantes, une interaction vibrationnelle peut avoir lieu conduisant à une augmentation de la desexcitation de l'état excité de façon non radiative. Une étude approfondie du complexe ⑥ a permis de mettre en évidence un effet dynamique supplémentaire sur les propriétés photo-physiques, induit par l'interaction d'une molécule d'eau avec le ligand ditopique favorisant la formation de dimères.

Tous ces résultats soulignent l'impact non seulement de la relation structure-propriétés, mais aussi des interactions du complexe avec des systèmes externes comme une molécule d'eau ou le solvant par un couplage, généralement de nature vibrationnelle. Ces études préliminaires ont permis de poser une base commune de compréhension des paramètres importants dans les processus électrochimiques et photochimiques et nécessaires pour l'étude de systèmes polymétalliques.

V. Références

1. Viala, C. and C. Coudret, *An expeditious route to cis-Ru(bpy)₂Cl₂ (bpy = 2,2'-bipyridine) using carbohydrates as reducers*. Inorganica Chimica Acta, 2006. **359**: p. 984-989.
2. Paw, W. and R. Eisenberg, *Synthesis, Characterization, and Spectroscopy of Dipyridocatacholate Complexes of Platinum*. Inorganic Chemistry, 1997. **36**: p. 2287-2293.
3. Goss, C.A. and H.D. Abruña, *Spectral, Electrochemical, and Electrocatalytic Properties of 1,10-Phenanthroline-5,6-dione Complexes of Transition Metals*. Inorganic Chemistry, 1985. **24**: p. 4263-4267.
4. Steck, E.A. and A.R. Day, *Reactions of Phenanthraquinone and Retenequinone with Aldehydes and Ammonium Acetate in Acetic Acid Solution*. Journal of the American Chemical Society, 1943. **65**(3): p. 452-456.
5. Cai, Z., M. Zhou, and J. Xu, *Degenerate four-wave mixing determination of third-order optical nonlinearities of three mixed ligand nickel(II) complexes*. Journal of Molecular Structure, 2011. **1006**: p. 282-287.
6. Ossipov, D., E. Zamaratski, and J. Chattopadhyaya, *Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine-Tethered Oligo-DNA : Synthesis and Thermal Stability of Their DNA-DNA and DNA-RNA Duplexes and DNA-DNA-DNA Triplexes*. Helvetica Chimica Acta, 1999. **82**: p. 2186-2200.
7. Katchalsky, A., H. Eisenberg, and S. Lifson, *Hydrogen Bonding and Ionization of Carboxylic Acids in Aqueous Solutions*. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(12): p. 5889-5890.
8. Quaranta, A., et al., *Influence of the Protonic State of an Imidazole-Containing Ligand on the Electrochemical and Photophysical Properties of a Ruthenium(II)-Polypyridine-Type Complex*. Chemistry : An European Journal, 2007. **13**: p. 8201-8211.
9. Amouyal, E., et al., *Synthesis and Study of a Mixed-ligand Ruthenium(II) Complex in Its Ground and Excited States : Bis(2,2'-bipyridine)(dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine-N⁴N⁵)ruthenium(II)*. Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, 1990: p. 1841-1845.
10. Juris, A., et al., *Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence*. Coordination Chemistry Reviews, 1988. **84**: p. 85-277.
11. Glazer, E.C., D. Magde, and Y. Tor, *Ruthenium Complexes That Break the Rules: Structural Features Controlling Dual Emission*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(27): p. 8544-8551.
12. Caspar, J.V. and T.J. Meyer, *Photochemistry of Ru(bpy)₃²⁺. Solvent Effects*. Journal of the American Chemical Society, 1983. **105**: p. 5583-5590.
13. Lundin, N.J., et al., *A Synthetic, Structural, Spectroscopic and DFT study of ReI, CuI, RuII and IrIII Complexes Containing Functionalised Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine (dppz)*. Chemistry – A European Journal, 2008. **14**(36): p. 11573-11583.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

I. Complexes bimétalliques métal d-métal f

Dans le chapitre précédent, les propriétés des complexes de ruthénium photo-actifs ont été étudiées afin de déterminer quels systèmes ruthénium-ligand seront les mieux adaptés au transfert d'électron photo-induit vers un métal accepteur. Pour effectuer ce transfert d'électron, nous visons un système bimétallique, dans lequel des ligands ancillaires sont coordonnés au métal accepteur pour éviter la formation de systèmes polymétalliques. Leurs propriétés physico-chimiques seront ensuite étudiées et comparées à celles des complexes de ruthénium initiaux. Comme précédemment décrit, les ligands ancillaires choisis sont les scorpionates et les aminophénolates.

I.1. Les complexes de scorpionates

I.1.A. Les complexes monométalliques de métaux f

Les métaux f sélectionnés pour l'étude de transfert d'électron sont le lanthane, le samarium et l'uranium. Le scorpionate utilisé est le plus simple, l'hydrotris(pyrazolyl)borate, abrégé en Tp⁻. Ce ligand est disponible commercialement sous forme d'un sel de potassium (KTP).

La synthèse des complexes Ln(Tp)₂Cl(THF) (Ln = La, Sm) a été réalisée en faisant réagir du chlorure de lanthanide (III) anhydre avec deux équivalents de scorpionate de potassium KTP dans le THF sec, en suivant un protocole de Sun et Wong de 1997 [1]. Après agitation une nuit à température ambiante, le solvant est évaporé. Le solide est alors extrait au toluène, puis les solvants sont évaporés pour donner un solide blanc séché au pentane. Seul le complexe de samarium a pu être obtenu par ce procédé (avec un rendement d'environ 60 %, voir Figure 1), car les adduits de THF des chlorures de lanthanide qui se forment lors de la réaction n'ont pas tous la même réactivité : l'adduit de lanthane est un polymère de formule [LaCl₃(THF)₂]_n, alors que celui de samarium est un complexe de formule SmCl₃(THF)₄ [2]. Cette différence, liée au rayon ionique des lanthanides, influe beaucoup sur la réactivité des adduits, le polymère étant moins réactif que le complexe.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

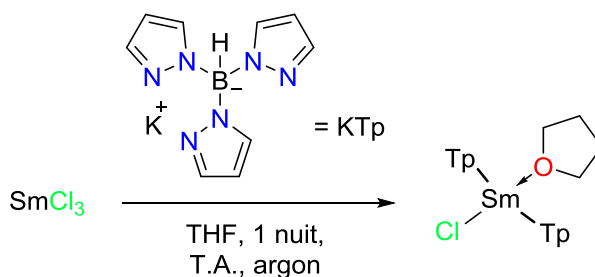


Figure 1 : Schéma de synthèse du complexe $\text{Sm}(\text{Tp})_2\text{Cl}(\text{THF})$.

L'utilisation d'un précurseur de lanthane plus réactif, le trifluorométhanesulfonate (ou triflate, abrégé OTf) de lanthane $\text{La}(\text{OTf})_3$, a donc été envisagé. La réaction de $\text{La}(\text{OTf})_3$ avec deux équivalents de KTp a conduit à l'obtention d'un mélange d'espèces difficiles à séparer. En effet, l'encombrement stérique du ligand Tp^- n'est pas suffisamment important pour éviter la formation d'espèces du type $\text{La}(\text{Tp})_3$. Ces espèces, dont la sphère de coordination est complètement occupée par des ligands ancillaires, ne sont pas intéressantes pour notre étude car la coordination au ligand ditopique est alors impossible. C'est pourquoi l'utilisation du ligand méthylé, l'hydrotris(3,5-diméthylpyrazolyl)borate, abrégé en Tp^* , a été envisagée. Ce composé est lui aussi disponible commercialement sous une forme de sel de potassium (KTp^*).

Le complexe $\text{La}(\text{Tp}^*)_2(\text{OTf})$ a été obtenu en suivant un protocole de Liu *et al.* de 1996 [3]. Le triflate de lanthane et deux équivalents de scorpionate méthylé sont mis en solution dans du THF sec pour une nuit. Après évaporation du solvant, le solide est extrait au toluène pour le séparer du triflate de potassium formé lors de la réaction, et la solution de toluène est placée sous vide pour obtenir un solide blanc avec un rendement d'environ 65-70% (Figure 2). Le complexe peut alors être caractérisé par RMN ^1H et ^{11}B .

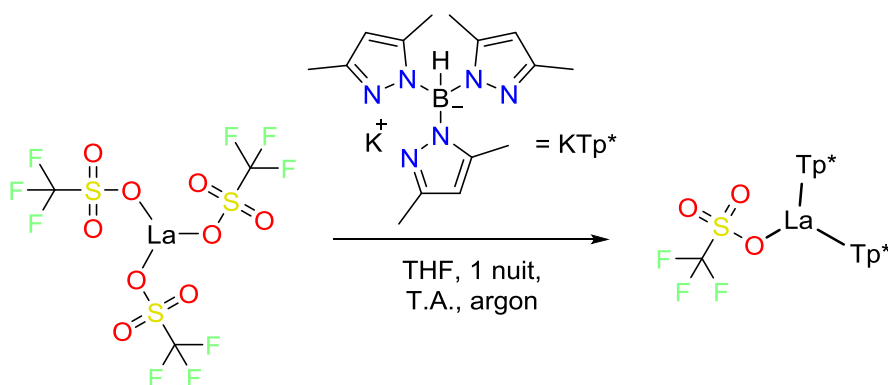


Figure 2 : Schéma de synthèse du complexe $\text{La}(\text{Tp}^*)_2(\text{OTf})$.

Avant de poursuivre notre étude par la synthèse des composés d'actinides, la stabilité des précurseurs de lanthanide a été étudiée vis-à-vis de l'hydrolyse. En effet, la structure du complexe

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

hétérométallique envisagé pour le transfert d'électron ne doit pas permettre l'incorporation de molécules d'eau dans la sphère de coordination du lanthanide, de manière à éviter les désexcitations non radiatives vibrationnelles. Il doit donc pouvoir résister à des phénomènes d'hydrolyse. Après contrôle de la pureté par RMN ^1H , quelques gouttes d'oxyde de deutérium ont été ajoutées dans le tube. On observe alors une hydrolyse du ligand, bien mise en évidence par le déblindage des protons H1 du groupement pyrazole de 0,2 ppm, et le déblindage des protons H2 des méthyles d'environ 0,7 ppm, comme le montre la Figure 3.

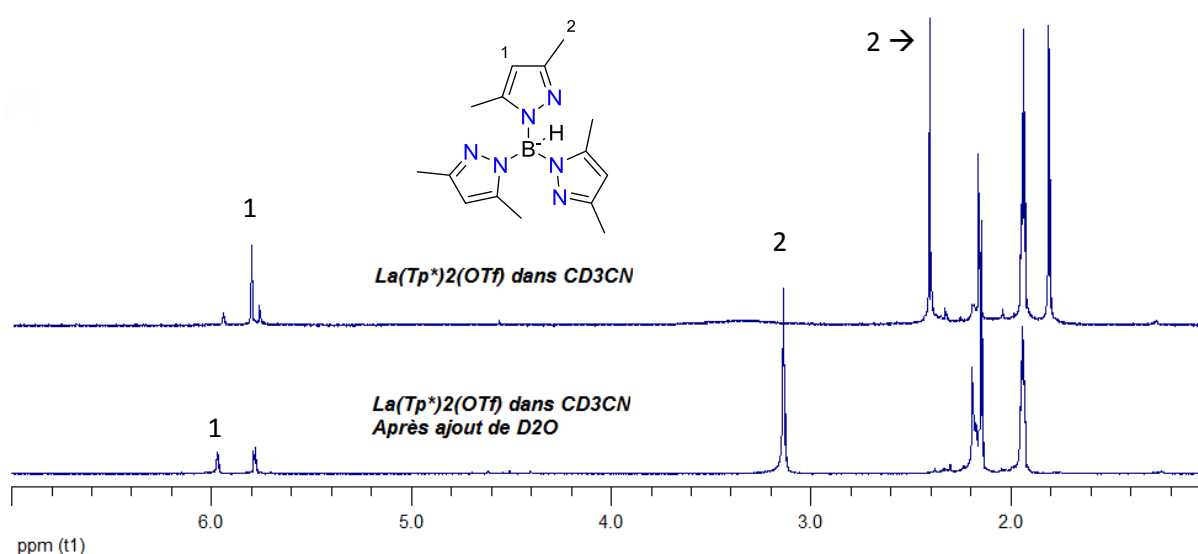


Figure 3 : Action de D_2O sur le spectre RMN ^1H de $\text{La}(\text{Tp}^*)_2(\text{OTf})$ dans CD_3CN .

I.2.B. Les complexes bimétalliques de scorpionates

Malgré ce problème d'hydrolyse, quelques essais de synthèse de complexes ruthénium-lanthanide ont été réalisés. Le complexe de ruthénium utilisé est le complexe **(8)**, de façon à profiter de la présence du groupement acide carboxylique pour la complexation de l'ion lanthanide. Le protocole de synthèse consiste à mélanger le complexe de ruthénium et le complexe de lanthane dans la pyridine anhydre (Figure 4). La pyridine tient les rôles de solvant et de base, et va aider la déprotonation de l'acide carboxylique, pour faciliter la coordination des deux espèces. Après agitation sous argon une nuit à température ambiante, la pyridine est évaporée, et le solide rouge obtenu est lavé au toluène. Les analyses RMN ^1H réalisées présentent une faible résolution ne permettant pas de conclure quant à la coordination du complexe de lanthanide. Ce comportement peut être relié à la formation de plusieurs espèces en solution. Suite aux différents problèmes rencontrés, notamment à l'hydrolyse des précurseurs de lanthanides et à l'absence de monocristaux

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

exploitables pour une caractérisation structurale, le projet a été orienté vers une seconde famille de ligands ancillaires.

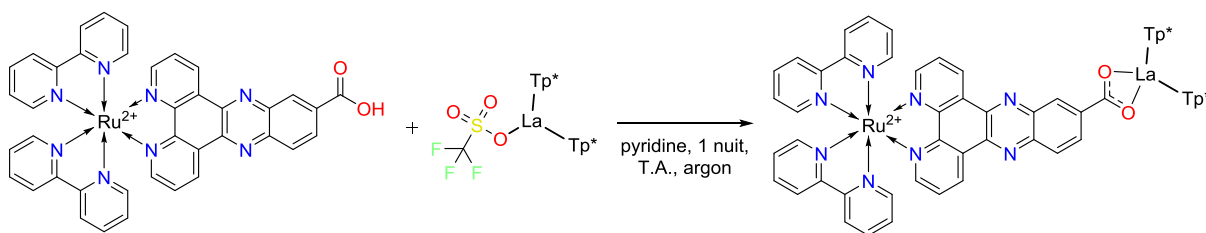


Figure 4 : Schéma de synthèse du complexe $[Ru(bpy)_2(\mu\text{-cdppz})La(Tp^*)_2]^{2+}$.

I.2. Les complexes d'aminophénolates

Les complexes de scorpionates se sont révélés trop sensibles à l'hydrolyse vis-à-vis des spécificités requises pour la réussite du projet. Il a donc été réorienté vers d'autres ligands ancillaires, facilement accessibles et beaucoup moins sensibles à l'hydrolyse : les aminoalcoolates, et plus particulièrement leurs dérivés aromatiques les aminophénolates.

I.2.A. Synthèse des ligands

Contrairement aux scorpionates, les aminophénolates ne sont pas disponibles commercialement, et doivent donc être synthétisés. Deux ligands bisphénols possédant deux bras amines différents (une pyridine ou une diméthylamine) et un troisième ligand trisphénol ont été envisagés.

Le ligand amino-pyridino-bisphénol a été synthétisé selon un protocole de Tshuva *et al.* de 2001. [4] Du 2,4-di-*tert*-butylphénol, de la 2-(aminométhyl)pyridine et du formaldéhyde en solution sont portés à reflux dans du méthanol pendant une nuit. La solution est ensuite placée au froid pendant une nuit. Après avoir éliminé le surnageant, le résidu solide est nettoyé au méthanol froid, pour donner après séchage en étuve un solide blanc rosé avec un rendement faible d'environ 20% (Figure 5).

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

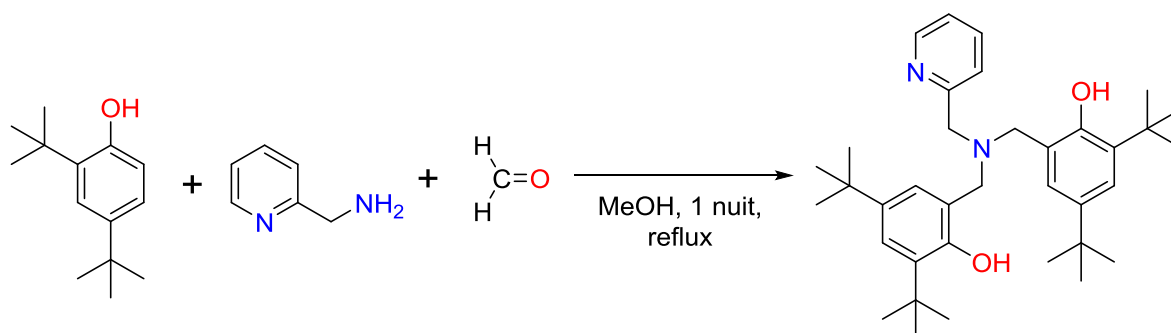


Figure 5 : Schéma de synthèse du ligand (ONNO)-^tBu-MePyr.

Le ligand amino-diméthylamino-bisphénol a été synthétisé selon un protocole décrit par les mêmes auteurs. [4] Du 2,4-di-*tert*-butylphénol, de la *N,N*-diméthyléthylènediamine et du formaldéhyde en solution sont portés à reflux dans du méthanol pendant une nuit. La solution est placée au froid pendant trois heures, puis on filtre le solide blanc obtenu. Après séchage, le rendement est d'environ 50% (Figure 6). Les rendements pour ces deux ligands sont relativement faibles, car la technique finale de purification consiste à laver le solide au méthanol froid, qui solubilise en partie le produit. En effet, si le filtrat est laissé au repos pendant plusieurs jours, des monocristaux du ligand sont obtenus. On observe sur la structure du ligand amino-diméthylamino-bisphénol la « cavité » formée par les deux groupements phénols et le bras amine. L'encombrement stérique induit par la présence des groupements *tert*-butyles devrait réduire le nombre de sites de coordination autour de l'ion lanthanide (Figure 7).

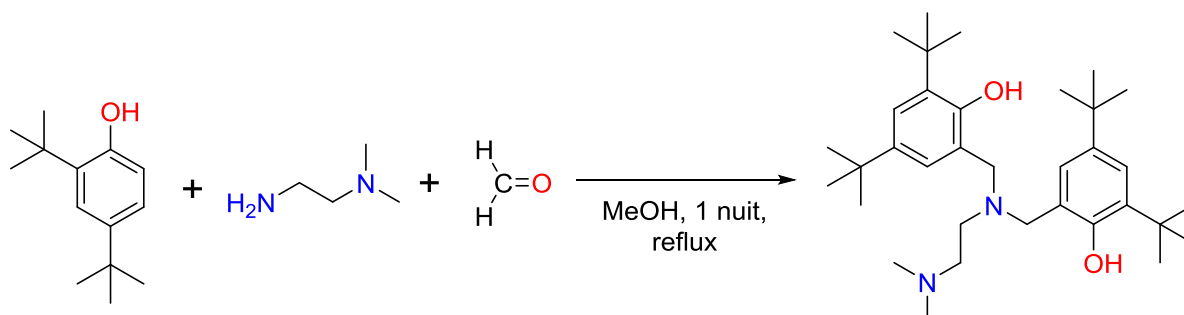


Figure 6 : Schéma de synthèse du ligand (ONNO)-^tBu-NMe₂.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

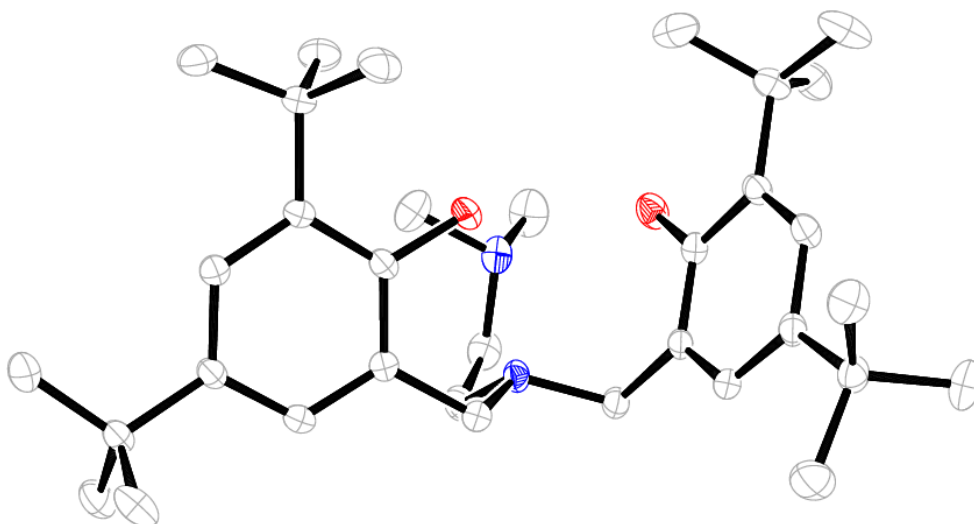


Figure 7 : Diagramme ORTEP du ligand amino-diméthylamino-bisphénol à 50% de probabilité. Les protons sont omis par souci de clarification.

Le dernier ligand amino-trisphénol a été synthétisé selon un protocole adapté de celui de Dargaville *et al.* de 1997. [5] Le 2,4-di-*tert*-butylphénol est mis en présence d'hexaméthylènetétraamine et de formaldéhyde en solution. Le mélange est chauffé à 125°C pendant 3 jours. Cette synthèse a la particularité de s'effectuer sans solvant, le 2,4-di-*tert*-butylphénol étant liquide à partir de 56-57°C. Après refroidissement, le solide est dissous dans du chloroforme, puis lavé à l'eau par extraction liquide-liquide. La phase organique est alors séchée sur sulfate de magnésium, et le solvant évaporé. Le solide est ensuite lavé au méthanol froid, dissous dans l'éther diéthylique, séché sur sulfate de magnésium et les solvants évaporés, pour donner un solide blanc avec un rendement d'environ 30% (Figure 8).

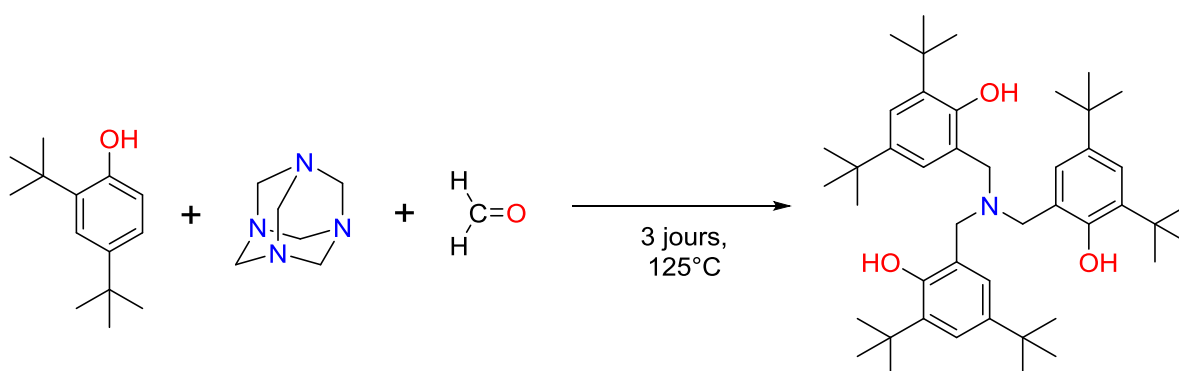


Figure 8 : Schéma de synthèse du ligand (ONOO)-^tBu.

Tous les ligands ont été caractérisés par RMN ¹H afin de vérifier leur pureté.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

I.2.B. Les complexes monométalliques de métaux f

Les ligands synthétisés sont envisagés pour ne réagir qu'avec une famille de métaux f : les amino-bisphénols avec les lanthanides (III), et l'amino-trisphénol avec l'uranium (IV). Cela permet de garder une charge positive sur le métal f pour contrebalancer celle du carboxylate complexant. La synthèse des complexes a d'abord été effectuée avec le lanthane afin de pouvoir caractériser les produits facilement par RMN ^1H .

Le complexe d'amino-diméthylamino-bisphénolate de lanthane (III) a été synthétisé selon un protocole de Kerton *et al.* de 2004. [6] Le ligand est dissous dans l'heptane sec sous argon, puis porté à -78°C . Une seconde solution, de *N,N*-bis(triméthylsilyl)amidure de lanthane (III) dans l'heptane sec, y est alors ajoutée lentement, et le mélange final est laissé remonter à température ambiante sous agitation sous argon pendant une nuit. Le solvant est ensuite évaporé, et le solide lavé avec du pentane sec à 0°C . Néanmoins lors de ce lavage, la totalité du solide se redissout dans le pentane, alors que le produit de réaction est insoluble dans les alcanes d'après la littérature. L'analyse par RMN ^1H du brut réactionnel indique que la réaction n'a pas eu lieu, le spectre étant identique à celui du ligand de départ.

Un second protocole a été étudié : la déprotonation préalable du ligand avant sa réaction avec un sel de métal f. Une première méthode originale de déprotonation par une réaction en milieu biphasique entre le ligand et l'hydroxyde de sodium n'a donné aucun résultat. Une seconde méthode de déprotonation par l'hydrure de sodium a été adaptée du protocole d'Andrea *et al.* de 2007 [7], dans lequel un amino-trisphénol est déprotoné par l'hydrure de sodium.

L'hydrure de sodium est d'abord lavé au pentane anhydre sous argon pour éliminer l'huile le protégeant de l'humidité de l'air. Puis il est mis en suspension dans du THF anhydre et porté à -78°C . On ajoute alors goutte à goutte une solution du ligand amino-diméthylamino-bisphénol dans le THF anhydre, et on laisse remonter le mélange à température ambiante sous agitation sous argon pendant deux heures. Le solide est ensuite filtré pour éliminer l'excès d'hydrure de sodium et lavé au THF froid. Le filtrat est évaporé pour donner une cire jaune. Après un lavage au pentane, on obtient un solide jaune-vert. L'analyse par RMN ^1H montre que le ligand s'est dégradé lors de la réaction. L'hydrure de sodium est trop agressif pour la déprotonation des amino-bisphénols, rendant le protocole d'Andrea *et al.* inadapté à ces espèces.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

I.3. Conclusion sur les complexes bimétalliques et réorientation du projet

La synthèse de composés bimétalliques simples ruthénium-métal f a fait face à plusieurs difficultés. Les scorpionates ont dû être écartés à cause de problèmes d'hydrolyse et d'analyse, ne permettant pas la caractérisation correcte et fiable des complexes obtenus. Les seconds ligands ancillaires étudiés, les aminophénolates, ont eux aussi dû être mis à l'écart, suite à des problèmes de réactivité et de reproductibilité. Le projet a donc été réorienté vers des systèmes différents n'incluant pas de ligands ancillaires dans la sphère de coordination du métal f.

Ces nouveaux systèmes seront plus complexes que les bimétalliques ruthénium-métal f envisagés au départ. Les complexes de ruthénium étudiés dans le Chapitre 2 seront introduits dans la sphère de coordination du métal f de manière à compenser la charge de l'ion (+3 pour les lanthanides, +4 pour l'uranium), en remplissant en partie la sphère de coordination du métal f. Les derniers sites de coordination libres sont accessibles pour des molécules de solvant. Les complexes obtenus auront alors une forme dite de métallo-étoile.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

II. Complexes polymétalliques métal d-métal f

L'objectif de mise en œuvre de cette stratégie de métal-étoile nous ouvre la voie à l'obtention potentielle de systèmes polymétalliques. Cette option pose toutefois certains problèmes :

- l'incorporation de plusieurs chromophores pour un seul accepteur dans le même système, pour contrebalancer la charge du métal f ;
- la manipulation en atmosphère protégée uniquement, pour éviter la coordination de molécules d'eau au métal f.

II.1. Choix des réactifs et synthèses

Suite à l'étude des complexes de ruthénium exposée dans le Chapitre 2, seuls certains de ces composés ont été sélectionnés pour poursuivre une étude approfondie de leur comportement lors de la complexation à un second centre métallique. Les trois complexes étudiés sont les complexes ⑤, ⑥ et ⑧, dont la structure est donnée dans le Tableau 1. Ces trois complexes ont été choisis pour leur capacité à se lier facilement aux métaux f grâce à l'acide carboxylique distal présent sur leur structure. Leur étude permettra de mettre en évidence les différences de propriétés éventuelles liées à la structure globale du ligand pontant et à la position des substituants complexants.

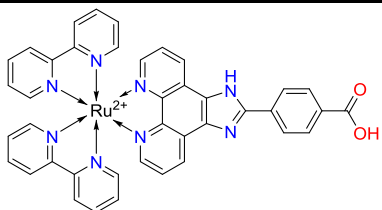
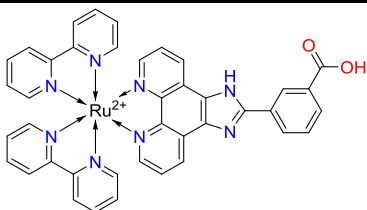
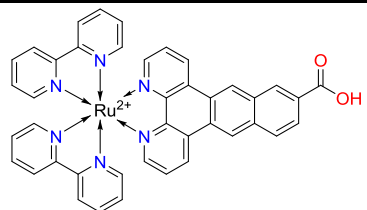
Complexe ⑤	Complexe ⑥	Complexe ⑧
		

Tableau 1 : Complexes de ruthénium étudiés pour la synthèse des assemblages polymétalliques.

Les métaux f étudiés sont au nombre de cinq. Le lanthane est envisagé pour sa configuration $4f^0$ permettant une caractérisation par RMN ^1H , les composés étudiés n'ayant pas abouti à des monocristaux satisfaisants pour une détermination structurale par DRX. Le samarium et l'euprimum sont utilisés comme lanthanides trivalents pouvant stabiliser un état divalent, et pour leur émission caractéristique dans le visible en cas de transfert d'électron/d'énergie depuis le chromophore. Le

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

complexe de néodyme a été synthétisé car ce dernier ne peut jouer le rôle que d'accepteur d'énergie et non d'électron, puisqu'il ne peut pas stabiliser d'état divalent. Enfin, l'uranium est utilisé comme actinide tétravalent pouvant stabiliser plusieurs degrés d'oxydation et comme représentant de la couche électronique 5f dont les propriétés sont généralement différentes des éléments de transition 4f. Le Tableau 2 résume les différentes synthèses effectuées.

Métal f	Complexe ⑤	Complexe ⑥	Complexe ⑧
Lanthane	✓	✓	✓
Néodyme	✓	-	-
Samarium	✓	-	✓
Europium	✓	-	-
Uranium	✓	-	✓

Tableau 2 : Résumé des synthèses de complexes polymétalliques effectuées.

Les complexes polymétalliques sont synthétisés à partir des complexes de ruthénium ⑤, ⑥ ou ⑧, et d'un léger excès de *N,N*-bis(triméthylsilyl)amidure de métal f dans l'acétonitrile sec. L'acide carboxylique réagit alors avec l'amidure pour former la *N,N*-bis(triméthylsilyl)amine et le complexe hétérométallique, sous forme d'un solide rouge. L'amine formée est éliminée par évaporation avec le solvant, donnant le produit désiré avec des rendements d'environ 80 % (Figure 9).

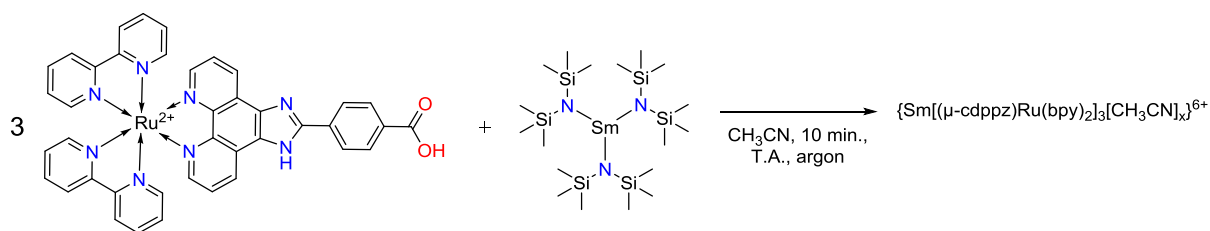


Figure 9 : Schéma de synthèse du complexe $\{Sm[\mu\text{-}⑤]_3[CH_3CN]_x\}^{6+}$.

Les composés obtenus devraient être de formule générale $\{M^f[(\mu\text{-}L)Ru(bpy)_2]_n[CH_3CN]_x\}^{n+}$, avec L le ligand pontant ditopique, n le degré d'oxydation du métal f engagé dans la réaction et x le nombre de molécules d'acétonitrile coordonnées au métal f. Le nombre x n'a pas été quantifié. Toutefois, la littérature des carboxylates de lanthanides nous apprend que la plupart des composés de stœchiométrie semblable aux complexes synthétisés dans cette étude ont une structure dimérique ou polymérique, avec un NC de 8 ou 9 [8-12]. La gêne stérique des ligands est ici très importante, pouvant parfois mener à des composés monométalliques quand le ligand est très

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

volumineux [13]. Les composés de ruthénium étant volumineux mais sans excès, et les composés polymétalliques étant facilement solubilisés dans plusieurs solvants (acétonitrile, acétone, DMSO, DMF, pyridine), la structure proposée sera un dimère avec un NC de 8 (Figure 10).

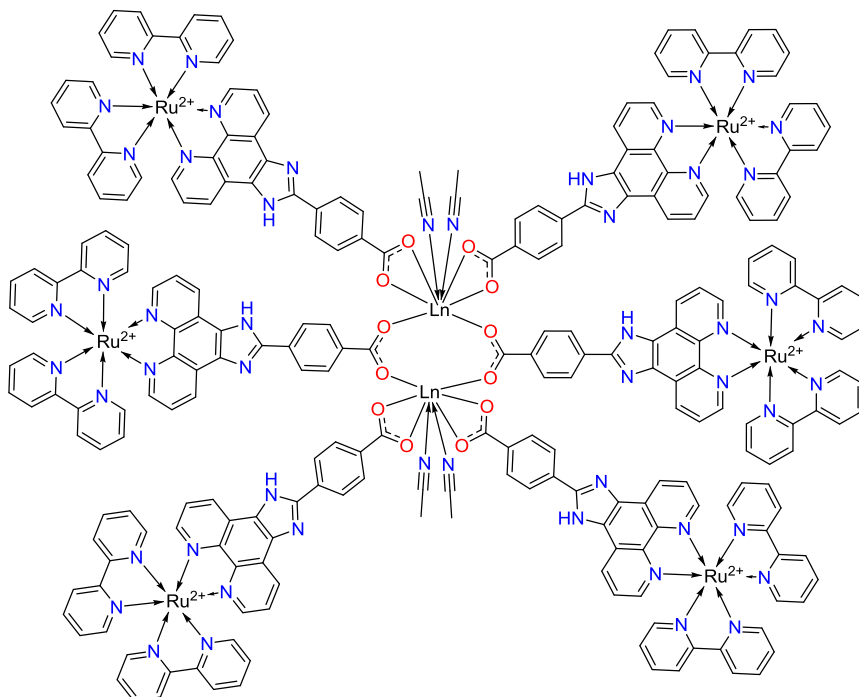


Figure 10 : Structure supposée des complexes $\{Ln[\mu-5]_3[CH_3CN]_x\}^{6+}$.

Concernant les carboxylates d'uranium, le NC est variable mais généralement de 8 ou 9. La littérature ne fournit que peu d'exemples pour l'uranium (IV), les études s'étant principalement consacrées aux composés d'uranium (VI) [14]. Néanmoins, aucun exemple d'uranium (IV) tétrasubstitué par des carboxylates n'existe, la grande majorité des complexes étant sous forme de clusters d'uranium pontés par les carboxylates et par des molécules d'eau [15] (Figure 11). Aucune structure type ne sera donc privilégiée.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

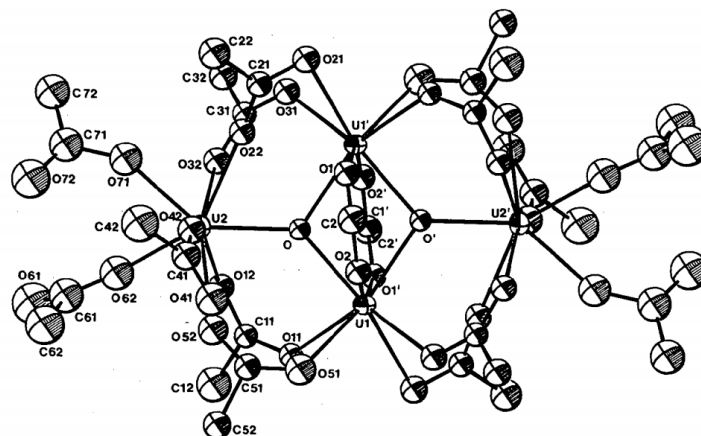


Figure 11 : Structure cristalline du trifluoroacétate d'uranium (IV) de Charpin *et al.* [15] Les atomes de fluor des trifluoroacétates sont omis par souci de clarification.

Les complexes formés ont pu être analysés par analyse dispersive en énergie (X-EDS) lors de la prise de photographies au microscope électronique à balayage (MEB). Le rapport stœchiométrique Ru/M^f mesuré lors de l'imagerie des complexes y est à chaque fois celui attendu, soit un rapport Ru/Ln de 3/1 et un rapport Ru/An de 4/1. La morphologie du matériau observé ne présente pas de particularité notable, le solide étant formé par précipitation rapide (Figure 12).

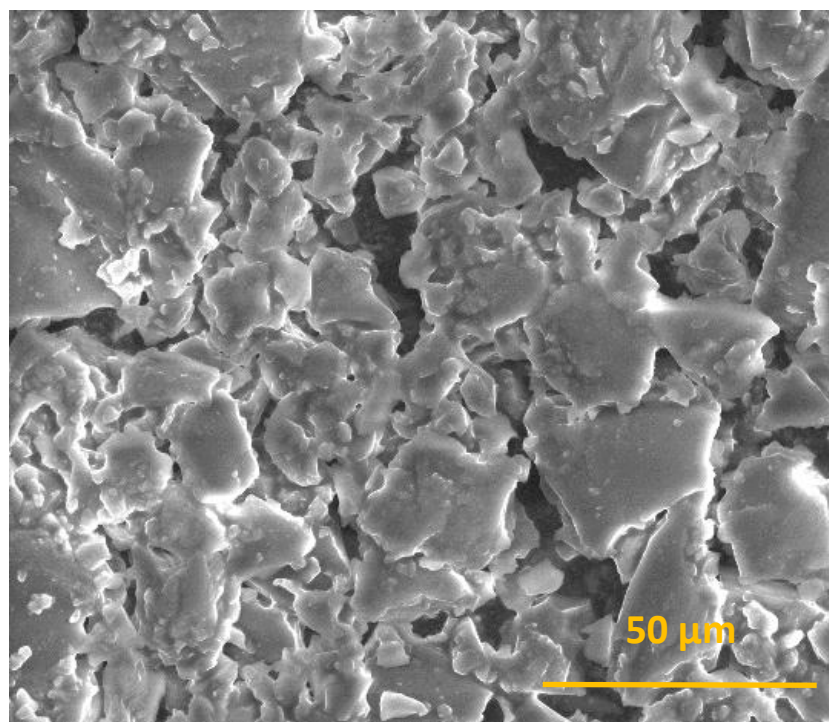


Figure 12 : Micrographie prise au MEB du complexe $\{U[\mu-5]_4[CH_3CN]_x\}\{ClO_4\}_8$.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

II.2. Étude par RMN

II.2.A. Caractérisation par RMN ^1H des complexes polymétalliques

Les complexes polymétalliques que nous avons choisis d'étudier ont montré plusieurs problèmes lors de leur caractérisation par RMN du ^1H . Pour l'uranium (IV) et le samarium (III), les couplages paramagnétiques ne perturbent pas excessivement les spectres RMN ^1H des composés, mais ce n'est malheureusement pas le cas pour les complexes d'euprium (III), qui n'ont pas pu être caractérisés par cette technique. Les complexes polymétalliques ont également été synthétisés avec le lanthane diamagnétique, permettant l'obtention d'un spectre RMN ^1H présentant une meilleure résolution. Le complexe $\{\text{La}[\mu\text{-}\textcircled{5}]\text{}_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$ ponté par le ligand *p*-cip donne ainsi un spectre modèle des phénomènes RMN liés à la complexation d'un métal f au carboxylate (Figure 13). L'attribution des signaux a été effectuée grâce à une expérience COSY ^1H - ^1H (Figure 14), et par analogie avec le complexe de départ.

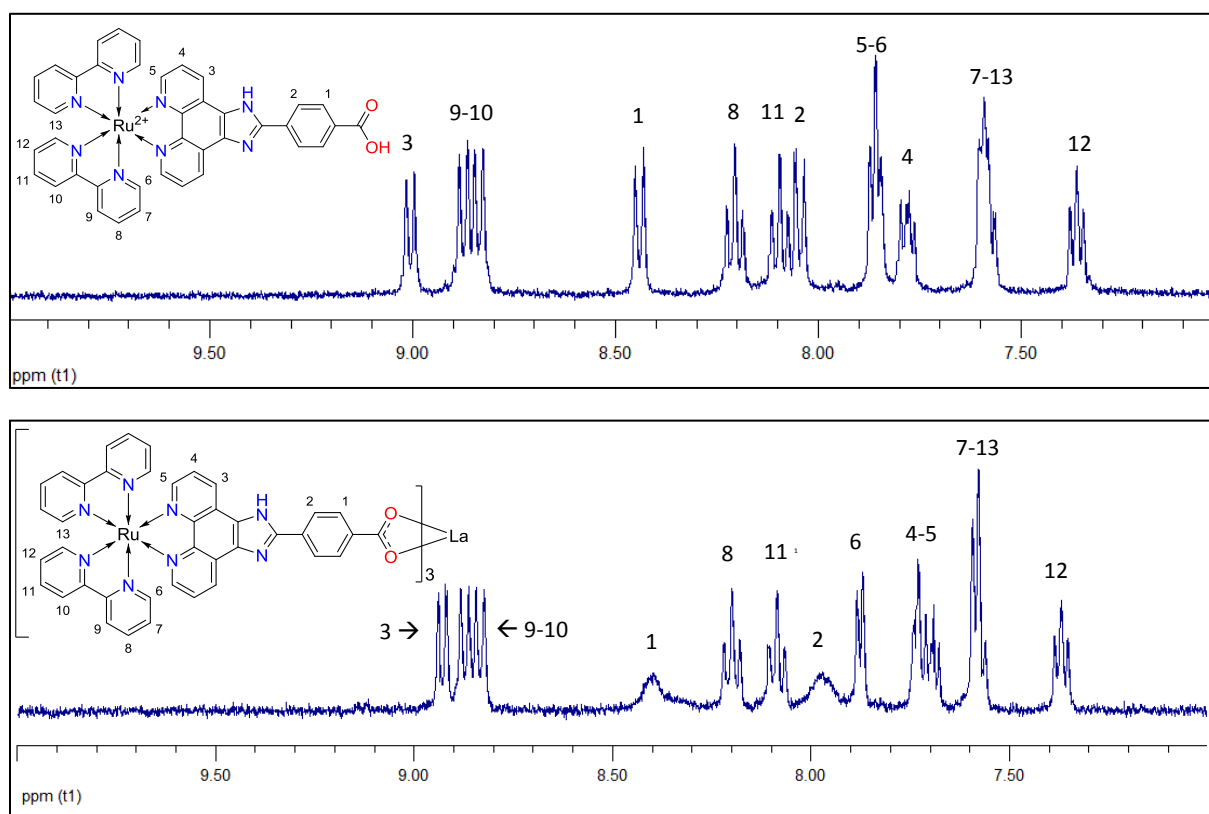


Figure 13 : Spectres RMN ^1H des complexes $\textcircled{5}$ (en haut) et $\{\text{La}[\mu\text{-}\textcircled{5}]\text{}_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$ (en bas) dans le $\text{DMSO-}d_6$ entre 7 et 10 ppm, et attribution des signaux.

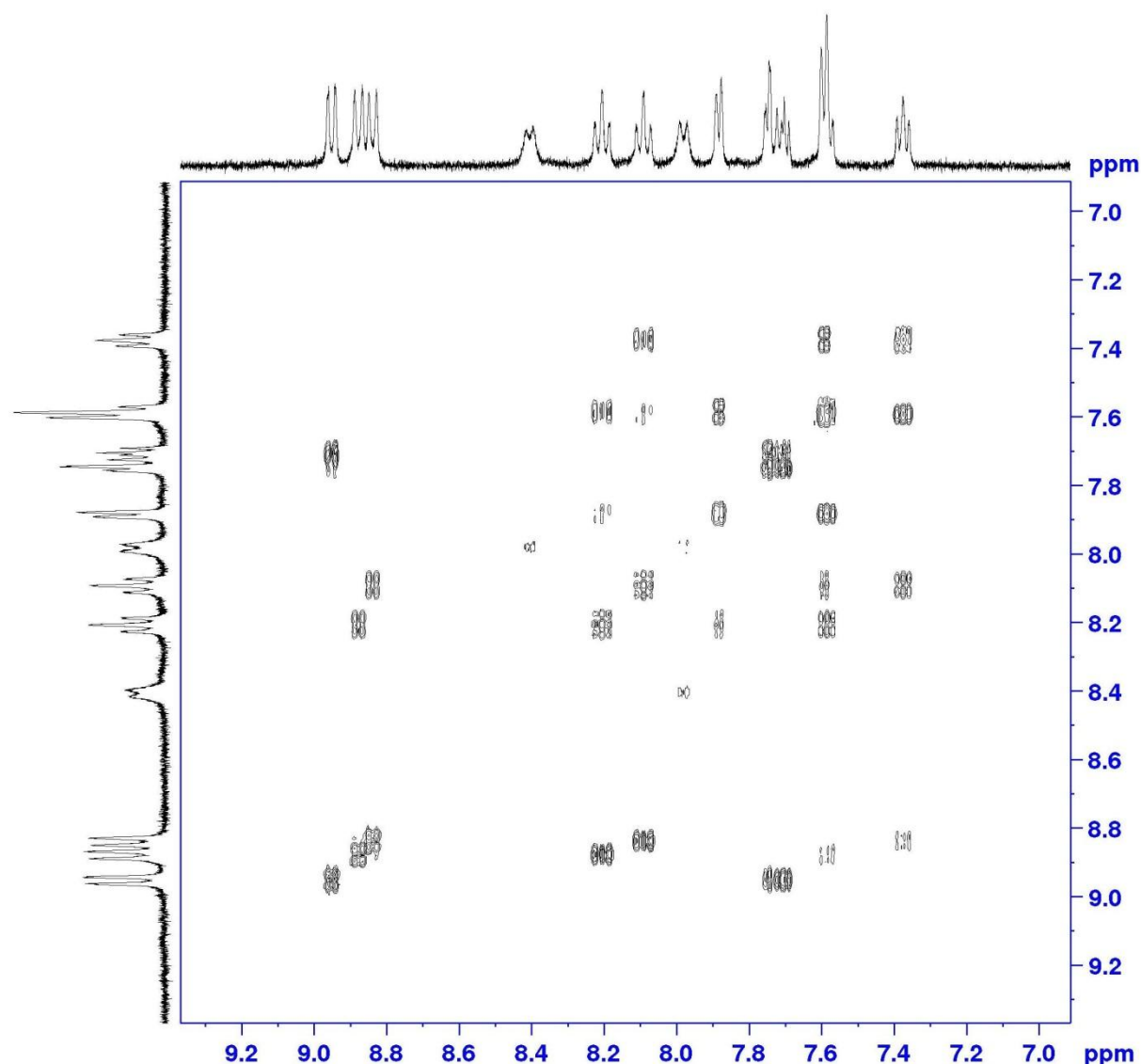


Figure 14 : Spectre COSY ^1H - ^1H du complexe $\{\text{La}[\mu\text{-(5)}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$ dans le $\text{DMSO-}d_6$.

La coordination du lanthane au carboxylate donne lieu à des effets principalement sur les protons du ligand pontant. En effet, les signaux des protons des bipyridines ne sont que très peu, voire pas perturbés par l'ajout du métal f à l'autre bout du complexe (moins de 0,01 ppm de déplacement). Par contre, les effets sur le ligand *p*-cip sont très clairs : un blindage général des signaux du ligand d'environ 0,1 ppm (0,3 ppm pour H5), ainsi qu'une perte de résolution notable des signaux des protons H1 et H2 situés sur le phényle distal. On observe, en plus des massifs liés au complexe de ruthénium, l'apparition d'un signal lié à la présence d'acétonitrile qui apparaît sur le spectre même après un traitement du solide sous vide à 60°C (Figure 15). Ce signal d'acétonitrile libre (2,07 ppm dans le $\text{DMSO-}d_6$) confirme la présence de molécules de solvants pour finir de remplir la sphère de coordination du lanthane.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

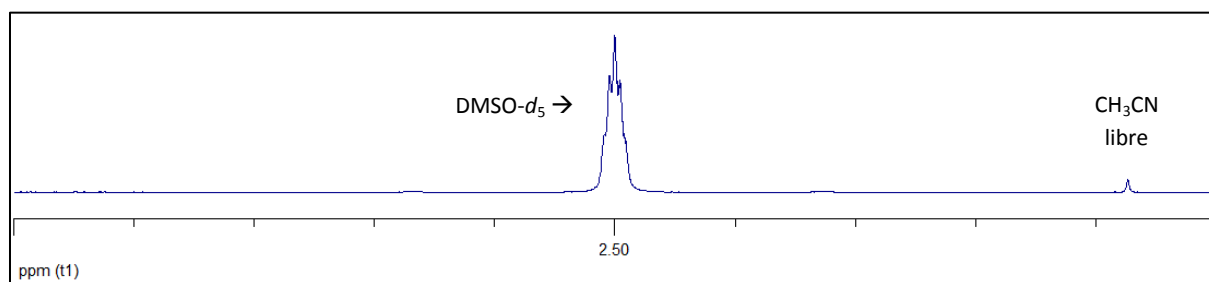


Figure 15 : Spectre RMN ^1H du complexe $\{\text{La}[\mu\text{-(5)}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$ dans le $\text{DMSO-}d_6$ entre 2 et 3 ppm, et attribution des signaux.

Le traitement sous vide rend cependant difficile l'attribution d'une valeur réaliste pour x dans la formule générale des complexes par l'intégration des signaux : l'acétonitrile est en partie éliminée par le traitement, les intégrations donnant une valeur de x proche de 0,5.

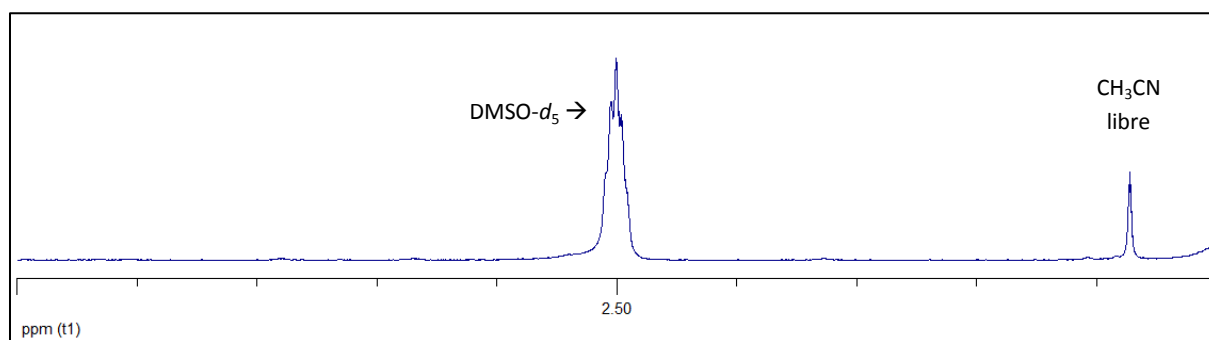
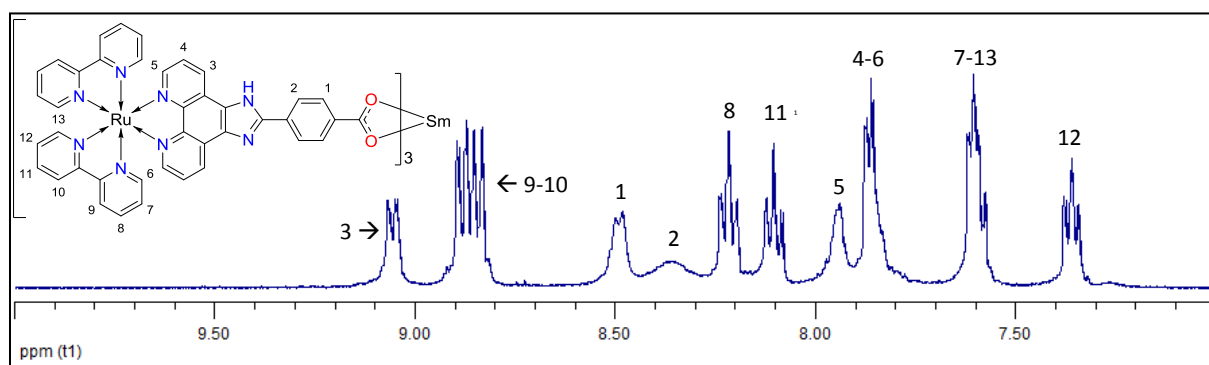
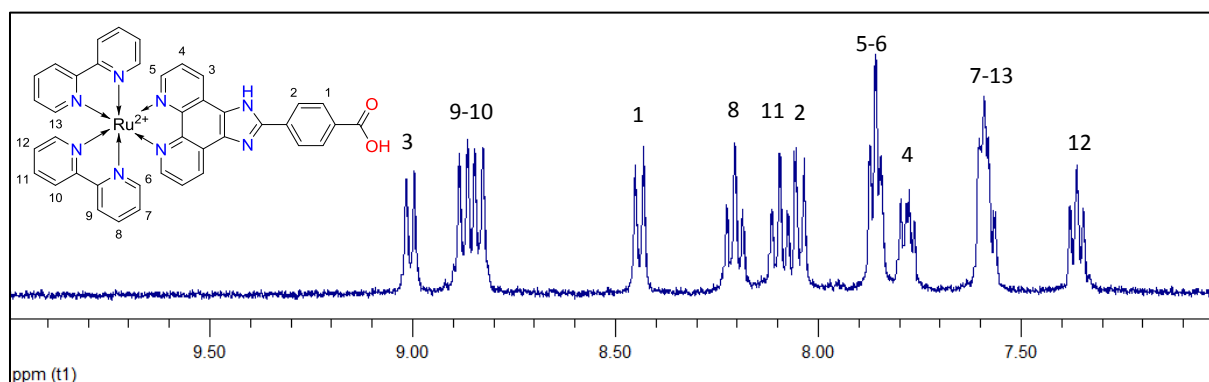


Figure 16 : Spectres RMN ^1H des complexes (5) (en haut) et $\{\text{Sm}[\mu\text{-(5)}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$ dans le $\text{DMSO-}d_6$ entre 7 et 10 ppm (au centre), et entre 2 et 3 ppm (en bas) et attribution des signaux.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

La coordination du samarium au carboxylate donne lieu à des effets différents, bien que n'affectant cette fois encore principalement que les protons du ligand *p*-cpip. L'effet général sur ces protons est un déblindage d'environ 0,1 ppm, sauf pour le proton situé en méta du carboxylate, qui subit une profonde modification de son signal : en plus de perdre en résolution, son signal est déblindé de plus de 0,3 ppm (Figure 16). On retrouve là aussi le signal de l'acétonitrile à 2,07 ppm malgré un traitement à 60°C sous vide du solide, indiquant sa coordination au samarium pour remplir la sphère de coordination. On trouve de nouveau une valeur peu réaliste de x d'environ 0,5.

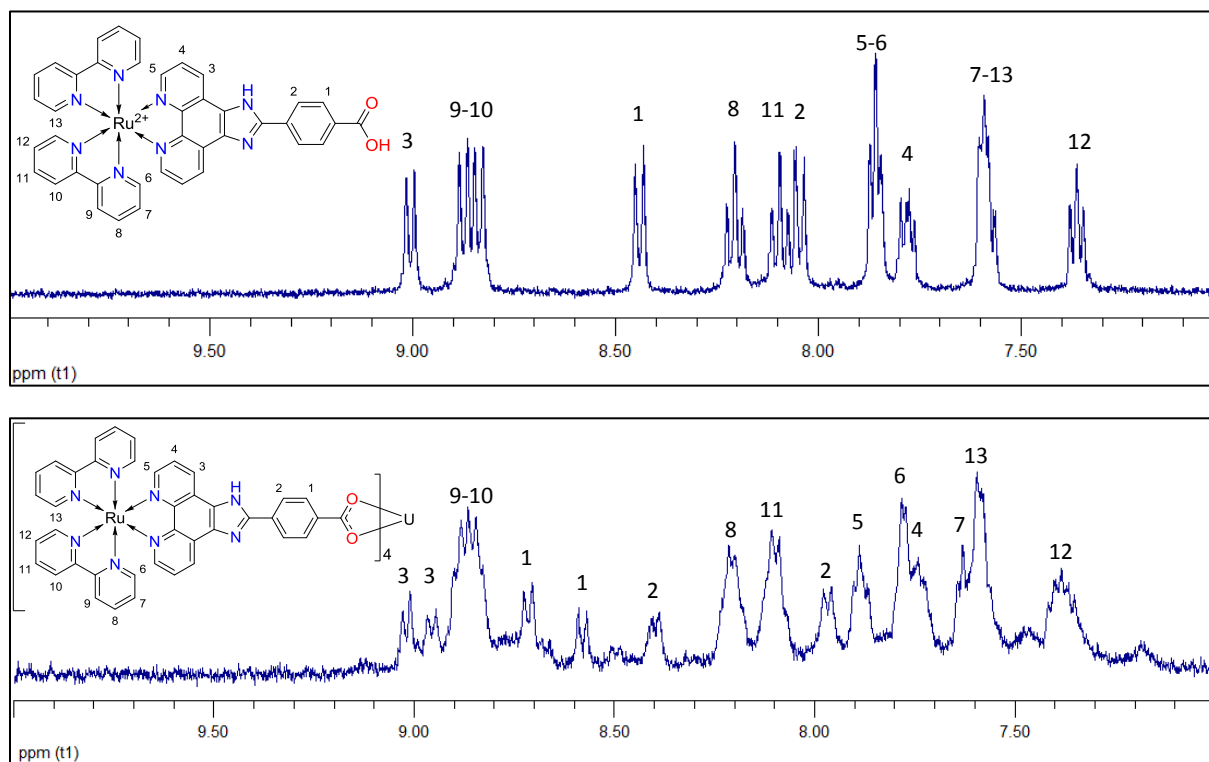


Figure 17 : Spectres RMN ^1H des complexes **5** (en haut) et $\{\text{U}[\mu\text{-}\mathbf{5}]_4[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{8+}$ (en bas) dans le $\text{DMSO-}d_6$, et proposition d'attribution des signaux.

La coordination de l'uranium au carboxylate a posé problème d'un point de vue de l'attribution des signaux : le spectre du complexe est éclaté et moins bien résolu. Le paramagnétisme de l'actinide joue sur la résolution du spectre, et sur le temps de relaxation des différents noyaux de ^1H , ce qui mène parfois à l'éclatement des spectres. De plus, comme il est très difficile d'obtenir des informations sur la structure exacte et la stœchiométrie du composé final, il est possible que la structure du complexe $\{\text{U}[\mu\text{-}\mathbf{5}]_4[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{8+}$ soit différente de celles des complexes $\{\text{Ln}[\mu\text{-}\mathbf{5}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$, ce qui expliquerait pourquoi des protons auparavant équivalents ne le sont plus. La Figure 17 donne les interprétations tirées d'un raisonnement par analogie avec les spectres des complexes de lanthanides, en considérant les protons des bipyridines peu affectés et un impact sur

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

les protons du ligand ditopique plus ou moins grand en fonction de leur positionnement par rapport à l'uranium (Figure 17).

Les composés obtenus à partir du complexe ⑧ ont montré un comportement différent lors de l'étude par RMN. En effet, les composés polymétalliques $\{Ln[\mu\text{-}\textcircled{8}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$ ($Ln = \text{La}, \text{Sm}$) ont un spectre RMN ^1H présentant une faible résolution quel que soit le solvant d'analyse, uniquement dans la gamme 7-10 ppm, où se trouvent les signaux des protons des bipyridines et des ligands cdppz (Figure 18). Le plus surprenant venant du fait que le signal de l'acétonitrile attendu est bien présent et bien résolu. Pourtant, l'étude du spectre RMN ^1H du brut réactionnel montre le signal de la *N,N*-bis(triméthylsilyl)amine libre produite lors de la réaction.

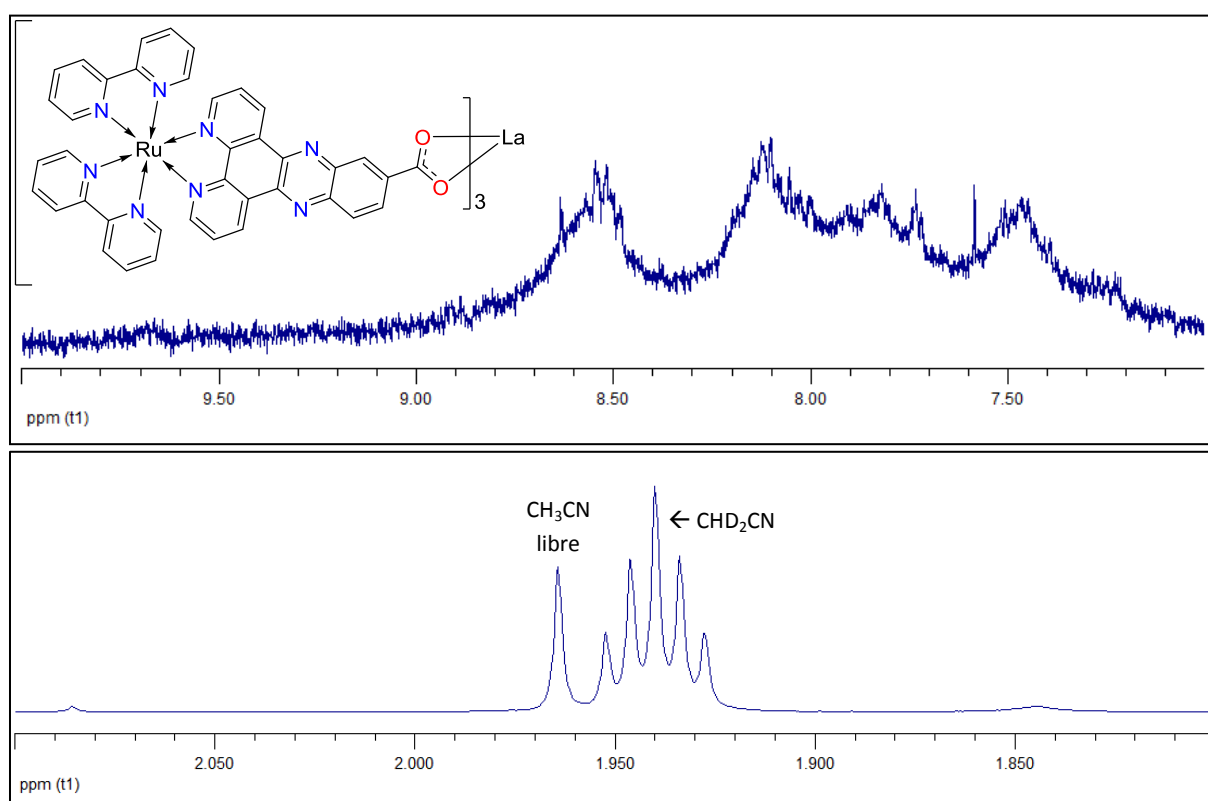


Figure 18 : Spectre RMN ^1H du complexe $\{La[\mu\text{-}\textcircled{8}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$ entre 7 et 10 ppm (en haut) et entre 2,1 et 1,8 ppm (en bas) dans CD_3CN , et attribution des signaux des acétonitriles.

Le ligand cdppz n'étant pas linéaire, ce dernier peut donner quatre complexes avec des symétries différentes (Figure 19). La symétrie étant un facteur important en RMN, la complexité du spectre proviendrait d'un mélange de complexes ayant des géométries différentes et non interchangeables (relation de type atropoisomérisation). On peut aussi inclure à cette hypothèse les différents isomères du fragment ruthénium polypyridine, qui peut être Δ ou Λ selon le positionnement des bipyridines. Bien que ce paramètre n'ait pour l'instant pas eu d'influence notable sur la résolution des spectres RMN, l'ajout de ce paramètre augmenterait le nombre

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

d'isomères possibles à 24. Si on considère que les ligands autour du lanthane peuvent se coordonner selon plusieurs géométries, le nombre d'isomères augmente encore. L'analyse par RMN ^1H d'un tel mélange serait alors extrêmement compliquée.

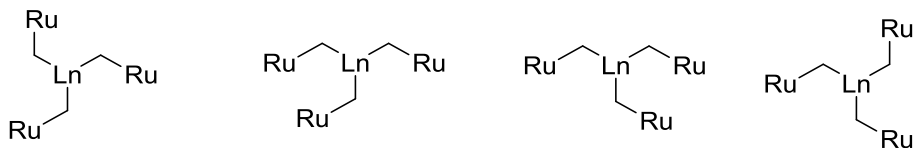


Figure 19 : Différentes géométries possibles d'un complexe Ru_3Ln coudé.

Le complexe ⑥ ayant également une géométrie carboxylate « coudée », un comportement identique a été observé bien que les spectres RMN ^1H présentent une meilleure résolution (Figure 20).

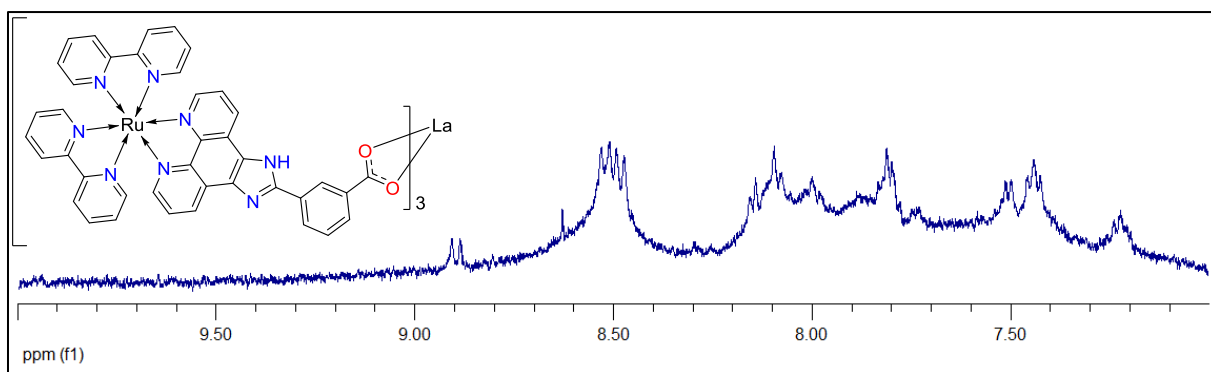


Figure 20 : Spectre RMN ^1H du complexe $\{\text{La}[\mu\text{-}\textcircled{6}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$ dans le CD_3CN .

II.2.B. Complexes modèles des structures polymétalliques

Afin de comprendre la structure de ces complexes polymétalliques ruthénium-métal f, des espèces modèles ont été synthétisées et étudiées par RMN ^1H . Pour faire la part des choses entre des effets globaux Ru-L-M^f et des effets locaux L-M^f , un ensemble de ligands simplifiés ont été synthétisés. Ces ligands ont la même structure que les ligands pontants étudiés jusqu'à présent dans ce projet, mais ne pourront pas coordonner de métaux par la partie proximale, ce qui écartera les effets liés à la présence du ruthénium.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

II.2.B.a. Synthèse des ligands et des complexes de lanthanides

Afin d'empêcher toute réaction de coordination du côté de la phénantroline par les lanthanides [16], le motif phénantroline des ligands étudiés a été remplacé par son équivalent non azoté, le phénanthrène. Ainsi, l'environnement autour du lanthanide est presque identique à celui des composés polymétalliques, sans le ruthénium. Les ligands modèles étudiés sont présentés dans le Tableau 3.

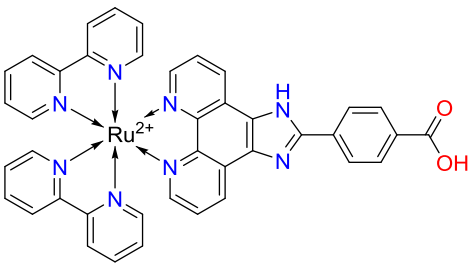
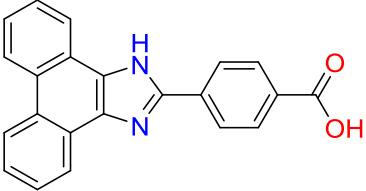
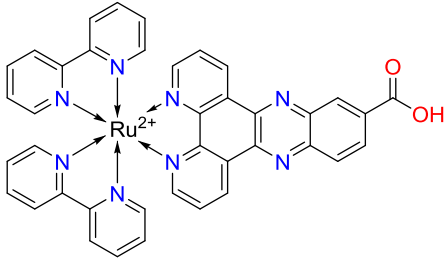
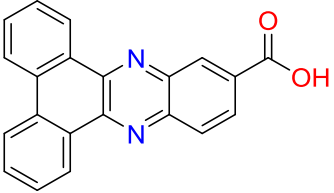
Complexe de ruthénium	Ligand modèle associé
 Complexe ⑤	 Ligand A
 Complexe ⑧	 Ligand B

Tableau 3 : Tableau de correspondance des ligands simplifiés étudiés par rapport aux complexes de ruthénium auxquels ils sont comparés.

Le ligand A est obtenu en suivant le protocole de Cai *et al.* de 2001 déjà mis en œuvre pour obtenir les complexes de la famille des pip [17]. On fait réagir la 9,10-phénanthrènequinone avec un excès de 4-carboxybenzaldéhyde dans l'acide acétique glacial tamponné par de l'acétate d'ammonium, selon une réaction de Steck-Day [18]. Le mélange est porté à reflux pendant trois heures, puis redescendu à température ambiante. La solution est ensuite neutralisée par ajout d'ammoniaque 25 %. Le précipité jaune formé est filtré, lavé à l'eau puis à l'éthanol et séché à l'éther diéthylique. Le produit est obtenu sous forme d'un solide jaune-vert avec un rendement de 80 % (Figure 21).

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

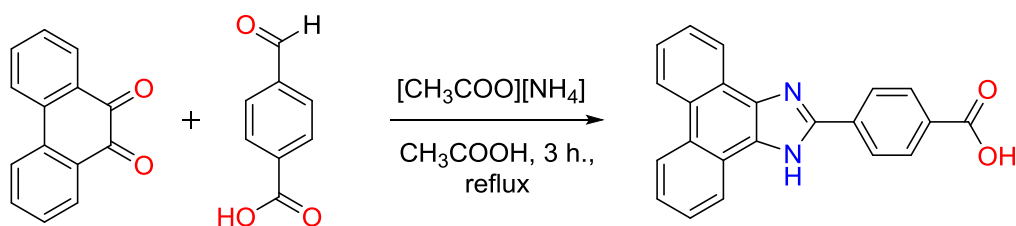


Figure 21 : Schéma de synthèse du ligand A.

Le ligand **B** est obtenu en suivant le protocole d'Ossipov *et al.* de 1999 déjà mis en œuvre pour obtenir les complexes de la famille des dppz-pzp [19]. On fait réagir l'ortho-quinone avec un léger excès de diamine vicinale dans l'éthanol absolu selon une réaction de condensation. Le mélange est porté à reflux pendant 15 minutes, puis redescendu à température ambiante. Le précipité jaune formé est filtré, lavé à l'éthanol et séché à l'éther diéthylique. Le produit est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement quasi-quantitatif (Figure 22).

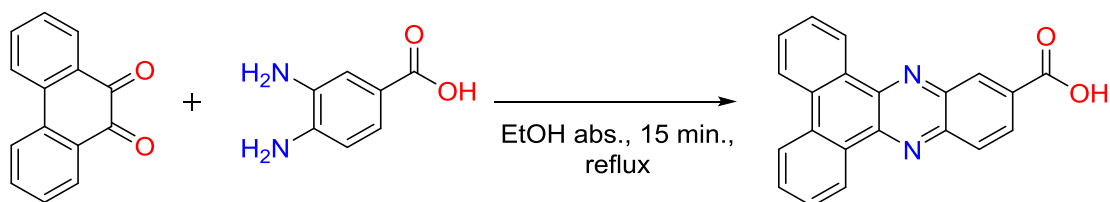


Figure 22 : Schéma de synthèse du ligand B.

Les complexes sont synthétisés en suivant un protocole adapté de celui pour la synthèse des composés polymétalliques. On fait réagir le ligand carboxylé avec un *N,N*-bis(triméthylsilyl)amidure de lanthanide dans le DMSO anhydre. On laisse sous agitation à température ambiante pendant 15 minutes. Les complexes à base de ligand **B** précipitent dans le DMSO : ils sont alors simplement filtrés, lavés à l'éthanol et séchés à l'éther diéthylique pour donner un solide jaune avec un rendement quasi quantitatif. Les complexes à base de ligand **A** sont solubles dans le milieu réactionnel, et nécessitent une étape de précipitation dans l'éthanol absolu avant d'être filtrés, lavés à l'éthanol et séchés à l'éther diéthylique pour donner un solide jaune avec un rendement de 50 % environ (Figure 23). La sphère de coordination du lanthanide est là encore complétée par des molécules de solvant dont le nombre est variable.

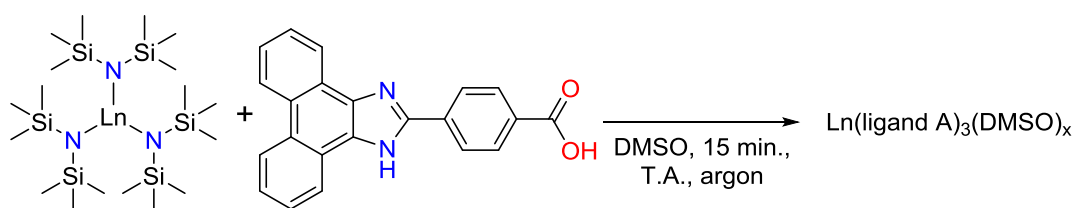


Figure 23 : Schéma de synthèse du complexe $\text{Ln}(\text{ligand A})_3(\text{DMSO})_x$.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

II.2.B.b. Caractérisation par RMN ^1H

Les complexes modèles présentent un spectre RMN ^1H plus simple que leurs homologues contenant du ruthénium, de par l'absence des signaux des protons des bipyridines. Lorsque l'on complexe le lanthane sur le ligand **A**, on observe plusieurs phénomènes distincts. Les signaux de tous les protons perdent en résolution, certains protons perdant parfois leur multiplicité (protons H3 et H4 au centre sur la Figure 24). On remarque aussi que les signaux des protons sont tous plus ou moins impactés par la complexation du métal f au carboxylate : on observe un blindage des protons d'environ 0,02 ppm, sauf pour le proton H1 proche du lanthane qui se blinde de 0,07 ppm. Ce blindage est un comportement déjà observé de façon plus intense pour les complexes de ruthénium.

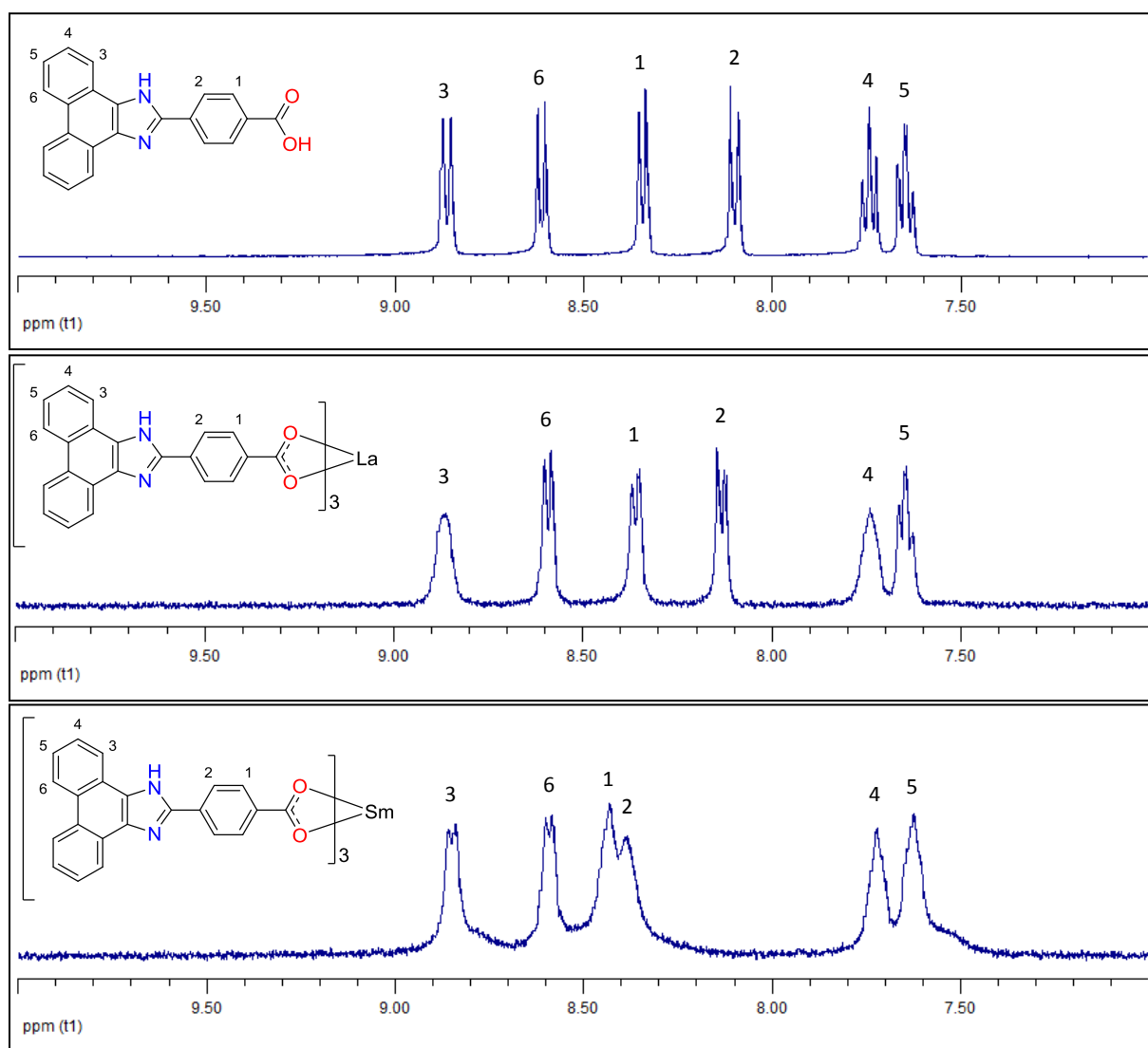


Figure 24 : Spectre RMN ^1H du ligand **A** (en haut), du complexe de lanthane (au centre) et de samarium (en bas) dans le $\text{DMSO}-d_6$ et attribution des signaux.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

Lorsque l'on complexe le samarium sur le ligand **A**, la perte de résolution est fortement accentuée à cause du paramagnétisme du métal (en bas sur la Figure 24). On observe aussi un blindage léger des protons du phénanthrène de 0,02 ppm en moyenne, et surtout un déblindage important des protons H2 de 0,2 ppm. Le proton H1 n'apparaît pas perturbé par la complexation, mise à part la perte de résolution globale du spectre. Ce comportement des protons H2 avait lui aussi déjà été observé pour les complexes de ruthénium.

La totale insolubilité des complexes du ligand **B** dans la plupart des solvants usuels n'a pas permis d'étude en RMN ^1H de ces composés. La modélisation du complexe **(8)** a donc dû être repensée pour augmenter la solubilité du complexe final. Le phénanthrène étant un fragment polyaromatique, il a généralement tendance à diminuer la solubilité des espèces dans les solvants organiques. Il faut donc supprimer la partie proximale du ligand pour ne garder que le cœur et le phényle distal. Un ligand plus simple a donc été utilisé : l'acide 2-naphtoïque (Tableau 4).

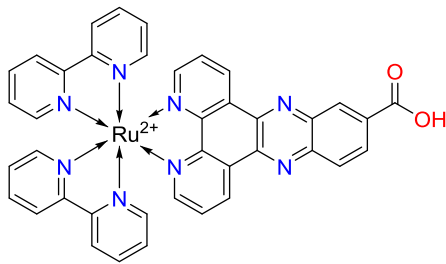
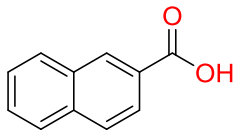
Complexe de ruthénium	Ligand modèle associé
 Complexe (8)	 Acide 2-naphtoïque

Tableau 4 : Tableau de correspondance du ligand simplifié étudié par rapport au complexe de ruthénium **(8)** auquel il est comparé.

La synthèse du complexe de lanthane suit le même protocole que pour les espèces à base de ligand **B**. La structure simplifiée au maximum de l'acide 2-naphtoïque, où le cœur pyrazine est remplacé par un second cycle phényle tout en gardant l'asymétrie du ligand, a rendu possible les analyses par RMN ^1H (Figure 25). On observe un phénomène similaire à celui observé pour les complexes de ruthénium **(6)** et **(8)**, soit une perte importante de résolution du spectre.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

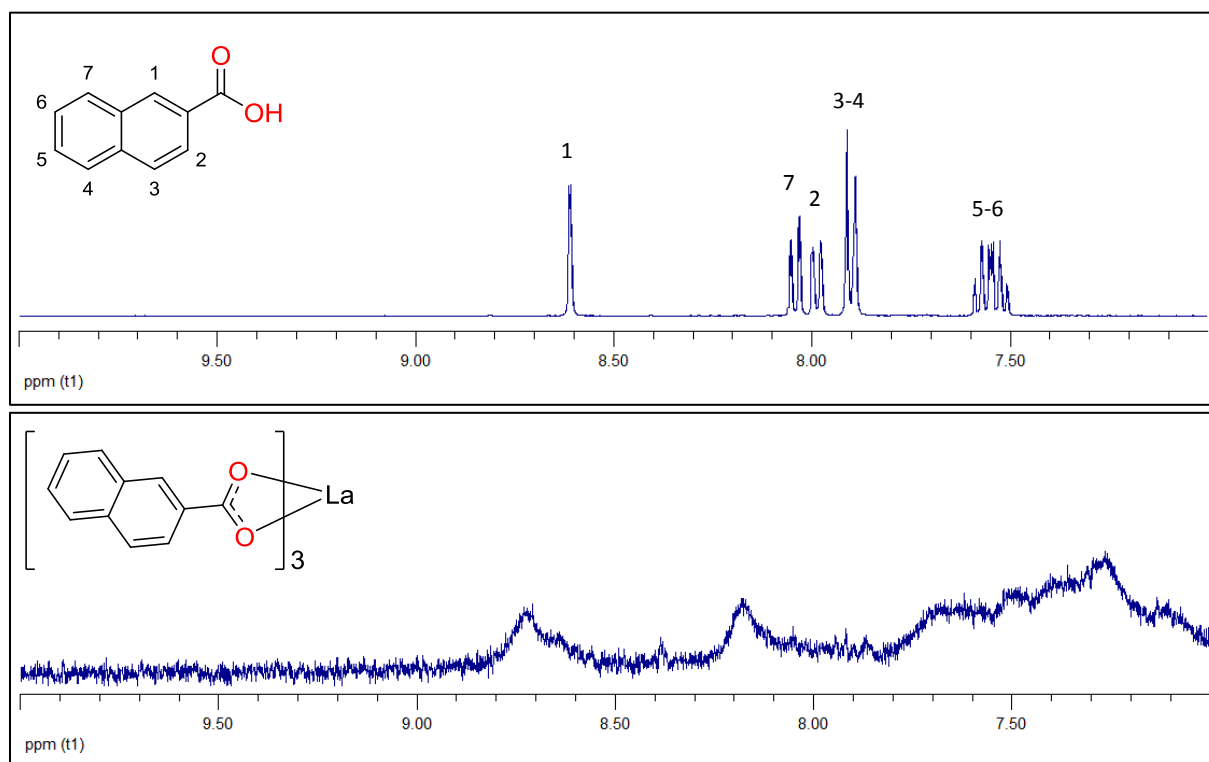


Figure 25 : Spectre RMN ^1H de l'acide 2-naphtoïque (en haut) et du complexe de lanthane (en bas) dans le THF-d_8 .

Ce modèle étant très simple à étudier, deux études en température ont été réalisées : la première à haute température dans le DMSO-d_6 de 298 K à 363 K ; la seconde à basse température dans le THF-d_8 de 298 K à 198 K. Ces deux études, présentées respectivement dans les Figure 26 et Figure 27, n'ont pas montré de modification significative de la résolution du spectre pour attribuer les massifs, excluant tout phénomène dynamique mettant en jeu des énergies liées à la gamme de température étudiée.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

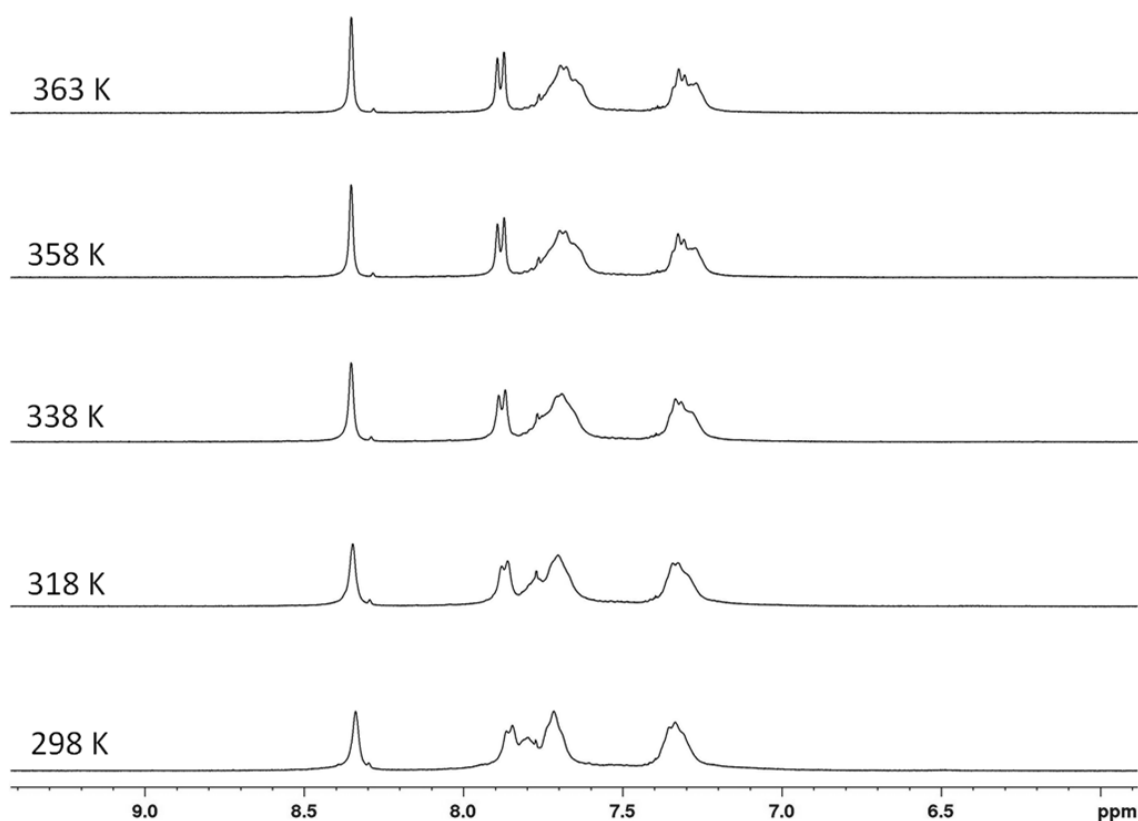


Figure 26 : Étude en température de la spectroscopie RMN ^1H du 2-naphtoate de lanthane à chaud dans le $\text{DMSO-}d_6$.

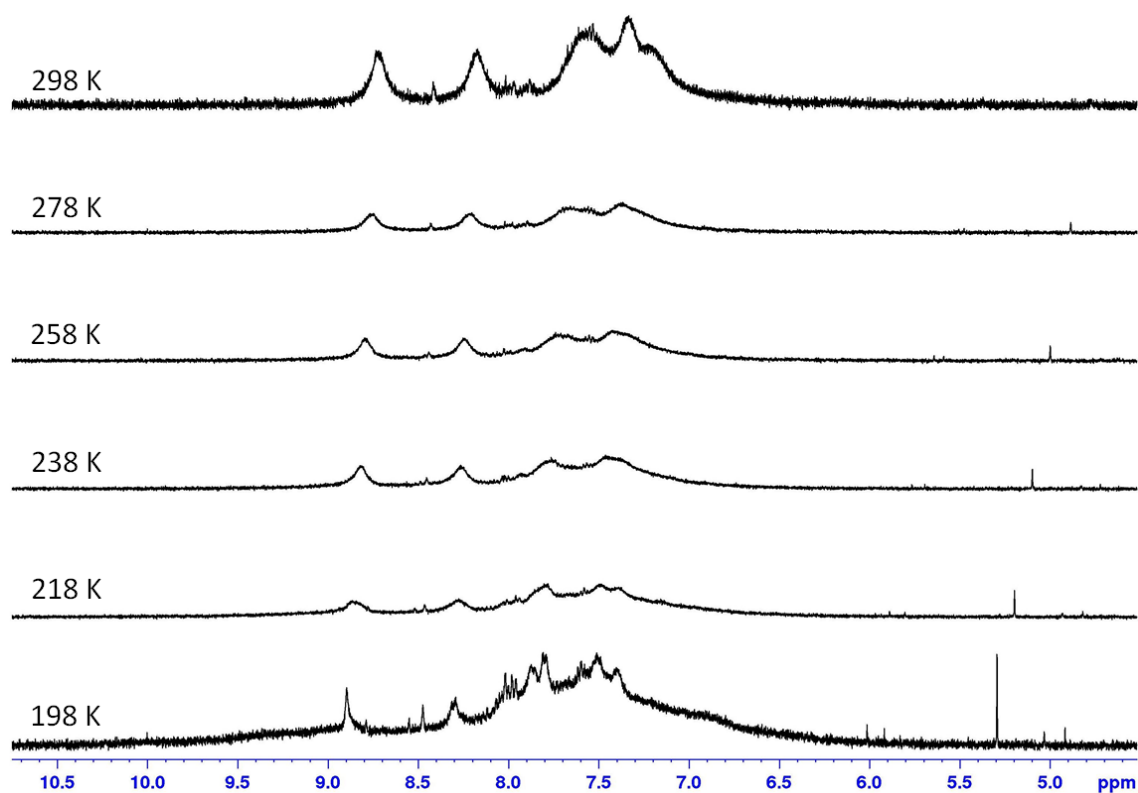


Figure 27 : Étude en température de la spectroscopie RMN ^1H du 2-naphtoate de lanthane à froid dans le $\text{THF-}d_8$.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

II.2.C. Conclusion de l'étude RMN

Cette étude RMN ^1H des complexes polymétalliques a permis de montrer le rôle important de la symétrie des ligands pontants. La résolution des spectres RMN ^1H des composés qu'ils forment après la complexation à un métal f en est fortement dépendante. Les ligands pontants dits linéaires (ligand *p*-cpip du complexe ⑤ et ligand modèle A) ne peuvent pas former d'isomères de conformation, car le carboxylate est positionné dans le plan médian du ligand (Figure 28). Les ligands pontants dits coudés (ligand cdppz du complexe ⑧, ligand *m*-cpip du complexe ⑥, acide 2-naphtoïque et ligand modèle B) peuvent former un nombre important d'isomères de conformation car le carboxylate complexant n'est pas dans le plan médian du ligand. Ces différentes symétries ne sont pas réversibles dans une gamme de température allant de 198 K à 363 K.

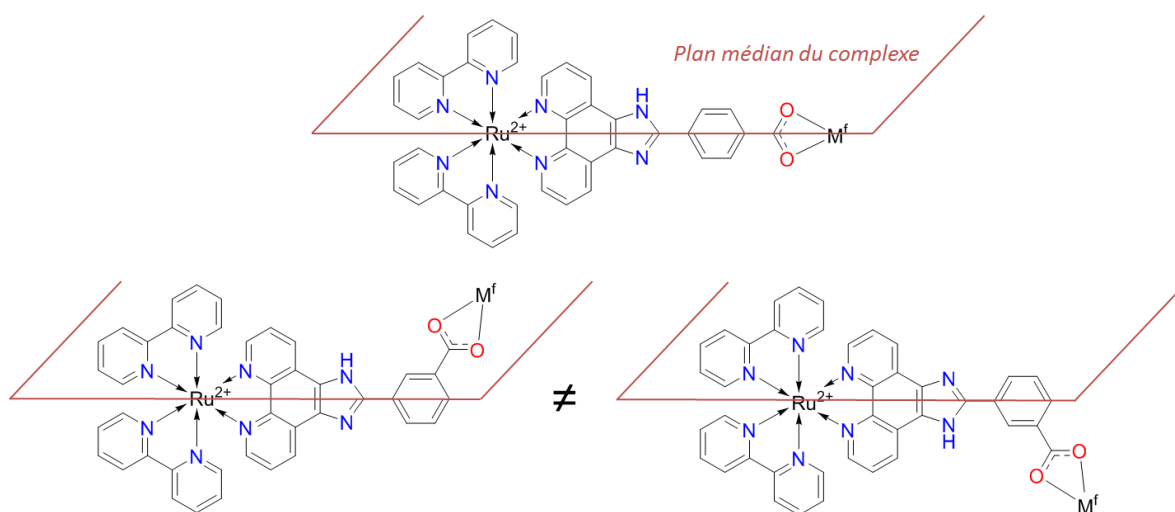


Figure 28 : Représentations des plans médians du complexe ⑤ (en haut) et des deux conformations du complexe ⑥ à la base des isomères de conformation (en bas).

II.3. Spectrométrie de masse

II.3.A. Spectrométrie de masse des composés polymétalliques

Des difficultés sont apparues lors de la caractérisation par spectrométrie de masse. L'analyse par une technique d'ESI-TOF n'a permis d'observer que les massifs associés aux complexes de ruthénium de départ, et n'est donc pas adaptée pour l'étude des composés polymétalliques. L'étude a donc été effectuée par analyse MALDI-TOF. La Figure 29 présente un spectre de masse typique obtenu pour le complexe $\{\text{Sm}[\mu\text{-}\text{⑤}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}[\text{ClO}_4]_6$ par MALDI-TOF dans une matrice neutre. Ce

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

type de matrice spécifique remplace les matrices acides habituellement utilisées pour les composés sensibles à la protonation comme les carboxylates.

De façon récurrente, aucun massif n'a pu être associé aux complexes tétramétalliques. Sur l'ensemble des spectres, un nombre important de signaux sont observés en-deçà de 750 unités de masse. Les mêmes signaux sont présents sur tous les spectres de masse des composés polymétalliques à base du complexe ⑤, excluant la présence de lanthanide dans la structure de ces fragments. Ces derniers contiennent du ruthénium d'après leur profil isotopique, et sont donc très probablement issus de mécanismes de fragmentation des complexes de ruthénium de départ.

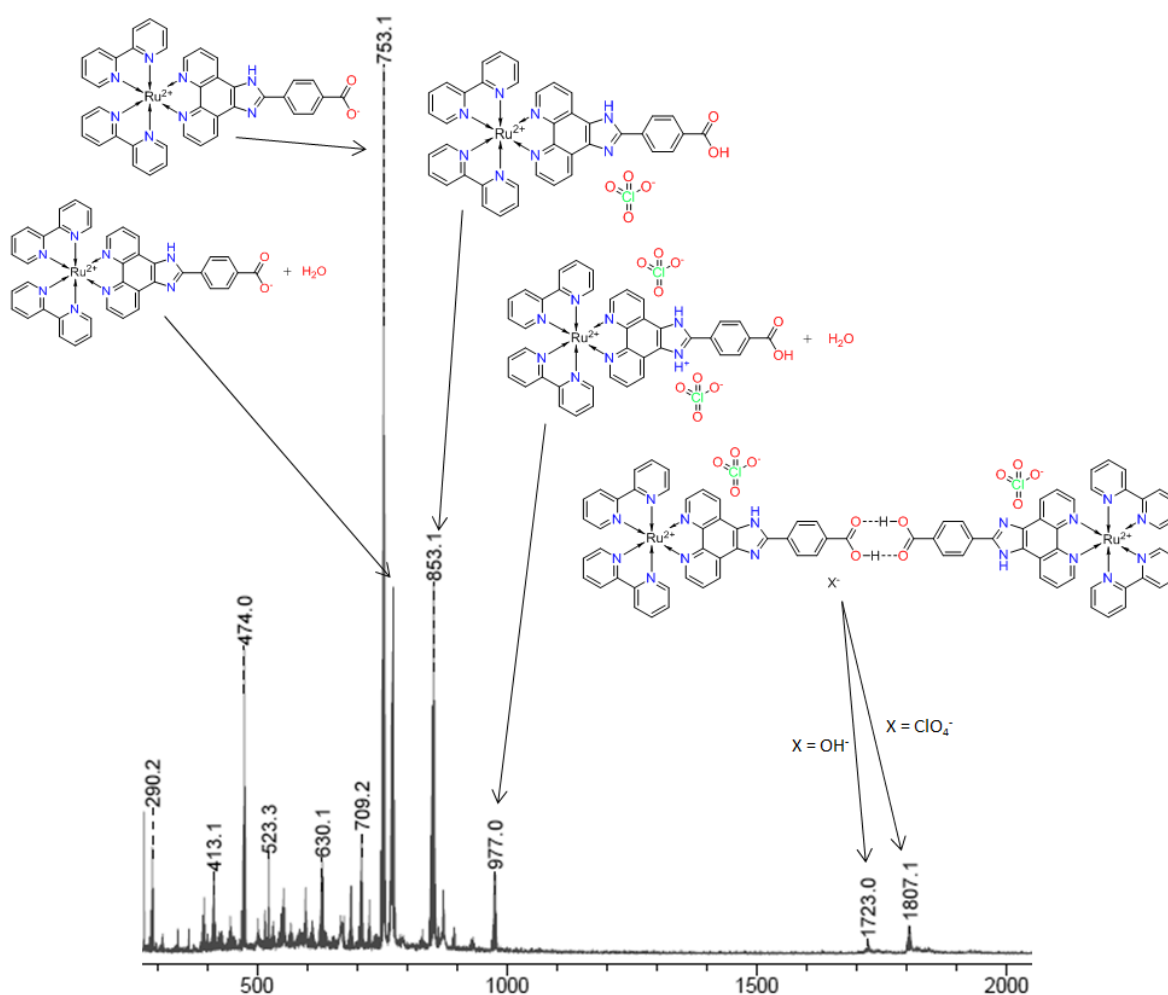


Figure 29 : Spectre de masse par MALDI-TOF du complexe $\{Sm[\mu\text{-}⑤]_3[CH_3CN]_x\}ClO_4)_6$ en matrice neutre.

Seuls les signaux au-delà de 750 unités de masses ont pu être attribués, comme les signaux à 753,1 (correspondant à l'ion $[Ru(bpy)_2(L)]^{2+}$ déprotoné) et à 853,1 (correspondant à l'ion $[Ru(bpy)_2(L)][ClO_4]^+$). On observe aussi plusieurs signaux correspondant à des ions en interaction avec une molécule d'eau, comme le signal à 771,0 (correspondant à l'ion $[Ru(bpy)_2(L)] \cdot H_2O^{2+}$) et le signal à

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

977,0 (correspondant à l'ion $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{LH}^+)][\text{ClO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ où le second atome d'azote de l'imidazole est protoné). Les deux signaux à 1723,0 et 1807,1 sont attribués à des ions dimères de formule $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})][\text{ClO}_4]\}_2[\text{X}]^+$, où X est respectivement un hydroxyle OH^- ou un perchlorate ClO_4^- . Cette dimérisation est rendue possible par la présence des groupements acide carboxylique.

Cette étude par spectrométrie de masse ne nous permet donc pas de statuer quant à la structure des composés polymétalliques. Les composés modèles synthétisés pour la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'étude RMN ont donc été étudiés dans le cadre de l'étude par spectrométrie de masse pour éventuellement transposer les résultats aux complexes ruthénium-lanthanide.

II.3.B. Spectrométrie de masse des complexes modèles

De la même manière que précédemment, les analyses par ESI-TOF n'ont pas été concluantes. Par conséquent, des analyses par MALDI-TOF ont été effectuées, toujours en matrice neutre pour éviter la protonation des carboxylates. La Figure 30 montre un spectre de masse typique des complexes modèles.

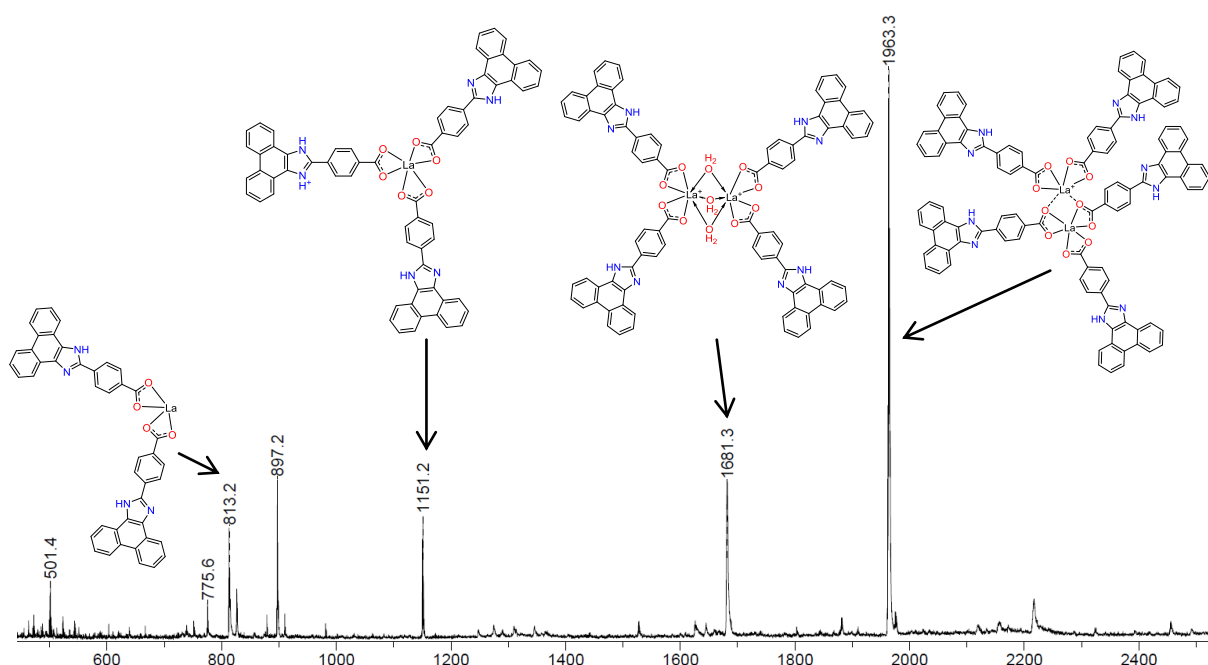


Figure 30 : Spectre de masse par MALDI-TOF du complexe $\text{La}(\text{ligand A})_3(\text{DMSO})_x$ en matrice neutre.

Comme pour les composés à base de ruthénium, on observe sur le spectre de masse des fragments de masse inférieure à 800 unités avec des profils isotopiques purement organiques. Ils

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

sont le résultat de fragmentation-recombinaison des ligands avec la matrice. Le signal à 1151,2 correspond à l'ion $[\text{La}(\text{ligand A-H})(\text{ligand A})_2]^+$, et le signal à 813,2 correspond à un ion $[\text{La}(\text{ligand A})_2]^+$. Le signal à 1963,3 correspond à un ion de formule $[\text{La}_2(\text{ligand A})_5]^+$, résultant certainement de la perte d'un ligand **A**. Le signal à 1681,3 correspond à un ion de formule $[\text{La}_2(\text{ligand A})_4(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. Ces deux derniers signaux montrent que le complexe formé lors de la réaction n'est pas de formule $\text{La}(\text{ligand A})_3$, mais plutôt $\text{La}_2(\text{ligand A})_6$ (Figure 31). Aucun signal au-delà de 2000 unités de masse correspondant à un trimère n'est observé sur le spectre. La structure correspondrait donc à la formation d'un cluster de deux lanthanides entourés de six ligands. La transposition de cette structure aux complexes hétérométalliques donne une stœchiométrie générale des composés en Ru_6Ln_2 , comme ce qui avait été présenté dans la Figure 10. Malheureusement, la spectrométrie de masse n'a pas permis de déterminer le nombre de molécules de solvants complexées aux lanthanides.

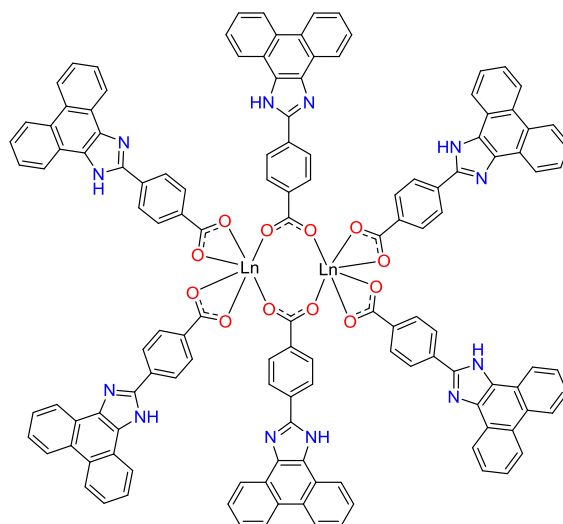


Figure 31 : Structure possible des complexes $\text{Ln}_2(\text{ligand A})_6$ déterminée par spectrométrie de masse.

II.4. Spectroscopie infra-rouge

II.4.A. Caractérisation des composés hétérométalliques

Les propriétés d'absorption dans le domaine infrarouge des complexes ont été étudiées en phase solide, grâce à un module d'ATR, comme pour les complexes de ruthénium de départ. La synthèse des composés polymétalliques est effectuée grâce à la déprotonation d'un acide carboxylique en carboxylate, qui se coordonne ensuite au métal f. Cette technique de caractérisation

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

permet donc d'observer la complexation des métaux au carboxylate en observant le déplacement important de la bande de vibration caractéristique de cette fonction.

Le phénomène est plus accentué pour le complexe ⑧. En effet, dans le Chapitre 2, lors de l'étude par IR des complexes de ruthénium, il a été montré que ce composé sous forme solide est un acide carboxylique, et présente donc une bande de vibration intense à 1714 cm^{-1} . Lors de la complexation, cette bande se déplace à 1532 cm^{-1} , caractérisant la formation d'un carboxylate complexé (Figure 32).



Figure 32 : Spectres IR des complexes ⑧ (jaune), $\{La[\mu\text{-}\textcircled{8}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$ (orange) et $\{Sm[\mu\text{-}\textcircled{8}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$ (rouge).

Dans l'étude menée dans le Chapitre 2, les complexes ⑤ et ⑥ se sont révélés être des carboxylates d'imidazolium sous forme solide. Néanmoins, cette forme est en équilibre constant avec une forme acide carboxylique, identifiée par la bande de vibration peu intense à 1709 cm^{-1} . Cette bande se déplace à 1527 cm^{-1} après la complexation (Figure 33).

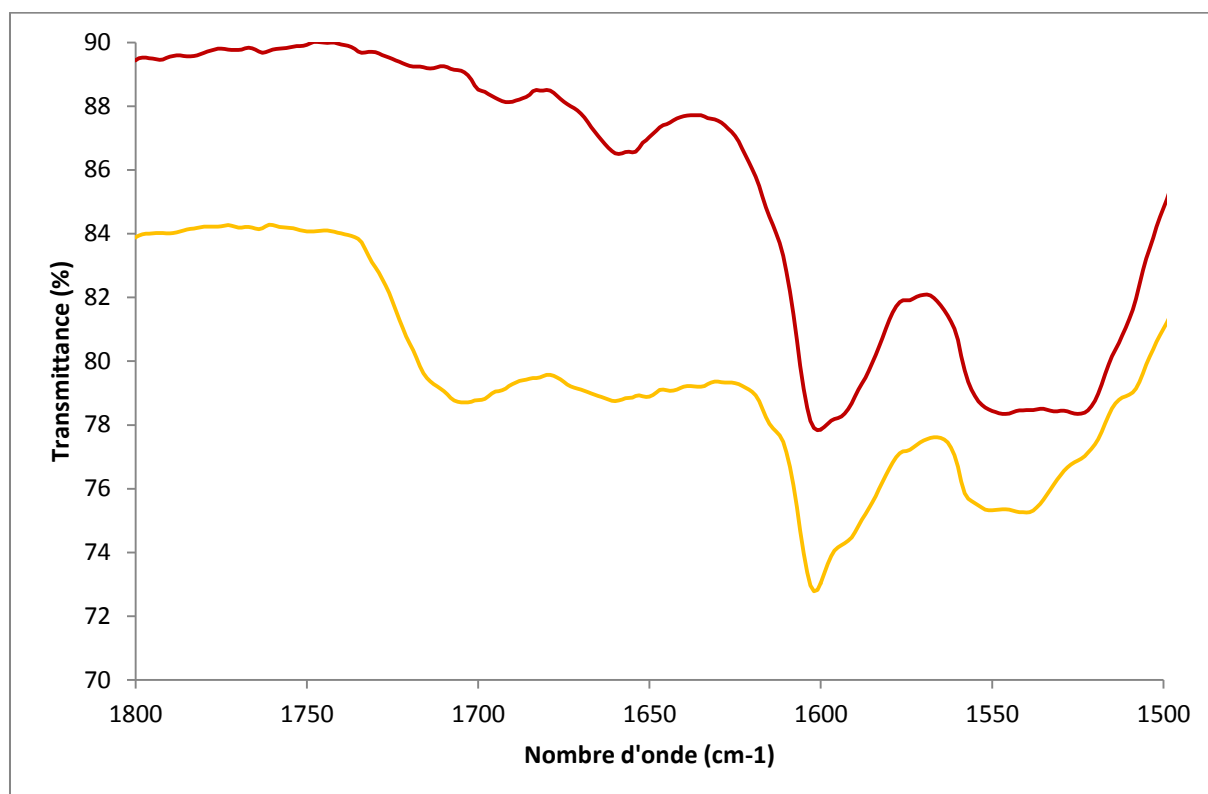


Figure 33 : Spectres IR des composés ⑤ (jaune) et $\{La[\mu\text{-}5]_3[CH_3CN]_x\}^{6+}$ (rouge).

II.4.B. Complexes modèles des composés polymétalliques

Les ligands et complexes modèles ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge. Les spectres IR des ligands modèles permettent de mettre en évidence le même comportement que pour les ligands azotés, soit le ligand **A** sous forme d'un carboxylate ou d'un dimère (absence de bande intense vers 1700 cm⁻¹), et le ligand **B** sous forme d'acide carboxylique (bande intense à 1694 cm⁻¹). Lors de la complexation du lanthanide, on observe bien la présence d'une bande d'absorption autour de 1525 cm⁻¹ pour les types familles de complexes, indiquant la formation d'un carboxylate coordonné (Figure 34 et Figure 35).

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

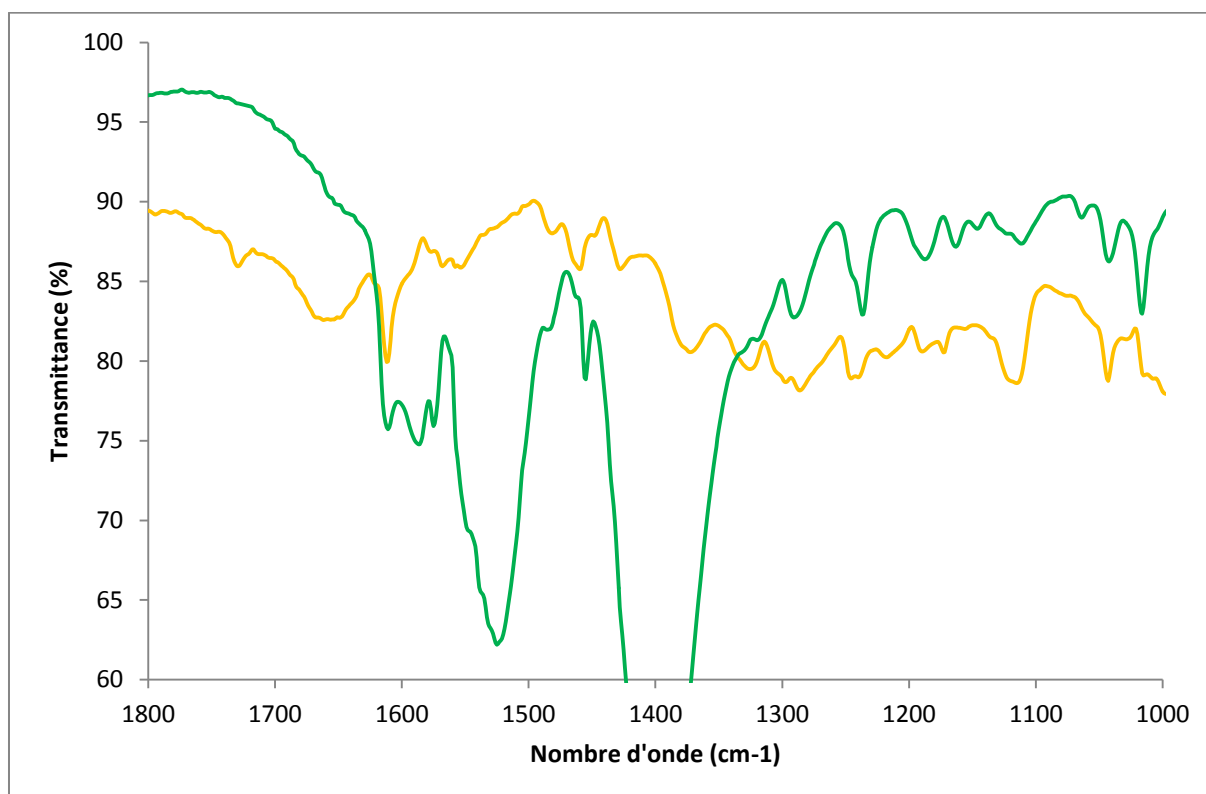


Figure 34 : Spectres IR du ligand A (jaune) et du complexe $\text{La}(\text{ligand A})_3(\text{DMSO})_x$ (vert).

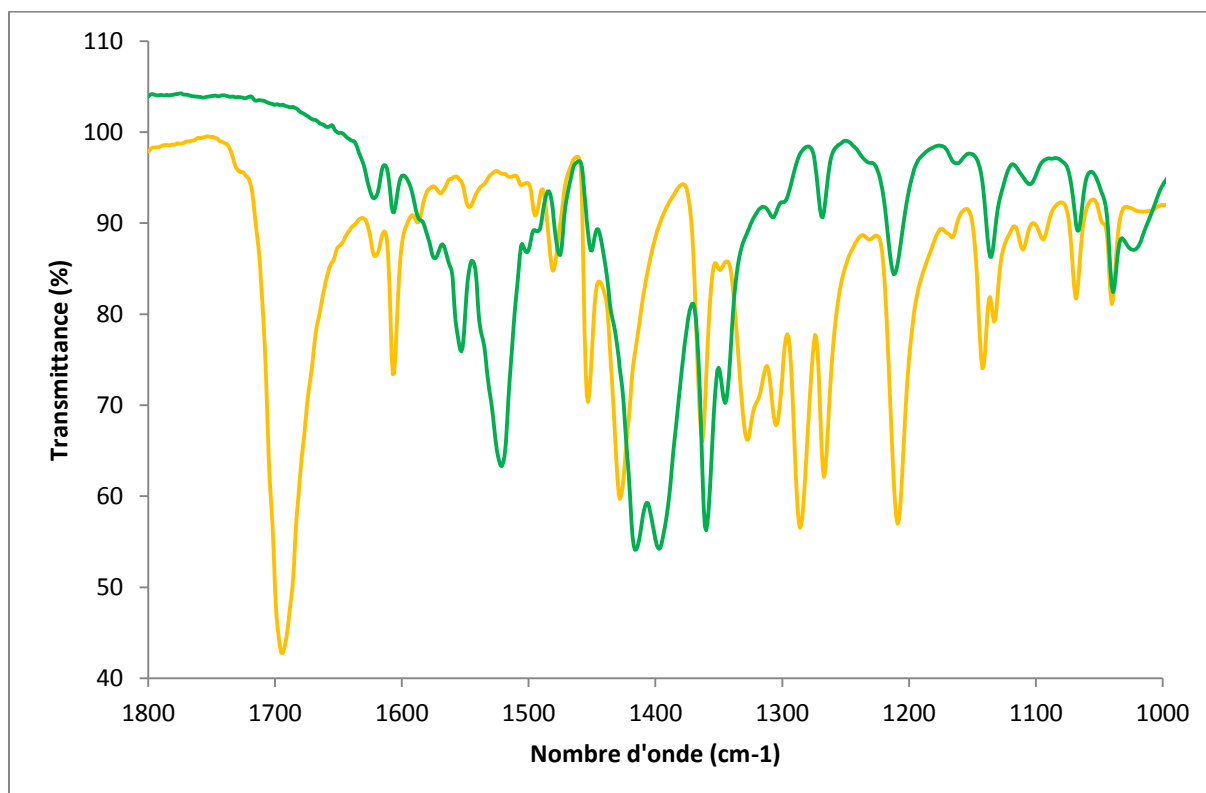


Figure 35 : Spectres IR du ligand B (jaune) et du complexe $\text{La}(\text{ligand B})_3(\text{DMSO})_x$ (vert).

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

II.5. Étude électrochimique

L'étude électrochimique des composés hétérométalliques a été réalisée par voltampérométrie cyclique (CV), et a été menée à température ambiante en présence de d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme électrolytes, à une concentration proche de 0,02 M. Les composés hétérométalliques étant trop peu solubles dans l'acétonitrile (saturation inférieure à 10^{-4} M), l'étude a été réalisée dans le DMF sec et dégazé. Les mesures ont été faites à l'aide d'une électrode de travail en carbone vitreux, à 100 mV/s. Les résultats obtenus lors de cette étude sont compilés dans le Tableau 5. Les voltampérogrammes du complexe de ruthénium ⑤ et du complexe ruthénium-lanthane $\{La[\mu\text{-}⑤]_3[CH_3CN]_x\}ClO_4$ sont donnés dans la Figure 36.

Complexe	$E_{1/2}$ oxydation	$E_{1/2}$ réduction
Complexe ⑤	986 ; 491	-1187 ; -1783 ; -1985
$\{La[\mu\text{-}⑤]_3[CH_3CN]_x\}^{6+}$	1023 ; 621	-1059 ; -1749 ; -2016
$\{Sm[\mu\text{-}⑤]_3[CH_3CN]_x\}^{6+}$	1053 ; 457	-1710 ; -1798 ; -1981
$\{Eu[\mu\text{-}⑤]_3[CH_3CN]_x\}^{6+}$	1150 ; 506	-1708 ; -1763 ; -2003

Tableau 5 : Potentiels d'oxydoréduction des complexes étudiés dans le DMF.

De manière générale, on observe que les potentiels d'oxydation du couple Ru(III)/Ru(II) augmente lors de la complexation d'un ion lanthanide par le carboxylate distal du ligand ditopique du complexe ⑤.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

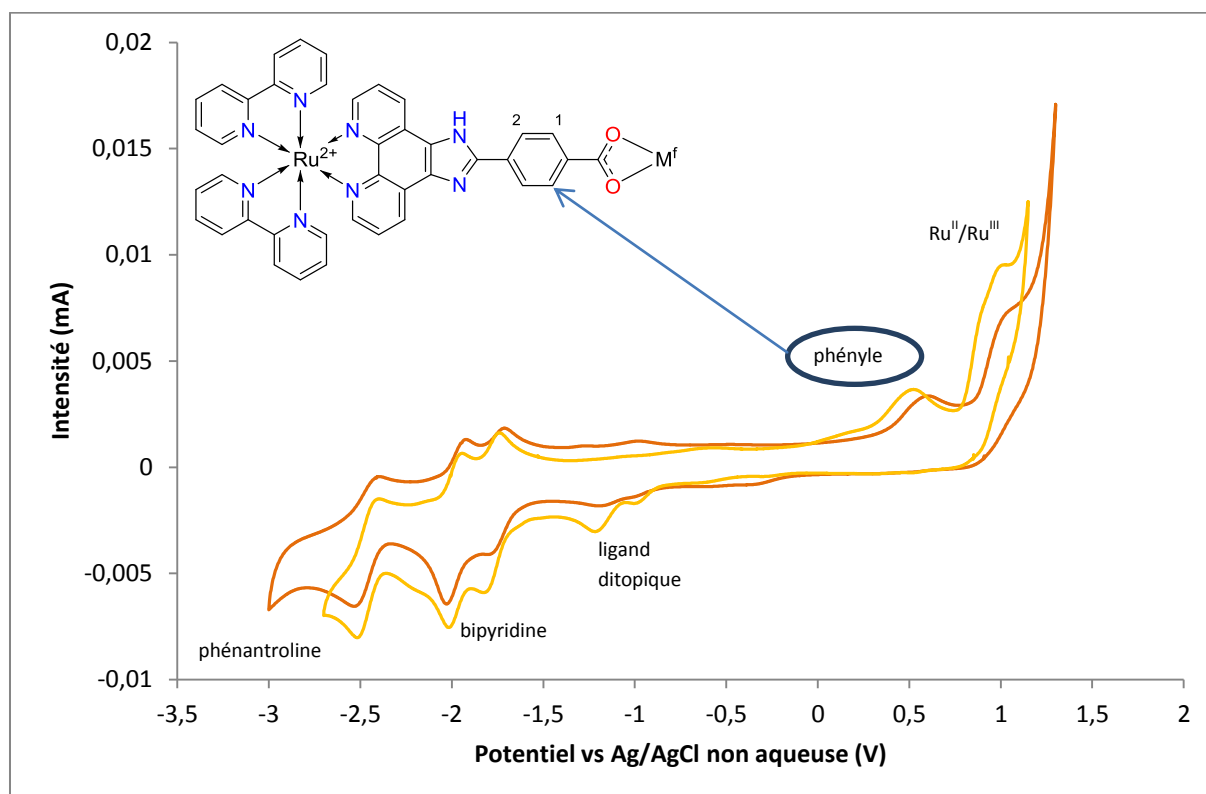


Figure 36 : Voltampérogramme des complexes ⑤ (jaune) et $\{La[\mu\text{-}⑤]_3[CH_3CN]_x\}\{ClO_4\}_6$ (rouge) dans le DMF ; $v = 100$ mV/s ; $[NBu_4ClO_4] = 0,02$ M.

Dans la partie négative du voltampérogramme, la complexation du lanthane affecte peu le comportement électrochimique du complexe ⑤. La vague de réduction associée au ligand ditopique dans le Chapitre 2 subit un décalage vers des potentiels moins négatifs après complexation (de -1187 mV à -1059 mV après complexation). Le ligand se réduit plus facilement après la complexation du lanthane. Les bipyridines sont très peu impactées par la complexation du lanthanide.

Un second phénomène transparaît pour les complexes de samarium et d'euprium : la disparition de la vague de réduction du ligand. Cette disparition peut s'expliquer de deux manières. L'assemblage peut évoluer lors de la complexation du métal f accepteur de telle sorte que la réduction soit confondue avec d'autres phénomènes, apparaissant alors sous la forme d'un épaulement difficile à observer. On remarque aussi l'apparition d'une vague irréversible vers -1710 mV. Le potentiel de réduction du ligand ditopique pourrait diminuer fortement après la complexation du métal f en se confondant avec les processus de réduction liés aux bipyridines, indiquant un fort enrichissement en électrons du ligand ditopique, et corroborerait un transfert d'électron effectif du ruthénium vers le ligand puis vers le métal f.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

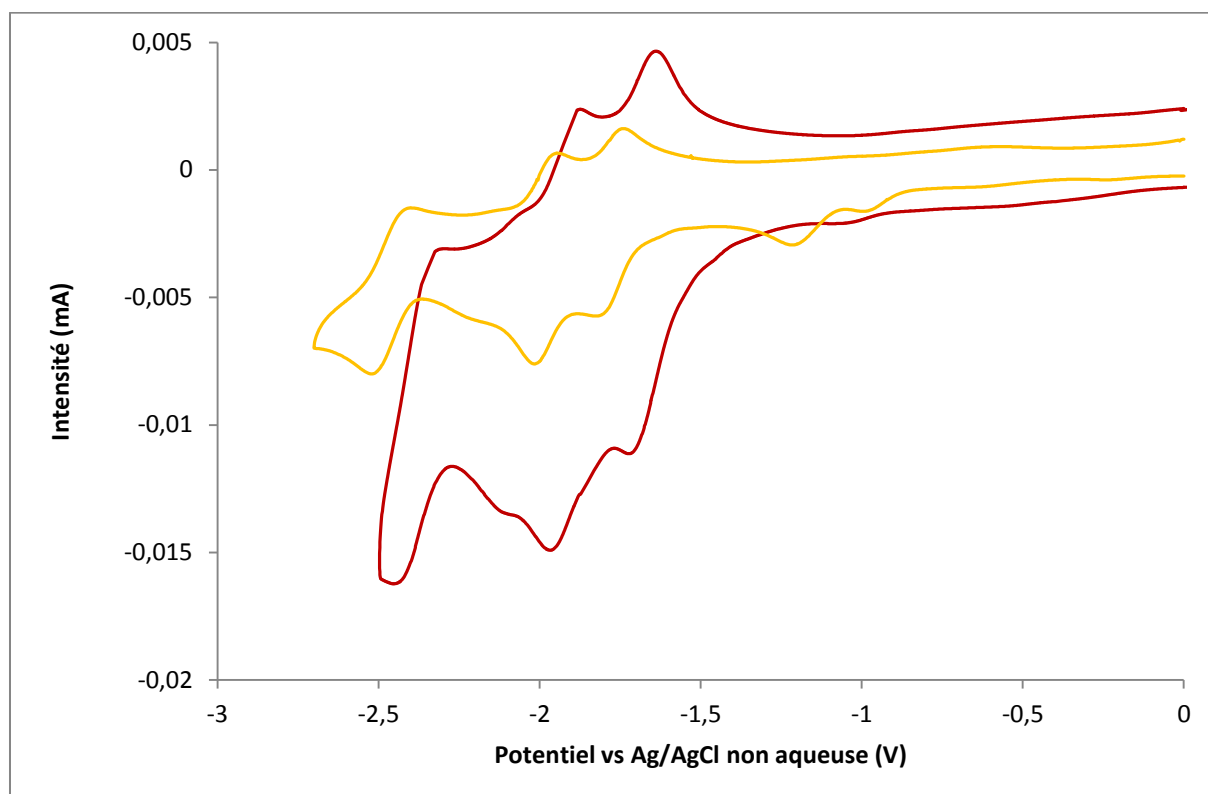


Figure 37 : Partie négative des voltampérogrammes des complexes **5** (jaune) et $\{Sm[\mu\text{-}\mathbf{5}]_3[CH_3CN]_x\}\{ClO_4\}_6$ (rouge) dans le DMF ; $v = 100 \text{ mV/s}$; $[NBu_4ClO_4] = 0,02 \text{ M}$.

II.6. Études photo-physiques des complexes

II.6.A. Étude des propriétés d'absorption

Les propriétés d'absorption dans le domaine UV-visible des complexes ont été étudiées en phase liquide. Les composés hétérométalliques sont suffisamment solubles dans l'acétonitrile, car la spectrofluorimétrie ne nécessite que des échantillons de concentration de l'ordre de 10^{-5} M . Les composés modèles sont étudiés dans le DMSO car insolubles dans l'acétonitrile. Les valeurs obtenues lors de cette étude seront comparées à celles obtenues respectivement pour les complexes de ruthénium et les ligands modèles libres.

Les composés modèles

Les spectres UV-visible des composés à base du ligand **B** sont donnés comme exemples des phénomènes d'absorption pour les composés modèles (Figure 38). Ces spectres expérimentaux ont été déconvolués pour obtenir les longueurs d'onde présentées dans le Tableau 6.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

Les propriétés d'absorption des ligands modèles sont caractéristiques des molécules polyaromatiques : beaucoup de transitions sont présentes dans le domaine ultra-violet du spectre d'absorption, toutes liées à des processus de type LLCT. Lorsqu'un lanthanide est coordonné au carboxylate terminal, certaines de ces transitions coalescent pour diminuer le nombre de transitions observables. Le spectre d'absorption ne change toutefois pas d'allure générale, et seule la déconvolution des spectres expérimentaux permet de mettre à jour ces phénomènes.

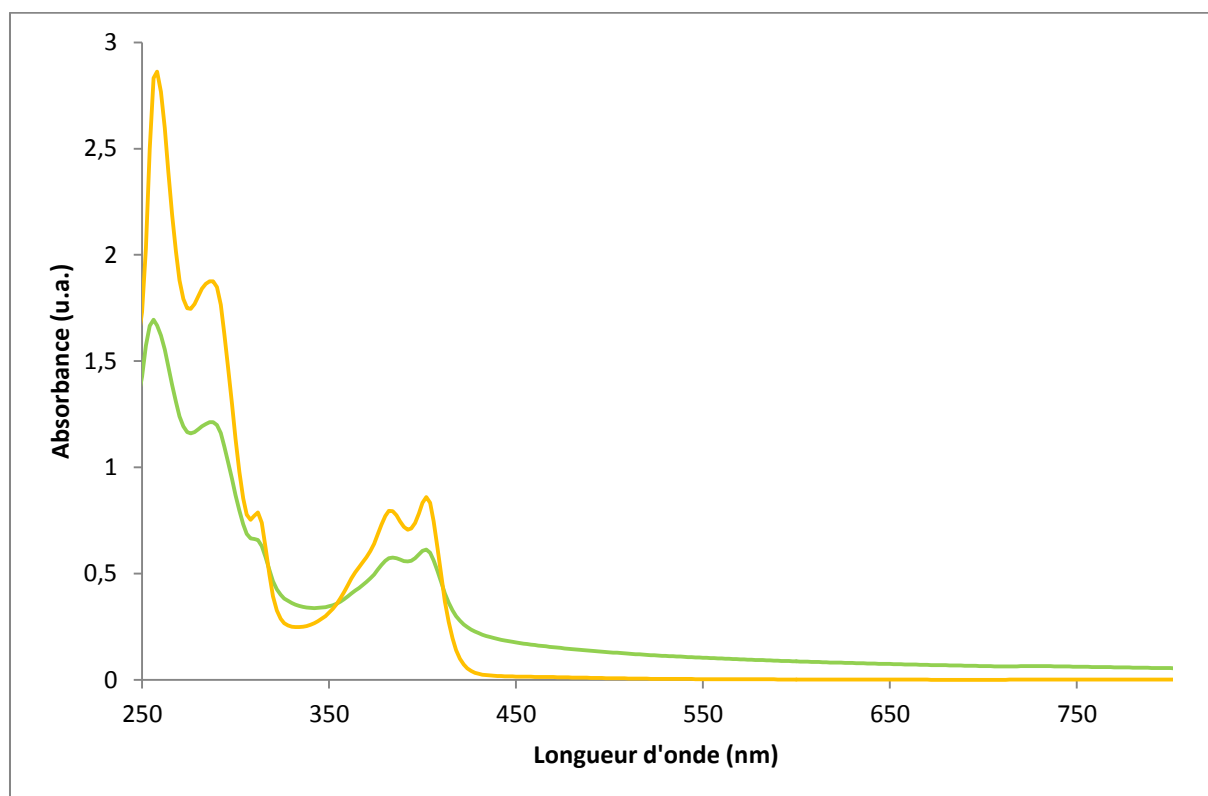


Figure 38 : Spectres UV-visible du ligand B (jaune) et du complexe La(ligand B)₃ (vert) dans le DMSO.

Ligand	Complexe	Longueurs d'onde (nm)
A	Ligand libre	266 ; 293 ; 319 ; 337 ; 352 ; 368
	La	266 ; 318 ; 337 ; 354 ; 371
	Sm	262 ; 318 ; 337 ; 354 ; 371
B	Ligand libre	246 ; 257 ; 269 ; 287 ; 314 ; 333 ; 365 ; 383 ; 402
	La	254 ; 289 ; 314 ; 341 ; 382 ; 403

Tableau 6 : Longueurs d'onde d'absorption des complexes modèles étudiés dans le DMSO.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

Les composés hétérométalliques

Typiquement, les spectres d'absorption des complexes hétérométalliques dans le domaine UV-visible ont des profils similaires à ceux des complexes de ruthénium initiaux, comme présenté sur la Figure 39. Les spectres expérimentaux ont été déconvolués (Figure 40) pour obtenir les longueurs d'onde présentées dans le Tableau 7. L'attribution des bandes peut être réalisée par comparaison avec l'affectation effectuée lors du Chapitre 2. La bande fine vers 285 nm correspond à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ centrée sur les bipyridines. La gamme de longueurs d'onde allant de 300 à 400 nm est le siège de plusieurs transitions d'intensité peu élevée. Il s'agit d'un mélange de transitions LLCT, MLCT et MLLCT. On observe entre 420 et 470 nm deux bandes d'absorption dans le visible, correspondant aux transitions MLCT qui sont la cause des propriétés de luminescence des complexes de ruthénium. Enfin, une dernière transition MLCT observable sur l'un des complexes seulement se trouve au-delà de 500 nm et a un coefficient d'absorption molaire très faible.

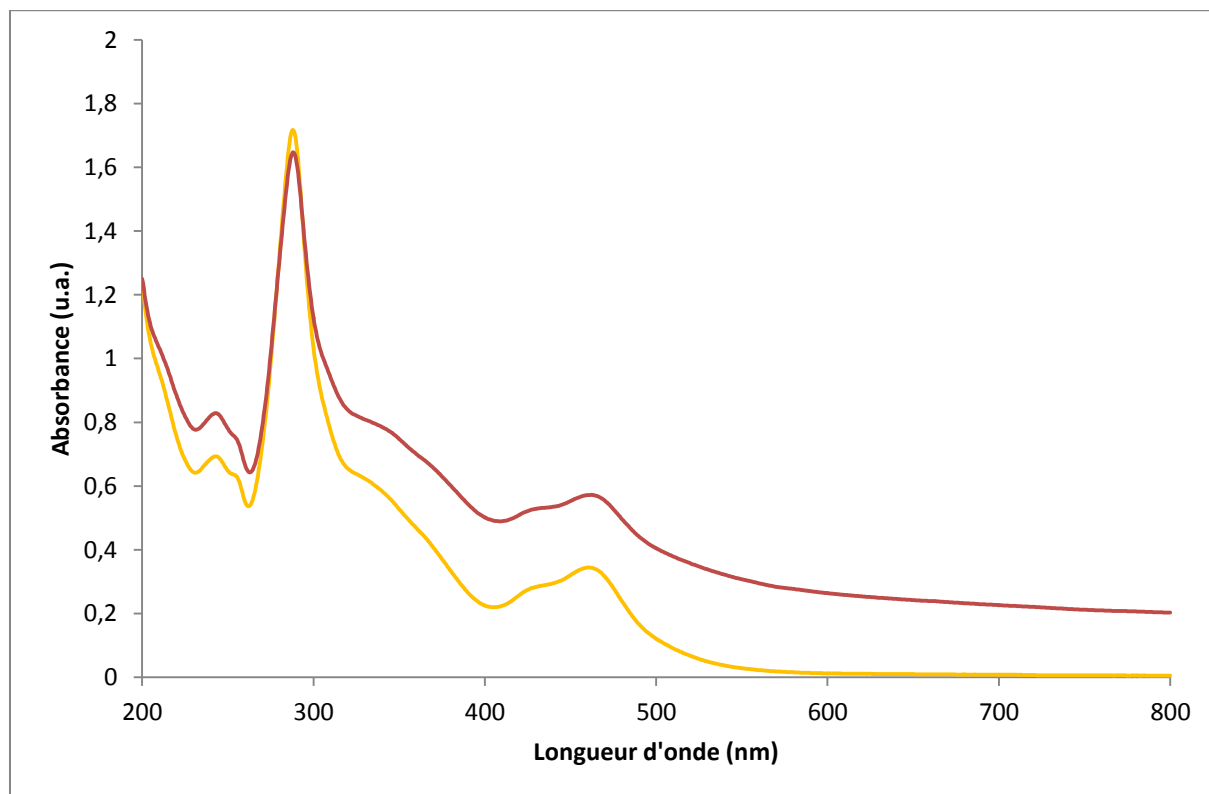


Figure 39 : Spectres UV-visible des complexes ⑤ (jaune) et $\{La[\mu\text{-}⑤]_3[CH_3CN]_x\}\{ClO_4\}_6$ (rouge) dans l'acétonitrile.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

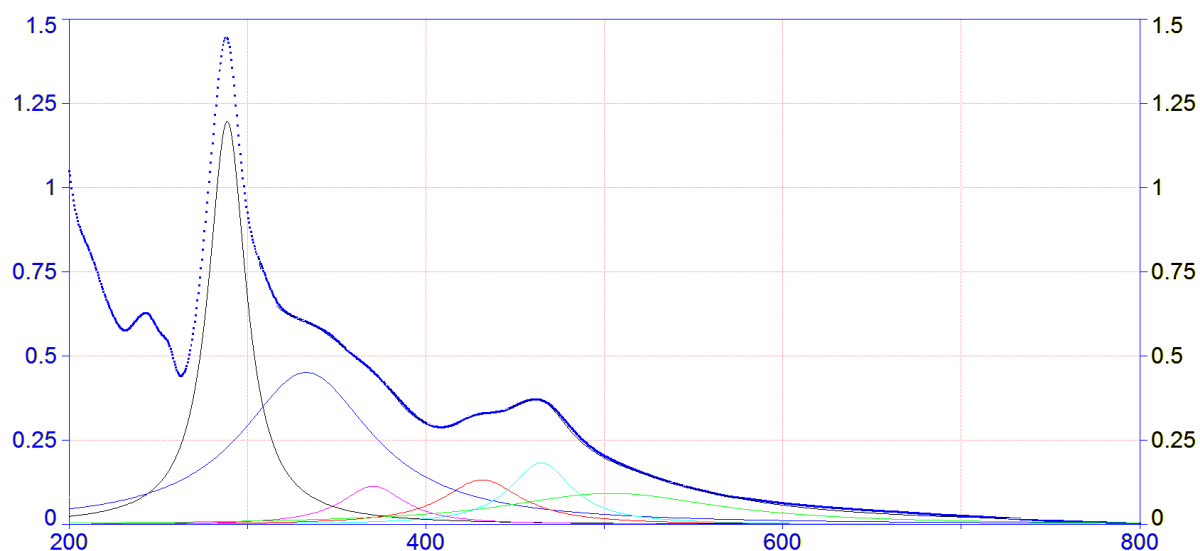


Figure 40 : Spectre UV-visible du complexe $\{La[\mu\text{-}\textcircled{5}]_3[CH_3CN]_x\}\{ClO_4\}_6$ déconvolué.

Ligand	Complexe	LLCT	LLCT – MLLCT – MLCT	MLCT	MLCT
$\textcircled{5}$	Ru	286	327 ; 346	428 ; 460	-
	La-Ru ₃	289	333 ; 375	432 ; 465	504
	Sm-Ru ₃	287	334 ; 366	430 ; 463	-
	Eu-Ru ₃	287	337 ; 370	428 ; 462	-
	U-Ru ₄	286	310 ; 338 ; 368	427 ; 463	-
$\textcircled{6}$	Ru	286	324 ; 361	431 ; 462	-
	La-Ru ₃	287	329 ; 349	429 ; 464	-
$\textcircled{8}$	Ru	284	316 ; 356 ; 375	424 ; 459	546
	La-Ru ₃	286	326 ; 361 ; 377	426 ; 458	-
	Sm-Ru ₃	285	325 ; 359 ; 376	423 ; 455	-
	U-Ru ₄	284	324 ; 359 ; 373	423 ; 455	-

Tableau 7 : Longueurs d'onde d'absorption (nm) des complexes de ruthénium et hétérométalliques étudiés dans l'acétonitrile.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

Suivi par UV-visible de la formation des complexes de métaux f

Un suivi par spectroscopie UV-visible de la formation du complexe $\{\text{Sm}[\mu\text{-}\textcircled{5}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$ a été réalisé. On prépare en milieu anhydre deux solutions, l'une de *N,N*-bis(triméthylsilyl)amidure de samarium (III) à $1,22 \cdot 10^{-3}$ M dans l'acétonitrile, et l'autre de complexe $\textcircled{5}$ à 10^{-4} M dans l'acétonitrile. Dans une cuve en quartz, on verse 2,5 mL de solution de ruthénium, puis on ajoute 18 μL (0,09 équivalent en samarium), 36 μL (0,18 équ.), 54 μL (0,26 équ.) ou 71 μL (0,34 équ.) de solution de samarium, de façon à limiter les effets de la dilution à moins de 5%.

La modification du spectre UV-visible du complexe monométallique initial est très faible (Figure 41). On observe une augmentation générale du coefficient d'absorption molaire de toutes les transitions électroniques, sauf des transitions MLCT situées autour de 440 nm. Ce dosage fait apparaître deux points isobestiques à 422 et 472 nm (Figure 41 en encart), caractéristique de la formation progressive d'une seule espèce dans le milieu réactionnel.

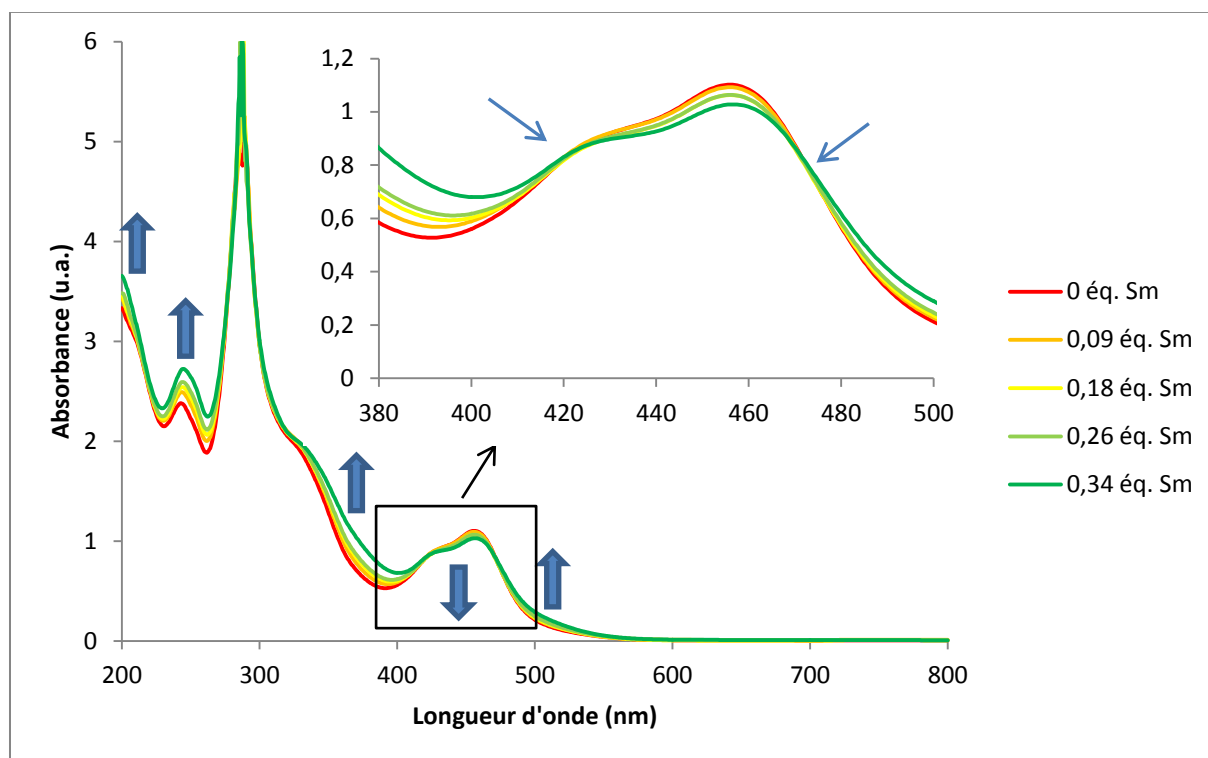


Figure 41 : Suivi par UV-visible de la formation du complexe $\{\text{Sm}[\mu\text{-}\textcircled{5}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$ et indication des modifications de coefficient d'absorption molaire. Les flèches sur l'encart indiquent les deux points isobestiques.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

II.4.B. Propriétés de luminescence

Les composés modèles

Les lanthanides étudiés ont pour caractéristique d'émettre dans le visible. Malheureusement, le samarium (entre 550 et 650 nm) et l'euprium (entre 600 et 620 nm) émettent à des longueurs d'onde très proches de celle des complexes de ruthénium étudiés (autour de 620 nm). La prépondérance du ruthénium dans les édifices hétérométalliques et dans les phénomènes de luminescence associés va masquer la luminescence des lanthanides, et celle-ci sera compliquée à observer par spectrofluorimétrie. De ce fait, une étude sur le complexe modèle $\text{Sm}(\text{ligand A})_3$ a été entreprise. Celle-ci a été menée dans le DMSO sec et dégazé. Le complexe de samarium est soumis à une irradiation à 360 nm afin de photo-exciter le fragment phénanthrène situé dans la partie proximale du ligand modèle. Le fragment phénanthrène émettant dans le bleu, ce protocole permettra d'étudier la faisabilité d'un transfert d'énergie de la partie proximale du ligand ditopique au métal f en observant la luminescence du samarium. Le spectre d'émission mesuré est présenté sur la Figure 42.

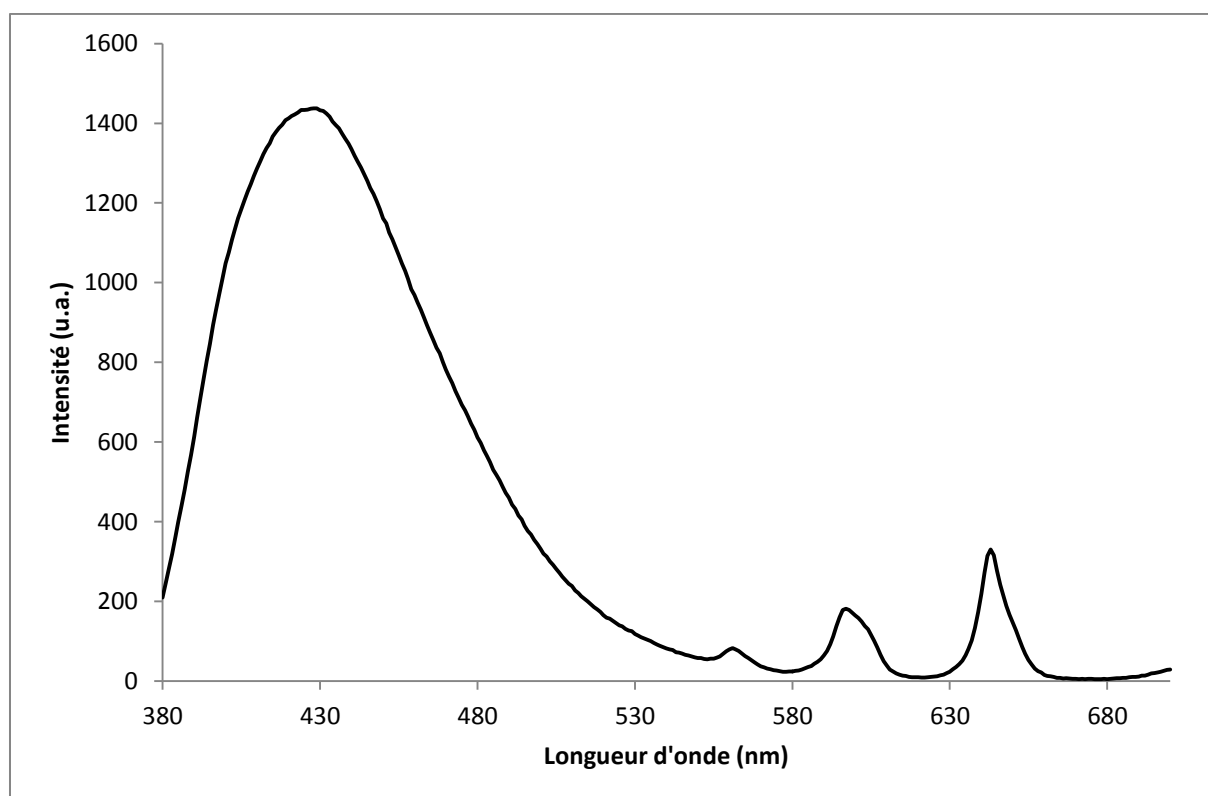


Figure 42 : Spectre d'émission du complexe $\text{Sm}(\text{ligand A})_3$ dans le DMSO sec et dégazé après excitation à 360 nm.

On observe sur le spectre d'émission les trois bandes d'émission caractéristiques du samarium, à 561 nm, 597 nm et 643 nm, en plus de la luminescence du ligand à 428 nm. Ce résultat

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

confirme que le ligand modèle est capable d'effectuer une transition LMCT après photo-excitation du fragment modélisant la source de l'électron photo-excité des complexes hétérométalliques. La transposition de ce comportement aux systèmes ruthénium-métal f est donc envisageable.

Les composés hétérométalliques

Les expériences de spectrofluorimétrie ont été conduites à température ambiante, dans l'acétonitrile dégazé. Tous les complexes étudiés ont été soumis à une irradiation à 452 nm pendant 1,2 ns, puis leurs spectres d'émission et le temps de vie de leur état excité ont été enregistrés (spectre d'émission et décroissance du complexe $\{\text{Sm}[\mu\text{-}\textcircled{5}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$ donnés comme exemples dans la Figure 43). Les mesures sont compilées dans le Tableau 8.

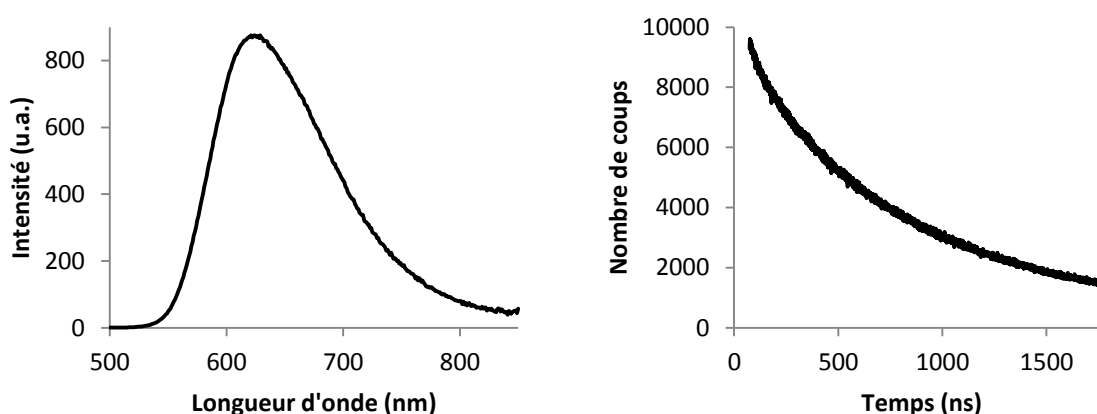


Figure 43 : Spectre d'émission du complexe $\{\text{Sm}[\mu\text{-}\textcircled{5}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$ dans l'acétonitrile dégazé après excitation à 452 nm (gauche) et déclin de fluorescence à 625 nm (droite).

Les bandes d'émission des complexes de ruthénium sont généralement larges, et les composés hétérométalliques ne dérogent pas à cette tendance. On note un léger déplacement bathochrome des complexes hétérométalliques $\textcircled{5}\text{-M}^f$, et hypsochrome des complexes hétérométalliques $\textcircled{8}\text{-M}^f$.

Concernant les temps de vie de l'état excité des espèces étudiées, des différences notables ont pu être mesurées. On remarque que les trois familles de composés étudiés peuvent être classées dans deux catégories distinctes, en fonction de la géométrie linéaire ou coudée du ligand ditopique :

- les composés hétérométalliques du complexe $\textcircled{5}$ montrent une diminution du temps de vie par rapport à celui du complexe de ruthénium de départ ;
- les composés hétérométalliques des complexes $\textcircled{6}$ et $\textcircled{8}$ montrent une augmentation significative du temps de vie de leur état excité.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

Complexe	$\lambda_{\text{émission}}$ (nm)	τ (ns)
Complexe ⑤	617	1138
$\{\text{La}[\mu\text{-}\textcircled{5}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$	622	993
$\{\text{Nd}[\mu\text{-}\textcircled{5}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$	626	822
$\{\text{Sm}[\mu\text{-}\textcircled{5}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$	625	817
$\{\text{Eu}[\mu\text{-}\textcircled{5}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$	624	803
$\{\text{U}[\mu\text{-}\textcircled{5}]_4[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{8+}$	632	909
Complexe ⑥	628	714
$\{\text{La}[\mu\text{-}\textcircled{6}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$	628	1051
Complexe ⑧	632	650
$\{\text{La}[\mu\text{-}\textcircled{8}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$	628	794
$\{\text{Sm}[\mu\text{-}\textcircled{8}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{6+}$	626	872
$\{\text{U}[\mu\text{-}\textcircled{8}]_4[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}^{8+}$	626	785

Tableau 8 : Données spectrofluorimétriques de l'émission des complexes polymétalliques étudiés et des complexes de ruthénium associés dans l'acétonitrile sec dégazé.

La diminution du temps de vie de l'état excité peut s'expliquer par la dissipation de l'énergie de cet état par un accepteur. Dans le Chapitre 2, la fonction carbonyle de l'acide carboxylique jouait ce rôle de vibreur dissipateur d'énergie ; dans cette partie de l'étude, l'accepteur d'énergie sera plutôt le métal f, qui peut accepter cette énergie et la dissiper ultérieurement en émettant un photon (désexcitation radiative) ou en échauffant le milieu réactionnel par vibration (désexcitation non radiative). Cela signifie qu'une communication électronique s'établit entre les deux centres métalliques.

L'augmentation du temps de vie observée pour les systèmes possédant un ligand coudé peut être expliquée par la complexation du métal f empêchant le carbonyle de vibrer pour dissiper l'énergie ; cela indique que l'électron ne peut pas transiter facilement jusqu'au métal f comme précédemment décrit. L'influence de la structure électronique du ligand ditopique et des orbitales moléculaires des complexes a donc un rôle majeur dans l'explication de ces phénomènes.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

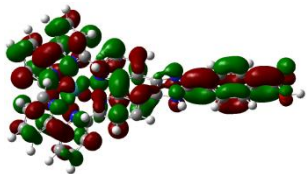
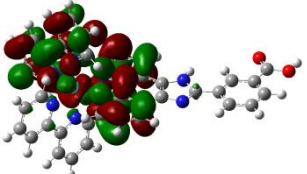
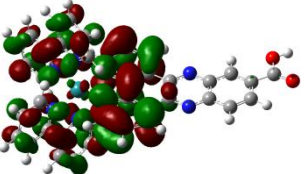
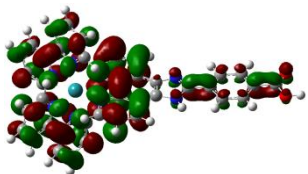
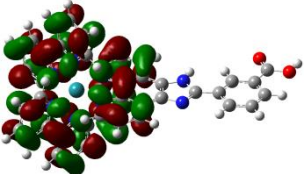
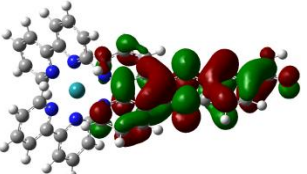
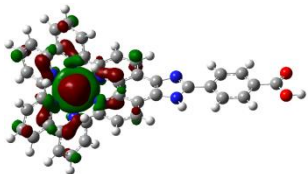
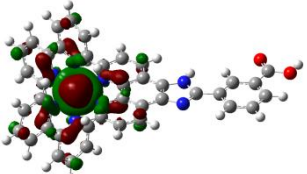
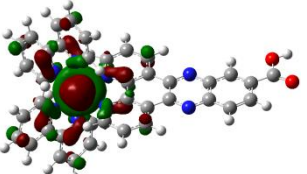
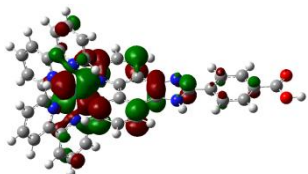
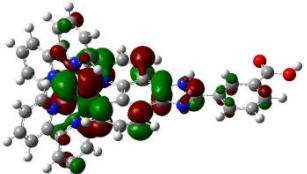
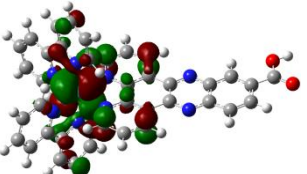
Orbitales	Complexe ⑤	Complexe ⑥	Complexe ⑧
LUMO+1	 -2,738 eV	 -2,694 eV	 -2,856 eV
LUMO	 -2,829 eV	 -2,810 eV	 -3,505 eV
HOMO	 -6,160 eV	 -6,157 eV	 -6,213 eV
HOMO-1	 -6,279 eV	 -6,266 eV	 -6,373 eV

Tableau 9 : Orbitales moléculaires calculées par DFT des complexes ⑤, ⑥ et ⑧ et valeurs des énergies associées.

Les données sur les temps de vie peuvent être reliées aux calculs théoriques entrepris dans le Chapitre 2 ; les orbitales HOMO-1 à LUMO+1 des complexes ⑤, ⑥ et ⑧ sont rappelées dans le Tableau 9. Les orbitales HOMO et HOMO+1 du complexe ⑤ sont présentes sur la totalité du ligand, alors que celles du complexe ⑥ sont localisées dans l'environnement proche du ruthénium. L'électron photo-excité peut donc accéder au métal f accepteur uniquement pour le complexe ⑤.

Les composés de ⑧ ont un comportement qui va à l'encontre des calculs théoriques, qui statuaient en faveur d'une localisation de la LUMO sur la totalité du ligand ditopique. Les calculs menant à l'analyse de la population de chaque transition (présentés en Annexe 1) répondent toutefois au problème : la LUMO n'est atteinte que par la MLCT à 523 nm, les MLCT entre 430 et 460 nm ne permettant d'atteindre majoritairement que la LUMO+1, uniquement située autour du ruthénium. C'est pourquoi l'électron photo-excité ne peut pas transiter jusqu'au métal f qui accepterait son énergie, résultant en une augmentation du temps de vie des composés hétérométalliques.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

Un phénomène très particulier ressort de l'étude des temps de vie des complexes hétérométalliques ⑤-M^f, permettant de répartir ces composés dans trois sous-catégories :

- le complexe de lanthane, qui a un temps de vie proche de la microseconde, correspondant à une faible diminution du temps de vie ;
- les complexes de lanthanides accepteurs (néodyme, samarium, europium), qui ont un temps de vie entre 803 et 822 ns, soit une diminution d'environ 330 ns ;
- le complexe d'actinide accepteur (uranium), qui a un temps de vie de 909 ns, soit une diminution d'environ 230 ns.

La diminution du temps de vie du composé de lanthane par rapport au complexe ⑤ peut s'expliquer par la présence d'acétonitrile dans la sphère de coordination du métal. Ces molécules de solvant peuvent dissiper l'énergie par vibration au travers de la liaison C≡N. Ce phénomène est présent pour tous les métaux étudiés, mais le complexe de lanthane permet d'avoir une estimation de l'énergie dissipée uniquement par les molécules d'acétonitrile.

La diminution des temps de vie de la seconde sous-catégorie est expliquée par la complexation du lanthanide (plus de 300 ns de baisse). Les valeurs des temps de vie des complexes de néodyme, de samarium et d'europium sont comprises dans un intervalle de 20 ns, de l'ordre de l'erreur de mesure de l'appareil. Cette diminution du temps de vie n'est donc pas liée à la nature de l'ion lanthanide.

La diminution du temps de vie du composé d'uranium est plus faible que pour ceux de lanthanides, mais pourrait s'expliquer par plusieurs facteurs dépendants de la nature même du métal f. Premièrement l'uranium (IV) dispose d'une chimie de coordination particulière, alliant interactions ionique et covalente, ce qui peut modifier le comportement de l'électron photo-excité. Deuxièmement, la densité de charge de l'ion U⁴⁺ est plus élevée que celle des ions Ln³⁺, ce qui pourrait là encore modifier le comportement de l'électron photo-excité. Enfin, la structure même de l'assemblage polymétallique ruthénium-uranium n'est pas définie, et peut être différente de celle des complexes de lanthanides étudiés. Pour ces différentes raisons, le temps de vie du composé d'uranium peut difficilement être comparé à ceux des composés de lanthanides.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

III. Conclusion

L'étude du comportement de trois des complexes étudiés dans le Chapitre 2 lors de la complexation de métaux f a été entreprise, et a donné des résultats particulièrement intéressants pour les composés du complexe **(5)**. Si la synthèse de complexes bimétalliques n'a pas pu aboutir, la formation de métallo-étoiles polymétalliques a été réalisée. La symétrie des ligands pontants utilisés a un fort impact sur la résolution en spectrométrie RMN, et a conduit à la synthèse de composés modèles afin de prouver que le ruthénium n'est pas à l'origine de ce phénomène. La caractérisation par spectrométrie de masse de ces composés modèles a par ailleurs permis d'affirmer la formation d'espèces discrètes de formule Ru_6Ln_2 , stoechiométrie dont le rapport 3/1 a pu être confirmé par X-EDS. L'impact des métaux f a pu être mesuré lors de l'étude photo-physique des composés synthétisés, ce qui a permis de déterminer quels ligands permettent d'effectuer un transfert d'énergie/d'électron entre le ruthénium et le métal f. Ainsi, les composés pontés par des ligands ditopiques coudés (**(6)** et **(8)**) présentent des temps de vie d'état excité plus élevés, s'expliquant par un blocage de l'électron photo-excité à proximité du ruthénium. Les composés possédant un ligand ditopique linéaire ont été étudiés plus en détail. On observe une inhibition du phénomène de luminescence, caractéristique d'un transfert métal d-métal f, dont la nature reste encore à prouver. Le comportement varie selon que l'on complexe un métal f trivalent non accepteur, trivalent accepteur ou tétravalent accepteur : les premiers voient leur temps de vie baisser légèrement, quand les seconds et les troisièmes subissent une baisse plus ou moins conséquente. Cette étude a montré que les systèmes étudiés permettent d'établir une communication métal d-métal f, selon des conditions dictées par les relations structure-activité du ligand pontant les deux centres métalliques : linéarité, localisation des OM, nature du cœur azoté, nature des substituants, etc.

IV. Références

1. Sun, C.-D. and W.T. Wong, *Heteroleptic polypyrazolylborate complexes of the lanthanides : syntheses and molecular structures of [Nd{HB(pz)₃}₂Cl(H₂O)]* (HB(pz)₃ = hydrotris(pyrazol-1-yl)borate) and [Nd{HB(pz*)₃}₂Cl₂] (HB(pz*)₃ = hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borate ; L = 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine). *Inorganica Chimica Acta*, 1997. **255**: p. 355-360.
2. Mishra, S., *Anhydrous scandium, yttrium, lanthanide and actinide halide complexes with neutral oxygen and nitrogen donor ligands*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2008. **252**: p. 1996-2025.
3. Liu, S.-Y., et al., *Synthesis and Molecular Structures of Hydrotris(dimethylpyrazolyl)borate Complexes of the Lanthanides*. *Inorganic Chemistry*, 1996. **35**: p. 76-81.
4. Tshuva, E.Y., I. Goldberg, and M. Kol, *Zirconium Complexes of Amine-Bis(phenolate) Ligands and Catalysts for 1-Hexene Polymerization: Peripheral Structural Parameters Strongly Affect Reactivity*. *Organometallics*, 2001. **20**: p. 3017-3028.
5. Dargaville, T.R., et al., *Chemistry of Novolac Resins. II. Reaction of Model Phenols with Hexamethylenetetramine*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1997. **35**(8): p. 1389-1398.
6. Kerton, F.M., A.C. Whitwood, and C.E. Willans, *A high-throughput approach to lanthanide complexes and their rapid screening in the ring opening polymerisation of caprolactone*. *Dalton Transactions*, 2004: p. 2237-2244.
7. Andrea, T., et al., *Synthesis and characterization of new thorium and uranium phenolate complexes*. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2007. **692**: p. 1074-1080.
8. Ouchi, A., et al., *Structure of rare earth carboxylates in dimeric and polymeric forms*. *Coordination Chemistry Reviews*, 1988. **92**: p. 29-43.
9. Favas, M.C., et al., *Crystal structure of gadolinium(III) acetate tetrahydrate. Stereo-chemistry of the nine-co-ordinate [M(bidentate ligand)₃(unidentate ligand)₃]/± system*. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1980(3): p. 454-458.
10. Bartyzel, A., et al., *X-ray studies of lanthanide(III) complexes with 4-hydroxy-3-methoxybenzoate anion*. *Journal of Coordination Chemistry*, 2008. **61**(6): p. 836-846.
11. Liu, S.-J., et al., *An Unprecedented Decanuclear GdIII Cluster for Magnetic Refrigeration*. *Inorganic Chemistry*, 2013. **52**(16): p. 9163-9165.
12. Zhang, Y., et al., *Dysprosium complexes with mono-/di-carboxylate ligands—From simple dimers to 2D and 3D frameworks*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014. **219**: p. 1-8.
13. Fischbach, A., et al., *Structure–Reactivity Relationships in Rare-Earth Metal Carboxylate-Based Binary Ziegler-Type Catalysts*. *Organometallics*, 2006. **25**(7): p. 1626-1642.
14. Loiseau, T., et al., *The crystal chemistry of uranium carboxylates*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2014. **266–267**: p. 69-109.
15. Charpin, P., et al., *Structure of a tetranuclear uranium(IV) compound: hemiaquatetrakis(trifluoroacetato)uranium(IV)–4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosane (4/2)*. *Acta Crystallographica Section C*, 1990. **46**(10): p. 1778-1781.
16. Zhang, S., et al., *Eu-MOFs with 2-(4-Carboxyphenyl)imidazo[4,5-f]-1,10-phenanthroline and Ditopic Carboxylates as Coligands : Synthesis, Structure, High Thermostability, and Luminescence Properties*. *Inorganic Chemistry*, 2014. **53**(20): p. 10952-10963.
17. Cai, Z., M. Zhou, and J. Xu, *Degenerate four-wave mixing determination of third-order optical nonlinearities of three mixed ligand nickel(II) complexes*. *Journal of Molecular Structure*, 2011. **1006**: p. 282-287.
18. Steck, E.A. and A.R. Day, *Reactions of Phenanthraquinone and Retenequinone with Aldehydes and Ammonium Acetate in Acetic Acid Solution*. *Journal of the American Chemical Society*, 1943. **65**(3): p. 452-456.

CHAPITRE 3 : COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES D-F

19. Ossipov, D., E. Zamaratski, and J. Chattopadhyaya, *Dipyrido[3,2- α :2',3'-c]phenazine-Tethered Oligo-DNA : Synthesis and Thermal Stability of Their DNA-DNA and DNA-RNA Duplexes and DNA-DNA-DNA Triplexes*. Helvetica Chimica Acta, 1999. **82**: p. 2186-2200.

PARTIE 2 : CHIMIE DES MATÉRIAUX

CHAPITRE 4 : POLYMÈRES DE COORDINATION D-F

I. Introduction bibliographique

I.1. Introduction générale

La seconde partie du projet est axée sur la chimie des matériaux. Dans le Chapitre 3, il a été montré que la présence d'un métal f dans un système contenant des métaux d avait une influence notoire sur les propriétés physico-chimiques du système. Il s'agit maintenant d'étendre cette étude comparative locale aux effets d-f globaux dans des systèmes 3D contenant métaux d et f de manière homogène dans la matrice. Peu d'exemples de matériaux moléculaires d-f existent, souvent en raison de réactivités différentes : la chimie des métaux d est généralement gouvernée par le champ du ligand, quand celle des métaux f est basée essentiellement sur les interactions ioniques.

Les matériaux d-f homogènes sont des matériaux recherchés pour leurs propriétés attendues dans de nombreux domaines de la haute technologie (électronique, magnétisme) ou de la catalyse. Ces matériaux d-f homogènes sont aussi des modèles d'un matériau très difficile à étudier à cause de sa dangerosité intrinsèque : le combustible irradié des centrales nucléaires.

Une des problématiques majeures est donc l'élaboration d'un protocole de synthèse d'un matériau contenant métaux d et f dans une même matrice de manière homogène. Les polymères de coordination peuvent servir de précurseurs de matériaux durs (oxydes, carbures) dont la synthèse se fait généralement par auto-assemblage d'ions métalliques grâce à un ligand organique ditopique.

Dans cette partie, la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (DHBQ) est un ligand de ce type déjà étudié auparavant au laboratoire [1] pour sa faculté à former des polymères de coordination mixtes f-f'. De plus, la molécule possède une structure π délocalisée permettant une interaction électronique entre les métaux. On se propose d'étudier de façon préliminaire la possibilité d'obtenir des systèmes mixtes d-f.

I.2. Les polymères de coordination

Les polymères de coordination sont des polymères hybrides organique-inorganique, dont la structure contient des ions métalliques liés entre eux par des ligands organiques. Ces polymères sont

CHAPITRE 4 : POLYMÈRES DE COORDINATION D-F

classés en trois catégories, selon qu'ils soient unidimensionnels (chaînes), bidimensionnels (feuillet) ou tridimensionnels (blocs). La géométrie du ligand est un facteur important à prendre en compte [2]. Pour un même métal, un ligand va pouvoir donner des polymères en 1D, 2D ou 3D selon le nombre de sites de coordination qu'il offre aux ions métalliques (Figure 1).

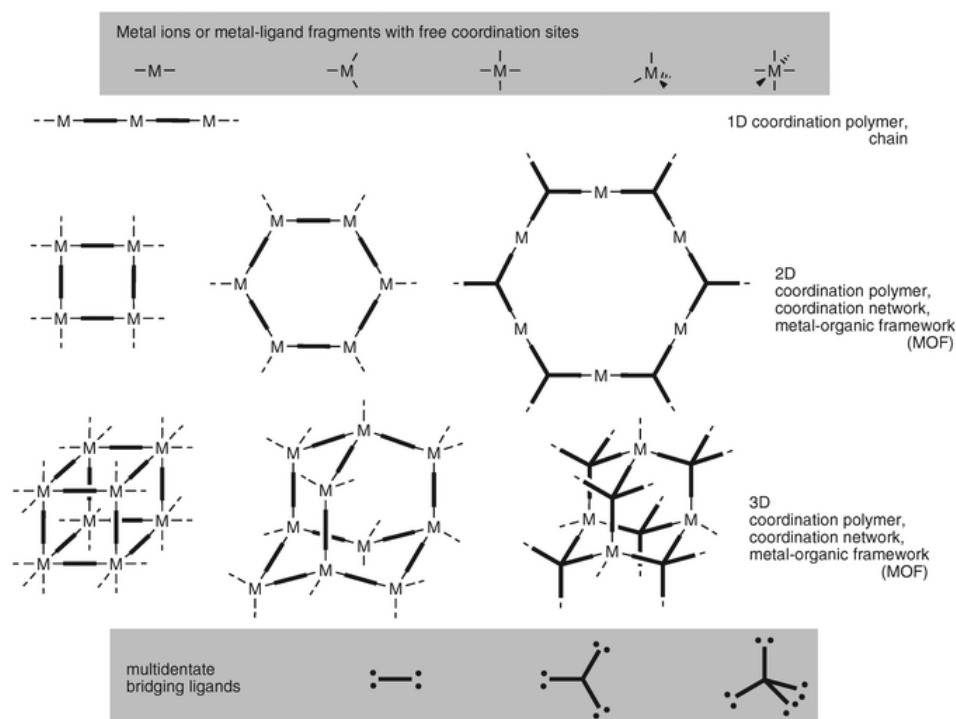


Figure 1 : Représentation schématique de la construction de différents réseaux en fonction du ligand pontant [3].

La synthèse de ces matériaux s'effectue généralement par auto-assemblage [4], en mettant en présence les sels métalliques avec les ligands organiques pontants. Les liaisons entre les différentes unités formant le polymère peuvent alors être de deux sortes : des interactions faibles (interactions π - π , liaisons hydrogène), ou plus couramment des liaisons de coordination.

Les applications recherchées pour ces matériaux sont extrêmement variées, étant donné le nombre important de métaux et de ligands utilisables. Une des premières utilités envisagée pour de tels réseaux consiste au stockage de petites molécules. En effet, certains polymères, appelés *metal-organic frameworks* (MOF) ont une structure poreuse induite par leur cristallinité et la taille des ligands séparant les nœuds. En modifiant la taille du ligand, il est ainsi possible d'obtenir des pores allant jusqu'à presque 12 Å de diamètre pour le MOF-177, dans lequel une molécule de buckminsterfullerène C_{60} peut s'insérer [5]. Toutefois, dans ce domaine d'études, les applications les plus recherchées sont le stockage de dihydrogène pour les piles à combustible [6]. Ces matériaux sont aussi étudiés pour leurs propriétés de luminescence, de conductivité électrique, de magnétisme ou de sonde moléculaire [7].

Ces composés peuvent également servir de précurseurs à des céramiques (oxydes, etc.) ou des intermétalliques (carbures, etc.) via une conversion généralement thermique. Le but final est de contrôler les propriétés liées à la structure, à la microstructure et à la morphologie des grains de matière finaux via un contrôle de ces paramètres au niveau du précurseur.

I.3. La 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone

Dans cette étude, nous nous intéressons à l'utilisation comme linker de la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (DHBQ). Son dérivé chloré, l'acide chloranilique (CAN), présente des modes de coordination similaires à ceux de la DHBQ, et les composés de CAN pourront être assimilés à des composés de DHBQ d'un point de vue structural. (Figure 2).

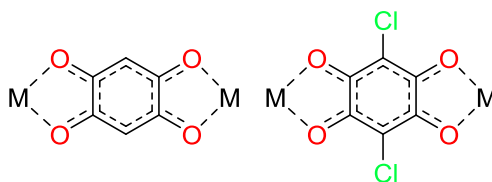


Figure 2 : Représentation schématique de la coordination des ligands DHBQ (à gauche) et CAN (à droite).

I.3.A. Les composés de métaux d

La chimie des dihydroxyquinones est connue depuis le XIX^e siècle, mais les polymères de coordination formés avec des métaux de transition ne sont étudiés que depuis la seconde moitié du XX^e siècle [8]. C'est ainsi que les polymères de cobalt, nickel, zinc, cuivre [8], étain, antimoine [9], métaux 3d, palladium et platine [10] ont été successivement étudiés. À la fin des années 1970, l'étude des composés obtenus par interaction entre la DHBQ et le fer a permis de mettre en évidence une influence significative de la nature du contre-anion et du degré d'oxydation du centre métallique sur le produit final obtenu [11]. En effet, l'utilisation de sulfate de fer (II) permet d'obtenir le polymère de fer (II), alors que l'utilisation de chlorure de fer (III) conduit à l'obtention d'un complexe moléculaire de formule $\text{Fe}_2(\text{DHBQ})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ (Figure 3).

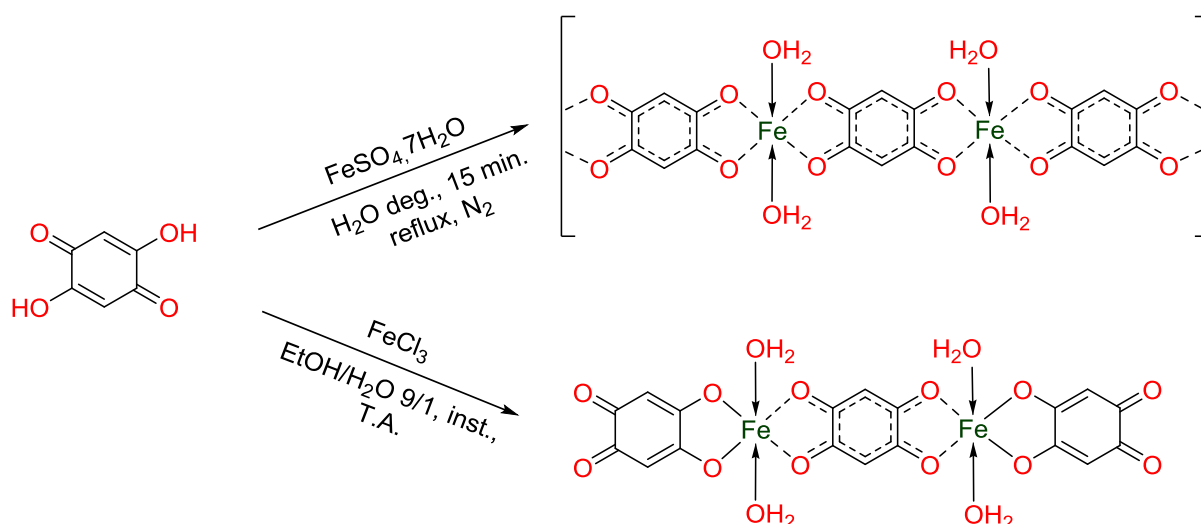


Figure 3 : Représentation schématique des deux produits de réaction du fer avec la DHBQ selon le D.O. du fer [11].

L'utilisation des dihydroxyquinones comme ligands pontants a récemment été étudiée pour la formation de complexes bimétalliques de nickel et de cuivre [12]. Toutes ces différentes études ont mené à une longue liste de composés mononucléaires, binucléaires, oligomériques et polymériques [13]. En effet de par ses cinq modes de coordination (Figure 4), la DHBQ est très versatile et peut s'accommoder de tous les métaux avec la coordination qui les stabilise le mieux.

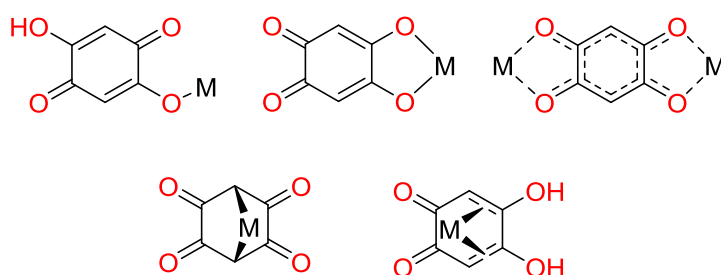


Figure 4 : Représentations schématiques des cinq modes de coordination offerts par la DHBQ.

Finalement, très peu d'études existent sur les polymères incorporant uniquement des ligands DHBQ ou CAN. Les études s'effectuent généralement sur des composés contenant plusieurs ligands, et les quinones ne sont utilisées que comme agents structurants. Un complexe binucléaire de cobalt ponté par une DHBQ montre la non-innocence de la quinone d'un point de vue électrochimique et la facilité de communication entre les deux atomes de cobalt après réduction du ligand (Figure 5) [14].

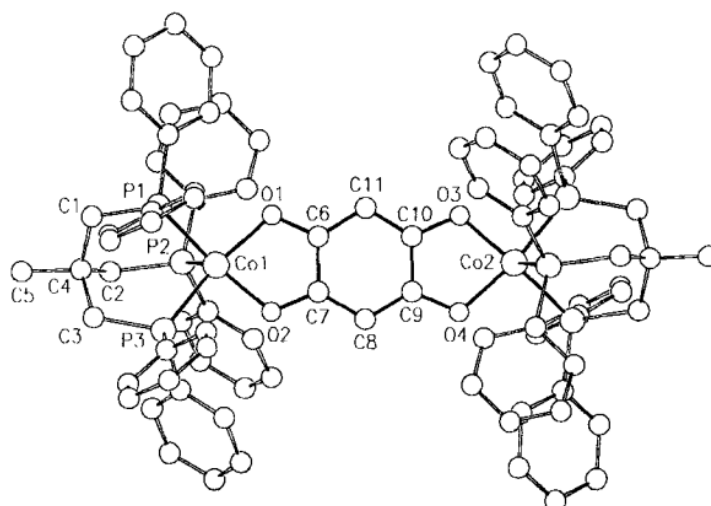


Figure 5 : Structure du complexe Co_2 de Heinze *et al.* [14]. Les protons et solvants sont omis par souci de clarification.

Les composés de nickel sont relativement rares dans la littérature. Un complexe bimétallique a été étudié pour son comportement antiferromagnétique, légèrement plus prononcé pour le complexe de CAN que celui de DHBQ (Figure 6 à gauche) [12] ; la structure d'un complexe monométallique a aussi été publiée (Figure 6 à droite) [15].

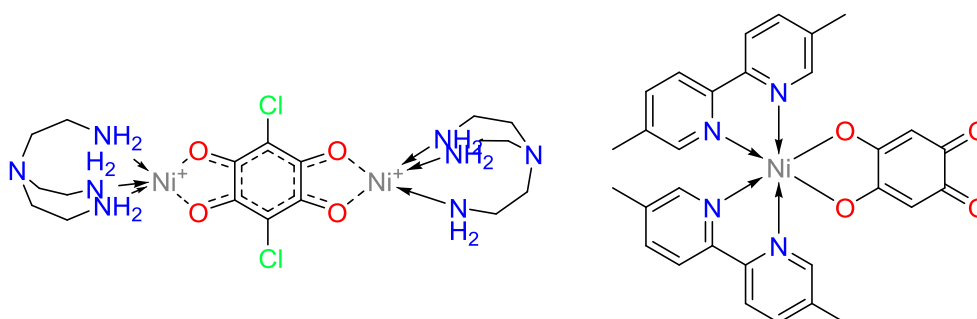


Figure 6 : Représentation schématique des complexes Ni_2 de Pierpont *et al.* [12] et Ni de Decurtins *et al.* [15].

En 2001, toute une série de métaux d ont été complexés à une 2,2'-(pyridyl)quinoxaline, puis pontés par la DHBQ. Les métaux utilisés sont des métaux 3d ou 4d, et ont des D.O. compris entre 1 et 3 : cela démontre bien la versatilité du ligand pour relier des métaux entre eux [16]. Néanmoins, ce n'est que très récemment que les premières études concernant un complexe ou un polymère hétérométallique d-d ont été publiées [17], où le CAN crée un réseau entre métaux divalents (Mn, Fe, Co, etc.) et trivalents (Fe, Cr). La structure de ce polymère contient des feuillets de polymère anioniques de formule générale $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{CAN})_3]^-$, séparés par une couche cationique de formule $[(\text{H}_3\text{O})(\text{phenazine})_3]^+$ (Figure 7). Les propriétés magnétiques d'un tel assemblage sont alors étudiées en fonction de différents paramètres : électronégativité des groupements présents sur la quinone (H,

CHAPITRE 4 : POLYMÈRES DE COORDINATION D-F

Cl, Br, I), métaux utilisés, température ; mais aussi la chiralité induite par le feuillet cationique ou encore la possibilité d'adsorber des molécules dans les canaux formés entre les feuillets.

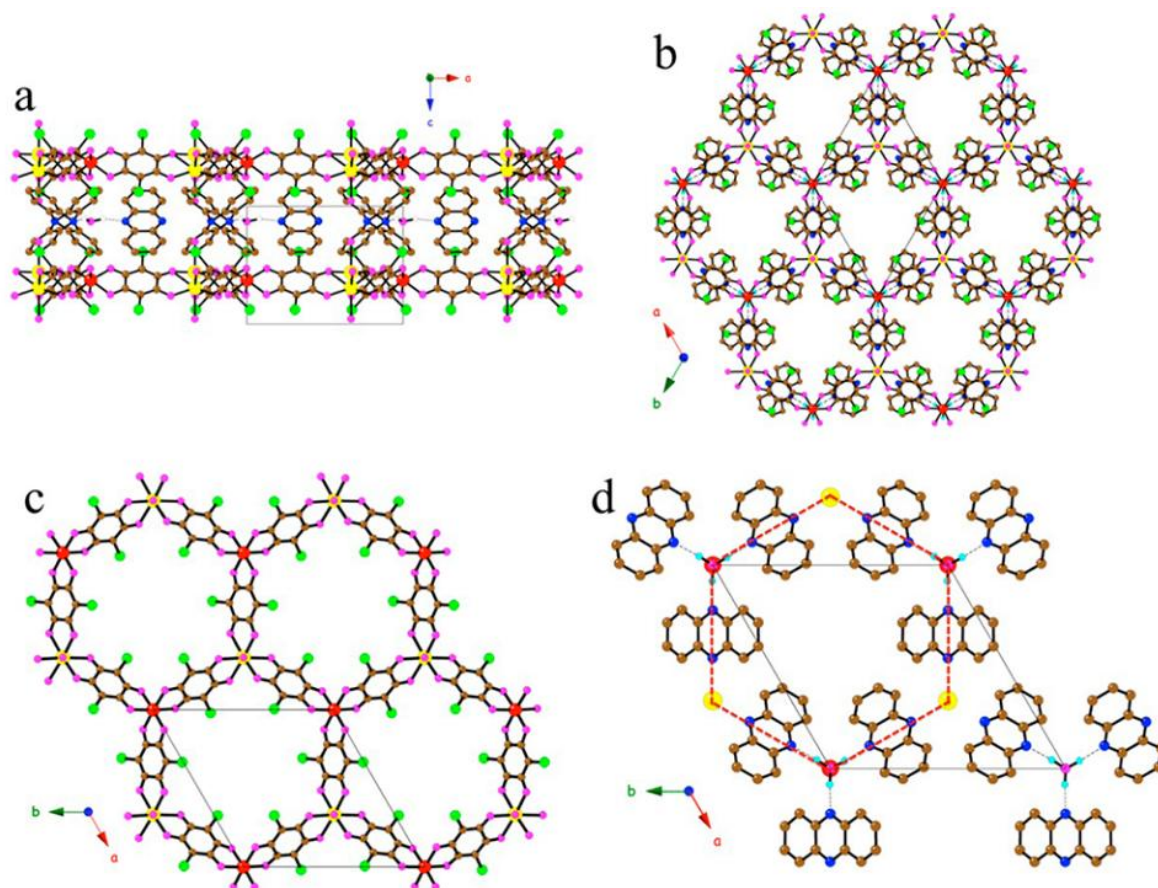


Figure 7 : Structure du polymère hétéro-bimétallique de CAN de Atzori et al. [17] (a) Vue de côté de l'empilement des feuillets. (b) Vue de dessus de deux feuillets superposés. (c) Vue de dessus du feuillet anionique $[\text{MnCr}(\text{CAN})_3]^-$. (d) Vue de dessus de la couche cationique $[(\text{H}_3\text{O})(\text{phenazine})_3]^+$ et positions des métaux du feuillet anionique. Couleurs : C = brun ; O = rose ; N = bleu ; H = cyan ; Cl = vert ; Mn = jaune ; Cr = rouge.

I.3.B. Les polymères de DHBQ de métaux f

La DHBQ est donc un ligand très étudié avec les métaux de transition d, mais finalement peu avec les lanthanides et actinides. Au début des années 2000, le polymère de cérium (III) a été isolé et sa structure étudiée [18]. Celle-ci est très particulière, puisqu'en plus de présenter l'habituelle conformation en feuillet-nid d'abeille propre à la majorité des polymères de métaux trivalents, chaque feuillet est séparé des autres par un cluster de 18 molécules d'eau (Figure 8). Cette caractéristique se retrouve pour tous les éléments 4f. La même étude a montré la structure en diamandoïde du polymère de thorium, élément 5f tétravalent.

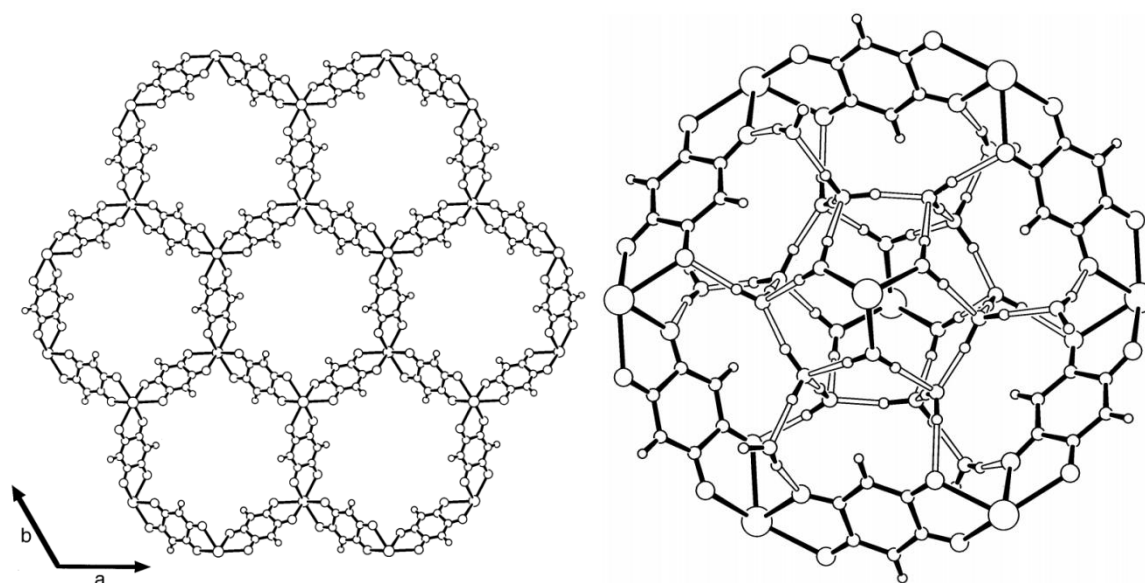


Figure 8 : Structure du polymère $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Structure du feuillet en nid d'abeille (à gauche) et du cluster $\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_{18}$ (à droite) [18].

Le laboratoire s'est intéressé à ces matériaux synthétisés en conditions hydratées. Le polymère $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ a été observé par microscopie électronique à balayage (MEB), révélant une morphologie très particulière en forme de cylindre [1]. Cette géométrie, existante pour tous les lanthanides, est d'autant plus singulière qu'elle est fortement influencée par les conditions de synthèse du polymère, permettant ainsi d'obtenir par exemple des plaquettes, des cubes ou des cubes tronqués (Figure 9). Les paramètres étudiés modifiant la morphologie des objets sont le solvant utilisé, la concentration des réactifs, la température, la vitesse d'ajout et le pH. Les différents paramètres peuvent aussi être modifiés deux par deux, pour donner des morphologies impossibles à obtenir en n'en modifiant qu'un seul.

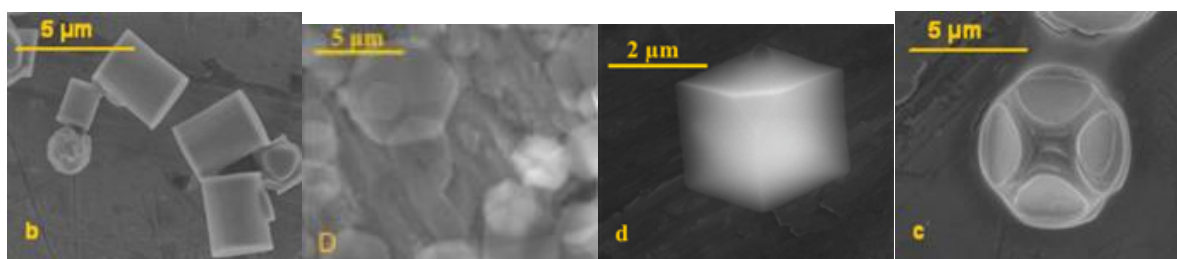


Figure 9 : Micrographies prises au MEB du polymère $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ synthétisé sous différentes conditions expérimentales : cylindres, plaquettes hexagonales, cubes et cubes tronqués (de gauche à droite).

La particularité de ces objets est d'avoir exactement la même structure cristalline en DRX. Ces assemblages polymériques sont vraisemblablement des mésocristaux [19]. Un mésocristal est un matériau constitué d'une multitude de cristallites de taille similaire, arrangés selon un motif régulier (Figure 10). Ici, c'est la façon dont les cristallites de $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ vont s'empiler qui va donner la morphologie finale de l'objet, et non la structure cristalline du polymère comme c'est souvent le cas.

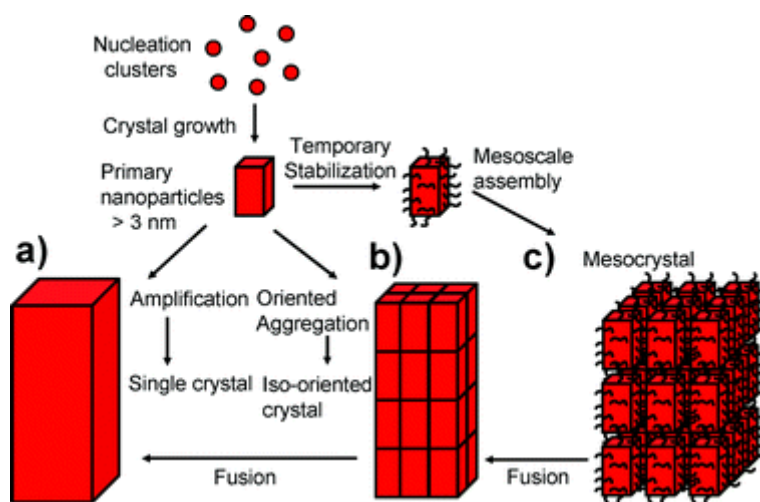


Figure 10 : Représentation schématique des différentes voies de cristallisation. a) Voie classique vers un monocristal. b) Agrégation orientée de nanoparticules vers un cristal iso-orienté. c) Auto-assemblage de nanoparticules stabilisées vers un mésocristal [19].

On a pu observer lors d'une étude environnementale au MEB que les clusters d'eau présents dans la structure pouvaient être éliminés de la structure en plaçant les objets sous atmosphère sèche [20]. La morphologie du polymère est conservée, mais on observe une diminution significative de la taille de l'objet avec la diminution de la pression partielle en eau (Figure 11).

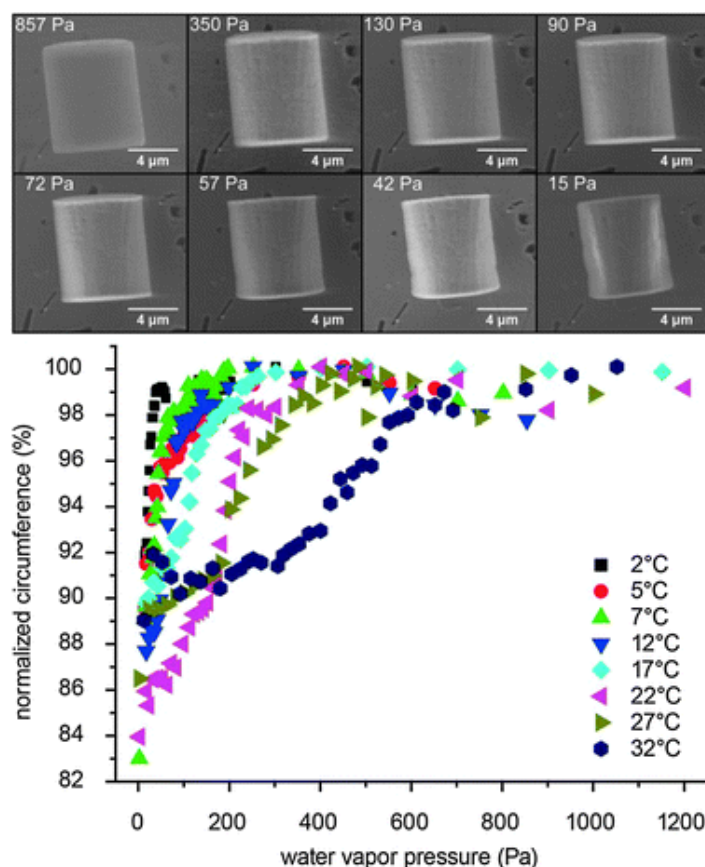


Figure 11 : Micrographies prises au MEB d'un cylindre de $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la pression partielle en eau à 22°C (en haut). Évolution du périmètre normalisé de l'objet en fonction de la pression partielle en eau à différentes températures (en bas).

CHAPITRE 4 : POLYMÈRES DE COORDINATION D-F

La conversion en oxyde des différents polymères a été étudiée, et la morphologie contrôlée du polymère est conservée lors du traitement thermique (Figure 12).

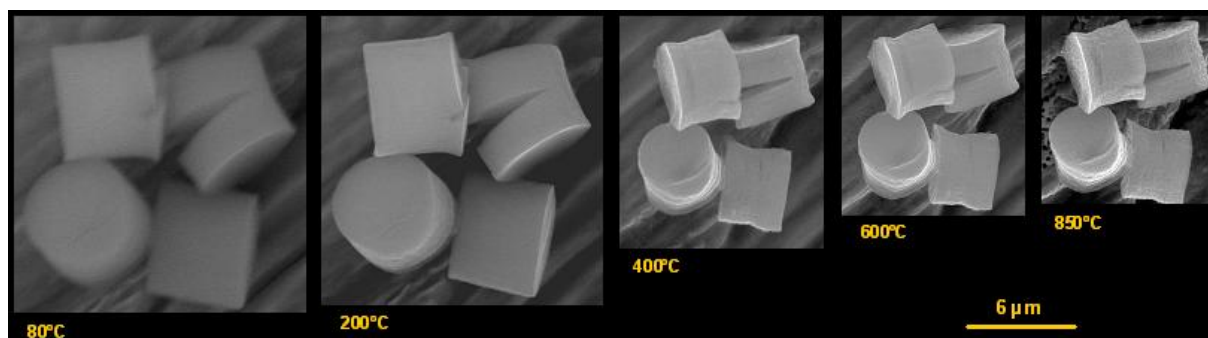


Figure 12 : Micrographies prises au MEB d'un échantillon de $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ lors d'une montée en température de 80°C à 850°C [1].

Les polymères hétérométalliques f-f' ont été synthétisés, et on observe une répartition homogène des différents métaux dans la matrice, donnant un polymère homogène de type solution solide quel que soit le rapport entre les deux métaux f utilisés.

Le laboratoire s'est aussi intéressé au rôle exact de l'eau, en synthétisant des polymères en conditions anhydres. Ces travaux ont menés à la découverte de la structure du polymère de gadolinium $[\text{Gd}(\text{DHBQ})\text{Cl}(\text{THF})_2]_n$ [21]. Ce polymère a une structure très différente de son équivalent hydraté : les feuillets ne sont plus hexagonaux mais forment un quadrillage, et la structure n'est plus supportés par les clusters d'eau ce qui rapproche les feuillets les uns des autres (Figure 13).

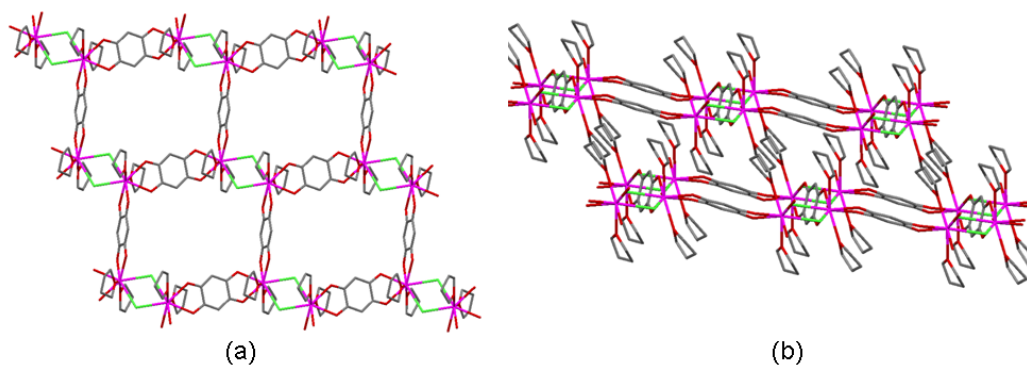


Figure 13 : Structure du polymère $[\text{Gd}(\text{DHBQ})\text{Cl}(\text{THF})_2]_n$. Structure du feuillet en quadrillage (à gauche) et de l'empilement des feuillets (à droite).

I.5. Sujet de l'étude

Cette étude préliminaire fait suite aux précédentes études effectuées au laboratoire sur les polymères hétérométalliques homogènes f-f' et s'intéresse au développement de voies de synthèse

CHAPITRE 4 : POLYMÈRES DE COORDINATION D-F

de systèmes d-f par l'assemblage simultané des deux sels métalliques avec le ligand DHBQ. Les métaux d envisagés sont des métaux ayant différents degrés d'oxydation et symétries de coordination, provenant des séries de transition 3d (fer, cobalt, nickel), 4d (ruthénium et rhodium) et 5d (iridium). L'importance de la nature des métaux de transition d sur la formation du matériau final sera particulièrement étudiée.

Le cadre général reste l'étude des systèmes d-f et de leurs propriétés de transfert de charge photo-induit et redox. L'étude des polymères monométalliques d a d'abord été effectuée avant d'étudier la synthèse et les propriétés des polymères mixtes d-f, de façon à déterminer leur réactivité avec la DHBQ. Certains métaux d n'ont en effet pas de composés polymériques connus dans la littérature. Cette étude préliminaire concerne principalement la synthèse de matériaux, et n'a pas donné suite à des caractérisations poussées des solides obtenus.

II. Polymères de métaux d

II.1. Protocole de synthèse

La voie de synthèse utilisée est adaptée de celle développée par Sievers *et al.* en 2013 [20]. Une première solution est préparée par dissolution des sels métalliques dans un mélange eau/éthanol 1/1, et une seconde solution est obtenue par dissolution d'un léger excès de DHBQ dans le même mélange. La solution d'ion métallique est ensuite versée rapidement sur la solution de DHBQ à température ambiante sous agitation. Après une minute, le mélange réactionnel est laissé au repos pendant une nuit à température ambiante. Puis la solution est centrifugée, et le solide est lavé deux fois avec le mélange eau/éthanol 1/1. Il est ensuite stocké dans du solvant propre dans l'attente des analyses.

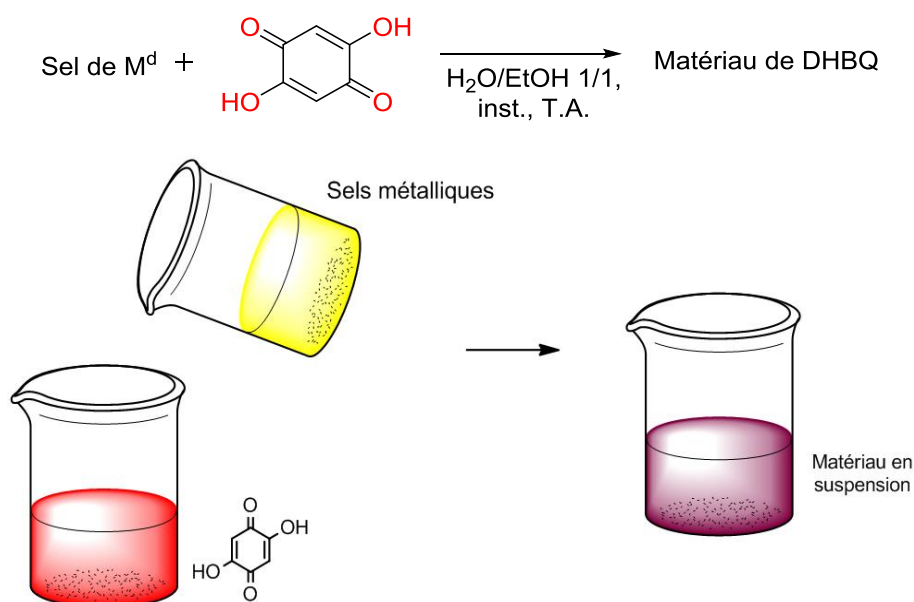


Figure 14 : Schéma général de synthèse des matériaux DHBQ.

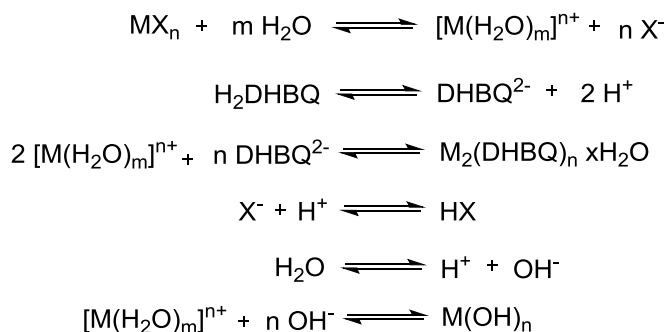


Figure 15 : Équilibres ayant lieu lors de la réaction, de haut en bas : dissociation du sel métallique ; dissociation de la DHBQ ; formation du polymère de M-DHBQ ; protonation du contre-ion ; protolyse de l'eau ; hydrolyse du métal.

CHAPITRE 4 : POLYMÈRES DE COORDINATION D-F

Les équilibres dont il faut a priori tenir compte dans les solutions lors de la synthèse sont donnés dans la Figure 15. Ces équilibres régissent l'ensemble des aspects thermodynamiques (constantes d'équilibre) et cinétiques (constante de vitesse) de l'auto-assemblage pendant les synthèses.

II.2. Étude de la réactivité des métaux d

L'objectif de cette étude de réactivité est de déterminer les conditions expérimentales qui permettront d'effectuer le métallo-assemblage des métaux d en suivant la même cinétique que l'assemblage des métaux f.

Le fer

La synthèse du matériau Fe-DHBQ a été réalisée à partir du nitrate de fer (III) nonahydrate. Dès l'ajout de la solution de fer sur celle de DHBQ, le mélange réactionnel devient brun-noir et on observe la précipitation d'un solide finement divisé. Ce solide n'a pas pu être isolé en l'état, les techniques de centrifugation et de filtration étant inefficaces.

La cinétique de réaction avec la DHBQ est très rapide, car le solide se forme instantanément. La cinétique de formation du matériau de fer est donc similaire à celle de la formation des polymères de lanthanides.

Le rhodium

La synthèse de matériau Rh-DHBQ a été effectuée à partir du chlorure de rhodium (III) hydraté. L'ajout de la solution de rhodium sur celle de DHBQ ne donne pas lieu à la précipitation observée précédemment dans le cas du fer. Cette réactivité particulière du rhodium avec la DHBQ devra être prise en compte lors de la réaction d'assemblage entre le rhodium, la DHBQ et un élément f.

La raison principale de ce phénomène réside dans les équilibres de réaction de la Figure 15, et surtout à l'influence de la concentration en H^+ . La dissolution du chlorure de rhodium (III) dans l'eau aboutit à la formation d'acide chlorhydrique HCl (le pH de la solution passe de 6,5 à 2,2) et de

CHAPITRE 4 : POLYMÈRES DE COORDINATION D-F

complexes de formule $\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, $[\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{RhCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ et $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [22]. La solution initiale de DHBQ a quant à elle un pH de 2,65, et la solution résultante un pH d'environ 2,5, en-dessous des valeurs des deux pKa de la DHBQ (2,95 et 4,87 [23]). De ce fait, l'augmentation du pH par ajout d'une base devrait suffisamment déplacer les équilibres pour permettre la précipitation du solide. Il sera donc important de contrôler le pH des solutions.

Une augmentation du pH par ajout de quelques gouttes d'ammoniaque 25% permet la précipitation instantanée d'un solide jaune-brun, et l'analyse d'un échantillon du matériau par microscopie électronique à balayage a montré un solide sans morphologie particulière (Figure 16). La présence de rhodium en quantité non négligeable dans le matériau a été détectée par X-EDS.

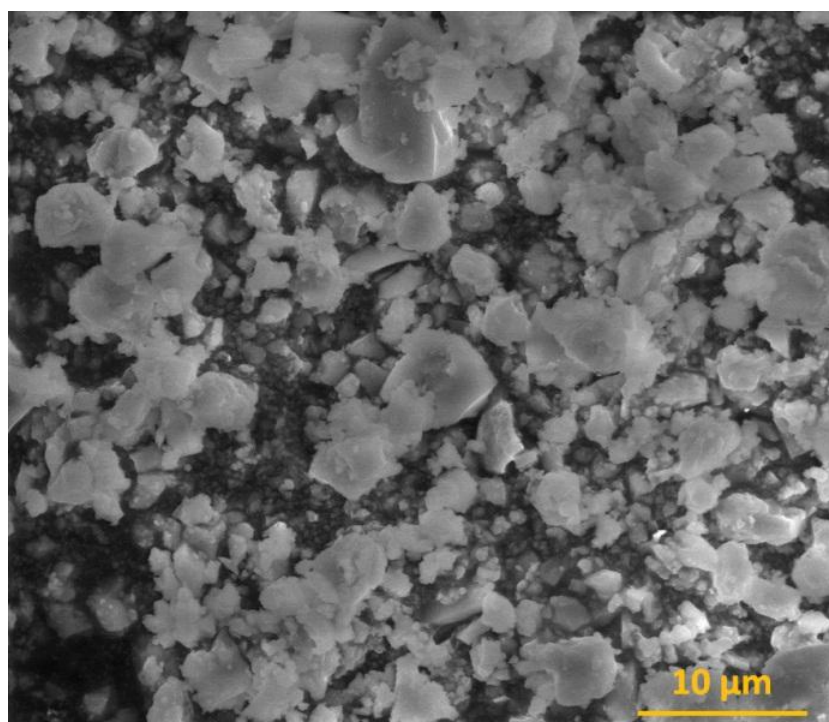


Figure 16 : Micrographie prise au MEB du matériau Rh-DHBQ.

Le nickel

La synthèse du matériau Ni-DHBQ a été effectuée à partir de nitrate de nickel (II) hexahydrate. Le solide formé lors de la réaction a été isolé par centrifugation, lavé et observé au MEB (Figure 17). Il est constitué de petits grains agglomérés d'une taille relativement homogène proche du micron. La réactivité du nickel est comme dans le cas du fer assez rapide, et permet d'envisager la synthèse de matériaux mixtes Ni-M^f dans les conditions standard d'obtention des polymères $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

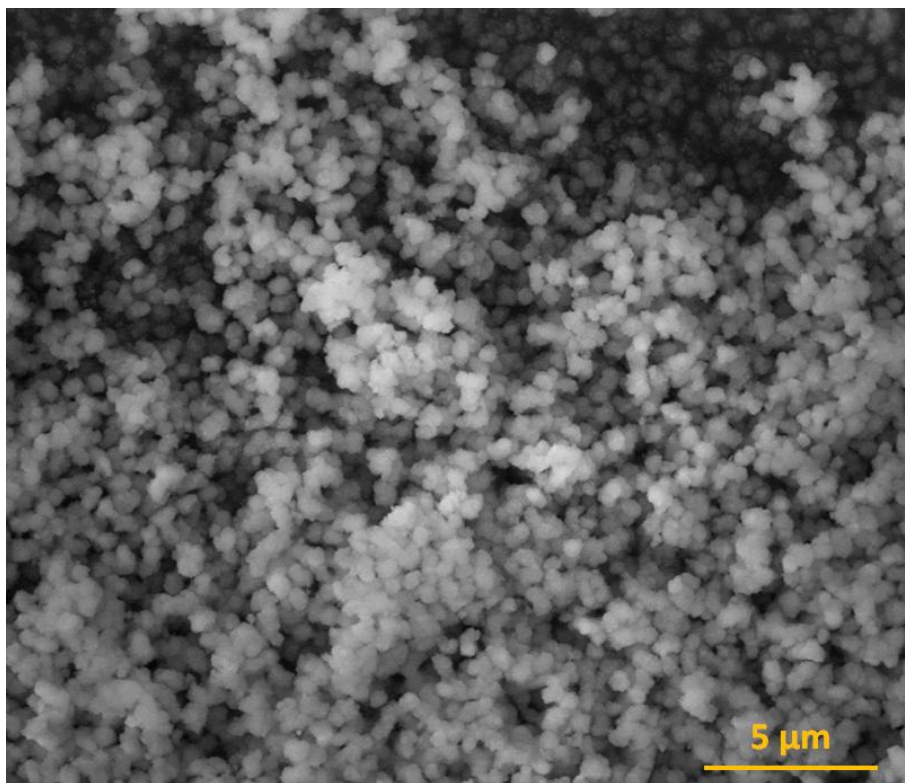


Figure 17 : Micrographie prise au MEB du matériau Ni-DHBQ.

Le cobalt

La synthèse du polymère Co-DHBQ a été effectuée à partir de nitrate de cobalt (II) hexahydrate. L'ajout de la solution de cobalt sur celle de DHBQ ne donne pas lieu à une précipitation immédiate. Contrairement au rhodium précédemment étudié, la solution se trouble lentement après une minute d'agitation. Dans notre milieu d'étude, la cinétique de réaction du cobalt avec la DHBQ est plus lente que pour le fer, le rhodium ou le nickel. Après 10 minutes d'agitation, la solution est mise à décanter au repos pour une nuit. Le solide brun obtenu a été examiné en microscopie optique. Le matériau obtenu se présente sous forme de grains agglomérés de morphologie variable mais d'aspect cristallin (Figure 18). La cinétique d'assemblage du cobalt avec la DHBQ est lente par rapport à celle des éléments f ; cette cinétique devra être prise en compte par l'élaboration d'un protocole spécifique.

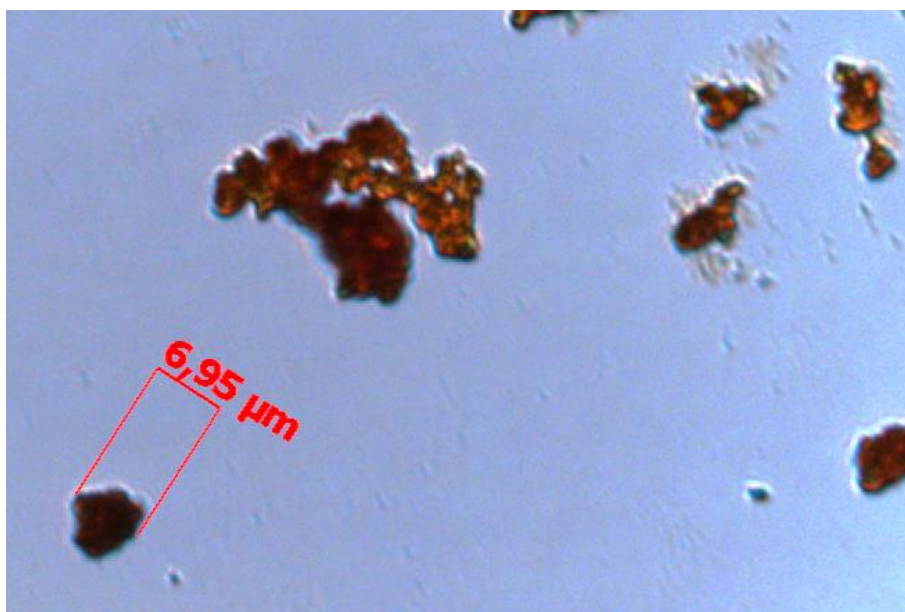


Figure 18 : Photographie prise au microscope optique du polymère de cobalt-DHBQ hydraté.

L'iridium

La synthèse du polymère Ir-DHBQ à partir du chlorure d'iridium (III) hydratée n'a pas abouti suite à l'insolubilité du sel d'iridium dans le mélange eau/éthanol 1/1. Des essais montrent toutefois qu'il est possible d'obtenir un précipité à partir de solution aqueuse pure. Un protocole de synthèse spécifique devra être élaboré afin d'étudier les systèmes iridium-DHBQ-métal f en modifiant la nature des solvants utilisés.

II.3. Protocoles de synthèse envisagés

L'étude de réactivité des métaux d avec la DHBQ a montré qu'il est nécessaire d'utiliser différents protocoles de synthèse.

Le premier protocole, dit protocole standard, est celui adapté de la synthèse des polymères de métaux f. On dissout les sels métalliques dans l'eau/éthanol 1/1 pour former une première solution ; une seconde solution de DHBQ en excès dans l'eau/éthanol 1/1 est faite à part. L'ajout de la solution de sels métalliques sur la solution de DHBQ à température ambiante donne lieu à la précipitation d'un solide, qui est laissé à décanter pendant une nuit. Ce dernier est ensuite centrifugé, lavé deux fois avec de l'eau/éthanol 1/1 et conservé dans ce même solvant en attendant les analyses.

CHAPITRE 4 : POLYMÈRES DE COORDINATION D-F

Le second protocole, dit protocole de cinétique, est celui adapté pour la synthèse de matériaux Co-Ln. Une première solution de cobalt dans l'eau/éthanol 1/1 est préparée, ainsi qu'une seconde de DHBQ en excès, à part. Les deux solutions sont mélangées, et le sel de cérium est ajouté dès l'apparition d'un trouble dans le mélange réactionnel. Le solide formé est alors laissé décanter pendant une nuit. Il est ensuite centrifugé, lavé deux fois avec de l'eau/éthanol 1/1 et conservé dans ce même solvant en attendant les analyses.

Le troisième protocole, dit protocole de solubilité, est celui adapté pour la synthèse de matériaux Ir-Ln. Les sels métalliques sont dissous dans l'eau, et la DHBQ en excès dans un mélange eau/éthanol où l'éthanol est prépondérant : une fois les deux solutions initiales mélangées, la solution finale doit être à un rapport eau/éthanol de 1/1 pour garder un élément de comparaison avec les autres protocoles. Le solide formé est alors laissé décanter pendant une nuit. Il est ensuite centrifugé, lavé deux fois avec de l'eau/éthanol 1/1 et conservé dans ce même solvant en attendant les analyses.

III. Polymères mixtes

Le métal f choisi pour réaliser ces études est le cérium (III), utilisé principalement sous forme de nitrate de cérium (III) hydraté. Ce métal existe sous deux états d'oxydation, le cérium (III) et le cérium (IV). Cela permettra le cas échéant d'observer les différentes propriétés d'oxydoréduction du matériau formé. Les influences du précurseur de cérium, de son état d'oxydation, ou bien du métal f utilisé, seront aussi étudiées. Tous les taux de métaux d présentés dans cette partie du manuscrit sont des fractions molaires par rapport au lanthanide. Les systèmes seront notés $M_x^f-M_y^d$, où x est le taux de métal f et y le taux de métal d.

III.1. Synthèses par le protocole standard

III.1.A. Systèmes rhodium-cérium

Systèmes $Ce_{95}-Rh_5$ et $Ce_{80}-Rh_{20}$

Les taux de 5 et 20 % de rhodium ont donné des objets de forme cylindriques, et de taille très proches de ce que l'on peut obtenir sans ajout de rhodium (Figure 19). L'analyse par DRX du solide montre que la structure est la même que celle des objets de référence $Ce_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$. La présence du rhodium n'a par conséquent aucune influence dans ces conditions de réaction sur le polymère formé.

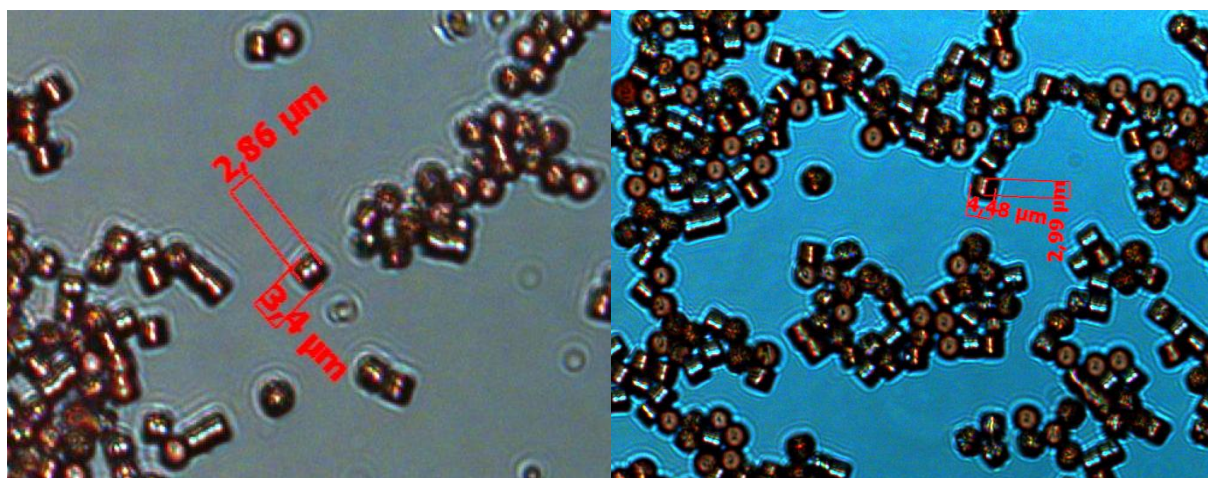


Figure 19 : Photographies prises au microscope optique des objets $Ce_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ (à gauche) et $Ce_{80}-Rh_{20}$ (à droite).

CHAPITRE 4 : POLYMÈRES DE COORDINATION D-F

Système $Ce_{20}-Rh_{80}$

À 80 % de rhodium, on observe par microscopie optique un matériau défini au niveau des grains, alors que le polymère de rhodium seul n'a pas de morphologie particulière. La structure DRX est celle des objets références $Ce_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$, montrant l'absence de rhodium dans la structure. Les objets observés sont des objets de forme hexagonale rappelant un diabolos d'environ 7 μm de diamètre (Figure 20). Il s'agit d'une forme à mi-chemin entre deux formes déjà obtenues lors d'études précédentes au laboratoire [1]. En effet, le protocole utilisé au départ pour obtenir des diabolos demande une concentration du sel de métal f de 20 μM . À cette faible concentration et à 60°C, il est possible d'obtenir des plaquettes hexagonales. La concentration en cérium pour le système $Ce_{80}-Rh_{20}$ est d'environ 1 mM, et la formation du matériau s'est faite à température ambiante. Le rhodium a donc permis d'obtenir ces diabolos hexagonaux sans avoir besoin de chauffer.

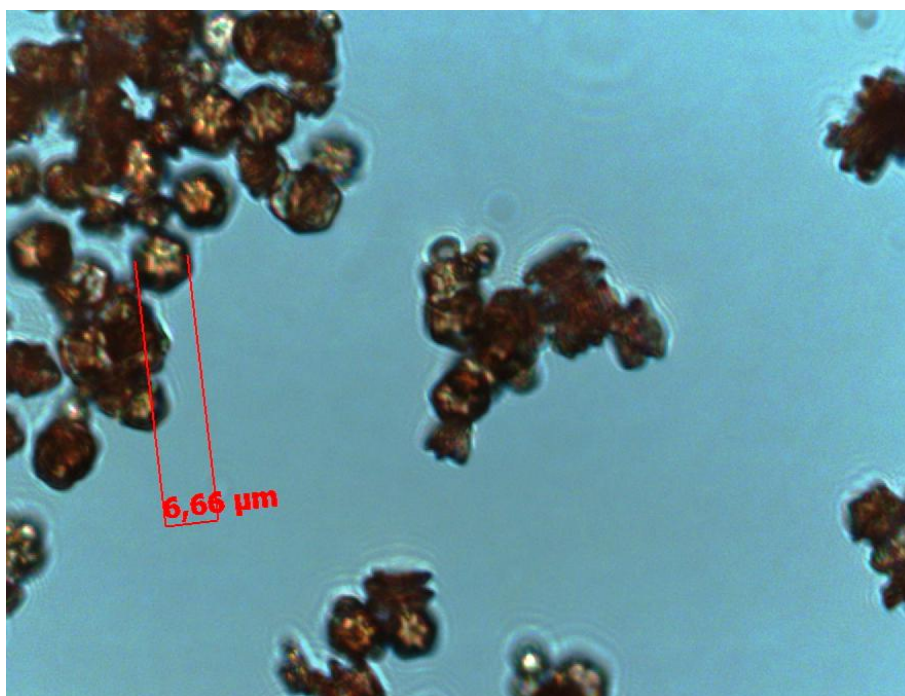


Figure 20 : Photographie prise au microscope optique des objets $Ce_{20}-Rh_{80}$.

Système $Ce_{90}-Rh_{10}$

Dans ce contexte où seul un fort taux de rhodium impacte la morphologie du polymère de cérium, un taux de 10 % de rhodium dans le milieu amène à un résultat très différent des matériaux obtenus à 5 et 20 % : après seulement une heure de repos, un solide rouge a déjà décanté. Une fois isolé, des photographies en microscopie optique permettent d'observer des solides monocristallins

CHAPITRE 4 : POLYMÈRES DE COORDINATION D-F

rouges, de taille conséquente pouvant aller au-delà de 200 μm (Figure 21). La maille cristalline calculée par DRX sur un monocristal a montré qu'il s'agit du polymère $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

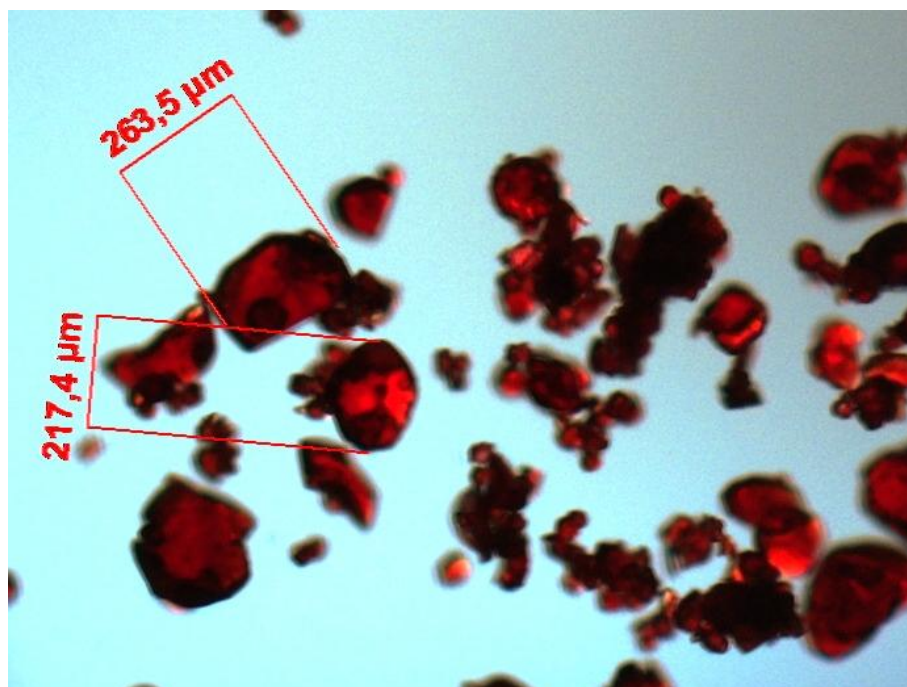


Figure 21 : Photographie prise au microscope optique des objets $\text{Ce}_{90}\text{-Rh}_{10}$ fabriqués à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

L'explication de ce phénomène est là encore possible grâce aux différentes réactions ayant lieu dans le milieu (Figure 22). Le rhodium forme des complexes avec la DHBQ dans le milieu réactionnel selon une constante de réaction k_1 . Le cérium réagit de même selon une constante k_2 . Enfin, le cérium peut aussi réagir avec le composé de rhodium-DHBQ pour former le polymère selon une constante k_3 . La réaction de constante k_1 ne mène pas au polymère de rhodium car les conditions acides (pH de 2,5) empêchent sa formation. La compétition a donc lieu entre les réactions de constante k_2 et k_3 . De manière générale, on a $k_2 > k_3$, qui conduit à la formation de cylindres. Toutefois, un taux de 10 % de rhodium dans le milieu déplace suffisamment les différents équilibres pour obtenir $k_3 > k_2$, ce qui donne un rôle de réservoir de DHBQ au rhodium, qui « libère » lentement la DHBQ et conduit à la formation de monocristaux.

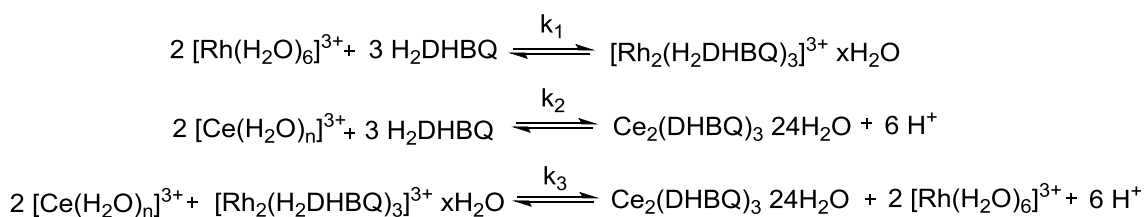


Figure 22 : Équations lors de la synthèse des systèmes Ce-Rh. Les équations de protolyse de l'eau, de protonation du contre-ion et d'hydrolyse des métaux ne sont pas présentées.

CHAPITRE 4 : POLYMÈRES DE COORDINATION D-F

Influence du degré d'oxydation et du sel de cérium utilisé

Trois sels de cérium différents ont été utilisés : le nitrate de cérium (III) hydraté présenté précédemment ; le nitrate de cérium (IV) et d'ammonium ; et le sulfate de cérium (IV) tétrahydrate. Le premier sel utilisé ayant formé des monocristaux de $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ en présence de 10 % de rhodium, cela a permis d'observer l'influence du précurseur de cérium et de son degré d'oxydation sur la formation ou non des monocristaux dans le milieu réactionnel. Cette influence est en fait pilotée par la cinétique d'une nouvelle réaction dans le milieu : la réduction du cérium (IV) instable dans l'eau en cérium (III) (Figure 23).

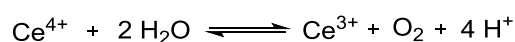


Figure 23 : Équation supplémentaire lors de la synthèse à partir de précurseurs de cérium (IV).

Le nitrate de cérium (IV) et d'ammonium a mené à la modification de la morphologie générale du matériau : on observe des plaquettes hexagonales d'environ 20 μm , bien qu'une grande partie du solide formé n'ait pas de morphologie particulière (Figure 24). L'analyse par DRX montre la formation d'un polymère de $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. De précédentes analyses faites par DRX au laboratoire sur des échantillons synthétisés en l'absence de rhodium avaient déjà montré la réduction du cérium (IV) en cérium (III).

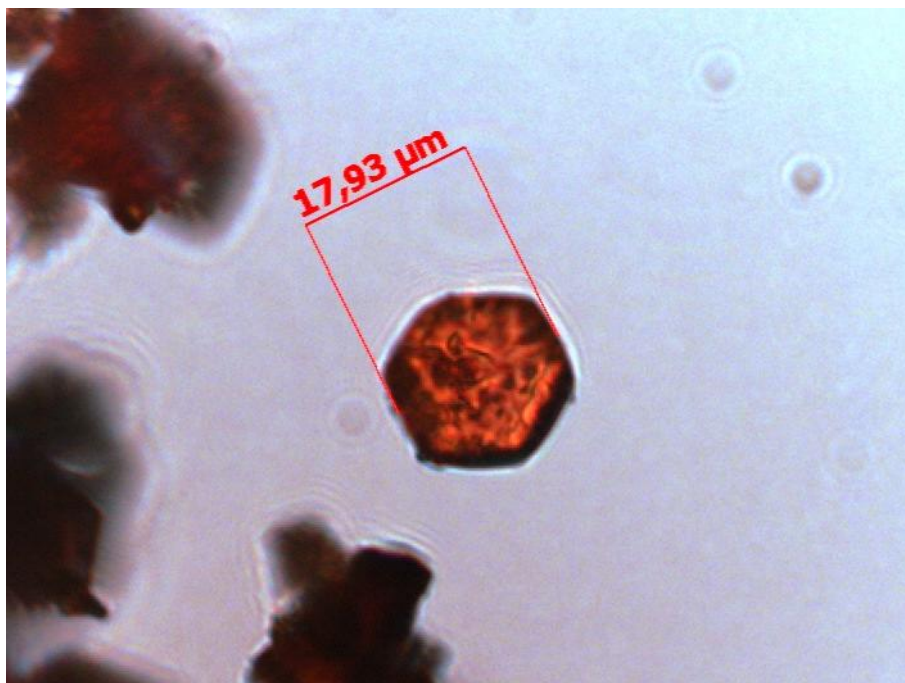


Figure 24 : Photographie prise au microscope optique des objets $\text{Ce}_{90}\text{-Rh}_{10}$ fabriqués à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6(\text{NH}_4)_2$.

Le sulfate de cérium (IV) est un sel de cérium (IV) peu soluble dans le solvant utilisé lors de cette étude. Sa dissolution dans le milieu est donc une étape limitante de la formation du polymère,

CHAPITRE 4 : POLYMÈRES DE COORDINATION D-F

diminuant donc la cinétique générale de formation du polymère à la manière du système $\text{Ce}_{90}\text{-Rh}_{10}^{\text{III}}$, ce qui peut mener à la formation de microcristaux. On peut observer de petits objets d'une dizaine de microns et dont la forme rappelle la maille cristalline trigonale par microscopie optique (Figure 25). La DRX confirme la formation du polymère $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Néanmoins, comme pour l'autre sel de cérium (IV), la morphologie est différente et surtout hétérogène, la majorité du solide n'étant pas formé d'objets définis, mais d'une poudre sans morphologie particulière.

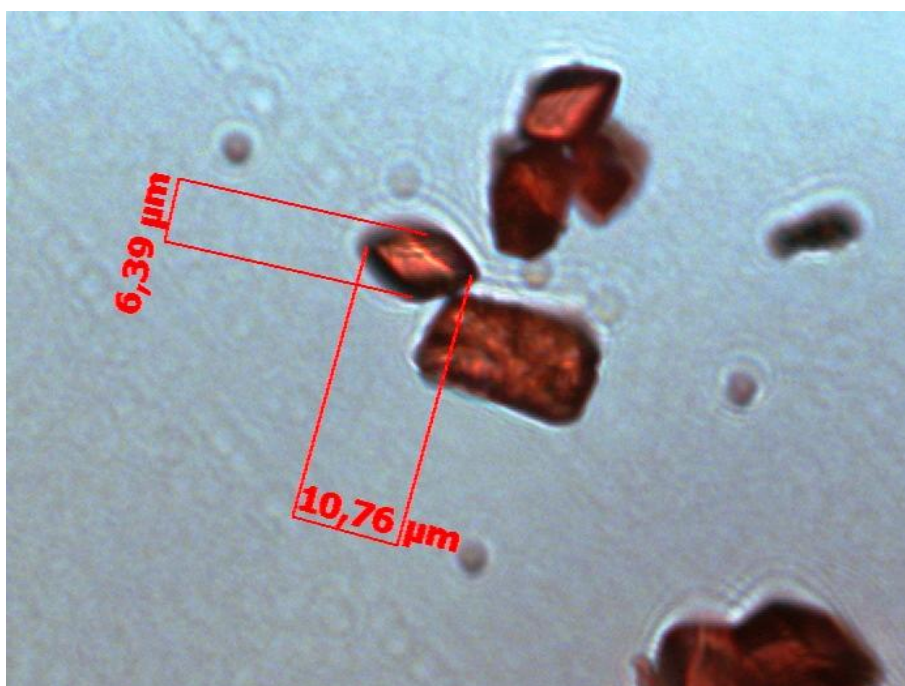


Figure 25 : Photographie prise au microscope optique des objets $\text{Ce}_{90}\text{-Rh}_{10}$ fabriqués à partir de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Conclusion sur la morphologie des systèmes rhodium-cérium

Les systèmes rhodium-cérium ont montré une forte dépendance à la cinétique des réactions en jeu dans le milieu réactionnel. La Figure 26 résume les différentes morphologies obtenues en fonction des conditions appliquées aux systèmes.

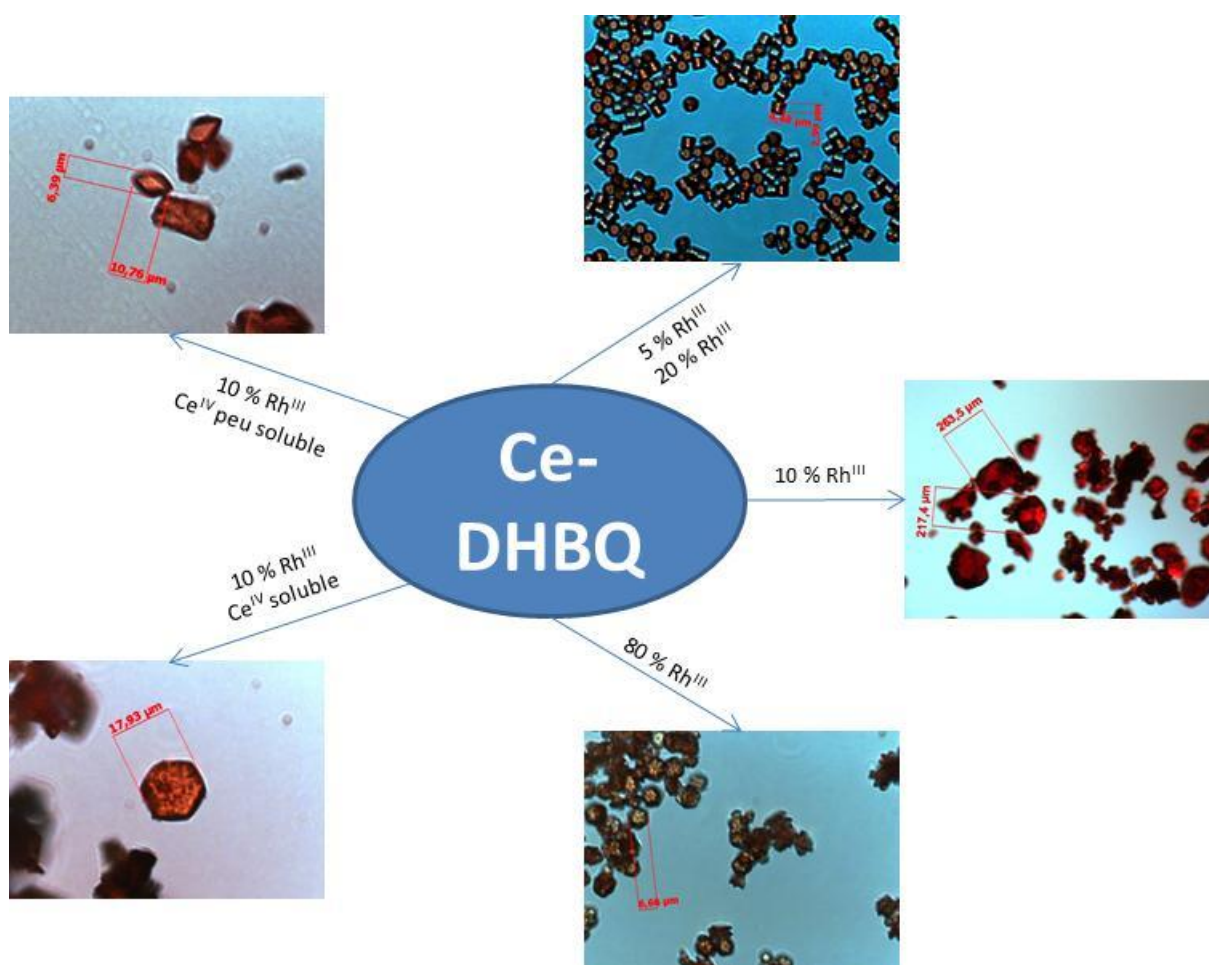


Figure 26 : Schéma résumé des morphologies obtenues avec les systèmes rhodium-cérium.

III.1.B. Systèmes fer-cérium

Système $Ce_{90}-Fe_{10}$

En présence de 10 % de fer, les objets formés sont cylindriques (Figure 27). La morphologie et la taille sont homogènes d'un lot à l'autre, mais les cylindres sont de taille variable, et parfois supérieure à ce que l'on observe habituellement (environ 9 μm de diamètre et de longueur à gauche sur la Figure 27). La micrographie d'un second lot (à droite sur la Figure 27) montre des cylindres d'une taille de 4 à 5 μm , plus proche des cylindres généralement observés. La vitesse d'agitation de la solution lors de la réaction de formation du polymère a également une influence non négligeable sur la dimension des cylindres formés. Ainsi, sur un lot de matériau $Ce_{90}-Fe_{10}$, des cylindres ayant un diamètre supérieur à 50 μm ont été formés lors d'une synthèse agitée lentement (400 tr/min au lieu de 800). L'analyse par DRX de chacun de ces lots a montré que les cylindres sont tous formés à partir du polymère $Ce_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$, le fer ne participant pas à la modification de la taille des objets par

CHAPITRE 4 : POLYMÈRES DE COORDINATION D-F

son insertion dans la matrice. Malheureusement, la mise sous vide lors de l'analyse au MEB a fait éclater les cylindres en libérant l'eau présente dans la structure (Figure 28).

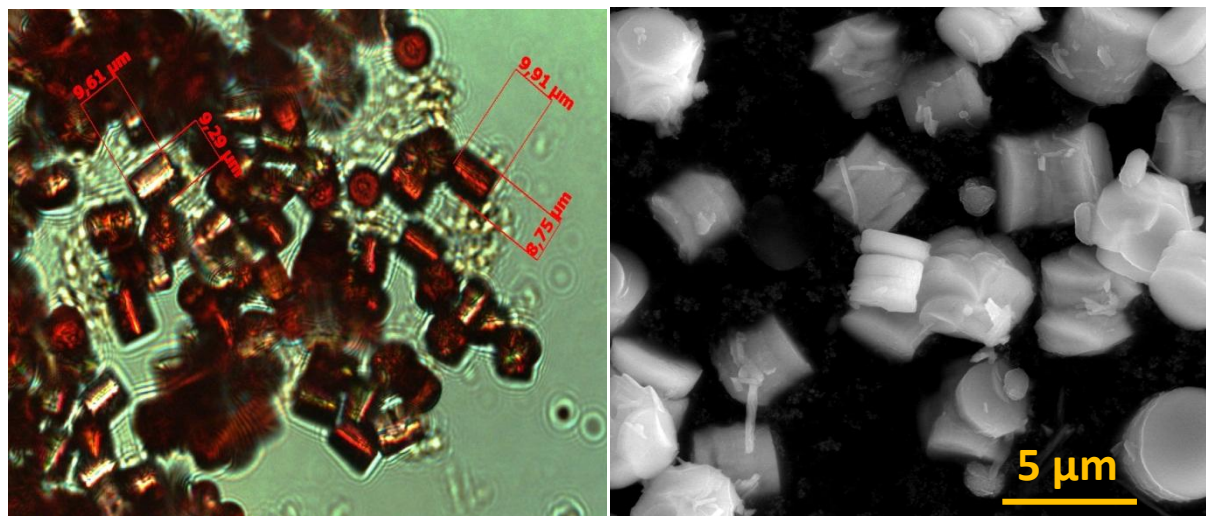


Figure 27 : Photographie prise au microscope optique des objets $\text{Ce}_{90}\text{-Fe}_{10}$ (à gauche) et micrographie prise au MEB des mêmes objets d'un second lot.

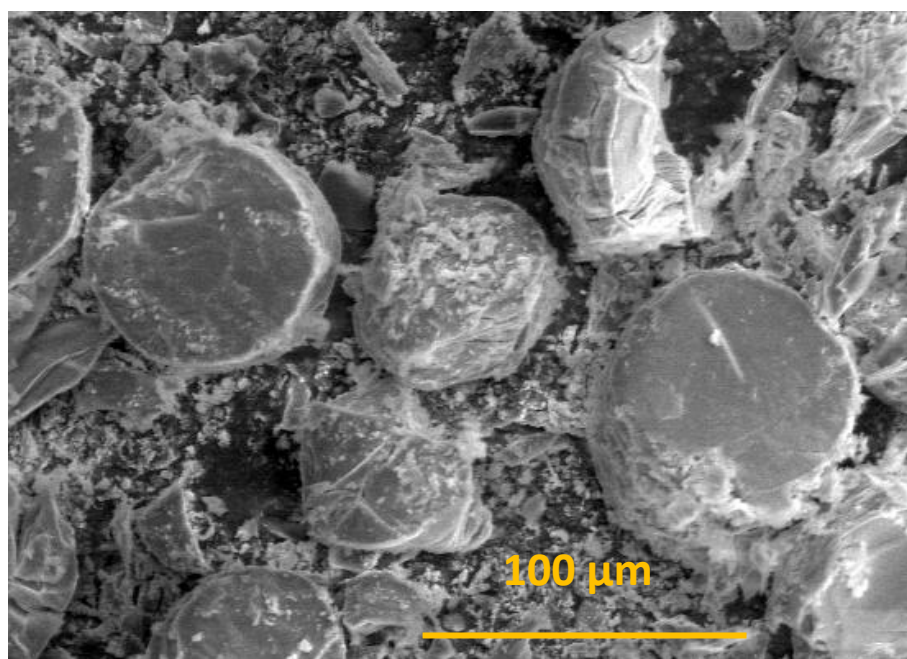


Figure 28 : Micrographie prise au MEB des objets $\text{Ce}_{90}\text{-Fe}_{10}$ formés sous agitation lente du milieu réactionnel.

Lors de l'analyse du lot à droite sur la Figure 27 au MEB en prenant soin de garder un taux de vapeur d'eau suffisant, la morphologie du matériau montre qu'il s'agit de deux types d'objets bien séparés. Un premier objet cylindrique correspond au polymère de $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, et un deuxième très riche en fer. L'analyse par X-EDS n'a pas pu être effectuée de façon unique sur ce deuxième matériau en raison de la dimension des fils formés, et de leur position sur les cylindres.

CHAPITRE 4 : POLYMÈRES DE COORDINATION D-F

Lors de l'étude de réactivité des métaux d, le fer s'est distingué des autres métaux par sa propension à réagir très rapidement avec la DHBQ dans les conditions appliquées aux systèmes. Aussi, la réaction du fer (III) pour former une espèce Fe-DHBQ se fait rapidement et vraisemblablement de manière irréversible, ce qui exclut toute incorporation de fer dans le polymère de cérium. Afin de s'assurer de la démixtion irréversible de ces systèmes, différentes expériences de synthèse avec plusieurs taux de fer ont été réalisées.

Systèmes $Ce_{80}-Fe_{20}$, $Ce_{70}-Fe_{30}$, $Ce_{60}-Fe_{40}$ et $Ce_{50}-Fe_{50}$

L'augmentation du taux de fer de 20 % à 40 % dans le milieu ne fait qu'augmenter la quantité de matériau de fer autour des cylindres qui apparaissent bicolores (Figure 29). À partir de 50 % de fer dans le milieu de départ, la structure en cylindres disparaît, et le solide formé n'est plus constitué que de petits grains de matière d'un diamètre compris entre un et deux microns, plus ou moins agglomérés. Les différents matériaux obtenus ont été analysés par DRX, et montrent la structure du polymère $Ce_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$.

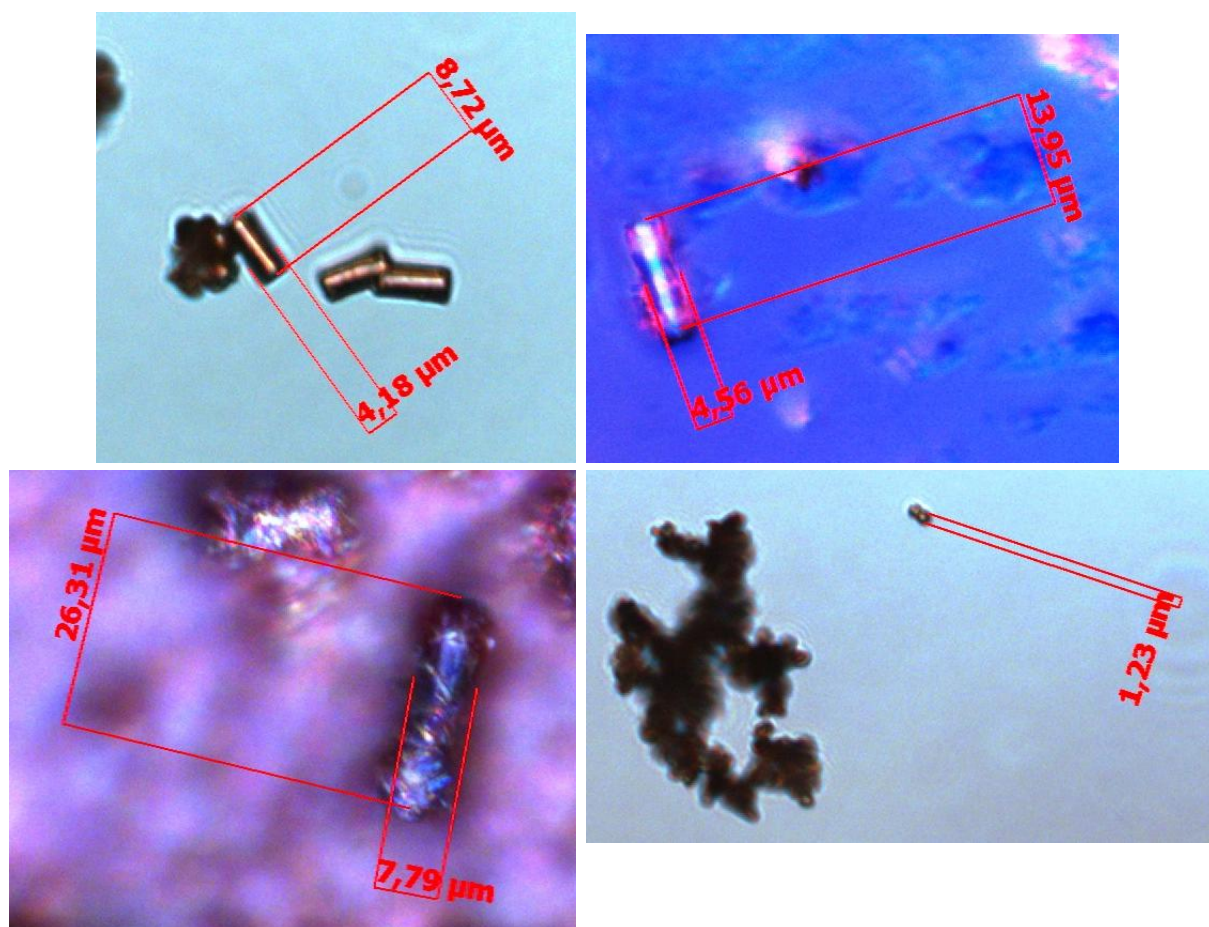


Figure 29 : Photographies prises au microscope optique des objets $Ce_{80}-Fe_{20}$, $Ce_{70}-Fe_{30}$, $Ce_{60}-Fe_{40}$ et $Ce_{50}-Fe_{50}$ (de gauche à droite, de haut en bas).

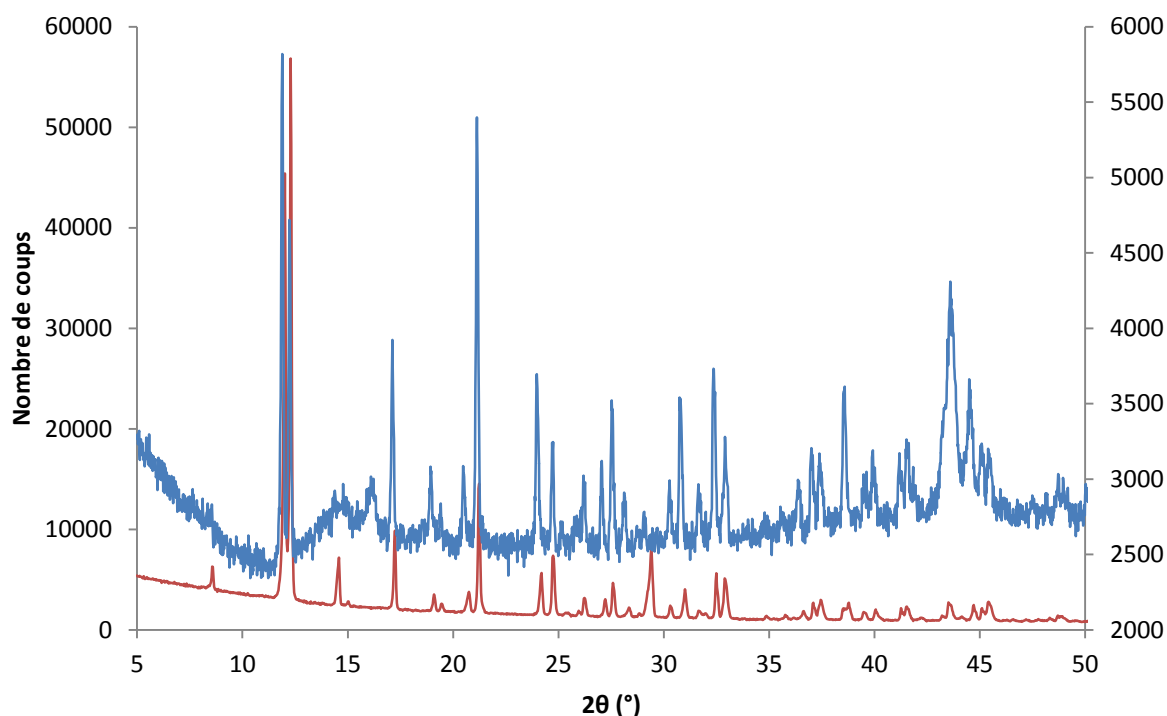


Figure 30 : Diffractogrammes de poudres des matériaux $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (rouge) et $\text{Ce}_{50}\text{-Fe}_{50}$ (bleu).

Sur le diffractogramme du système $\text{Ce}_{50}\text{-Fe}_{50}$ présenté sur la Figure 30, on observe que les pics de diffraction sont peu influencés par la présence du matériau de fer. Quelques pics de diffraction apparaissent, comme le pic à $16,1^\circ$, quand d'autres disparaissent (pic à $8,6^\circ$). La structure générale reste toutefois similaire bien que la cristallinité soit moins élevée. Cela permet de conclure qu'à partir d'un certain taux de fer dans le milieu, les morphologies des polymères de $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ sont affectées, vraisemblablement par déplacement des équilibres (Figure 15).

Système $\text{Ce}_{20}\text{-Fe}_{80}$

Le solide obtenu avec un taux de 80% de fer a une morphologie semblable au solide à 50 % de fer, constituée de petits grains de matière de taille micrométrique (Figure 31). L'analyse par DRX présentée sur la Figure 32 montre que le solide perd beaucoup en cristallinité, et seuls quelques pics de diffraction sont encore bien définis. Ces pics indiquent la formation d'une nouvelle phase peu cristalline, et non identifiable à base de fer. La signature du polymère $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ n'est pas visible.

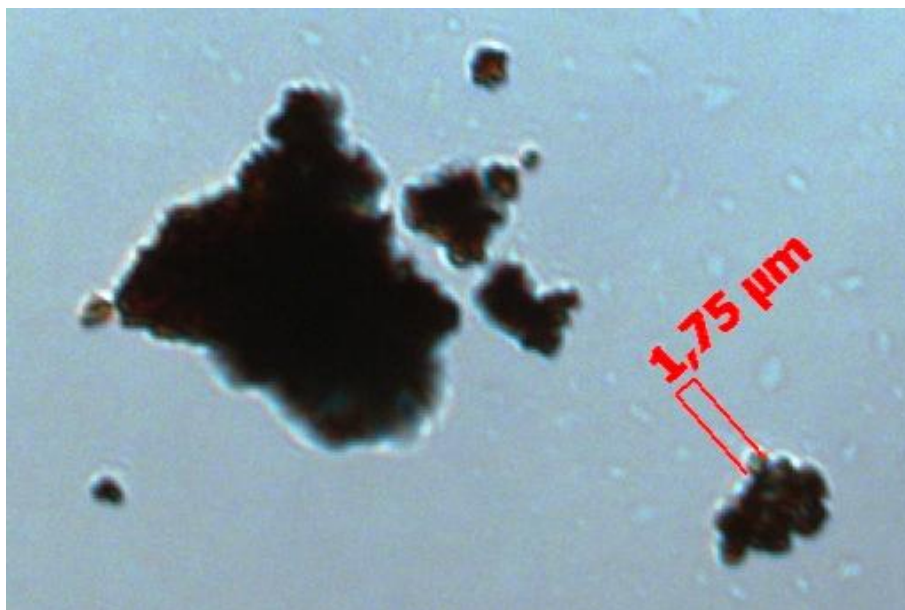


Figure 31 : Photographie prise au microscope optique des objets Ce₂₀-Fe₈₀.

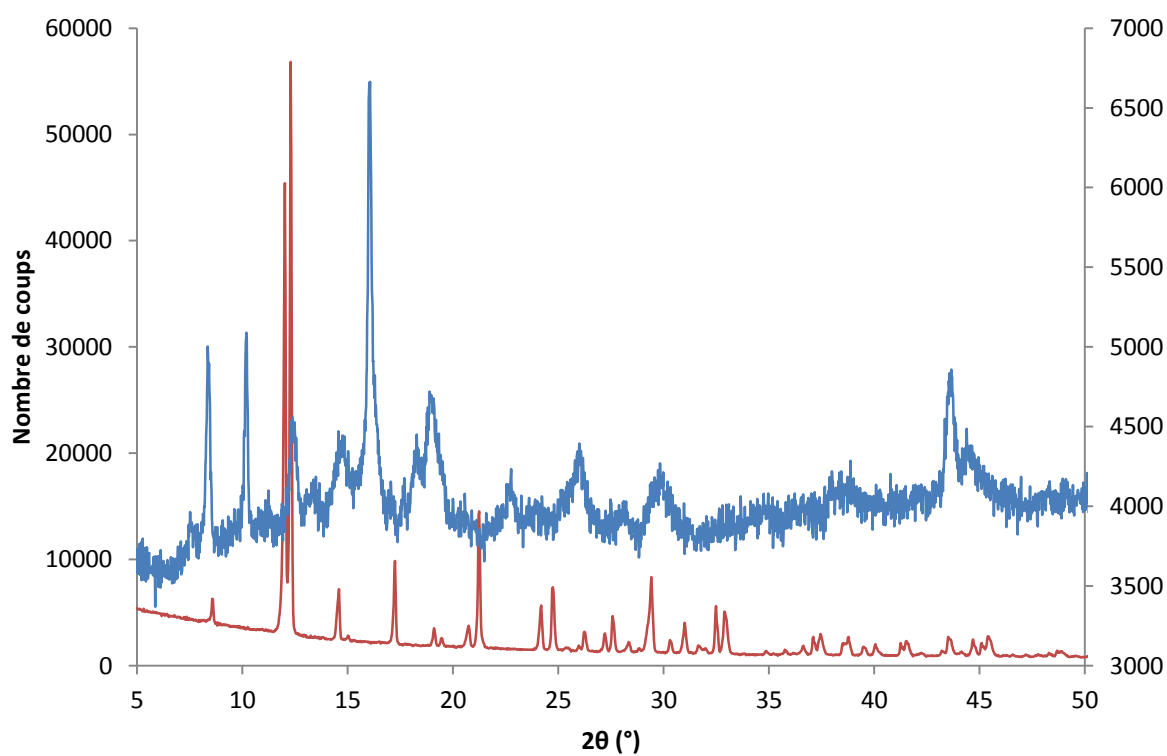


Figure 32 : Diffractogrammes de poudres des matériaux Ce₂(DHBQ)₃·24H₂O (rouge) et Ce₂₀-Fe₈₀ (bleu).

CHAPITRE 4 : POLYMÈRES DE COORDINATION D-F

Conclusion sur la morphologie des systèmes fer-cérium

Les systèmes fer-cérium ont pour particularité de former deux phases solides, une première correspondant au polymère $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, et une seconde riche en fer, non identifiée mais correspondant vraisemblablement à la phase Fe-DHBQ du système de fer seul. La présence du fer n'influe sur la morphologie du $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ qu'à partir de 50 %, et le polymère de cérium n'est plus observé à 80 % de fer. La Figure 33 résume les différentes morphologies observées lors de cette étude.

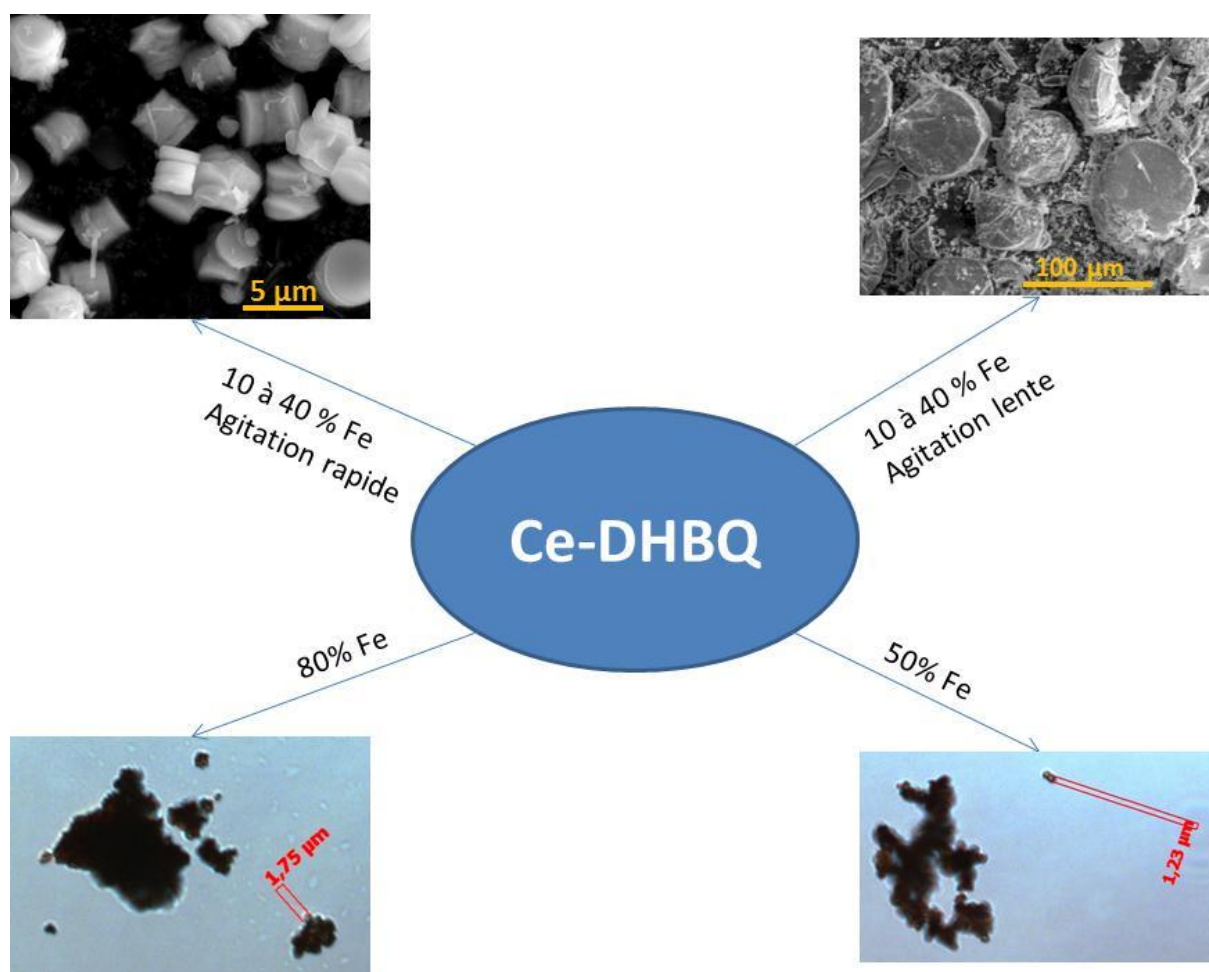


Figure 33 : Schéma résumé des morphologies observées pour les systèmes fer-cérium.

III.1.C. Systèmes nickel-cérium

Systèmes $\text{Ce}_{95}\text{-Ni}_5$, $\text{Ce}_{90}\text{-Ni}_{10}$, $\text{Ce}_{85}\text{-Ni}_{15}$, $\text{Ce}_{80}\text{-Ni}_{20}$ et $\text{Ce}_{70}\text{-Ni}_{30}$

La synthèse de polymères de DHBQ en présence de 5 et 10 % de nickel mène à la formation d'objets cylindriques ne subissent aucune influence du métal d. Une analyse par DRX montre que le

CHAPITRE 4 : POLYMÈRES DE COORDINATION D-F

solide obtenu est le polymère de cérium $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Les cylindres synthétisés, comme les objets références de $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, ont un rapport diamètre/longueur proche de 2 (Figure 34).

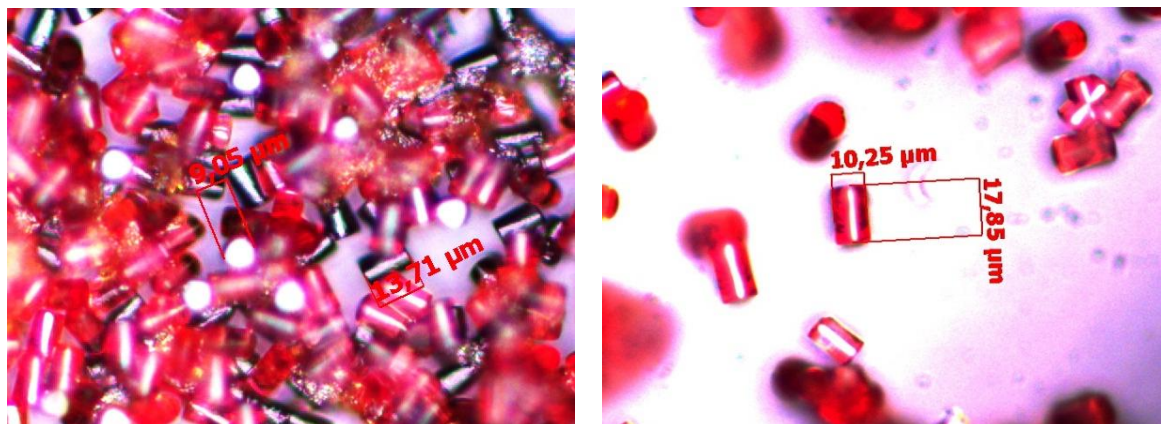


Figure 34 : Photographies prises au microscope optique des objets $\text{Ce}_{95}\text{-Ni}_5$ (à gauche) et $\text{Ce}_{90}\text{-Ni}_{10}$ (à droite).

La synthèse des objets à 15 et 20 % de nickel permet d'observer la formation d'objets cylindriques de $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, confirmé par la DRX. Toutefois, le rapport diamètre/longueur des cylindres synthétisés augmente avec le taux de nickel : il est de 2,5 environ à 15 %, et de 3,5 environ à 20 % (Figure 35).

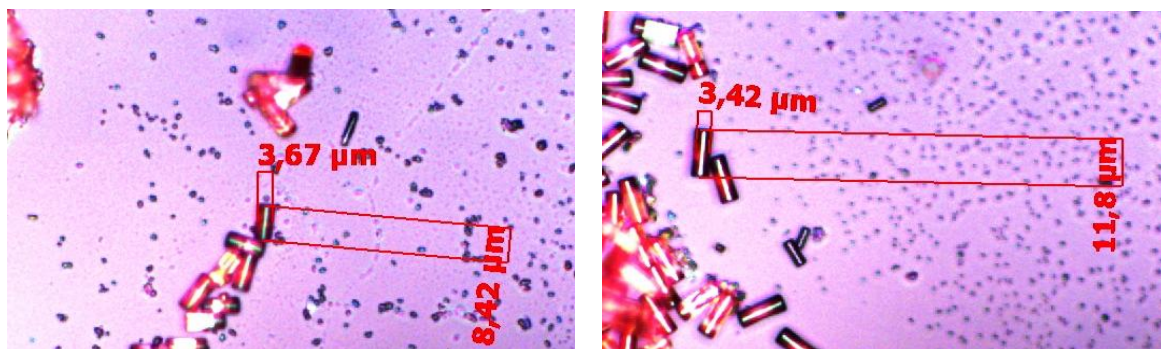


Figure 35 : Photographies prises au microscope optique des objets $\text{Ce}_{85}\text{-Ni}_{15}$ (à gauche) et $\text{Ce}_{80}\text{-Ni}_{20}$ (à droite).

Lors de la synthèse avec un taux de 30 %, on observe la formation de cylindres de plus en plus allongés, dont la structure par DRX est celle de $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. La morphologie des cylindres est moins homogène, le rapport diamètre/longueur se situant entre 5 et 8 (Figure 36).

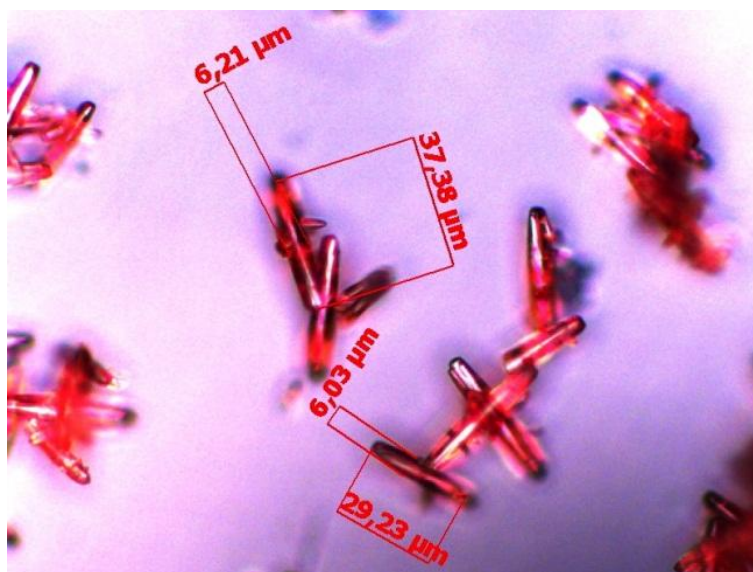


Figure 36 : Photographie prise au microscope optique des objets $\text{Ce}_{70}\text{-Ni}_{30}$.

Système $\text{Ce}_{60}\text{-Ni}_{40}$

À 40 % de nickel, la morphologie des objets s'éloigne du cylindre pour s'approcher de l'aiguille : la face plane et circulaire des cylindres est remplacée par une extrémité pointue (Figure 37). Le rapport longueur/diamètre de ces objets est équivalent aux cylindres obtenus à 30 % de nickel. La DRX confirme la formation du polymère $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, sans incorporation du nickel dans la structure.

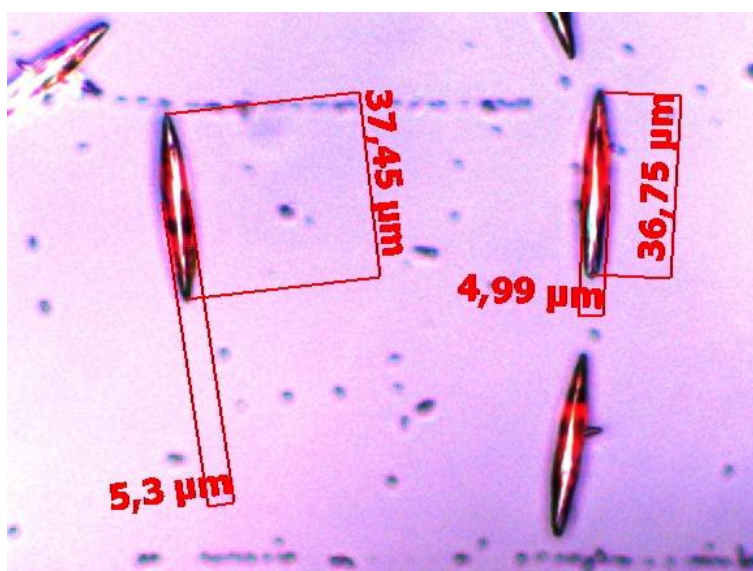


Figure 37 : Photographie prise au microscope optique des objets $\text{Ce}_{60}\text{-Ni}_{40}$.

CHAPITRE 4 : POLYMÈRES DE COORDINATION D-F

Système $Ce_{50}-Ni_{50}$

La synthèse des objets à 50 % de nickel mène à des systèmes dont la morphologie globale est profondément modifiée. Les aiguilles qui existaient à 40 % de nickel sont agglomérées en fagots, prenant parfois la forme de cubes (Figure 38). La DRX permet d'observer uniquement la structure du $Ce_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$, mais une analyse par X-EDS lors de l'imagerie MEB a montré un dépôt de nickel à la surface du solide obtenu.

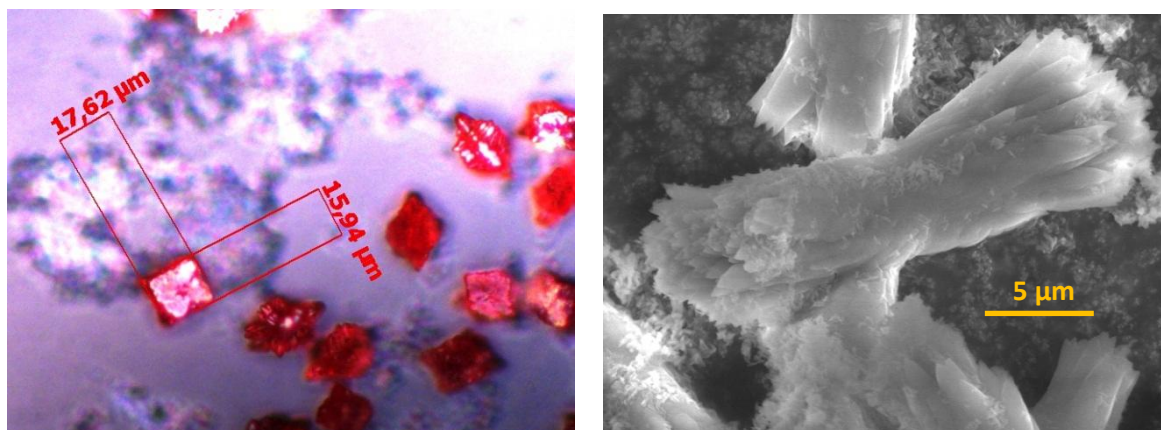


Figure 38 : Photographie prise au microscope optique des objets $Ce_{50}-Ni_{50}$ (à gauche) et micrographie MEB des mêmes objets (à droite).

Conclusions sur la morphologie des systèmes nickel-cérium

Les systèmes nickel-cérium voient leur morphologie évoluer avec le taux de nickel : au fur et à mesure que celui-ci augmente, le rapport longueur/diamètre des cylindres augmente jusqu'à former des aiguilles, qui s'agglomèrent en fagots à partir d'une quantité équimolaire de nickel et de cérium dans le milieu. La Figure 39 résume les différentes morphologies observées pour les systèmes nickel-cérium.

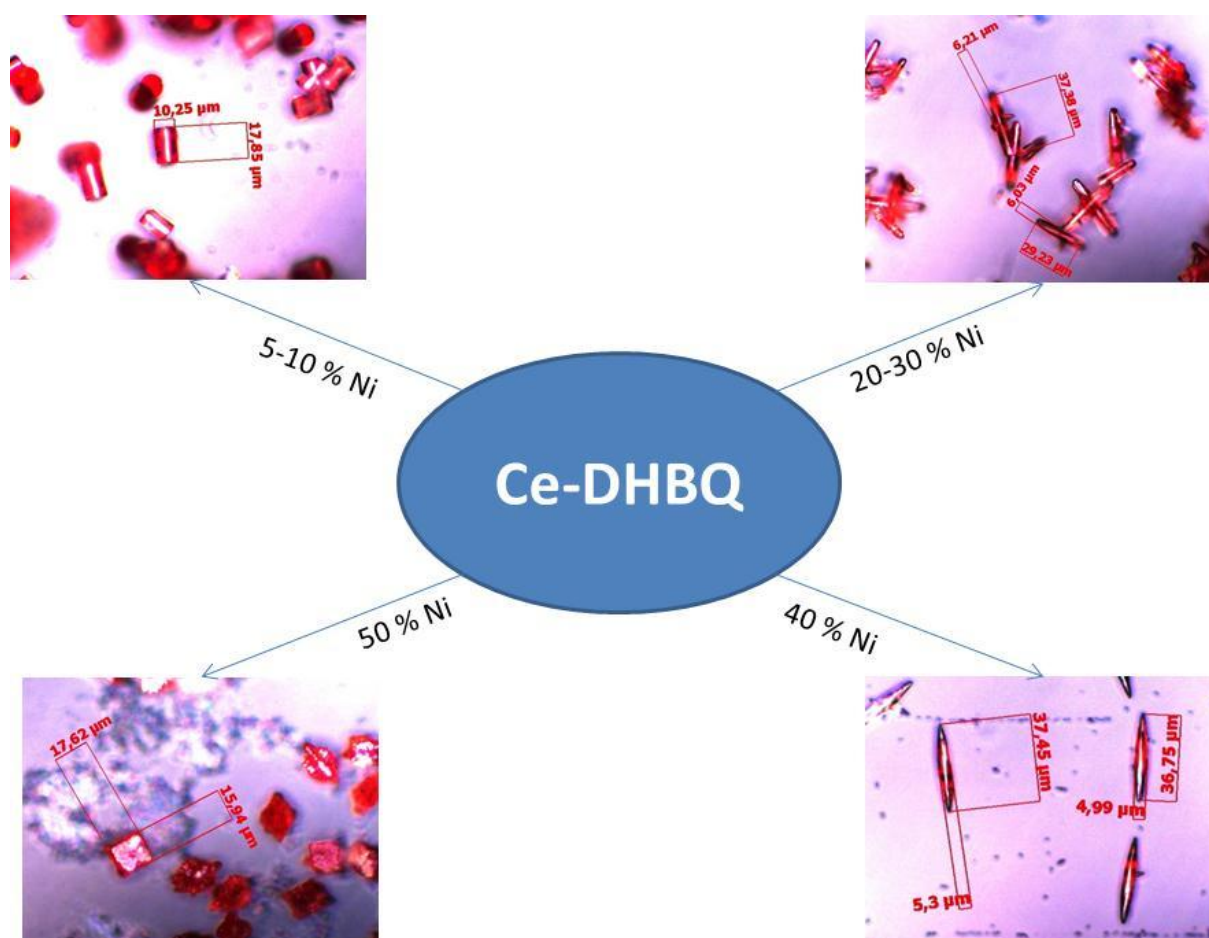


Figure 39 : Schéma résumé des différentes morphologies observées pour les systèmes nickel-cérium.

III.2. Synthèse par le protocole de cinétique

La synthèse par le protocole cinétique a été mise en œuvre pour le système $\text{Ce}_{90}\text{-Co}_{10}$. L'analyse par microscopie optique montre deux morphologies différentes dans le même lot : les cylindres du polymère de cérium (III), ainsi que des microcristaux d'aspect rhomboédrique (Figure 40). La DRX du solide contenant les deux morphologies montre qu'il s'agit bien du polymère $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (Figure 41).

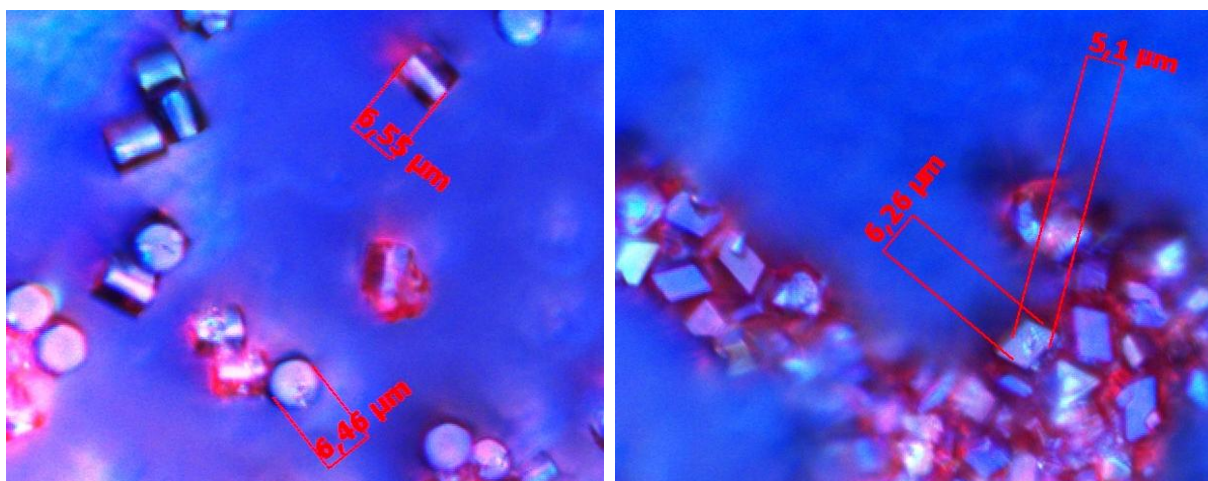


Figure 40 : Photographies prises au microscope optique des objets de Ce-DHBQ à 10 % de cobalt montrant dans un même échantillon la morphologie en cylindres (gauche) et en microcristaux trigonaux (droite).

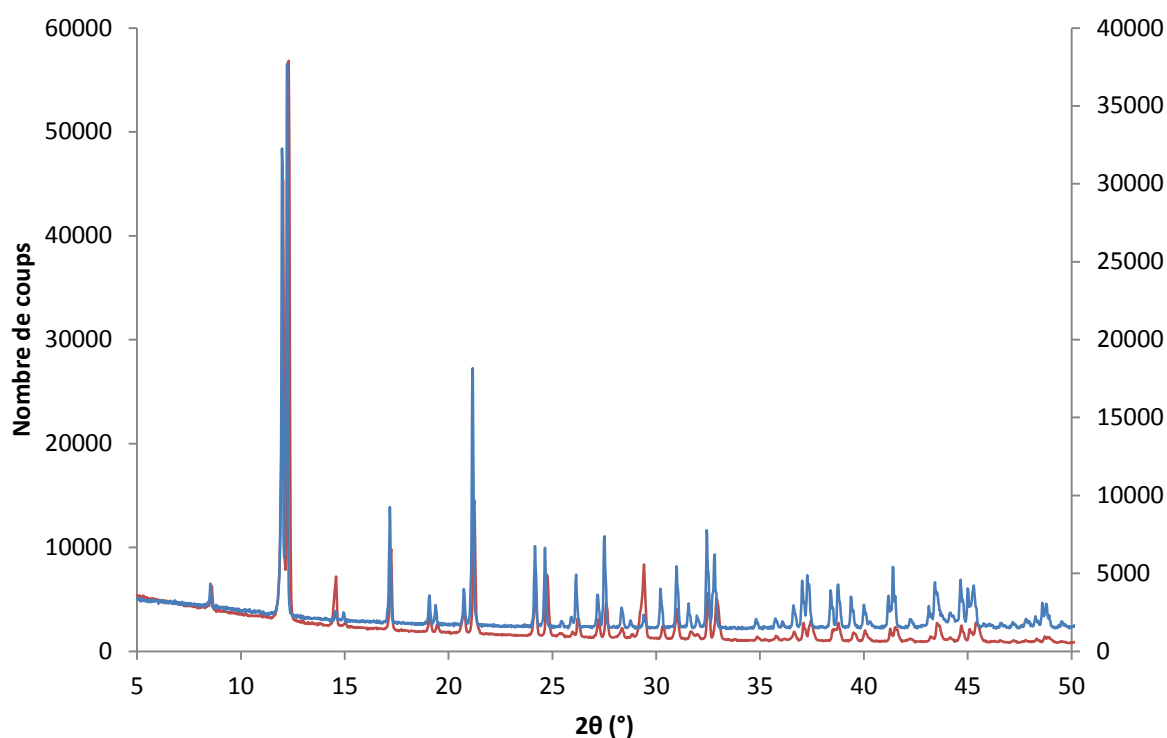


Figure 41 : Diffractogrammes de poudres des matériaux $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (rouge) et Ce-DHBQ à 10 % de cobalt (bleu).

La formation de deux morphologies s'explique par les considérations cinétiques déjà décrites auparavant, selon des équations montrant le cobalt agissant partiellement comme intermédiaire (Figure 42). La première réaction est la formation du polymère de cobalt-DHBQ, dont la constante cinétique k_1 est très lente par rapport à la cinétique k_2 de formation du polymère de cérium. C'est pourquoi le cobalt est d'abord laissé à réagir à part, afin de former des espèces de DHBQ. Lors de l'ajout du cérium, la majorité de la DHBQ n'a pas réagi avec le cobalt, ce qui permet la formation des cylindres selon la réaction k_2 . Toutefois, une réaction de transmétallation ayant une constante k_3

CHAPITRE 4 : POLYMÈRES DE COORDINATION D-F

supérieure à k_1 peut avoir lieu. La concentration en espèces réactives de cobalt étant relativement faible (le taux de cobalt est de 10 %, soit une concentration de 0,73 mM dans les conditions de réaction), la vitesse de « libération » de la DHBQ dans le milieu est suffisamment faible pour permettre la formation d'objets à l'aspect rhomboédrique plutôt que cylindriques.

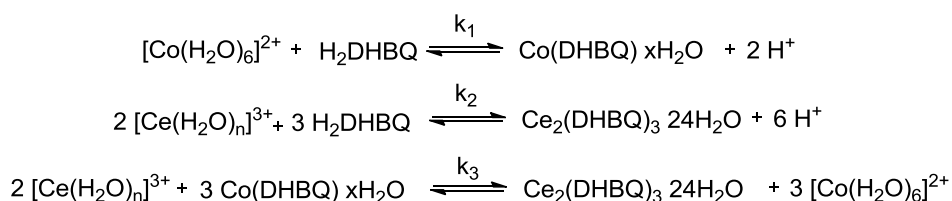


Figure 42 : Équations lors de la synthèse des systèmes Ce-Co. Les équations de protolyse de l'eau, de protonation des contre-ions et d'hydrolyse des métaux ne sont pas présentées.

III.3. Synthèse par le protocole de solubilité

La synthèse par le protocole de solubilité a été mise en œuvre pour le système Ce₉₀-Ir₁₀. Cette étude est intéressante car elle permet de comparer les métaux d'une même colonne (cobalt, rhodium, iridium). Sous certaines conditions expérimentales, le cobalt (10 %, protocole de cinétique) et le rhodium (10 %, protocole standard) ont donné accès à des objets d'aspects cristallins : le cobalt permet de former des objets rhomboédriques, et le rhodium forme des monocristaux.

La réaction du système iridium donne un solide à l'aspect cristallin lui aussi. Par microscopie optique, on observe une morphologie très particulière : le solide est constitué d'objets possédant des faces hexagonales (Figure 43). Une morphologie proche de celle-ci avait déjà été mise en évidence lors d'études précédentes au laboratoire [24] sur l'influence de l'acidité du milieu lors de la synthèse du polymère de néodyme Nd₂(DHBQ)₃·24H₂O, pour laquelle des objets en forme d'octaèdres tronqués avaient pu être synthétisés (Figure 44).

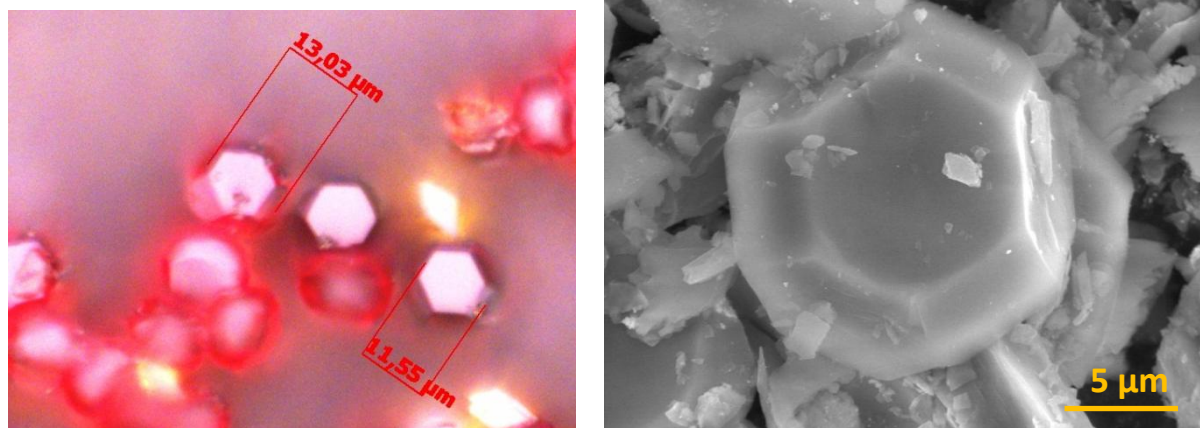


Figure 43 : Photographie prise au microscope optique des objets de $\text{Ce}_{90}\text{-Ir}_{10}$ (à gauche). Micrographie prise au MEB des mêmes objets.

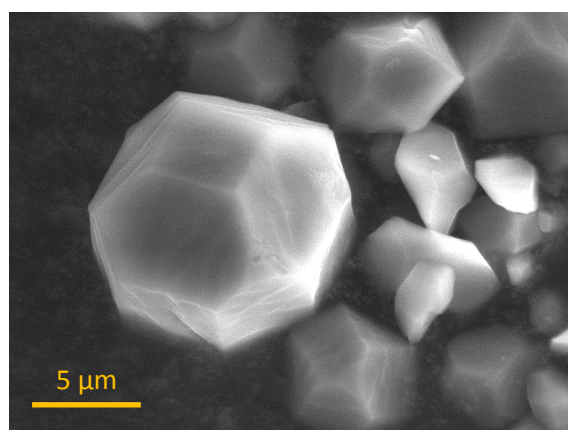


Figure 44 : Micrographie prise au MEB des objets $\text{Nd}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ obtenus en conditions acides. [24]

En n'observant que les électrons rétrodiffusés, l'imagerie par microscopie a permis de montrer que certains des grains qui apparaissent sur les objets sont en fait très riches en atomes lourds (et donc en iridium, Figure 45), et une analyse par X-EDS a confirmé les taux d'iridium dans les deux types d'objets. L'iridium, comme les autres métaux ne s'est donc pas inséré dans la matrice polymérique, mais a néanmoins fortement influencé la morphologie finale du polymère $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. L'analyse par DRX des objets confirme ce résultat, montrant le diffractogramme du polymère de cérium seul.

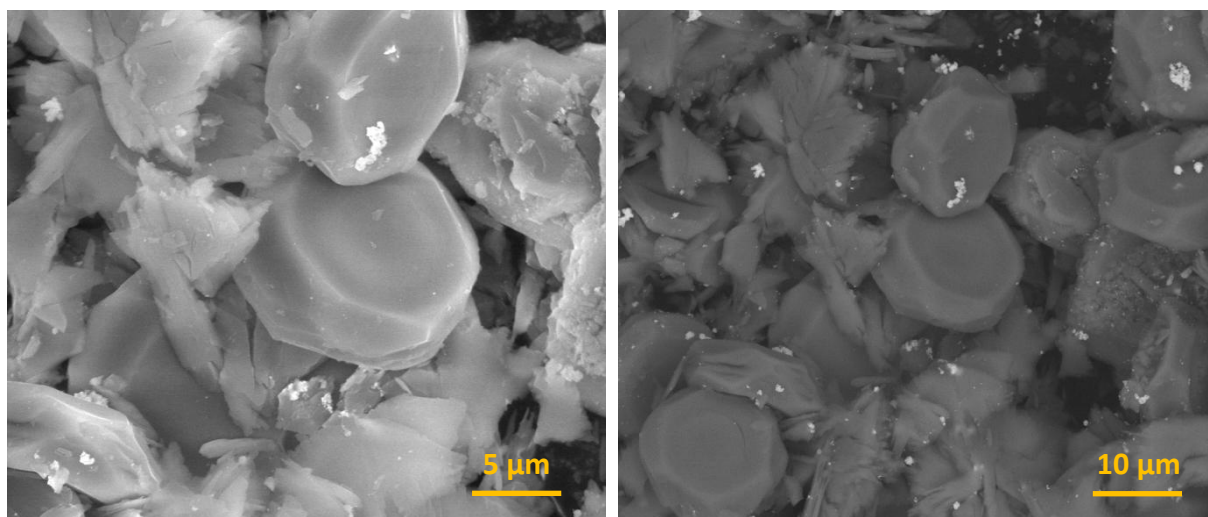


Figure 45 : Micrographies prises au MEB des objets Ce₉₀-Ir₁₀. En n'observant que les électrons rétrodiffusés, on voit apparaître sur la photo de droite les grains riches en iridium en gris clair, et les objets pauvres en iridium en gris foncé.

IV. Conclusion

Dans le but de synthétiser des matériaux hétérométalliques d-f homogènes, l'adaptation de la synthèse de matériaux analogues f-f liés par un ligand DHBQ a été effectuée. L'étude de la réactivité des métaux d avec la DHBQ a conduit à la mise en œuvre de trois protocoles expérimentaux dans le but d'optimiser les cinétiques et d'obtenir un système mixte.

Par ces approches, l'incorporation d'un métal d dans la matrice polymérique de métal f s'est soldée par un échec, vraisemblablement en raison des différences importantes de comportement cinétique des différents métaux utilisés. L'ensemble des résultats montre que les métaux de transition d introduits jouent un rôle d'accélérateurs (catalyseurs) ou d'inhibiteurs de réaction d'auto-assemblage, menant dans la plupart des cas au composé $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ avec des morphologies différentes. On retrouve dans la plupart des cas une morphologie cylindrique (Tableau 1) mais aussi diverses autres morphologies (Tableau 2).

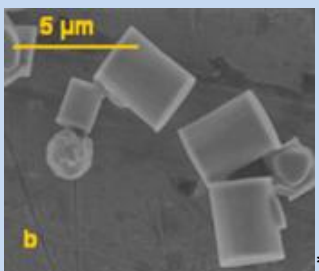
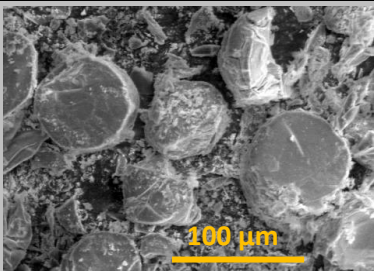
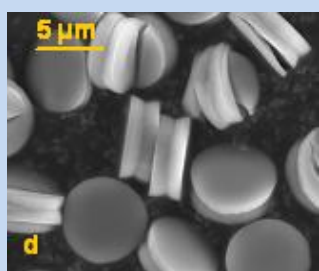
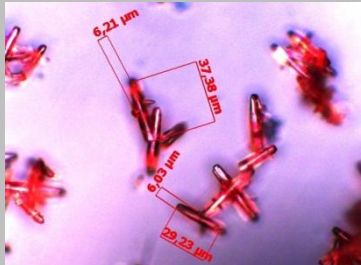
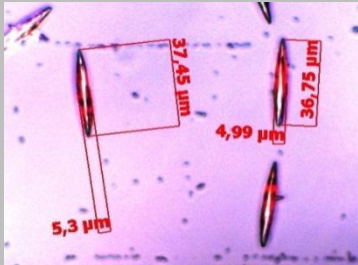
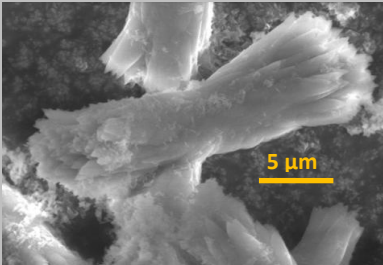
 $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ 1/1, $T = 20^\circ\text{C}$ $[\text{Ln}^{3+}] = 20 \text{ mM}$ vit. ajout = 15 mL/s vit. agit. = 800 tr/min	 $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ 1/1, $T = 20^\circ\text{C}$ $[\text{Ln}^{3+}] = 20 \text{ mM}$ vit. ajout = 15 mL/s vit. agit. = 400 tr/min 10 % Fe	 $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ 1/1, $T = 20^\circ\text{C}$ $[\text{Ln}^{3+}] = 0,2 \text{ mM}$ vit. ajout = 15 mL/s vit. agit. = 800 tr/min
 $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ 1/1, $T = 20^\circ\text{C}$ $[\text{Ln}^{3+}] = 14 \text{ mM}$ vit. ajout = 15 mL/s vit. agit. = 800 tr/min 30 % Ni	 $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ 1/1, $T = 20^\circ\text{C}$ $[\text{Ln}^{3+}] = 12 \text{ mM}$ vit. ajout = 15 mL/s vit. agit. = 800 tr/min 40 % Ni	 $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ 1/1, $T = 20^\circ\text{C}$ $[\text{Ln}^{3+}] = 10 \text{ mM}$ vit. ajout = 15 mL/s vit. agit. = 800 tr/min 50 % Ni

Tableau 1 : Différentes morphologies cylindriques possibles du polymère $\text{Ln}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ en fonction des conditions opératoires. Fond bleu = déjà reportées [1, 24]. Fond gris = nouvelles morphologies.

CHAPITRE 4 : POLYMÈRES DE COORDINATION D-F

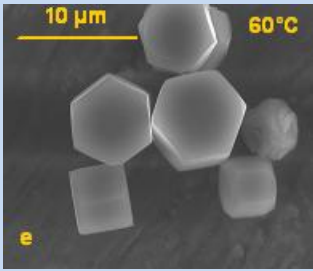
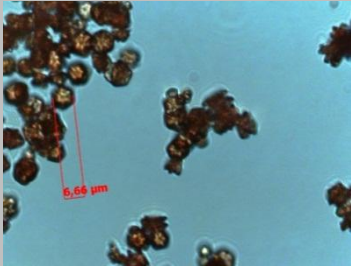
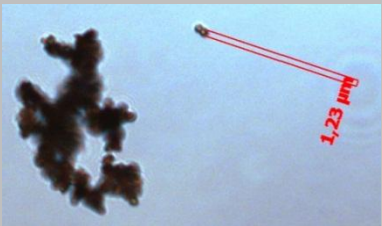
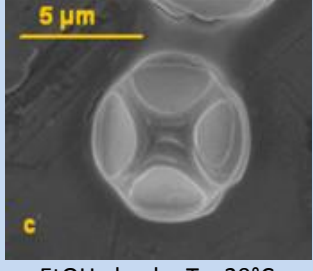
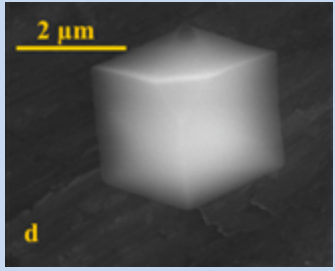
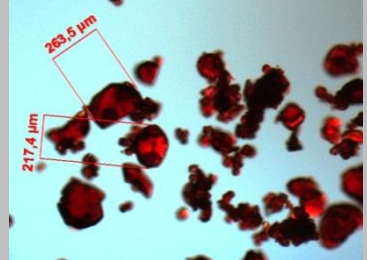
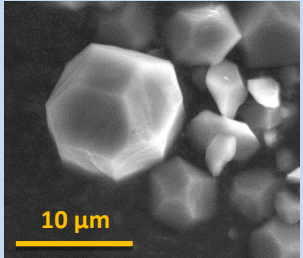
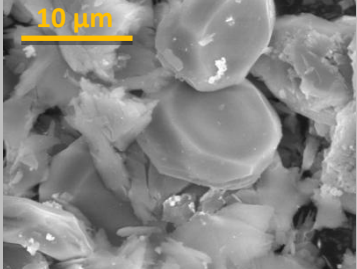
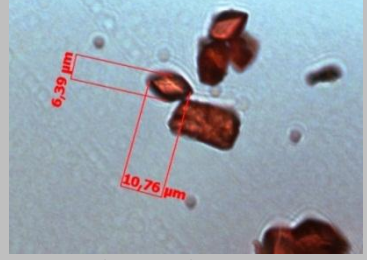
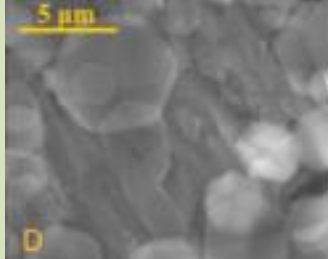
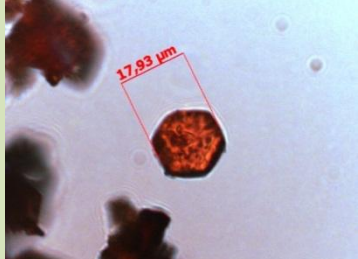
 e H₂O/EtOH 1/1, T = 60°C [Ln³⁺] = 20 mM vit. ajout = 15 mL/s vit. agit. = 800 tr/min	 H₂O/EtOH 1/1, T = 20°C [Ln³⁺] = 1 mM vit. ajout = 15 mL/s vit. agit. = 800 tr/min 80 % Rh	 H₂O/EtOH 1/1, T = 20°C [Ln³⁺] = 2,5 mM vit. ajout = 15 mL/s vit. agit. = 800 tr/min 50 % Fe
 c EtOH absolu, T = 20°C [Ln³⁺] = 20 mM vit. ajout = 15 mL/s vit. agit. = 800 tr/min	 d H₂O/EtOH 1/1, T = 50°C [Ln³⁺] = 20 mM vit. ajout = 10 µL/s vit. agit. = 800 tr/min	 H₂O/EtOH 1/1, T = 20°C [Ln³⁺] = 5 mM vit. ajout = 15 mL/s vit. agit. = 800 tr/min 10 % Rh
 H₂O/EtOH 1/1, T = 20°C [Ln³⁺] = 20 mM vit. ajout = 15 mL/s vit. agit. = 800 tr/min 20 éq. HNO₃	 H₂O/EtOH 1/1, T = 20°C [Ln³⁺] = 5 mM vit. ajout = 15 mL/s vit. agit. = 800 tr/min 10 % Ir	 H₂O/EtOH 1/1, T = 20°C, [Ln³⁺] = 5 µM, 15 mL/s, 800 tr/min, 10 % Co ou H₂O/EtOH 1/1, T = 20°C, [Ln⁴⁺][SO₄²⁻] = 5 µM, 15 mL/s, 800 tr/min, 10 % Rh
  H₂O/EtOH 1/1, T = 60°C, [Ln³⁺] = 20 µM, 15 mL/s, 800 tr/min (première voie, à gauche) ou H₂O/EtOH 1/1, T = 20°C, [Ln⁴⁺][NO₃⁻] = 20 µM, 15 mL/s, 800 tr/min, 10 % Rh (nouvelle voie, à droite)		

Tableau 2 : Différentes autres morphologies possibles du polymère Ln₂(DHBQ)₃·24H₂O en fonction des conditions opératoires. Fond bleu = déjà reportées [1, 24]. Fond gris = nouvelles morphologies. Fond vert = nouvelle voie de synthèse.

V. Références

1. Demars, T., *Synthèse et caractérisation de polymères de coordination de métaux du groupe f : conversion en matériaux inorganiques*. 2012, Université de Montpellier 2.
2. Cook, T.R., Y.-R. Zheng, and P.J. Stang, *Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal–Organic Materials*. Chemical Reviews, 2013. **113**(1): p. 734-777.
3. Janiak, C. and J.K. Vieth, *MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs)*. New Journal of Chemistry, 2010. **34**(11): p. 2366-2388.
4. Stock, N. and S. Biswas, *Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites*. Chemical Reviews, 2012. **112**(2): p. 933-969.
5. Chae, H.K., et al., *A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals*. Nature, 2004. **427**(6974): p. 523-527.
6. Murray, L.J., M. Dinca, and J.R. Long, *Hydrogen storage in metal-organic frameworks*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(5): p. 1294-1314.
7. Batten, S.R., S.M. Neville, and D.R. Turner, *Coordination Polymers : Design, Analysis and Application*. 2008: RSC Publishing.
8. Bottei, R.S. and J.T. Fangman, *Thermal and spectral study of some divalent metal chelates of 2,5-dihydroxy-p-benzoquinone*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1966. **28**(5): p. 1259-1264.
9. Yoshimura, C., et al., *Complexes of tin(IV) and antimony (III·V) with chloranilic acid in non aqueous media*. Bunseki kagaku, 1966. **15**(9): p. 918-924.
10. Beg, M.A.A., *Studies on coordination compounds Part V. - Metallic Chloranilates*. Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research, 1971. **14**(6): p. 452.
11. Wroblewski, J.T. and D.B. Brown, *Synthesis, magnetic susceptibility, and Moessbauer spectra of iron(III) dimers and iron(II) polymers containing 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinones*. Inorganic Chemistry, 1979. **18**(2): p. 498-504.
12. Pierpont, C.G., L.C. Francesconi, and D.N. Hendrickson, *Magnetic exchange interactions in transition metal dimers. 11. Structural and magnetic characterization of [Ni2(tren)2(C6O4Cl2)](BPh4)2 and [Cu2(Me5dien)2(C6O4Cl2)](BPh4)2. Magnetic exchange interactions propagated by the dianions of 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinones*. Inorganic Chemistry, 1977. **16**(9): p. 2367-2376.
13. Kitagawa, S. and S. Kawata, *Coordination compounds of 1,4-dihydroxybenzoquinone and its homologues. Structures and properties*. Coordination Chemistry Reviews, 2002. **224**(1–2): p. 11-34.
14. Heinze, K., et al., *Electron Transfer in Dinuclear Cobalt Complexes with “Non-innocent” Bridging Ligands*. Chemistry – A European Journal, 1997. **3**(5): p. 732-743.
15. Decurtins, S., et al., *Two 2,5-Dihydroxy-1,4-benzoquinonate-O,O'-Containing Mononuclear Complexes: [Cu(C6H2O4)(C8H6N4)(H2O)].5H2O and [Ni(C6H2O4)(C12H12N2)2].H2O (C8H6N4 = 2,2'-Bipyrimidine, C12H12N2 = 4,4'-Di-methyl-2,2'-bipyridine)*. Acta Crystallographica Section C, 1996. **52**(3): p. 561-566.
16. Mostafa Sahar, I., P. Perlepes Spyros, and N. Hadjiliadis, *New Dinuclear Transition Metal Complexes with the [M2(μ-dhbq)]n+ Core and 2-(2'-Pyridyl)quinoxaline (L) as a Terminal Ligand: Preparation and Characterization (dhbq2= the Dianion of 2,5-Dihydroxy -1,4-benzoquinone; M = AgI, MnII, CoII, NiII, CuII, RuII, PdII, FeIII, RhIII; n = 0, 2, 4)*. Zeitschrift für Naturforschung B, 2001. **56**(4-5): p. 394.
17. Atzori, M., et al., *A Family of Layered Chiral Porous Magnets Exhibiting Tunable Ordering Temperatures*. Inorganic Chemistry, 2013. **52**(17): p. 10031-10040.

18. Abrahams, B.F., et al., *Dihydroxybenzoquinone and chloranilic acid derivatives of rare earth metals*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 2002(8): p. 1586-1594.
19. Niederberger, M. and H. Colfen, *Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. **8**(28): p. 3271-3287.
20. Sievers, T.K., et al., *Vapour pressure dependance and thermodynamics of cylindrical metal-organic framework mesoparticles: an ESEM study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**: p. 16160-16166.
21. Demars, T., et al., *From Coordination Polymers to Doped Rare-Earth Oxides*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2012. **2012**(24): p. 3875-3884.
22. Carr, C., J. Glaser, and M. Sandström, *^{103}Rh NMR chemical shifts of all ten $[\text{RhCl}(\text{OH}_2)_6-n]^{3-n}$ complexes in aqueous solution*. Inorganica Chimica Acta, 1987. **131**(2): p. 153-156.
23. Mostafa, S., *Complexes of 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone and chloranilic acid with second and third row transition elements*. Transition Metal Chemistry, 1999. **24**(3): p. 306-310.
24. Broha, V., *Étude des propriétés physico-chimiques des polymères de coordination de la famille des quinones*. 2014, Université de Montpellier.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION

Le sujet du manuscrit présenté ici s'inscrit dans le cadre fondamental de la chimie des systèmes mixtes d-f. L'objectif principal du travail de recherche a consisté en la synthèse de nouveaux systèmes références, contenant à la fois des métaux d et f, pour en étudier leurs propriétés physico-chimiques. Pour cela, une étude en deux temps a été réalisée.

Dans un premier temps, la synthèse de composés moléculaires contenant les deux catégories de métaux a été mise au point, et les différents composés caractérisés. La méthodologie de synthèse retenue est en deux étapes : 1°) la synthèse d'un complexe de ruthénium ; 2°) l'addition de l'élément f. Les propriétés électrochimiques et photophysiques de l'ensemble des complexes ont été étudiées en fonction de différents paramètres et conditions.

Après la synthèse des complexes précurseurs, nous avons montré que la nature du cœur azoté du ligand ditopique, ainsi que la position des fonctions complexantes, ont une influence importante sur les propriétés électrochimiques et photophysiques des complexes précurseurs : un cœur pyrazole permet une réduction du ligand ditopique à un potentiel moins négatif, mais diminue le temps de vie de l'état excité du complexe par rapport au cœur imidazole. Les études théoriques et expérimentales effectuées montrent une différence de comportement non négligeable entre les composés de pip à géométrie « linéaire » et ceux à géométrie « coudée » : la géométrie linéaire permet une délocalisation de l'électron photo-excité sur tout le ligand ditopique, contrairement à la géométrie coudée. L'influence de la nature des fonctions complexantes sur les propriétés photophysiques est pondérée par des effets de solvant. Ce dernier joue en effet un rôle non négligeable sur la photo-physique des composés précurseurs : des interactions spécifiques via un couplage vibrationnel peuvent se mettre en place entre les fonctions complexantes et le solvant afin d'influer sur les temps de vie des espèces excitées. La présence d'eau dans le milieu est aussi un facteur important, puisqu'elle permet pour certains composés la formation d'assemblages supramoléculaires (dimères), modifiant ainsi leurs propriétés physico-chimiques.

La complexation d'un métal f sur le complexe de ruthénium précurseur a permis de montrer la réelle importance de la géométrie du ligand ditopique. L'utilisation d'un précurseur à géométrie coudée forme des espèces ayant entre elles une relation d'isomérisie proche de l'atropoisomérisie, alors que les précurseurs à géométrie linéaire ne forment qu'un seul composé. La synthèse et l'étude de composés modèles des assemblages hétérométalliques, en plus de confirmer cette différence de comportement lors de la synthèse, ont permis de mettre en lumière la structure dimérique des assemblages, de formule générale Ru_6Ln_2 . La géométrie du ligand ditopique a aussi une influence majeure sur les propriétés photophysiques des composés hétérométalliques : seuls les composés à géométrie linéaires permettent d'observer une inhibition du temps de vie de l'état excité du

CONCLUSION

composé. Cette inhibition est par ailleurs modulée par la nature du métal f présent au cœur du complexe polymétallique.

Les travaux sur les systèmes moléculaires ont permis l'obtention en quelques étapes de systèmes mixtes d-f, permettant potentiellement un transfert de charge photo-induit du ruthénium vers le métal f. Ce type de systèmes est adapté à des études de photochimie, pour la réduction de substrats via la réactivité des métaux f. Ces systèmes photo-catalytiques peuvent également servir au stockage de l'énergie, par réduction de l'eau ou du dioxyde de carbone.

Dans un second temps, l'étude préliminaire d'intégration d'un élément d dans une matrice polymérique de métal f a été réalisée au travers d'une voie de synthèse par métallo-assemblage de systèmes $M^d + Ln + DHBQ$. Cette étude a permis de montrer que la cinétique de réaction et la concentration des espèces sont les facteurs majeurs qui influencent la composition, la structure, la microstructure et la morphologie des espèces. Afin de maîtriser ces trois paramètres, trois protocoles de synthèse différents ont été élaborés. Malgré ces différentes approches, il n'a pas été possible d'intégrer de métaux d dans la matrice 3D. Toutefois, l'observation d'une modification importante de la morphologie des objets synthétisés a été faite. La présence des métaux d en solution lors de la synthèse des polymères montre l'impact de plusieurs paramètres, notamment la cinétique et la disponibilité de la DHBQ, éléments importants pour l'obtention de composés solides à morphologie contrôlée : mésocristaux, monocristaux, etc.

Les systèmes à base de DHBQ sont des polymères précurseurs de matériaux durs (oxydes, carbures, etc.), pour lesquels il est possible de contrôler la morphologie et la garder lors d'une conversion thermique et contrôler un certain nombre de propriétés. Ainsi, ces composés trouvent une application potentielle intéressante non seulement comme précurseurs d'oxydes modèles, mais aussi comme précurseurs de catalyseurs hétérogènes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Méthodes générales

Les réactifs expérimentaux présentés dans ce manuscrit ont été utilisés sans purification préalable. L'eau a été purifiée par osmoseur jusqu'à l'obtention d'une résistivité de 18,2 M Ω -cm à 25°C, et les autres solvants utilisés sans purification préalable si non spécifié.

Les spectres RMN du ^1H ont été réalisés avec un spectromètre Bruker Avance III 400, en utilisant le tétraméthylsilane en étalon interne. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au signal du solvant deutéré, et les constantes de couplages exprimées en hertz.

Les spectres de masse ont été réalisés au Laboratoire de Mesures Physiques de la plateforme technique Max Mousseron, à l'Université de Montpellier. Les spectres d'ESI-TOF haute résolution ont été enregistrés par un spectromètre Alliance 2790 Waters. Les spectres de MALDI-TOF ont été enregistrés par un spectromètre Bruker Ultraflex III.

Les spectres d'absorption UV-visible ont été réalisés en solution dans des cellules de quartz avec un spectromètre Shimadzu UV-3600 UV-Vis-NIR.

Les spectres IR ont été réalisés à l'état solide, grâce au module ATR d'un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum100 FT-IR.

Les études électrochimiques ont été réalisées grâce à un montage Biologic SP300. La cellule d'analyse électrochimique inclut un assemblage de trois électrodes : une électrode de référence à l'Ag/AgCl non aqueuse ; une contre-électrode de platine ; et une électrode de travail en carbone vitreux. Les comportements électrochimiques ont été étudiés dans l'acétonitrile dégazé, dans lequel sont dissous des sels de tétrabutylammonium en tant qu'électrolytes à une concentration de 0,02 M. Les complexes ont été étudiés à une concentration proche de 0,5 mM, à une vitesse de 100 mV/s.

Les propriétés spectrofluorimétriques ont été enregistrées sur un spectrofluorimètre Horiba FluoroMax-4. Les spectres d'émission ont été réalisés après excitation d'une solution de concentration proche de 10^{-5} M à 452 nm, et détectés à 90° par rapport au faisceau incident. Les mesures de temps de vie ont été réalisées après des pulses de 1,3 ns à 452 nm, et détectées à 90° par rapport au faisceau incident.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les diffractogrammes de poudre ont été réalisés grâce à un diffractomètre Bruker D8, équipé d'une source Cu-K α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), en utilisant une géométrie de Bragg-Grentano, avec un pas de $0,03^\circ$ et un temps de comptage de 1,7 s par pas, et une plage angulaire de 5 à 120° en 2θ .

Les micrographies ont été effectuées grâce à un microscope électronique à balayage FEI QUANTA FEG 200 ESEM (MEB environnemental) équipé d'un détecteur GSED. Les analyses ont été menées à un voltage de 20 kV, à une pression partielle d'eau de 500 Pa. Les ratios molaires des éléments ont été fournis grâce à un module d'analyse dispersive en énergie des rayons X couplé à l'appareillage du MEB.

Les photographies optiques ont été effectuées grâce à un microscope Zeiss AX10 Imager A1m possédant des lentilles permettant un grossissement de $\times 5$, $\times 10$, $\times 20$, $\times 50$ et $\times 100$, auquel est couplée une caméra Zeiss AxioCam MRc avec un grossissement d'objectif $\times 10$.

[ATTENTION] Les sels de perchlorate des complexes métalliques sont potentiellement explosifs. Seules de faibles quantités de matériau doivent être préparées et manipulées avec soin. Les composés d'actinides utilisés dans ce manuscrit contiennent du thorium et de l'uranium naturels ; les précautions habituelles de manipulation de matière radioactive doivent être prises.

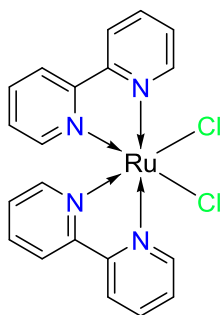
II. Études théoriques

L'optimisation de géométrie et les calculs de fréquence ont été réalisés en appliquant la méthode par DFT avec la fonctionnelle hybride à trois paramètres de Becke [1] et la fonctionnelle de corrélation à gradient corrigé de Lee-Yang-Parr (B3LYP). [2] Le set de base LANL2DZ [3] a été utilisé pour les ligands et complexes (Ru, C, H, N, O), en considérant un état singulet comme état fondamental pour tous les calculs. Les structures des complexes de bdip, bnip, *p*-cpip, *m*-cpip, sip, cdppz, cndppz et dcpzp ont été entièrement optimisées. 160 énergies d'excitation unique ont été calculées par la méthode TD-DFT [4-6] au non-équilibre au niveau RB3LYP/LANL2DZ en considérant l'effet du solvant grâce à un modèle de polarisation continue. [7] Toutes les modélisations ont été réalisées avec le pack de chimie quantique Gaussian G09. [8] Les spectres UV-visible ont été interprétés grâce à GaussSum 3.0. [9]

III. Synthèses des composés du Chapitre 2

III.1. Synthèse des molécules précurseurs

cis-Ru(bpy)₂Cl₂. Synthèse adaptée d'un protocole publié. [10]



Dans un ballon tricol de 100 mL, sont mis en solution 1,0164 g (17,39 mmol) de chlorure de sodium, 1,0166 g (2,97 mmol) de D-sucrose et 2,6034 g (16,67 mmol) de 2,2'-biyridine dans 20 mL d'eau dégazée. On ajoute 6 mL d'acide chlorhydrique 37%, puis on agite à reflux sous flux d'argon. Une fois à reflux, on ajoute 2,0035 g (9,66 mmol) de chlorure de ruthénium (III) anhydre, et on laisse agiter à reflux pendant 15 minutes. On ajoute ensuite 2,0032 g (11,37 mmol)

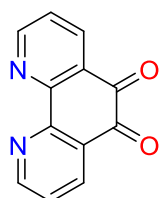
d'acide L-ascorbique, et on laisse agiter à reflux pendant 15 minutes. Après retour à température ambiante, on filtre le mélange sur papier, on lave le solide à la saumure puis on laisse sécher à l'air toute une nuit. On extrait ensuite le solide au dichlorométhane, pour obtenir après évaporation du solvant une poudre noire (2,9034 g, 62%).

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, 25°C), δ (ppm) 9,97 (d, *J* = 5,2 Hz, 2H), 8,63 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H), 8,48 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H), 8,06 (td, *J*₁ = 7,7 Hz, *J*₂ = 1,3 Hz, 2H), 7,77 (t, *J* = 6,0 Hz, 2H), 7,68 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H), 7,51 (d, *J* = 5,2 Hz, 2H), 7,10 (t, *J* = 5,5 Hz, 2H).

UV-visible (MeCN, 25°C), λ_{max} (nm) 549, 375, 296, 240.

IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm⁻¹) 3472, 2156, 1979, 1599, 1462, 1442, 1416, 1306, 1260, 1017, 800, 769, 723, 655, 424.

1,10-phénantroline-5,6-dione. Synthèse selon un protocole publié. [11]



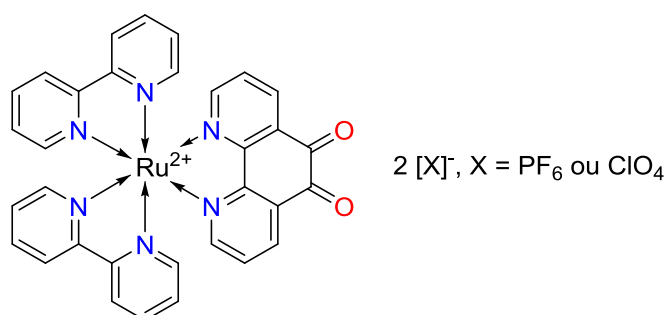
Dans un ballon de 50 mL, sont mis en solution 1 g (5,5 mmol) de 1,10-phénantroline et 1 g (8,4 mmol) de bromure de potassium dans 15 mL d'acide sulfurique/acide nitrique concentrés 2/1 v/v à 0°C. On agite délicatement à reflux pendant 3 heures, en neutralisant les gaz produits dans un bain de soude. La solution chaude est alors versée dans 500 mL de glace, puis le pH est augmenté jusqu'à environ 6 par ajout d'ammoniaque 30%. Après extraction au chloroforme puis séchage sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé

PARTIE EXPÉRIMENTALE

pour donner un solide jaune. Après recristallisation à l'éthanol chaud, on obtient une poudre jaune (710 mg, 59%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25°C), δ (ppm) 9,12 (dd, $J_1 = 4,7$ Hz, $J_2 = 1,8$ Hz, 2H), 8,51 (dd, $J_1 = 7,9$ Hz, $J_2 = 1,8$ Hz, 2H), 7,60 (dd, $J_1 = 7,9$ Hz, $J_2 = 4,7$ Hz, 2H).

Synthèse des précurseurs $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})]^{2+}$



$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})][\text{PF}_6]_2$. Synthèse selon un protocole publié. [12]

Dans un ballon Schlenk de 250 mL, sont mis en solution 1,5008 g (3,10 mmol) de *cis*- $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ et 782,2 mg (3,72 mmol) de 1,10-phénantroline-5,6-dione dans 100 mL d'eau/éthanol 1/1 v/v dégazé. On agite à reflux sous flux d'argon pendant 3 heures. Après retour à température ambiante, on sature la solution en hexafluorophosphate d'ammonium, ce qui conduit à la précipitation d'un solide noir. Après filtration sur fritté, on lave à l'eau, puis on laisse sécher à l'air toute une nuit. Après un séchage à l'éther, on obtient un solide brun foncé (1,9183 g, 68%).

RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25°C), δ (ppm) 8,85 (dd, $J_1 = 8,1$ Hz, $J_2 = 2,5$ Hz, 4H, bpy), 8,54 (dd, $J_1 = 7,9$ Hz, $J_2 = 1,2$ Hz, 2H, phendione), 8,20 (tdd, $J_1 = 7,7$ Hz, $J_2 = 4,1$ Hz, $J_3 = 1,3$ Hz, 4H, bpy), 7,95 (dd, $J_1 = 5,6$ Hz, $J_2 = 1,2$ Hz, 2H, phendione), 7,73 (m, 6H, bpy-phendione), 7,56 (q^d, $J = 7,1$ Hz, 4H, bpy).

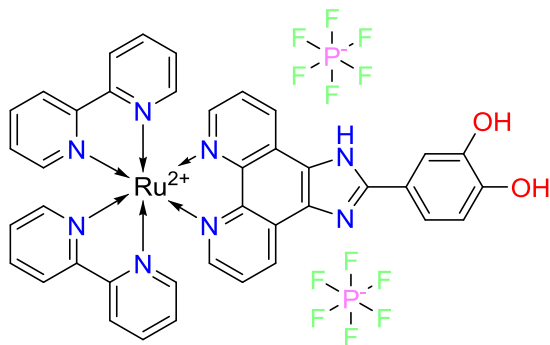
UV-visible (MeCN, 25°C), λ_{max} (nm) 438, 352, 305 (ép), 285, 250.

IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm^{-1}) 2113, 1699, 1603, 1566, 1467, 1446, 1428, 1295, 1244, 830, 760, 726, 555.

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})][\text{ClO}_4]_2$. Synthèse selon le même protocole que $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})][\text{PF}_6]_2$, en utilisant le perchlorate d'ammonium comme sel de précipitation.

III.2. Synthèse des complexes de ruthénium étudiés

[Ru(bpy)₂(bdip)][PF₆]₂. Synthèse adaptée d'un protocole publié. [13]



Dans un ballon de 25 mL, sont mis en solution 200,1 mg (0,22 mmol) de [Ru(bpy)₂(phendione)][PF₆]₂, 36,9 mg (0,27 mmol) de 3,4-dihydroxybenzaldéhyde et 340,1 mg d'acétate d'ammonium (4,41 mmol) dans 2 mL d'acide acétique glacial. On agite à reflux pendant 3 heures. Après retour à température ambiante, on ajoute environ 10 mL d'eau. On

neutralise la solution par ajout d'ammoniaque 25 %, puis on sature la solution en hexafluorophosphate d'ammonium. On laisse évaporer la solution dans un cristalliseur, puis on lave le solide à l'eau et à l'éthanol. On fait ensuite précipiter le produit dans un mélange acétonitrile/diéthyléther, de façon à obtenir un solide orange (149,8 mg, 66%).

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, 25°C), δ (ppm) 14,06 (s, 1H, N-H), 9,08 (s, 2H, ligand), 8,87 (dd, $J_1 = 15,5$ Hz, $J_2 = 8,2$ Hz, 4H, bpy), 8,22 (td, $J_1 = 8,0$ Hz, $J_2 = 1,4$ Hz, 2H, bpy), 8,13 (td, $J_1 = 8,0$ Hz, $J_2 = 1,4$ Hz, 2H, bpy), 8,05 (d, $J = 5,0$ Hz, 2H, ligand), 7,92 (t, $J = 5,0$ Hz, 2H, ligand), 7,85 (d, $J = 5,0$ Hz, 2H, bpy), 7,76 (d, $J = 2,1$ Hz, 1H, ligand), 7,61 (m, 5H, bpy-ligand), 7,35 (t, $J = 6,0$ Hz, 2H, bpy), 6,99 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, ligand).

UV-visible (MeCN, 25°C), λ_{max} (nm) 457, 433, 365, 321, 287, 240.

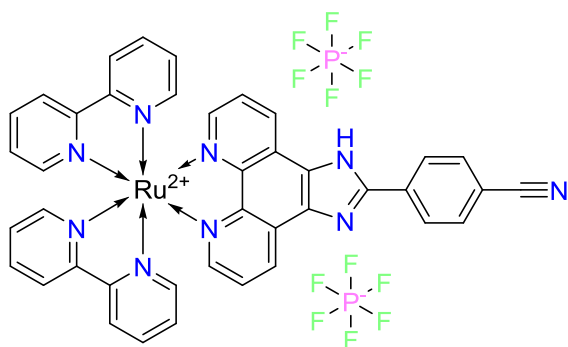
IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm⁻¹) 1602, 1446, 1101, 831, 759, 724, 556.

ESI-TOF (MeCN), m/z 886,9 ([M-PF₆]⁺, calc. 886,7), 741,0 ([M]⁺, calc. 741,8), 371,0 ([M]²⁺, calc. 370,9).

[Ru(bpy)₂(bnip)][PF₆]₂. Synthèse adaptée d'un protocole publié. [13]

Dans un ballon de 25 mL, sont mis en solution 200,4 mg (0,22 mmol) de [Ru(bpy)₂(phendione)][PF₆]₂, 35,4 mg (0,27 mmol) de 4-formylbenzonitrile et 342,5 mg d'acétate d'ammonium (4,44 mmol) dans 2 mL d'acide acétique glacial. On agite à reflux pendant 3 heures. Après retour à température ambiante, on ajoute environ 10 mL d'eau. On neutralise la solution par ajout d'ammoniaque 25 %, puis on sature la solution en hexafluorophosphate d'ammonium. On laisse évaporer la solution dans

PARTIE EXPÉRIMENTALE



un cristalliseur, puis on lave le solide à l'eau et à l'éthanol. On fait ensuite précipiter le produit dans un mélange acétonitrile/diéthyléther, de façon à obtenir un solide brun (174,7 mg, 77%).

RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25°C), δ (ppm) 8,94 (dd, $J_1 = 8,2$ Hz, $J_2 = 1,4$ Hz, 2H, ligand), 8,88 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, bpy), 8,85 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, bpy),

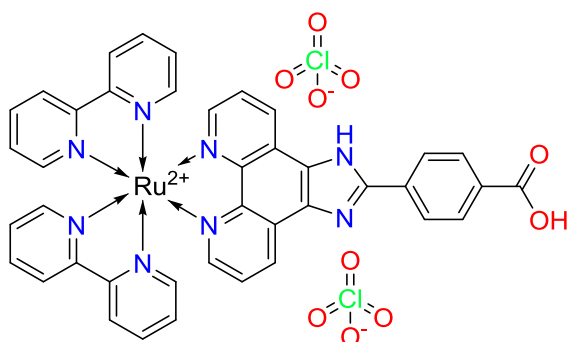
8,53 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, ligand), 8,21 (td, $J_1 = 7,9$ Hz, $J_2 = 1,2$ Hz, 2H, bpy), 8,10 (td, $J_1 = 7,9$ Hz, $J_2 = 1,2$ Hz, 2H, bpy), 7,85 (m, 4H, bpy-ligand), 7,75 (m, 4H, ligand), 7,57 (m, 4H, bpy), 7,37 (td, $J_1 = 6,7$ Hz, $J_2 = 1,0$ Hz, 2H, bpy).

UV-visible (MeCN, 25°C), λ_{max} (nm) 456, 429, 328, 287, 240.

IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm^{-1}) 2225, 1604, 1464, 1446, 1423, 1098, 823, 757, 725, 554, 463, 419.

ESI-TOF (MeCN), m/z 734,2 ($[\text{M}]^+$, calc. 734,8), 367,6 ($[\text{M}]^{2+}$, calc. 367,4).

[Ru(bpy) $_2$ (p-cip)][ClO $_4$] $_2$. Synthèse adaptée d'un protocole publié. [13]



Dans un ballon de 25 mL, sont mis en solution 260,0 mg (0,32 mmol) de [Ru(bpy) $_2$ (phendione)][ClO $_4$] $_2$, 51,2 mg (0,38 mmol) de 4-carboxybenzaldéhyde et 516,2 mg d'acétate d'ammonium (6,70 mmol) dans 4 mL d'acide acétique glacial. On agite à reflux pendant 3 heures. Après retour à température ambiante, on

ajoute environ 10 mL d'eau. On neutralise la solution par ajout d'ammoniaque 25 %, puis on sature la solution en perchlorate d'ammonium. On laisse évaporer la solution dans un cristalliseur, puis on lave le solide à l'eau et à l'éthanol. On fait ensuite précipiter le produit dans un mélange acétonitrile/diéthyléther, de façon à obtenir un solide rouge (149,6 mg, 50%).

RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25°C), δ (ppm) 8,98 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H, ligand), 8,87 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, bpy), 8,83 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, bpy), 8,41 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, ligand), 8,20 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H, bpy), 8,09 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H, bpy), 7,87 (m, 4H, bpy-ligand), 7,75 (m, 4H, ligand), 7,58 (m, 4H, bpy), 7,37 (t, $J = 6,3$ Hz, 2H, bpy).

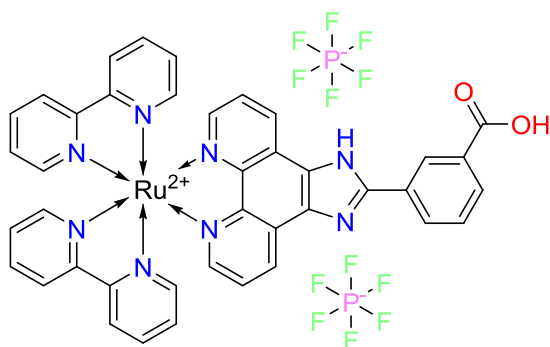
PARTIE EXPÉRIMENTALE

UV-visible (MeCN, 25°C), λ_{max} (nm) 456, 429, 326, 287, 240.

IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm⁻¹) 1601, 1445, 1370, 1067, 806, 761, 722, 620, 421.

ESI-TOF (MeCN), m/z 753,14 ([M]⁺, calc. 753,79), 377,07 ([M]²⁺, calc. 376,90), 341,11 ([ligand-H]⁺, calc. 341,35).

[Ru(bpy)₂(*m*-cpip)][PF₆]₂·H₂O. Synthèse adaptée d'un protocole publié. [13]



Dans un ballon de 25 mL, sont mis en solution 200,5 mg (0,22 mmol) de [Ru(bpy)₂(phendione)][PF₆]₂, 35,9 mg (0,27 mmol) de 3-carboxybenzaldéhyde et 340,9 mg d'acétate d'ammonium (4,42 mmol) dans 2 mL d'acide acétique glacial. On agite à reflux pendant 3 heures. Après retour à température ambiante, on ajoute environ 10 mL d'eau. On neutralise la solution

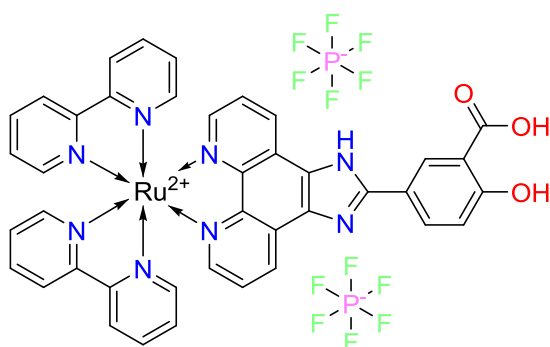
par ajout d'ammoniaque 25 %, puis on sature la solution en hexafluorophosphate d'ammonium. On laisse évaporer la solution dans un cristalliseur, puis on lave le solide à l'eau et à l'éthanol. On fait ensuite précipiter le produit dans un mélange acétonitrile/diéthyléther, de façon à obtenir un solide orange (157,1 mg, 68%).

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, 25°C), δ (ppm) 9,52 (s, 2H, ligand), 8,89 (d, J = 8,2 Hz, 2H, bpy), 8,85 (d, J = 8,2 Hz, 2H, bpy), 8,49 (d, J = 7,1 Hz, 1H, ligand), 8,22 (t, J = 7,7 Hz, 2H, bpy), 8,11 (t, J = 7,5 Hz, 2H, bpy), 7,99 (m, 3H, ligand), 7,87 (m, 4H, bpy-ligand), 7,58 (m, 5H, bpy-ligand), 7,38 (t, J = 6,3 Hz, 2H, bpy).

UV-visible (MeCN, 25°C), λ_{max} (nm) 459, 432, 361, 318, 287, 238.

IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm⁻¹) 1604, 1562, 1510, 1447, 1367, 837, 763, 724, 556.

ESI-TOF (MeCN), m/z 1061,94 ([M-(PF₆)₂-H₂O]⁺, calc. 1062,71), 415,21 ([Ru(bpy)₂H₂]⁺, calc. 415,46), 341,31 ([ligand-H]⁺, calc. 341,35).



[Ru(bpy)₂(sip)][PF₆]₂. Synthèse adaptée d'un protocole publié. [13]

Dans un ballon de 25 mL, sont mis en solution 200,2 mg (0,22 mmol) de [Ru(bpy)₂(phendione)][PF₆]₂, 43,2 mg (0,26 mmol) d'acide 5-formylsalicylique et 350,7 mg d'acétate d'ammonium (4,55 mmol) dans 2 mL d'acide acétique glacial. On agite à reflux pendant 3

heures. Après retour à température ambiante, on ajoute environ 10 mL d'eau. On neutralise la solution par ajout d'ammoniaque 25 %, puis on sature la solution en hexafluorophosphate d'ammonium. On laisse évaporer la solution dans un cristalliseur, puis on lave le solide à l'eau et à l'éthanol. On fait ensuite précipiter le produit dans un mélange acétonitrile/diéthyléther, de façon à obtenir un solide orange (177,2 mg, 76%).

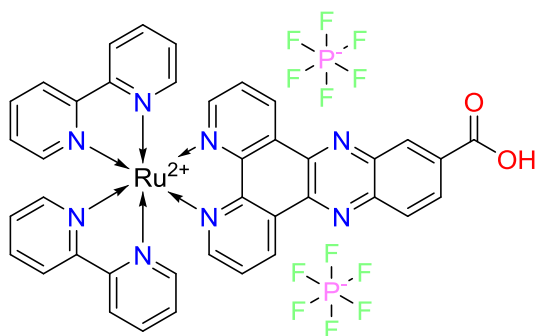
RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, 25°C), δ (ppm) 14,35 (s, 1H, N-H), 9,23 (d, *J* = 7,3 Hz, 1H, ligand), 9,12 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H, ligand), 8,89 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, bpy), 8,85 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, bpy), 8,77 (s, 1H, ligand), 8,21 (m, 3H, bpy-ligand), 8,11 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H, bpy), 8,03 (m, 2H, ligand), 7,90 (m, 4H, bpy-ligand), 7,61 (m, 4H, bpy), 7,36 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H, bpy), 6,87 (d, *J* = 8,7 Hz, 1H, ligand).

UV-visible (MeCN, 25°C), λ_{max} (nm) 460, 436, 369, 324, 287, 235.

IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm⁻¹) 1622, 1602, 1447, 835, 761, 729, 699, 556.

ESI-TOF (MeCN), *m/z* 769,0 ([M]⁺, calc. 769,8), 385,0 ([M]²⁺, calc. 384,9).

[Ru(bpy)₂(cdppz)][PF₆]₂. Synthèse adaptée d'un protocole publié. [14]



Dans un ballon de 25 mL, sont mis en solution 150,4 mg (0,17 mmol) de [Ru(bpy)₂(phendione)][PF₆]₂ et 29,0 mg (0,19 mmol) d'acide 3,4-diaminobenzoïque dans 10 mL d'éthanol absolu. On agite à reflux pendant 1 heure. Après retour à température ambiante, on filtre sur fritté, on lave à l'éthanol absolu et on sèche au diéthyléther pour obtenir une

poudre rouge foncé (142,0 mg, 83%).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

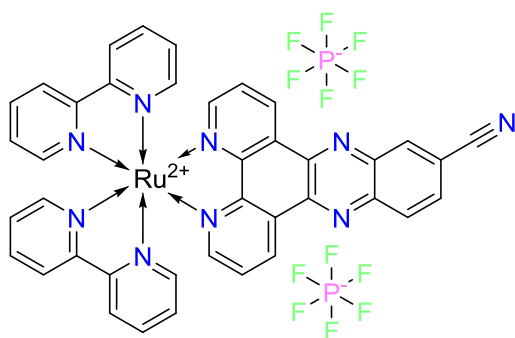
RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6 , 25°C), δ (ppm) 9,66 (td, $J_1 = 6,7$ Hz, $J_2 = 1,3$ Hz, 2H, ligand), 8,97 (s, 1H, ligand), 8,90 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, bpy), 8,87 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, bpy), 8,58 (dd, $J_1 = 6,8$ Hz, $J_2 = 1,7$ Hz, 1H, ligand), 8,23 (m, 5H, bpy-ligand), 8,15 (t, $J = 7,9$ Hz, 2H, bpy), 8,05 (m, 2H, ligand), 7,84 (d, $J = 5,6$ Hz, 2H, bpy), 7,78 (d, $J = 5,6$ Hz, 2H, bpy), 7,61 (td, $J_1 = 5,9$ Hz, $J_2 = 1,1$ Hz, 2H, bpy), 7,40 (td, $J_1 = 6,6$ Hz, $J_2 = 1,8$ Hz, 2H, bpy).

UV-visible (MeCN, 25°C), λ_{max} (nm) 441, 362, 316, 284, 242.

IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm^{-1}) 1622, 1602, 1447, 835, 761, 729, 699, 556.

ESI-TOF (MeCN), m/z 369,8 ($[\text{M}]^{2+}$, calc. 369,9).

[Ru(bpy) $_2$ (cndppz)][PF $_6$] $_2$. Synthèse adaptée d'un protocole publié. [14]



Dans un ballon de 25 mL, sont mis en solution 200,2 mg (0,22 mmol) de [Ru(bpy) $_2$ (phendione)][PF $_6$] $_2$ et 32,3 mg (0,24 mmol) de 3,4-diaminobenzonitrile dans 10 mL d'éthanol absolu. On agite à reflux pendant 1 heure. Après retour à température ambiante, on filtre sur fritté, on lave à l'éthanol absolu et on sèche au diéthyldéther pour obtenir un solide brun (198,9 mg,

90%).

RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6 , 25°C), δ (ppm) 9,64 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H, ligand), 9,60 (d, $J = 9,1$ Hz, 1H, ligand), 9,19 (d, $J = 1,2$ Hz, 1H, ligand), 8,89 (t, $J = 9,7$ Hz, 4H, bpy), 8,68 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H, ligand), 8,47 (dd, $J_1 = 8,8$ Hz, $J_2 = 1,6$ Hz, 1H, ligand), 8,28 (d, $J = 5,1$ Hz, 2H, ligand), 8,24 (t, $J = 7,9$ Hz, 2H, bpy), 8,15 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H, bpy), 8,06 (m, 2H, ligand), 7,83 (d, $J = 5,2$ Hz, 2H, bpy), 7,77 (d, $J = 5,6$ Hz, 2H, bpy), 7,61 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, bpy), 7,40 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, bpy).

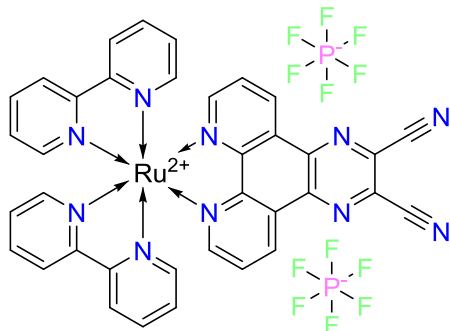
UV-visible (MeCN, 25°C), λ_{max} (nm) 441, 362, 276, 246.

IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm^{-1}) 2225, 1446, 1357, 1118, 833, 762, 729, 557, 417.

ESI-TOF (MeCN), m/z 360,6 ($[\text{M}]^{2+}$, calc. 360,4).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

[Ru(bpy)₂(dcpzp)][PF₆]₂. Synthèse adaptée d'un protocole publié. [14]



Dans un ballon de 25 mL, sont mis en solution 199,6 mg (0,22 mmol) de [Ru(bpy)₂(phendione)][PF₆]₂ et 26,6 mg (0,25 mmol) de diaminomaléonitrile dans 10 mL d'éthanol absolu. On agite à reflux pendant 1 heure. Après retour à température ambiante, on filtre sur fritté, on lave à l'éthanol absolu et on sèche au diéther pour obtenir un solide brun (157,3 mg, 73%).

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, 25°C), δ (ppm) 9,52 (d, J = 8,9 Hz, 2H, ligand), 8,87 (m, 4H, bpy), 8,38 (d, J = 4,8 Hz, 2H, ligand), 8,23 (t, J = 7,5 Hz, 2H, bpy), 8,14 (t, J = 8,8 Hz, 2H, bpy), 8,08 (dd, J_1 = 8,1 Hz, J_2 = 5,7 Hz, 2H, ligand), 7,80 (d, J = 5,1 Hz, 2H, bpy), 7,71 (d, J = 5,0 Hz, 2H, bpy), 7,60 (t, J = 6,5 Hz, 2H, bpy), 7,37 (t, J = 6,6 Hz, 2H, bpy).

UV-visible (MeCN, 25°C), λ_{max} (nm) 441, 330, 285, 265, 232.

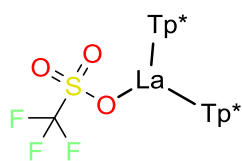
IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm⁻¹) 2211, 1605, 1555, 1446, 1374, 1127, 830, 761, 730, 556, 440.

ESI-TOF (MeCN), m/z 348,1 ([M]²⁺, calc. 347,9).

IV. Synthèse des composés du Chapitre 3

IV.1. Synthèse des composés pour les études des complexes bimétalliques

La(Tp*)₂(OTf). Synthèse selon un protocole publié [15].

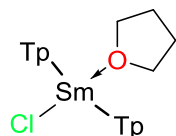


Dans un ballon Schlenk de 50 mL, sont mis en solution 171 mg (0,29 mmol) de triflate de lanthane (III) et 196 mg (0,58 mmol) d'hydrotris(3,5-diméthylpyrazolyl)borate de potassium dans 10 mL de THF sec. On agite à température ambiante sous argon pendant une nuit, puis on évapore le THF sous vide. Le solide blanc est extrait au toluène sec, puis les solvants sont évaporés pour donner un solide blanc (170 mg, 65%).

RMN ¹H (400 MHz, toluène-*d*₈, 25°C), δ (ppm) 5,63 (s, 6H, pyrazole), 2,28 (s, 18H, méthyle), 1,85 (s, 18H, méthyle).

RMN ¹¹B (128 MHz, toluène-*d*₈, 25°C), δ (ppm) -7,52 (s, 1B).

Sm(Tp)₂Cl(THF). Synthèse selon un protocole publié [16].



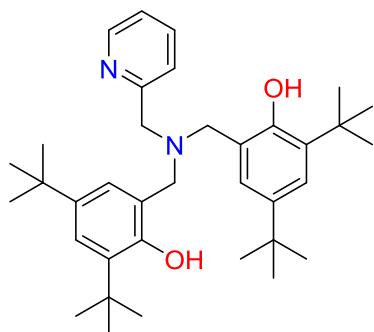
Dans un ballon Schlenk de 100 mL, sont mis en solution 203 mg (0,79 mmol) de chlorure de samarium (III) et 378 mg (1,50 mmol) d'hydrotris(pyrazolyl)borate de potassium dans 20 mL de THF sec. On agite à température ambiante sous argon pendant une nuit, puis on évapore le THF sous vide. Le solide blanc est extrait au toluène sec, puis les solvants sont évaporés pour donner un solide blanc séché au pentane (282 mg, 62 %).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C), δ (ppm) 8,74 (s, 6H, pyrazole), 5,87 (s, 6H, pyrazole), 4,34 (s, 6H, pyrazole).

RMN ¹¹B (128 MHz, CDCl₃, 25°C), δ (ppm) 2,73 (s, 1B).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Ligand amino-pyridino-bisphénol. Synthèse selon un protocole publié [17].

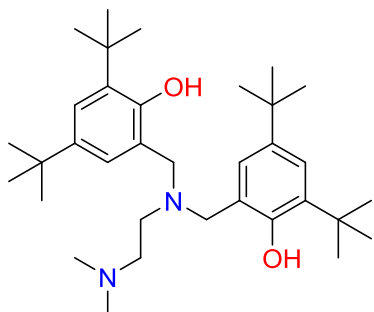


Dans un ballon de 50 mL, sont mis en solution 5,002 g (24,24 mmol) de 2,4-di-*tert*-butylphénol, 1,5 mL (14,56 mmol) de (2-méthylamino)pyridine et 2 mL (26,87 mmol) de solution aqueuse de formaldéhyde à 37% dans 8 mL de méthanol. On agite à reflux pendant une nuit, puis on laisse reposer la solution au réfrigérateur pendant une semaine. Après élimination du surnageant, le dépôt jaune-orangé est lavé au méthanol froid. Le mélange trouble

obtenu est filtré sur fritté, lavé au méthanol froid, puis séché à l'éther et en étuve pour obtenir un solide blanc rosé (1,363 g, 17%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25°C), δ (ppm) 8,71 (d, $J = 4,6$ Hz, 1H, pyridine), 7,72 (bs, 1H, pyridine), 7,18 (d, $J = 1,9$ Hz, 2H, phénol), 6,95 (bs, 3H, pyridine & phénol), 3,84 (bs, 6H, méthylène), 1,40 (s, 18H, *tert*-butyle), 1,27 (s, 18H, *tert*-butyle).

Ligand amino-diméthylamino-bisphénol. Synthèse selon un protocole publié [17].



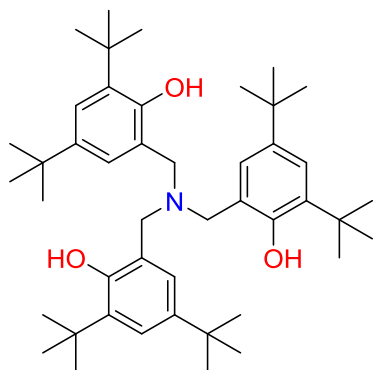
Dans un ballon de 50 mL, sont mis en solution 4,998 g (24,22 mmol) de 2,4-di-*tert*-butylphénol, 1,35 mL (12,35 mmol) de *N,N*-diméthyléthylènediamine et 2,5 mL (33,57 mmol) de solution aqueuse de formaldéhyde à 37% dans 10 mL de méthanol. On agite à reflux pendant une nuit, puis on laisse reposer la solution au réfrigérateur pendant 3 heures. Le mélange est ensuite filtré sur

fritté, lavé au méthanol froid, puis séché à l'éther et en étuve pour obtenir un solide blanc (2,945 g, 46%). Des monocristaux de qualité suffisante pour la DRX ont pu être obtenus en laissant évaporer une solution méthanolique du produit.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25°C), δ (ppm) 9,81 (s, 2H, O-H), 7,21 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H, phénol), 6,89 (d, $J = 2,3$ Hz, 2H, phénol), 3,62 (s, 4H, méthylène), 2,61 (m, 4H, éthylène), 2,33 (s, 6H, méthyle), 1,40 (s, 18H, *tert*-butyle), 1,29 (s, 18H, *tert*-butyle).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Ligand amino-trisphénol. Synthèse selon un protocole publié [18].

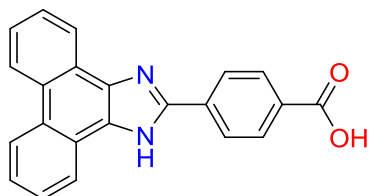


Dans un ballon de 25 mL, sont mis en présence 5,008 g (24,27 mmol) de 2,4-di-*tert*-butylphénol, 285,5 mg (2,04 mmol) d'hexaméthylènetétraamine et 673 μ L (9,01 mmol) de solution aqueuse de formaldéhyde à 37%. On agite à 125°C pendant trois nuits. Après retour à température ambiante, on redissout le solide jaune dans 40 mL de chloroforme. On extrait par trois fois avec 50 mL d'eau, et on garde la phase organique. Une fois séchée sur sulfate de magnésium, on évapore le chloroforme pour obtenir un solide jaune. Une fois lavé au méthanol froid, on le dissout dans l'éther diéthylique, on le sèche sur sulfate de magnésium et on évapore les solvants pour obtenir un solide blanc (1,505 g, 28%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25°C), δ (ppm) 7,23 (d, $J = 2,4$ Hz, 3H, phénol), 6,97 (d, $J = 2,4$ Hz, 3H, phénol), 3,63 (s, 6H, méthylène), 1,39 (s, 27H, *tert*-butyle), 1,27 (s, 27H, *tert*-butyle).

II.2. Synthèse des ligands modèles et précurseurs métalliques

Ligand A. Synthèse adaptée d'un protocole publié. [13]



Dans un ballon de 25 mL, sont mis en solution 750,5 mg (3,60 mmol) de 9,10-phénanthrènequinone, 580,6 mg (4,33 mmol) de 4-carboxybenzaldéhyde, et 5,5276 g (71,7 mmol) d'acétate d'ammonium dans 11,5 mL d'acide acétique glacial. On agite à reflux pendant 3 heures. Après retour à température ambiante, on ajoute 10 mL d'eau, puis on neutralise par ajout d'ammoniaque 25 %. On filtre la solution sur fritté, on lave à l'eau puis à l'éthanol, et on sèche au diéthyloéther pour obtenir un solide jaune (1,0467 g, 86%).

RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25°C), δ (ppm) 8,86 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, phénanthrène), 8,61 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H, phénanthrène), 8,34 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, phényle), 8,10 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, phényle), 7,74 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H, phénanthrène), 7,64 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H, phénanthrène).

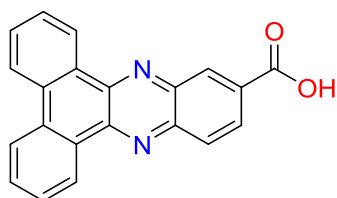
UV-visible (DMSO, 25°C), λ_{max} (nm) 372, 360, 344, 316, 270.

IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm^{-1}) 1664, 1612, 1376, 1329, 1287, 1246, 1117, 1043, 997, 867, 787, 752, 717, 676, 637, 534, 479, 429.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

ESI-TOF (DMSO), m/z 339,11 ($[M-H]^+$, calc. 339,37).

Ligand B. Synthèse adaptée d'un protocole publié. [14]



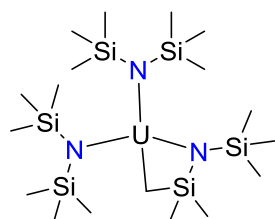
Dans un ballon de 25 mL, sont mis en solution 201,0 mg (0,97 mmol) de 9,10-phénanthrenequinone et 155,2 mg (1,02 mmol) d'acide 3,4-diaminobenzoïque dans 10 mL d'éthanol absolu. On agite à reflux pendant 15 minutes. Après retour à température ambiante, on filtre la solution sur fritté, on lave à l'éthanol puis on sèche au diéther pour obtenir un solide jaune (294,8 mg, 94%).

RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6 , 25°C), δ (ppm) 9,28 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, phénanthrène), 8,85 (s, 1H, phényle), 8,81 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H, phénanthrène), 8,40 (m, 2H, phényle), 7,92 (m, 2H, phénanthrène), 7,84 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, phénanthrène).

UV-visible (DMSO, 25°C), λ_{max} (nm) 404, 384, 312, 288, 258.

IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm^{-1}) 1695, 1607, 1481, 1453, 1428, 1363, 1328, 1305, 1286, 1267, 1209, 1142, 1068, 1040, 909, 848, 784, 774, 756, 722, 699, 619, 578, 548, 458, 433.

***N,N*-bis(triméthylsilyl)amidure d'uranium (IV).** Synthèse selon un protocole publié. [19]



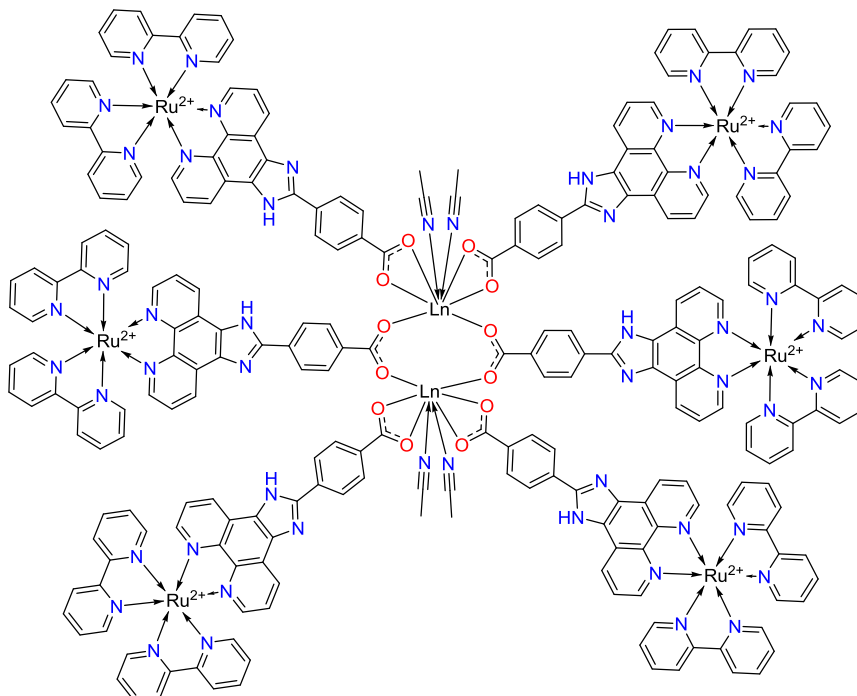
Dans un tube Schlenk à vis de 25 mL, sont mis en solution 500,2 mg (1,32 mmol) de chlorure d'uranium (IV) et 964,2 mg (5,26 mmol) de *N,N*-bis(triméthylsilyl)amidure de sodium dans 10 mL de toluène sec et dégazé. On agite à reflux sous argon pendant une nuit. Après retour à température ambiante, on filtre la solution sur fritté sous argon, on lave le solide au toluène sec et dégazé, puis on évapore les solvants et volatils à sec pour obtenir un solide brun (687 mg, 73%).

RMN ^1H (400 MHz, toluène- d_8 , 25°C), δ (ppm) 11,27 (s, 6H), 9,66 (s, 9H), -13,11 (s, 36H), -116,27 (s, 2H).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

II.3. Synthèse des métallosétoiles de métaux f

Synthèse des métallosétoiles à base de ⑤



$\{\text{La}[\mu\text{-}⑤]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}[\text{ClO}_4]_6$. Synthèse selon un protocole original.

Dans un ballon Schlenk de 25 mL, sont mis en solution 50,3 mg (52,8 μmol) de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(p\text{-cpip})][\text{ClO}_4]_2$ et 13,0 mg (21,0 μmol) de *N,N*-bis(triméthylsilyl)amidure de lanthane (III) dans 10 mL d'acétonitrile anhydre. On agite à température ambiante sous argon pendant 15 minutes. On évapore les solvants à sec, puis on agite dans le pentane anhydre pendant 15 minutes. On prélève le surnageant, puis on laisse sécher le solide rouge foncé en boîte à gants (50,0 mg, 77%).

RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25°C), δ (ppm) 8,93 (d, $J = 8,7$ Hz, 6H, ligand), 8,87 (d, $J = 8,1$ Hz, 6H, bpy), 8,83 (d, $J = 8,0$ Hz, 6H, bpy), 8,40 (bs, 6H, ligand), 8,20 (t, $J = 7,2$ Hz, 6H, bpy), 8,09 (t, $J = 7,2$ Hz, 6H, bpy), 7,97 (bs, 6H, ligand), 7,87 (d, $J = 5,8$ Hz, 6H, bpy), 7,71 (m, 12H, ligand), 7,58 (m, 12H, bpy), 7,37 (t, $J = 6,6$ Hz, 6H, bpy).

UV-visible (MeCN, 25°C), λ_{max} (nm) 504, 465, 432, 375, 333, 289.

IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm^{-1}) 1600, 1537, 1465, 1445, 1400, 1313, 1245, 1074, 848, 805, 760, 723, 620, 536, 423.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

$\{\text{Sm}[\mu\text{-}\textcircled{\text{S}}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}\{\text{ClO}_4\}_6$. Synthèse selon un protocole original.

Dans un ballon Schlenk de 25 mL, sont mis en solution 100,4 mg (105,3 μmol) de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(p\text{-cpip})][\text{ClO}_4]_2$ et 22,6 mg (35,8 μmol) de *N,N*-bis(triméthylsilyl)amidure de samarium (III) dans 5 mL d'acétonitrile anhydre. On agite à température ambiante sous argon pendant 15 minutes. On évapore les solvants à sec, puis on agite dans le pentane anhydre pendant 15 minutes. On prélève le surnageant, puis on laisse sécher le solide rouge foncé en boîte à gants (74,3 mg, 68%).

RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25°C), δ (ppm) 9,06 (d, $J = 7,9$ Hz, 6H, ligand), 8,88 (d, $J = 8,2$ Hz, 6H, bpy), 8,84 (d, $J = 8,1$ Hz, 6H, bpy), 8,49 (d, $J = 7,1$ Hz, 6H, ligand), 8,36 (bs, 6H, ligand), 8,22 (t, $J = 7,9$ Hz, 6H, bpy), 8,10 (t, $J = 7,4$ Hz, 6H, bpy), 7,94 (bs, 6H, ligand), 7,86 (m, 12H, bpy-ligand), 7,60 (m, 12H, bpy), 7,36 (t, $J = 6,9$ Hz, 6H, bpy).

UV-visible (MeCN, 25°C), λ_{max} (nm) 463, 430, 366, 334, 287.

IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm^{-1}) 1602, 1553, 1465, 1445, 1404, 1314, 1246, 1078, 846, 805, 762, 724, 621, 539, 424.

$\{\text{Eu}[\mu\text{-}\textcircled{\text{S}}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}\{\text{ClO}_4\}_6$. Synthèse selon un protocole original.

Dans un ballon Schlenk de 25 mL, sont mis en solution 100,5 mg (105,5 μmol) de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(p\text{-cpip})][\text{ClO}_4]_2$ et 22,9 mg (36,2 μmol) de *N,N*-bis(triméthylsilyl)amidure d'euporium (III) dans 5 mL d'acétonitrile anhydre. On agite à température ambiante sous argon pendant 15 minutes. On évapore les solvants à sec, puis on agite dans le pentane anhydre pendant 15 minutes. On prélève le surnageant, puis on laisse sécher le solide rouge foncé en boîte à gants (49,7 mg, 45%).

UV-visible (MeCN, 25°C), λ_{max} (nm) 462, 428, 370, 337, 287.

IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm^{-1}) 1602, 1554, 1465, 1446, 1405, 1314, 1247, 1078, 847, 805, 762, 723, 620, 539, 423.

$\{\text{U}[\mu\text{-}\textcircled{\text{S}}]_4[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}\{\text{ClO}_4\}_8$. Synthèse selon un protocole original.

Dans un ballon Schlenk de 25 mL, sont mis en solution 101,3 mg (106,3 μmol) de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(p\text{-cpip})][\text{ClO}_4]_2$ et 22,0 mg (30,6 μmol) de *N,N*-bis(triméthylsilyl)amidure d'uranium (IV) dans 5 mL d'acétonitrile anhydre. On agite à température ambiante sous argon pendant 15 minutes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

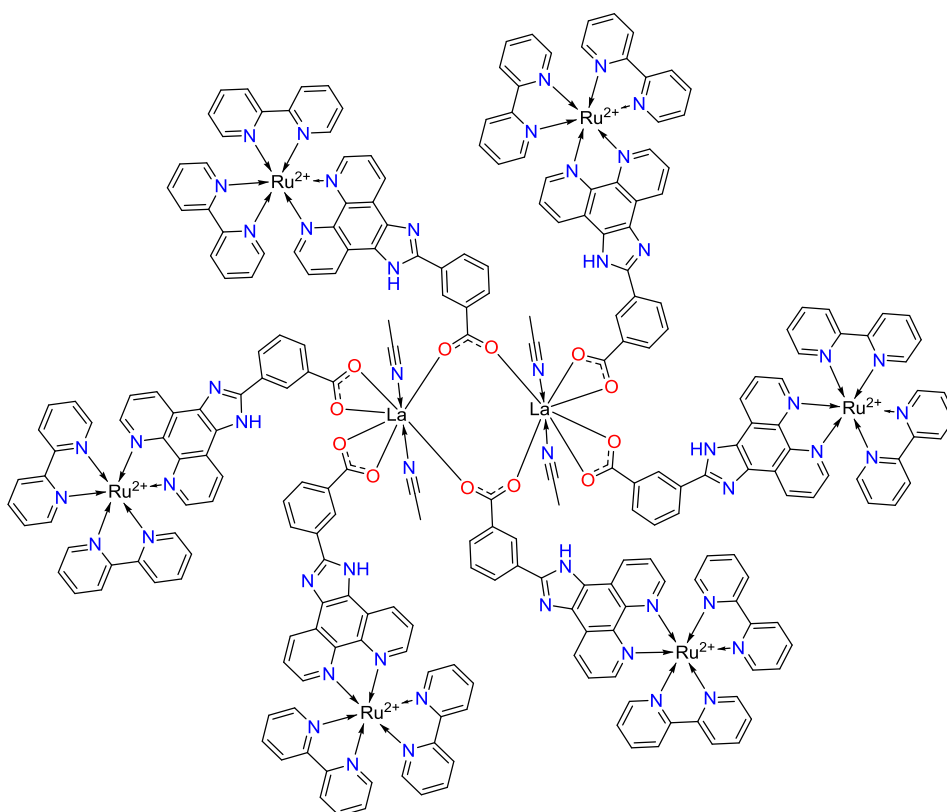
On évapore les solvants à sec, puis on agite dans le pentane anhydre pendant 15 minutes. On prélève le surnageant, puis on laisse sécher le solide rouge foncé en boîte à gants (57,9 mg, 47%).

RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25°C), δ (ppm) 9,02 (d, $J = 7,4$ Hz, 4H, ligand), 8,96 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H, ligand), 8,87 (m, 16H, bpy), 8,71 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H, ligand), 8,58 (d, $J = 9,2$ Hz, 4H, ligand), 8,40 (d, $J = 7,9$ Hz, 4H, ligand), 8,21 (m, 8H, bpy), 8,09 (m, 8H, bpy), 7,97 (d, $J = 7,9$ Hz, 4H, ligand), 7,88 (t, $J = 7,3$ Hz, 8H, ligand), 7,77 (m, 16H, bpy-ligand), 7,61 (m, 16H, bpy), 7,38 (m, 8H, bpy).

UV-visible (MeCN, 25°C), λ_{max} (nm) 463, 427, 368, 338, 310, 286.

IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm^{-1}) 2962, 1599, 1445, 1415, 1349, 1310, 1259, 1075, 1014, 794, 760, 723, 620, 536.

Synthèse des métallo-étoiles à base de ⑥



$\{\text{La}[\mu\text{-}\textcircled{6}]_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\}[\text{PF}_6]_6$. Synthèse selon un protocole original.

Dans un ballon Schlenk de 25 mL, sont mis en solution 100,1 mg (95,9 μmol) de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(m\text{-cpip})][\text{PF}_6]_2$ et 20,5 mg (33,1 μmol) de *N,N*-bis(triméthylsilyl)amidure de lanthane (III) dans 5 mL d'acétonitrile anhydre. On agite à température ambiante sous argon pendant 15 minutes.

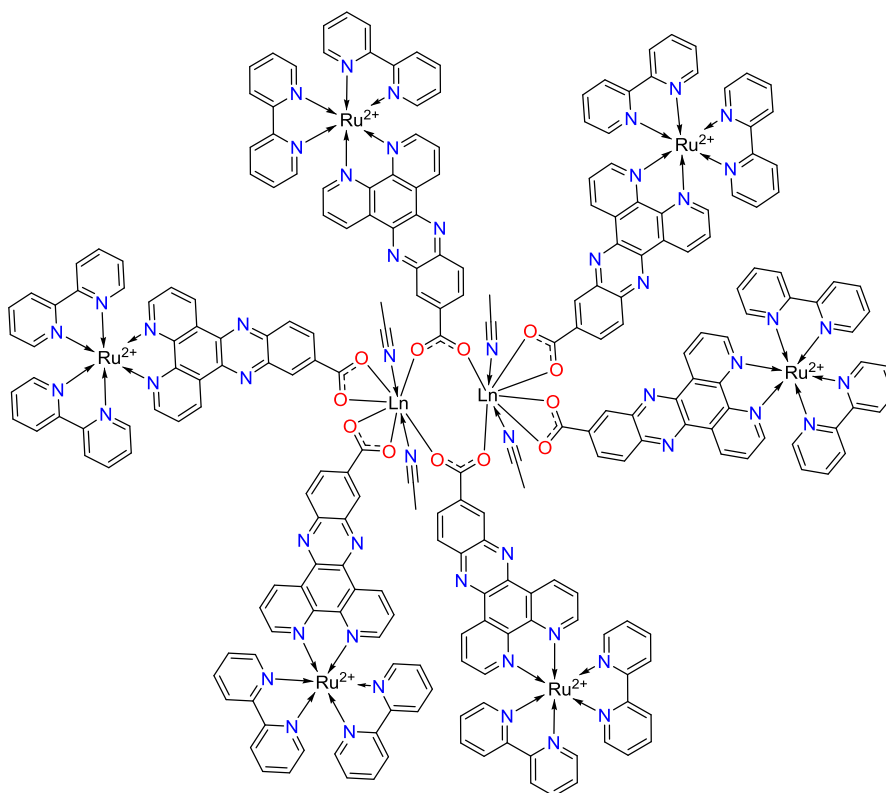
PARTIE EXPÉRIMENTALE

On évapore les solvants à sec, puis on agite dans le pentane anhydre pendant 15 minutes. On prélève le surnageant, puis on laisse sécher le solide rouge foncé en boîte à gants (52,3 mg, 47%).

UV-visible (MeCN, 25°C), λ_{max} (nm) 464, 429, 349, 329, 287.

IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm^{-1}) 1605, 1540, 1505, 1464, 1445, 1401, 1351, 1310, 1242, 1160, 876, 835, 760, 724, 658, 556, 444, 394.

Synthèse des métallo-étoiles à base de ⑧



$\{\text{La}[\mu\text{-}\textcircled{8}]\}_3[\text{CH}_3\text{CN}]_x\{\text{ClO}_4\}_6$. Synthèse selon un protocole original.

Dans un ballon Schlenk de 25 mL, sont mis en solution 100,6 mg (107,2 μmol) de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{cdppz})][\text{ClO}_4]_2$ et 22,8 mg (36,8 μmol) de *N,N*-bis(triméthylsilyl)amidure de lanthane (III) dans 10 mL d'acétonitrile anhydre. On agite à température ambiante sous argon pendant 15 minutes. On évapore les solvants à sec, puis on agite dans le pentane anhydre pendant 15 minutes. On prélève le surnageant, puis on laisse sécher le solide rouge foncé en boîte à gants (87,0 mg, 77%).

UV-visible (MeCN, 25°C), λ_{max} (nm) 458, 426, 377, 361, 326, 286.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

IR (ATR solide, 25°C), $\nu_{\max}$ (cm⁻¹) 1601, 1568, 1532, 1464, 1445, 1417, 1391, 1355, 1312, 1244, 1176, 1075, 941, 815, 761, 727, 621, 587, 423.

{Sm[μ-(8)]₃[CH₃CN]_x}{PF₆}₆· Synthèse selon un protocole original.

Dans un ballon Schlenk de 25 mL, sont mis en solution 99,6 mg (106,1 μmol) de [Ru(bpy)₂(cdppz)][PF₆]₂ et 27,0 mg (42,8 μmol) de *N,N*-bis(triméthylsilyl)amidure de samarium (III) dans 10 mL d'acétonitrile anhydre. On agite à température ambiante sous argon pendant 15 minutes. On évapore les solvants à sec, puis on agite dans le pentane anhydre pendant 15 minutes. On prélève le surnageant, puis on laisse sécher le solide rouge foncé en boîte à gants (74,1 mg, 59%).

UV-visible (MeCN, 25°C), $\lambda_{\max}$ (nm) 455, 423, 376, 359, 325, 285.

IR (ATR solide, 25°C), $\nu_{\max}$ (cm⁻¹) 1604, 1567, 1533, 1464, 1445, 1417, 1390, 1354, 1310, 1243, 1177, 1074, 814, 761, 727, 620, 587, 420.

{U[μ-(8)]₄[CH₃CN]_x}{ClO₄}₈· Synthèse selon un protocole original.

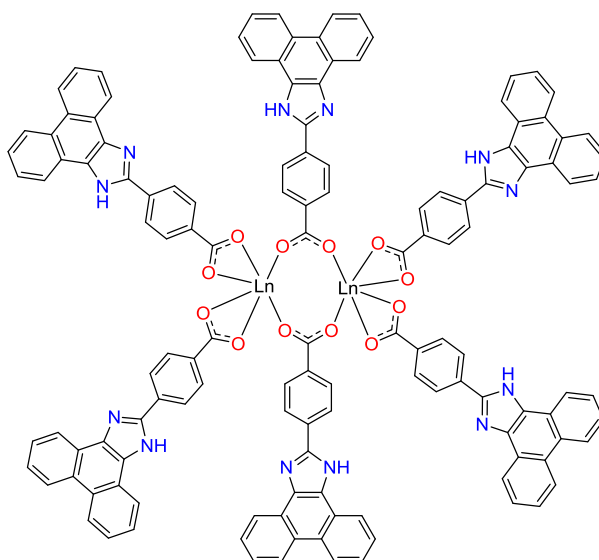
Dans un ballon Schlenk de 25 mL, sont mis en solution 100,0 mg (106,5 μmol) de [Ru(bpy)₂(cdppz)][ClO₄]₂ et 19,6 mg (27,3 μmol) de *N,N*-bis(triméthylsilyl)amidure de lanthane (III) dans 5 mL d'acétonitrile anhydre. On agite à température ambiante sous argon pendant 15 minutes. On évapore les solvants à sec, puis on agite dans le pentane anhydre pendant 15 minutes. On prélève le surnageant, puis on laisse sécher le solide rouge foncé en boîte à gants (76,4 mg, 76%).

UV-visible (MeCN, 25°C), $\lambda_{\max}$ (nm) 455, 423, 373, 359, 324, 284.

IR (ATR solide, 25°C), $\nu_{\max}$ (cm⁻¹) 1603, 1466, 1446, 1420, 1355, 1082, 817, 763, 729, 623, 588, 424.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Synthèse des complexes modèles à base de ligand A



La(ligand A)₃. Synthèse selon un protocole original.

Dans un ballon de 25 mL, sont mis en solution 101,0 mg (0,3 mmol) de ligand **A** et 62,0 mg (0,1 mmol) de *N,N*-bis(triméthylsilyl)amidure de lanthane (III) dans 5 mL de DMSO anhydre. On agite à température ambiante sous argon pendant 15 minutes, puis on fait précipiter par ajout de 50 mL d'éthanol absolu dans la solution. On filtre la solution, on lave le solide à l'éthanol, puis on sèche au diéthyldéther pour obtenir un solide jaune (61,7 mg, 54%).

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, 25°C), δ (ppm) 13,59 (bs, 3H, N-H), 8,87 (bs, 6H, phénanthrène), 8,59 (d, $J = 7,8$ Hz, 6H, phénanthrène), 8,36 (d, $J = 7,7$ Hz, 6H, phényle), 8,13 (d, $J = 8,1$ Hz, 6H, phényle), 7,74 (bs, 6H, phénanthrène), 7,65 (t, $J = 7,7$ Hz, 6H, phénanthrène).

UV-visible (DMSO, 25°C), λ_{max} (nm) 371, 354, 337, 318, 266.

IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm⁻¹) 1612, 1586, 1525, 1455, 1400, 1290, 1237, 1186, 1162, 1110, 1064, 1043, 1016, 963, 854, 791, 751, 720, 681, 614, 535, 424, 404.

MALDI-TOF (DMSO, matrice DCTB), m/z 1151,2 ([MH]⁺, calc. 1150,97).

Sm(ligand A)₃. Synthèse selon un protocole original.

Dans un ballon de 25 mL, sont mis en solution 50,2 mg (148,4 μmol) de ligand **A** et 33,0 mg (52,3 μmol) de *N,N*-bis(triméthylsilyl)amidure de samarium (III) dans 5 mL de DMSO anhydre. On agite à température ambiante sous argon pendant 15 minutes, puis on fait précipiter par ajout de 50 mL

PARTIE EXPÉRIMENTALE

d'éthanol absolu dans la solution. On filtre la solution, on lave le solide à l'éthanol, puis on sèche au diéther pour obtenir un solide jaune (31,4 mg, 52%).

Solide jaune (31,4 mg, 52%).

RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6 , 25°C), δ (ppm) 8,85 (d, $J = 7,7$ Hz, 6H, phénanthrène), 8,59 (d, $J = 7,7$ Hz, 6H, phénanthrène), 8,41 (m, 12H, phényle), 7,72 (bs, 6H, phénanthrène), 7,62 (bs, 6H, phénanthrène).

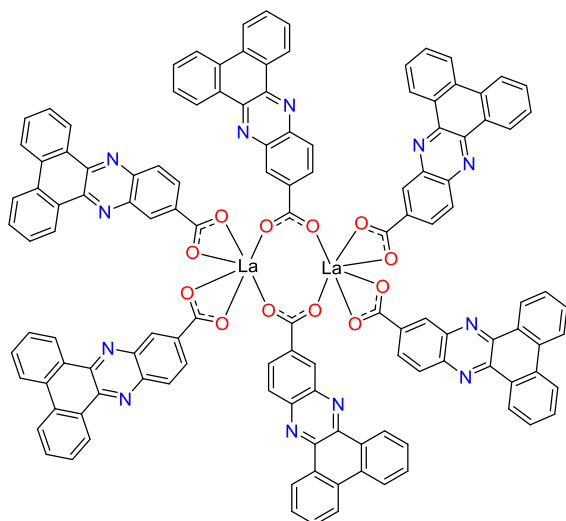
UV-visible (DMSO, 25°C), λ_{max} (nm) 371, 354, 337, 318, 262.

IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm^{-1}) 1611, 1589, 1534, 1455, 1405, 1291, 1237, 1016, 950, 857, 791, 753, 722, 681, 614, 538, 427, 404.

MALDI-TOF (DMSO, matrice DCTB) m/z 1163,2 ($[\text{MH}]^+$, calc. 1163,48).

Synthèse des autres complexes modèles

La(ligand B)₃. Synthèse selon un protocole original.



Dans un ballon de 25 mL, sont mis en solution 300,7 mg (0,93 mmol) de ligand cdbpz et 191,5 mg (0,31 mmol) de *N,N*-bis(triméthylsilyl)amidure de lanthane (III) dans 10 mL de DMSO anhydre. On agite à température ambiante sous argon pendant 15 minutes. On filtre la solution sur fritté à l'air, on lave le solide à l'éthanol, puis on sèche au diéther pour obtenir un solide jaune (310,2 mg, 91%).

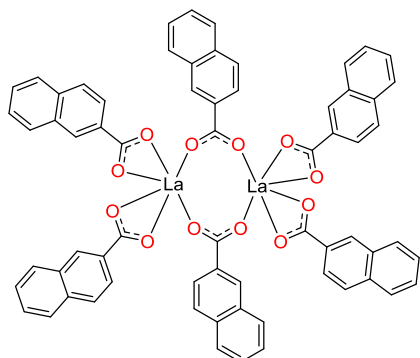
UV-visible (DMSO, 25°C), λ_{max} (nm) 403, 382, 341,

314, 289, 254.

IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm^{-1}) 1553, 1521, 1475, 1416, 1397, 1360, 1345, 1269, 1212, 1136, 1067, 1039, 839, 815, 787, 760, 722, 704, 646, 619, 555, 523, 459, 439, 421, 402.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

2-naphtoate de lanthane (III). Synthèse selon un protocole original.



Dans un ballon Schlenk de 50 mL, sont mis en solution 41,2 mg (239 μmol) d'acide 2-naphtoïque et 51 mg (82 μmol) de *N,N*-bis(triméthylsilyl)amidure de lanthane (III) dans 10 mL d'acétonitrile sec. On agite à température ambiante sous argon pendant 15 minutes. On évapore l'acétonitrile, puis on agite le solide jaune obtenu dans 10 mL de pentane anhydre. Après élimination du surnageant, le solide jaune pâle est séché sous

argon en boîte à gants (40 mg, 63%).

UV-visible (DMSO, 25°C), λ_{max} (nm) 327, 314, 292, 281, 271, 256.

IR (ATR solide, 25°C), ν_{max} (cm^{-1}) 1531, 1402, 788, 761, 595, 549, 470, 380.

V. Synthèse des composés du Chapitre 4

Protocole de synthèse standard. Synthèse adaptée d'un protocole publié [20]. Un exemple est donné pour le système $\text{Ce}_{90}\text{-Rh}_{10}$; les valences des différents sels métalliques doivent être prises en compte lors des calculs.

Dans un bécher de 100 mL, on dissout 200,0 mg (460,6 μmol) de nitrate de cérium (III) hydraté et 10,4 mg (49,7 μmol) de chlorure de rhodium (III) hydraté dans 40 mL d'un mélange volumique eau/éthanol 1/1. Dans un second bécher de 150 mL, on dissout 105,3 mg (0,75 mmol) de 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone dans 60 mL d'un mélange volumique eau/éthanol 1/1. On verse la solution de sels métalliques sur la solution de ligand, puis on laisse agiter à 800 tr/min une minute à température ambiante. La solution trouble est ensuite laissée au repos pendant une nuit pour décantation. Elle est ensuite centrifugée à 6500 tr/min, le solide lavé deux fois avec le mélange volumique eau/éthanol 1/1, et le matériau final est conservé dans le solvant propre.

Protocole de synthèse cinétique. Synthèse selon un protocole original. Un exemple est donné pour le système $\text{Ce}_{90}\text{-Co}_{10}$; les valences des différents sels métalliques doivent être prises en compte lors des calculs.

Dans un bécher de 100 mL, on dissout 21,1 mg (72,5 μmol) de nitrate de cobalt (II) hexahydrate dans 40 mL d'un mélange volumique eau/éthanol 1/1. Dans un second bécher de 150 mL, on dissout 101,0 mg (721,0 μmol) de 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone dans 60 mL d'un mélange volumique eau/éthanol 1/1. On verse la solution de cobalt sur la solution de ligand, puis on laisse agiter à 800 tr/min à température ambiante. À l'apparition d'un trouble, on verse 267,9 mg (617,0 μmol) de nitrate de cérium (III) hydrate dans la solution, et on laisse agiter à 800 tr/min une minute à température ambiante. La solution trouble est laissée au repos pendant une nuit pour décantation. Elle est ensuite centrifugée à 6500 tr/min, le solide lavé deux fois avec le mélange volumique eau/éthanol 1/1, et le matériau final est conservé dans le solvant propre.

Protocole de synthèse de solubilité. Synthèse selon un protocole original. Un exemple est donné pour le système $\text{Ce}_{90}\text{-Ir}_{10}$; les valences des différents sels métalliques doivent être prises en compte lors des calculs.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans un bécher de 100 mL, on dissout 200,2 mg (461,1 μmol) de nitrate de cérium (III) hydraté et 15,1 mg (50,6 μmol) de chlorure d'iridium (III) hydraté dans 40 mL d'eau. Dans un second bécher de 150 mL, on dissout 115,4 mg (823,8 μmol) de 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone dans 60 mL d'un mélange volumique eau/éthanol 1/5. On verse la solution de sels métalliques sur la solution de ligand, puis on laisse agiter à 800 tr/min une minute à température ambiante. La solution trouble est ensuite laissée au repos pendant une nuit pour décantation. Elle est ensuite centrifugée à 6500 tr/min, le solide lavé deux fois avec le mélange volumique eau/éthanol 1/1, et le matériau final est conservé dans le solvant propre.

Références

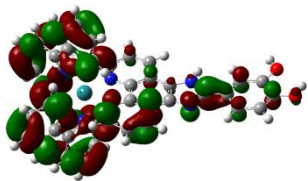
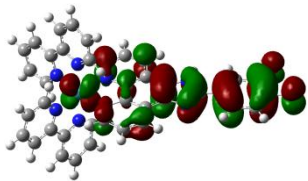
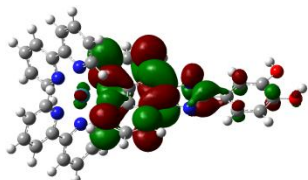
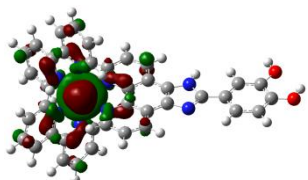
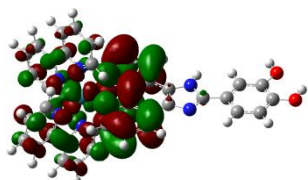
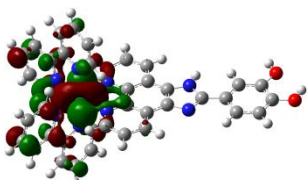
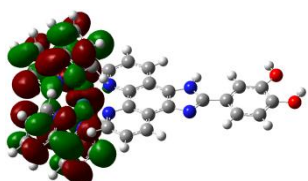
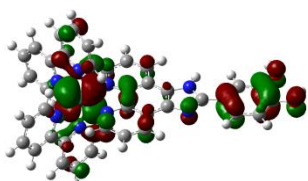
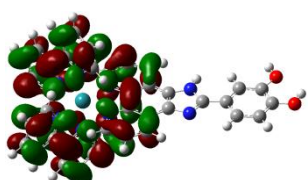
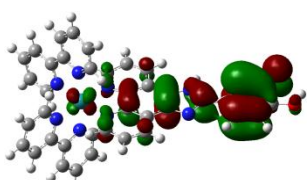
1. Becke, A.D., *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. The Journal of Chemical Physics, 1993. **98**(7): p. 5648-5652.
2. Lee, C., W. Yang, and R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Physical Review B, 1988. **37**(2): p. 785-789.
3. Hay, P.J. and W.R. Wadt, *Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg*. The Journal of Chemical Physics, 1985. **82**(1): p. 270-283.
4. Stratmann, R.E., G.E. Scuseria, and M.J. Frisch, *An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules*. The Journal of Chemical Physics, 1998. **109**(19): p. 8218-8224.
5. Bauernschmitt, R. and R. Ahlrichs, *Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory*. Chemical Physics Letters, 1996. **256**(4-5): p. 454-464.
6. Casida, M.E., et al., *Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold*. The Journal of Chemical Physics, 1998. **108**(11): p. 4439-4449.
7. Cossi, M., et al., *New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution*. The Journal of Chemical Physics, 2002. **117**(1): p. 43-54.
8. M. J. Frisch, et al., *Gaussian 09, Revision B.01*, in *Gaussian, Inc.* 2009: Wallingford CT.
9. O'Boyle, N.M., A.L. Tenderholt, and K.M. Langner, *cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms*. Journal of Computational Chemistry, 2008. **29**(5): p. 839-845.
10. Viala, C. and C. Coudret, *An expeditious route to cis-Ru(bpy)₂Cl₂ (bpy = 2,2'-bipyridine) using carbohydrates as reducers*. Inorganica Chimica Acta, 2006. **359**: p. 984-989.
11. Paw, W. and R. Eisenberg, *Synthesis, Characterization, and Spectroscopy of Dipyrdocatacholate Complexes of Platinum*. Inorganic Chemistry, 1997. **36**: p. 2287-2293.
12. Goss, C.A. and H.D. Abruña, *Spectral, Electrochemical, and Electrocatalytic Properties of 1,10-Phenanthroline-5,6-dione Complexes of Transition Metals*. Inorganic Chemistry, 1985. **24**: p. 4263-4267.
13. Cai, Z., M. Zhou, and J. Xu, *Degenerate four-wave mixing determination of third-order optical nonlinearities of three mixed ligand nickel(II) complexes*. Journal of Molecular Structure, 2011. **1006**: p. 282-287.
14. Ossipov, D., E. Zamaratski, and J. Chattopadhyaya, *Dipyrido[3,2- α :2',3'-c]phenazine-Tethered Oligo-DNA : Synthesis and Thermal Stability of Their DNA-DNA and DNA-RNA Duplexes and DNA-DNA-DNA Triplexes*. Helvetica Chimica Acta, 1999. **82**: p. 2186-2200.
15. Liu, S.-Y., et al., *Synthesis and Molecular Structures of Hydrotris(dimethylpyrazolyl)borate Complexes of the Lanthanides*. Inorganic Chemistry, 1996. **35**: p. 76-81.
16. Sun, C.-D. and W.T. Wong, *Heteroleptic polypyrazolylborate complexes of the lanthanides : syntheses and molecular structures of [Nd{HB(pz)₃}₂Cl(H₂O)] (HB(pz)₃ = hydrotris(pyrazol-1-yl)borate) and [Nd{HB(pz*)₃}LCuCl₂] (HB(pz*)₃ = hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borate ; L = 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine)*. Inorganica Chimica Acta, 1997. **255**: p. 355-360.
17. Tshuva, E.Y., I. Goldberg, and M. Kol, *Zirconium Complexes of Amine-Bis(phenolate) Ligands and Catalysts for 1-Hexene Polymerization: Peripheral Structural Parameters Strongly Affect Reactivity*. Organometallics, 2001. **20**: p. 3017-3028.

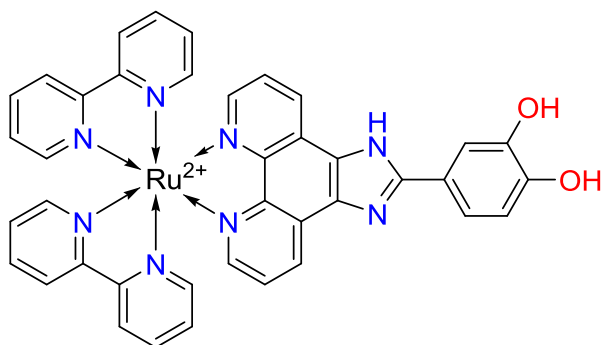
18. Dargaville, T.R., et al., *Chemistry of Novolac Resins. II. Reaction of Model Phenols with Hexamethylenetetramine*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997. **35**(8): p. 1389-1398.
19. Berg, J.M., et al., *Early Actinide Alkoxide Chemistry. Synthesis, Characterization, and Molecular Structures of Th(IV) and U(IV) Aryloxide Complexes*. Journal of the American Chemical Society, 1992. **114**: p. 10811-10821.
20. Sievers, T.K., et al., *Vapour pressure dependance and thermodynamics of cylindrical metal-organic framework mesoparticles: an ESEM study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**: p. 16160-16166.

ANNEXE 1 : DONNÉES THÉORIQUES

Afin de faciliter l'utilisation de l'annexe 1, les tableaux d'orbitales moléculaires et les analyses de population des transitions des MLCT des complexes de ruthénium sont mis en vis-à-vis à partir de la page suivante.

ANNEXE 1 : DONNEES THEORIQUES

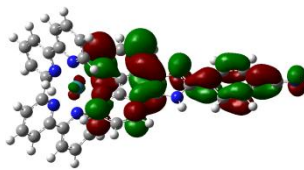
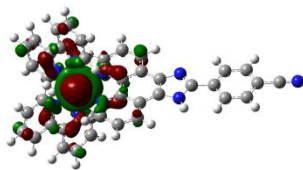
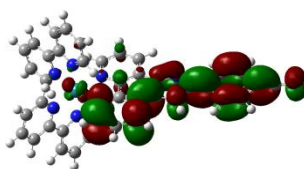
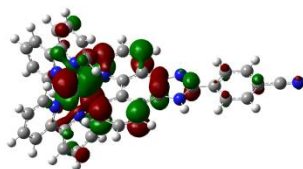
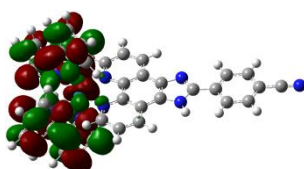
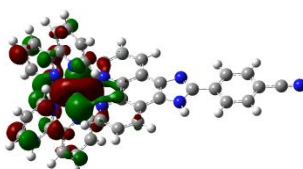
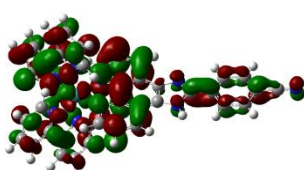
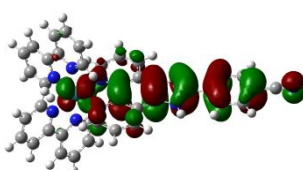
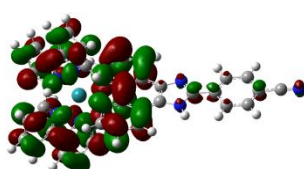
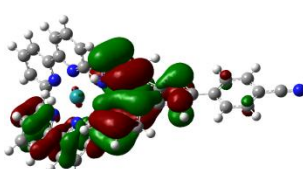
Orbitales	Complexe ③	Orbitales	Complexe ③
LUMO+4	 -1,998 eV	HOMO	 -6,079 eV
LUMO+3	 -2,387 eV	HOMO-1	 -6,145 eV
LUMO+2	 -2,677 eV	HOMO-2	 -6,323 eV
LUMO+1	 -2,690 eV	HOMO-3	 -6,340 eV
LUMO	 -2,800 eV	HOMO-4	 -7,061 eV

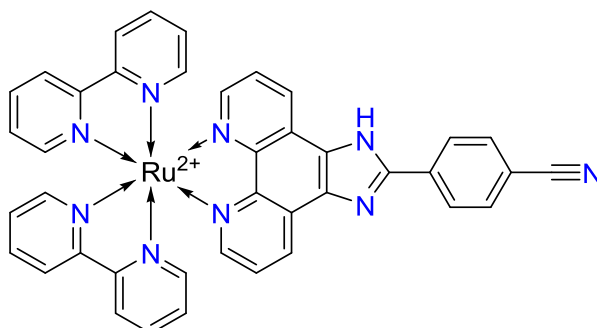


ANNEXE 1 : DONNEES THEORIQUES

Complexe ③			
Longueur d'onde (nm)	Force d'oscillateur	Contributions majeures	Analyse de population
463,1	0,0501	H-3→LUMO (43%) HOMO→LUMO (35%)	64%(d)+26%(L) → 27%(L)+73%(bpy) 39%(d)+49%(L) → 27%(L)+73%(bpy)
452,7	0,0178	H-2→LUMO (68%) H-2→L+2 (29%)	76%(d)+20%(bpy) → 27%(L)+73%(bpy) 76%(d)+20%(bpy) → 68%(L)+26%(bpy)
445,2	0,1981	HOMO→L+2 (40%) H-2→L+1 (26%) H-3→L+2 (19%)	49%(d)+49%(L) → 68%(L)+26%(bpy) 76%(d)+20%(bpy) → 93%(bpy) 64%(d)+26%(L) → 68%(L)+26%(bpy)
437,4	0,1279	H-2→L+2 (45%) H-2→LUMO (22%) H-3→L+1 (17%) HOMO→L+1 (13%)	76%(d)+20%(bpy) → 68%(L)+26%(bpy) 76%(d)+20%(bpy) → 27%(L)+73%(bpy) 64%(d)+26%(L) → 93%(bpy) 49%(d)+49%(L) → 93%(bpy)

ANNEXE 1 : DONNEES THEORIQUES

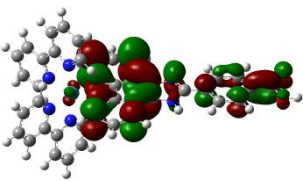
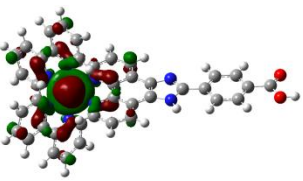
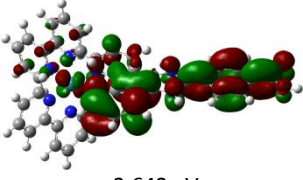
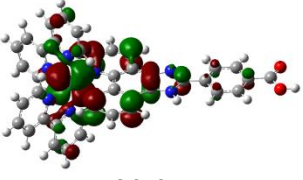
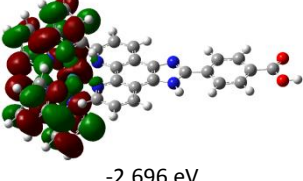
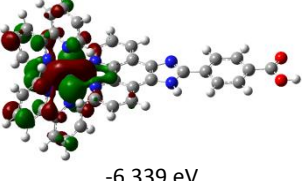
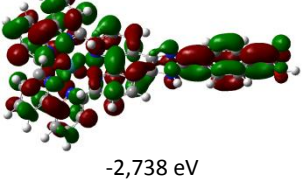
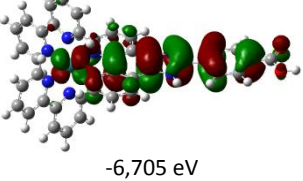
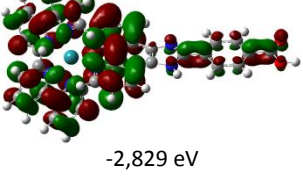
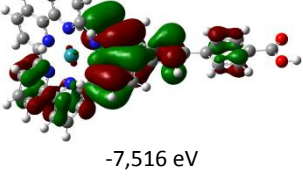
Orbitales	Complexe ④	Orbitales	Complexe ④
LUMO+4	 -2,295 eV	HOMO	 -6,162 eV
LUMO+3	 -2,602 eV	HOMO-1	 -6,283 eV
LUMO+2	 -2,698 eV	HOMO-2	 -6,341 eV
LUMO+1	 -2,726 eV	HOMO-3	 -6,715 eV
LUMO	 -2,826 eV	HOMO-4	 -7,561 eV

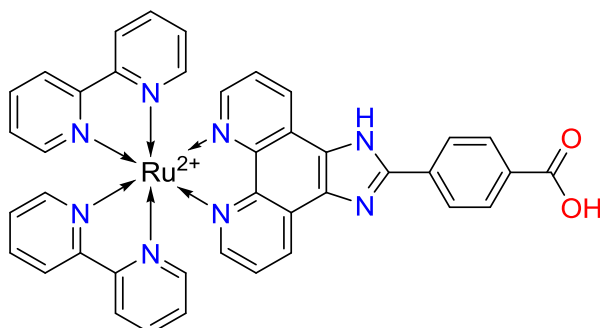


ANNEXE 1 : DONNEES THEORIQUES

Complexe ④			
Longueur d'onde (nm)	Force d'oscillateur	Contributions majeures	Analyse de population
459,5	0,0526	H-1→LUMO (77%) H-1→L+1 (10%)	65%(d)+25%(L) → 47%(L)+53%(bpy) 65%(d)+25%(L) → 50%(L)+45%(bpy)
442,1	0,2142	H-1→L+1 (45%) H-2→L+2 (29%) H-1→LUMO (14%)	65%(d)+25%(L) → 50%(L)+45%(bpy) 76%(d)+20%(bpy) → 92%(bpy) 65%(d)+25%(L) → 47%(L)+53%(bpy)
435,8	0,1384	H-2→L+1 (47%) H-1→L+2 (32%) H-2→LUMO (15%)	76%(d)+20%(bpy) → 50%(L)+45%(bpy) 65%(d)+25%(L) → 92%(bpy) 76%(d)+20%(bpy) → 47%(L)+53%(bpy)

ANNEXE 1 : DONNEES THEORIQUES

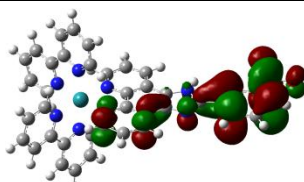
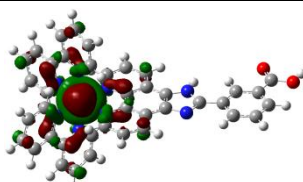
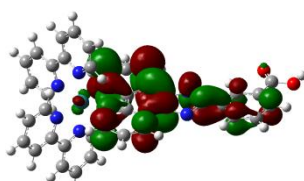
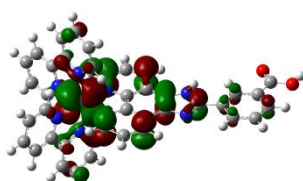
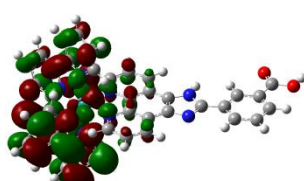
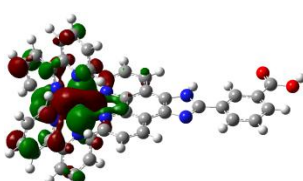
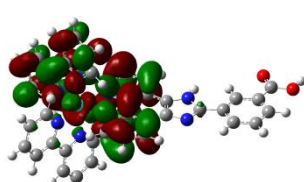
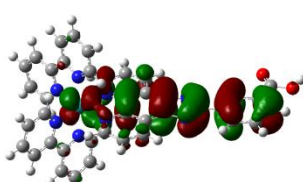
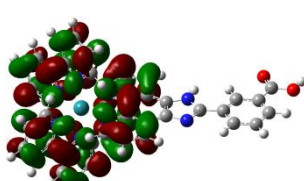
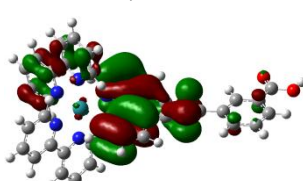
Orbitales	Complexe ⑤	Orbitales	Complexe ⑤
LUMO+4	 -2,322 eV	HOMO	 -6,160 eV
LUMO+3	 -2,642 eV	HOMO-1	 -6,279 eV
LUMO+2	 -2,696 eV	HOMO-2	 -6,339 eV
LUMO+1	 -2,738 eV	HOMO-3	 -6,705 eV
LUMO	 -2,829 eV	HOMO-4	 -7,516 eV

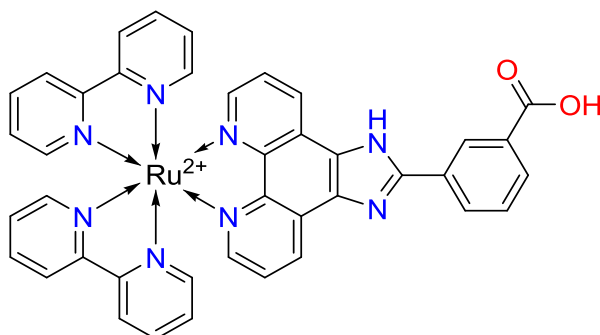


ANNEXE 1 : DONNEES THEORIQUES

Complexe ⑤			
Longueur d'onde (nm)	Force d'oscillateur	Contributions majeures	Analyse de population
459,7	0,0556	H-1→LUMO (72%) H-1→L+1 (17%)	65%(d)+25%(L) → 53%(L)+46%(bpy) 65%(d)+25%(L) → 49%(L)+47%(bpy)
442,4	0,2191	H-1→L+1 (32%) H-2→L+2 (29%) H-1→LUMO (17%) H-1→L+3 (12%)	65%(d)+25%(L) → 49%(L)+47%(bpy) 76%(d)+20%(bpy) → 91%(bpy) 65%(d)+25%(L) → 53%(L)+46%(bpy) 65%(d)+25%(L) → 90%(L)
435,9	0,1372	H-2→L+1 (43%) H-1→L+2 (31%) H-2→LUMO (12%)	76%(d)+20%(bpy) → 49%(L)+47%(bpy) 65%(d)+25%(L) → 91%(bpy) 76%(d)+20%(bpy) → 53%(L)+46%(bpy)

ANNEXE 1 : DONNEES THEORIQUES

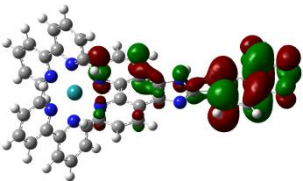
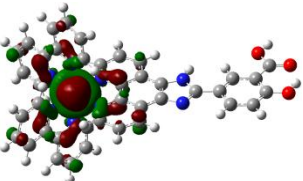
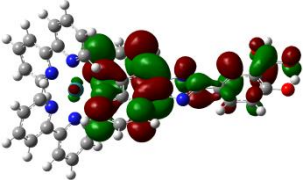
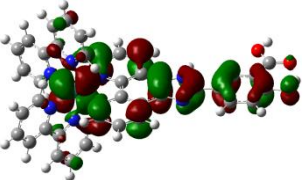
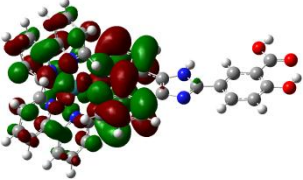
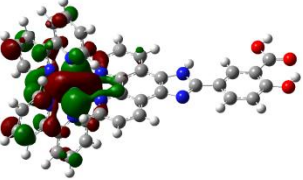
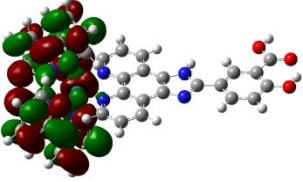
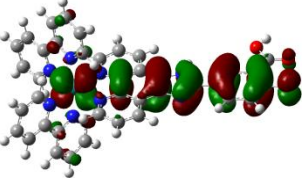
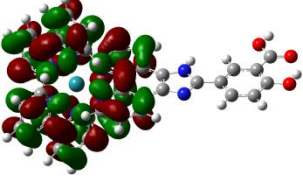
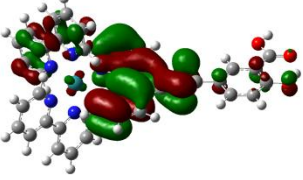
Orbitales	Complexe ⑥	Orbitales	Complexe ⑥
LUMO+4	 -2,275 eV	HOMO	 -6,157 eV
LUMO+3	 -2,441 eV	HOMO-1	 -6,266 eV
LUMO+2	 -2,691 eV	HOMO-2	 -6,330 eV
LUMO+1	 -2,694 eV	HOMO-3	 -6,669 eV
LUMO	 -2,810 eV	HOMO-4	 -7,502 eV

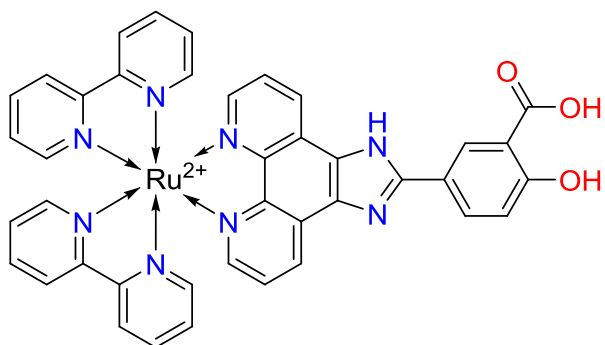


ANNEXE 1 : DONNEES THEORIQUES

Complexe ⑥			
Longueur d'onde (nm)	Force d'oscillateur	Contributions majeures	Analyse de population
459,9	0,0436	H-1->LUMO (80%)	63%(d)+28%(L) -> 36%(L)+64%(bpy)
441,0	0,1918	H-1->L+1 (43%)	63%(d)+28%(L) -> 52%(L)+42%(bpy)
		H-2->L+2 (30%)	76%(d)+19%(bpy) -> 8%(L)+86%(bpy)
		H-1->LUMO (11%)	63%(d)+28%(L) -> 36%(L)+64%(bpy)
435,9	0,1367	H-2->L+1 (40%)	76%(d)+19%(bpy) -> 52%(L)+42%(bpy)
		H-1->L+2 (28%)	63%(d)+28%(L) -> 8%(L)+86%(bpy)
		H-2->LUMO (19%)	76%(d)+19%(bpy) -> 36%(L)+64%(bpy)

ANNEXE 1 : DONNEES THEORIQUES

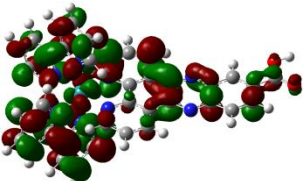
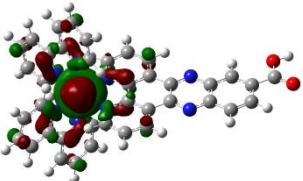
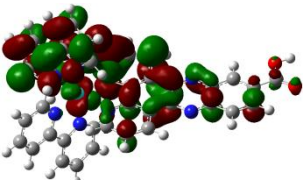
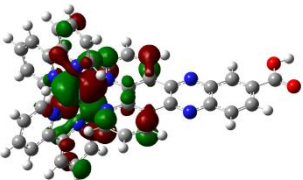
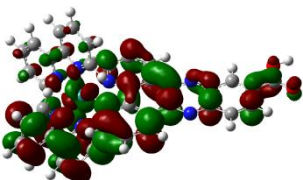
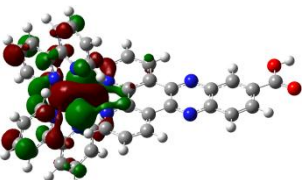
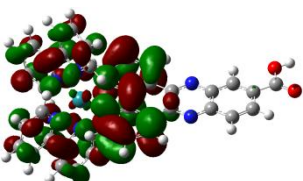
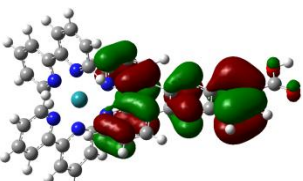
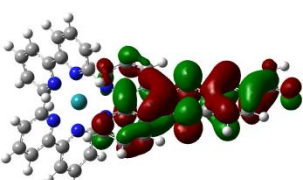
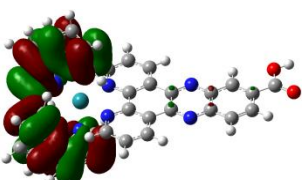
Orbitales	Complexe ⑦	Orbitales	Complexe ⑦
LUMO+4	 -2,337 eV	HOMO	 -6,153 eV
LUMO+3	 -2,428 eV	HOMO-1	 -6,226 eV
LUMO+2	 -2,684 eV	HOMO-2	 -6,327 eV
LUMO+1	 -2,691 eV	HOMO-3	 -6,480 eV
LUMO	 -2,806 eV	HOMO-4	 -7,481 eV

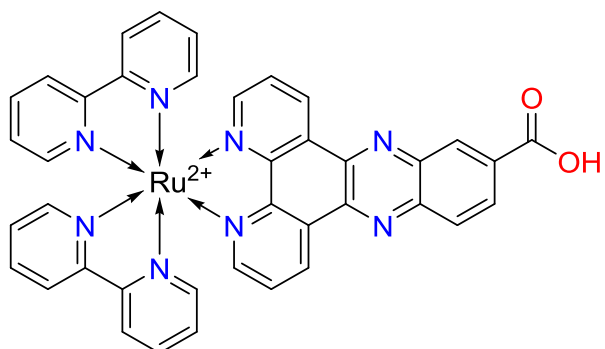


ANNEXE 1 : DONNEES THEORIQUES

Complexe ⑦			
Longueur d'onde (nm)	Force d'oscillateur	Contributions majeures	Analyse de population
461,2	0,0453	H-1→LUMO (70%) H-3→LUMO (12%)	47%(d)+46%(L) → 31%(L)+68%(bpy) 29%(d)+66%(L) → 31%(L)+68%(bpy)
441,8	0,2045	H-1→L+2 (48%) H-2→L+1 (32%) H-1→LUMO (10%)	47%(d)+46%(L) → 63%(L)+30%(bpy) 76%(d)+20%(bpy) → 93%(bpy) 47%(d)+46%(L) → 31%(L)+68%(bpy)
436,5	0,1343	H-2→L+2 (45%) H-1→L+1 (26%) H-2→LUMO (20%)	76%(d)+20%(bpy) → 63%(L)+30%(bpy) 47%(d)+46%(L) → 93%(bpy) 76%(d)+20%(bpy) → 31%(L)+68%(bpy)

ANNEXE 1 : DONNEES THEORIQUES

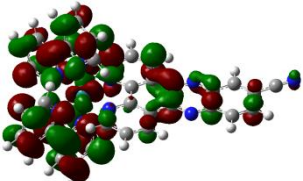
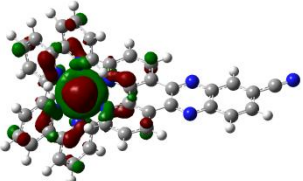
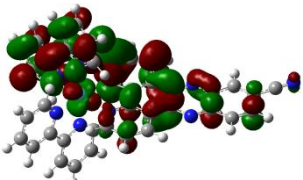
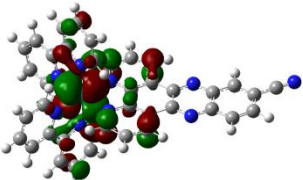
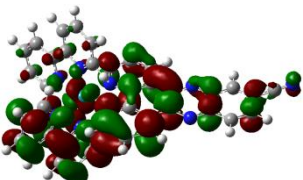
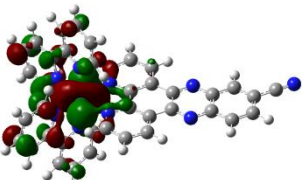
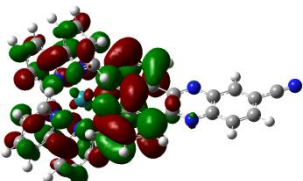
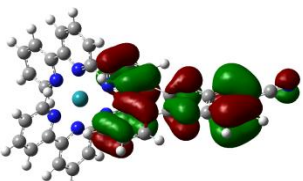
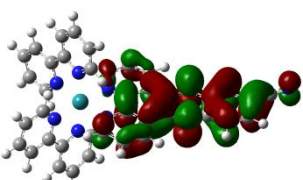
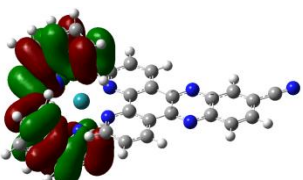
Orbitales	Complexe ⑧	Orbitales	Complexe ⑧
LUMO+4	 -2,707 eV	HOMO	 -6,213 eV
LUMO+3	 -2,736 eV	HOMO-1	 -6,373 eV
LUMO+2	 -2,753 eV	HOMO-2	 -6,388 eV
LUMO+1	 -2,856 eV	HOMO-3	 -7,310 eV
LUMO	 -3,505 eV	HOMO-4	 -7,568 eV

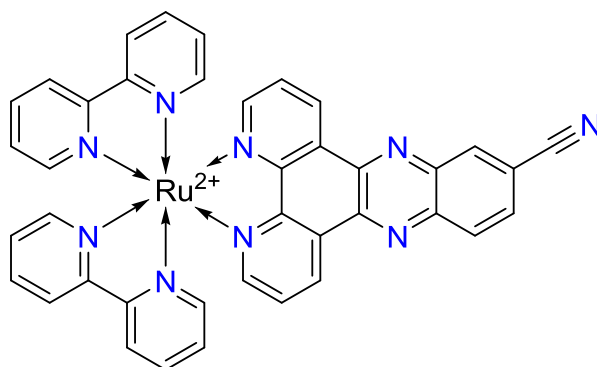


ANNEXE 1 : DONNEES THEORIQUES

Complexe ⑧			
Longueur d'onde (nm)	Force d'oscillateur	Contributions majeures	Analyse de population
522,9	0,0448	H-1->LUMO (97%)	75%(d)+13%(L)+12%(bpy) -> 100%(L)
450,9	0,0227	H-1->L+1 (57%) H-1->L+2 (19%)	75%(d)+13%(L)+12%(bpy) -> 58%(L)+41%(bpy) 75%(d)+13%(L)+12%(bpy) -> 53%(L)+43%(bpy)
438,0	0,029	HOMO->L+4 (25%) HOMO->L+2 (15%) H-1->L+3 (14%) H-1->L+2 (13%) HOMO->L+3 (10%)	83%(d) -> 35%(L)+61%(bpy) 83%(d) -> 53%(L)+43%(bpy) 75%(d)+13%(L)+12%(bpy) -> 48%(L)+47%(bpy) 75%(d)+13%(L)+12%(bpy) -> 53%(L)+43%(bpy) 83%(d) -> 48%(L)+47%(bpy)
430,7	0,1451	H-2->L+2 (26%) H-2->L+3 (23%) H-1->L+4 (22%) H-2->L+1 (11%)	76%(d)+19%(bpy) -> 53%(L)+43%(bpy) 76%(d)+19%(bpy) -> 48%(L)+47%(bpy) 75%(d)+13%(L)+12%(bpy) -> 35%(L)+61%(bpy) 76%(d)+19%(bpy) -> 58%(L)+41%(bpy)
430,4	0,1703	H-1->L+1 (17%) H-2->L+3 (15%) HOMO->L+2 (13%) H-2->L+4 (13%) H-2->L+2 (10%)	75%(d)+13%(L)+12%(bpy) -> 58%(L)+41%(bpy) 76%(d)+19%(bpy) -> 48%(L)+47%(bpy) 83%(d) -> 53%(L)+43%(bpy) 76%(d)+19%(bpy) -> 35%(L)+61%(bpy) 76%(d)+19%(bpy) -> 53%(L)+43%(bpy)

ANNEXE 1 : DONNEES THEORIQUES

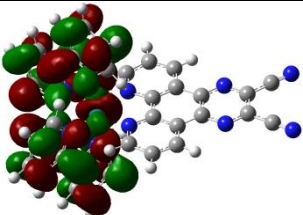
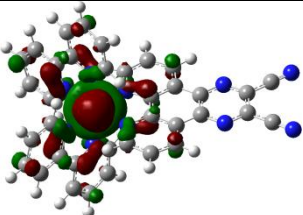
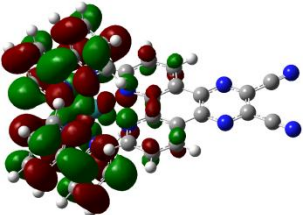
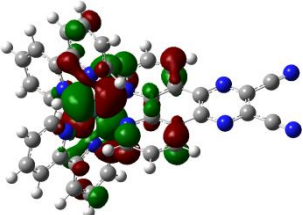
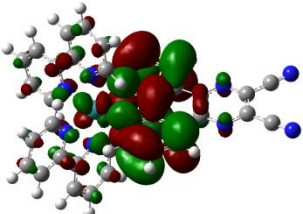
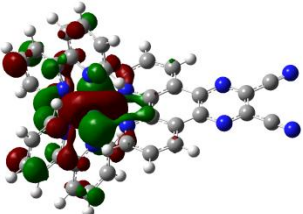
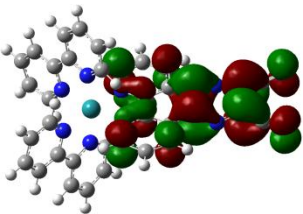
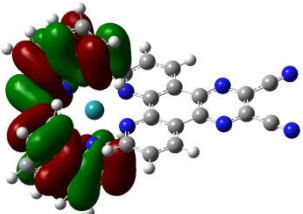
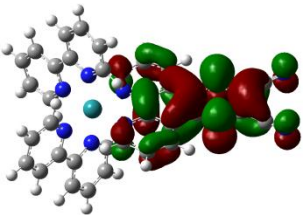
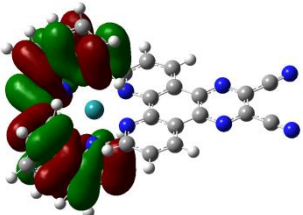
Orbitales	Complexe ⑨	Orbitales	Complexe ⑨
LUMO+4	 -2,713 eV	HOMO	 -6,221 eV
LUMO+3	 -2,747 eV	HOMO-1	 -6,382 eV
LUMO+2	 -2,760 eV	HOMO-2	 -6,396 eV
LUMO+1	 -2,864 eV	HOMO-3	 -7,372 eV
LUMO	 -3,540 eV	HOMO-4	 -7,573 eV

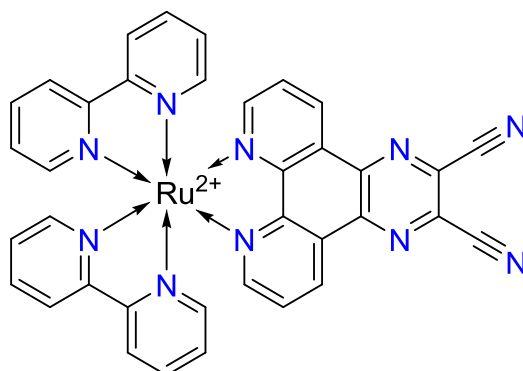


ANNEXE 1 : DONNEES THEORIQUES

Complexe ⑨			
Longueur d'onde (nm)	Force d'oscillateur	Contributions majeures	Analyse de population
529,5	0,0433	H-1->LUMO (97%)	75%(d)+13%(L)+12%(bpy) -> 100%(L)
450,8	0,0267	H-1->L+1 (66%)	75%(d)+13%(L)+12%(bpy) -> 60%(L)+39%(bpy)
		H-1->L+2 (13%)	75%(d)+13%(L)+12%(bpy) -> 54%(L)+42%(bpy)
		H-1->L+3 (10%)	75%(d)+13%(L)+12%(bpy) -> 54%(L)+42%(bpy)
431,1	0,1788	H-2->L+2 (17%)	76%(d)+19%(bpy) -> 54%(L)+42%(bpy)
		H-2->L+4 (17%)	76%(d)+19%(bpy) -> 26%(L)+70%(bpy)
		H-1->L+1 (18%)	75%(d)+13%(L)+12%(bpy) -> 60%(L)+39%(bpy)
		HOMO->L+2 (11%)	83%(d)+12%(bpy) -> 54%(L)+42%(bpy)
		HOMO->L+3 (11%)	83%(d)+12%(bpy) -> 54%(L)+42%(bpy)
430,4	0,1480	H-2->L+3 (30%)	76%(d)+19%(bpy) -> 54%(L)+42%(bpy)
		H-1->L+4 (25%)	75%(d)+13%(L)+12%(bpy) -> 26%(L)+70%(bpy)
		H-2->L+2 (20%)	76%(d)+19%(bpy) -> 54%(L)+42%(bpy)
		H-2->L+1 (10%)	76%(d)+19%(bpy) -> 60%(L)+39%(bpy)

ANNEXE 1 : DONNEES THEORIQUES

Orbitales	Complexe ⑩	Orbitales	Complexe ⑩
LUMO+4	 -2,749 eV	HOMO	 -6,286 eV
LUMO+3	 -2,805 eV	HOMO-1	 -6,455 eV
LUMO+2	 -2,980 eV	HOMO-2	 -6,462 eV
LUMO+1	 -3,585 eV	HOMO-3	 -7,598 eV
LUMO	 -3,688 eV	HOMO-4	 -7,637 eV



ANNEXE 1 : DONNEES THEORIQUES

Complexe ⑩			
Longueur d'onde (nm)	Force d'oscillateur	Contributions majeures	Analyse de population
551,7	0,0261	H-1->LUMO (98%)	75%(d)+13%(L)+12%(bpy) -> 100%(L)
446,8	0,103	H-1->L+2 (67%)	75%(d)+13%(L)+12%(bpy) -> 86%(L)+12%(bpy)
		H-1->L+3 (30%)	75%(d)+13%(L)+12%(bpy) -> 9%(L)+86%(bpy)
434,9	0,1165	H-2->L+4 (38%)	77%(d)+20%(bpy) -> 94%(bpy)
		H-1->L+3 (38%)	75%(d)+13%(L)+12%(bpy) -> 9%(L)+86%(bpy)
		H-1->L+2 (20%)	75%(d)+13%(L)+12%(bpy) -> 86%(L)+12%(bpy)
424,9	0,1416	H-2->L+3 (56%)	77%(d)+20%(bpy) -> 9%(L)+86%(bpy)
		H-1->L+4 (41%)	75%(d)+13%(L)+12%(bpy) -> 94%(bpy)

ANNEXE 2 : DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

ANNEXE 2 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Tableau 1. Données cristallographiques de *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂][NO₃].HNO₃.

Compound	<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ Cl ₂][NO ₃].HNO ₃
Molecular formula	'C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ Ru, N O ₃ , H N O ₃ '
Molecular weight	609.37
Crystal habit	Dark Orange Block
Crystal dimensions(mm)	0.30x0.24x0.22
Crystal system	monoclinic
Space group	P c ; P -2yc
a(Å)	15.741(1)
b(Å)	13.359(1)
c(Å)	10.964(1)
β(°)	90.00
α(°)	90.000(1)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	2305.6(3)
Z	4
d(g-cm ⁻³)	1.756
F(000)	1220
ρ(cm ⁻¹)	0.963
Absorption corrections	multi-scan ; 0.7611 min, 0.8161 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150(2)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-22 22 ; -18 17 ; -15 15
Reflections measured	30915
Unique data	12240
Rint	0.0198
Reflections used	11109
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	632
Reflections / parameter	17
wR2	0.0593
R1	0.0271
Flack's parameter	-0.00(10)
Weights a, b	0.0140 ; 3.1560
GoF	1.076
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.920(0.073) / -0.552(0.073)

ANNEXE 2 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Tableau 2. Coordonnées atomiques ($\text{\AA} \times 10^4$) et paramètres de déplacement isotropes équivalents ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂][NO₃] $\cdot$ HNO₃.

atom	x	y	z	U (eq)
Ru (4)	9149 (1)	2499 (1)	5082 (1)	12 (1)
Cl (1)	10181 (1)	2876 (1)	6548 (1)	20 (1)
Cl (2)	8104 (1)	2027 (1)	6471 (1)	21 (1)
N (1)	9469 (2)	1002 (2)	4923 (2)	16 (1)
N (2)	8347 (2)	2054 (2)	3710 (3)	16 (1)
N (3)	9931 (2)	3041 (2)	3731 (3)	15 (1)
N (4)	8865 (2)	4010 (2)	5117 (3)	16 (1)
C (1)	10031 (2)	522 (3)	5611 (3)	23 (1)
C (2)	10220 (2)	-482 (3)	5441 (3)	30 (1)
C (3)	9791 (3)	-1015 (3)	4542 (4)	33 (1)
C (4)	9190 (3)	-528 (3)	3842 (4)	29 (1)
C (5)	9042 (2)	491 (3)	4046 (3)	19 (1)
C (6)	8419 (3)	1085 (3)	3369 (3)	20 (1)
C (7)	7910 (3)	702 (3)	2429 (3)	30 (1)
C (8)	7309 (3)	1324 (3)	1901 (4)	32 (1)
C (9)	7236 (3)	2296 (3)	2293 (4)	29 (1)
C (10)	7763 (3)	2650 (3)	3191 (4)	22 (1)
C (11)	10461 (3)	2476 (2)	3066 (4)	21 (1)
C (12)	10970 (3)	2877 (3)	2162 (4)	27 (1)
C (13)	10918 (3)	3886 (3)	1932 (3)	30 (1)
C (14)	10383 (3)	4471 (3)	2610 (3)	26 (1)
C (15)	9894 (2)	4040 (3)	3521 (3)	18 (1)
C (16)	9314 (2)	4600 (3)	4327 (3)	19 (1)
C (17)	9220 (3)	5628 (3)	4303 (4)	28 (1)
C (18)	8665 (3)	6068 (3)	5123 (4)	33 (1)
C (19)	8218 (2)	5478 (3)	5926 (3)	29 (1)
C (20)	8326 (2)	4453 (3)	5900 (3)	21 (1)
Ru (1)	4149 (1)	2501 (1)	2238 (1)	12 (1)
Cl (3)	5181 (1)	2124 (1)	773 (1)	20 (1)
Cl (4)	3104 (1)	2974 (1)	849 (1)	20 (1)
N (5)	4928 (2)	1957 (2)	3587 (3)	16 (1)
N (6)	3866 (2)	993 (2)	2206 (3)	16 (1)
N (7)	3351 (2)	2949 (2)	3607 (3)	16 (1)
N (8)	4469 (2)	3996 (2)	2398 (2)	16 (1)
C (21)	5459 (3)	2524 (2)	4255 (4)	20 (1)
C (22)	5975 (3)	2125 (3)	5160 (4)	27 (1)
C (23)	5915 (3)	1110 (3)	5392 (4)	30 (1)
C (24)	5380 (3)	530 (3)	4706 (3)	26 (1)
C (25)	4892 (2)	959 (3)	3805 (3)	18 (1)
C (26)	4312 (2)	403 (3)	2997 (3)	18 (1)
C (27)	4220 (3)	-611 (3)	3018 (4)	29 (1)
C (28)	3663 (2)	-1065 (3)	2206 (4)	32 (1)
C (29)	3219 (2)	-479 (3)	1402 (3)	28 (1)
C (30)	3328 (2)	543 (3)	1421 (3)	22 (1)
C (31)	2768 (3)	2353 (3)	4131 (4)	21 (1)
C (32)	2230 (3)	2705 (3)	5030 (4)	28 (1)
C (33)	2311 (3)	3678 (3)	5427 (4)	34 (1)
C (34)	2911 (3)	4304 (3)	4891 (3)	29 (1)
C (35)	3418 (2)	3915 (3)	3955 (3)	18 (1)
C (36)	4043 (2)	4509 (3)	3278 (3)	17 (1)
C (37)	4186 (3)	5516 (3)	3474 (3)	27 (1)
C (38)	4789 (2)	6016 (3)	2778 (4)	32 (1)
C (39)	5216 (2)	5485 (3)	1881 (3)	29 (1)
C (40)	5032 (2)	4483 (3)	1711 (3)	22 (1)
O (1)	7197 (2)	5347 (3)	3162 (3)	72 (1)
O (2)	6512 (2)	4359 (2)	4318 (4)	60 (1)
O (3)	6422 (2)	5931 (2)	4596 (3)	48 (1)
N (9)	6716 (2)	5198 (2)	3979 (3)	33 (1)
O (4)	6141 (3)	2155 (4)	8001 (4)	62 (1)
O (5)	6844 (3)	904 (2)	8715 (5)	72 (1)
O (6)	7163 (3)	2380 (3)	9289 (4)	45 (1)

ANNEXE 2 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

N(10)	6698 (3)	1775 (2)	8639 (4)	31 (1)
O (7)	1856 (2)	5902 (2)	3593 (4)	65 (1)
O (8)	2152 (3)	7396 (3)	3041 (3)	40 (1)
O (9)	1133 (3)	7124 (4)	4325 (3)	59 (1)
N(11)	1705 (3)	6772 (2)	3681 (4)	30 (1)
O (10)	1424 (2)	929 (2)	7715 (3)	49 (1)
O (11)	2196 (3)	357 (4)	9156 (3)	73 (1)
O (12)	1515 (2)	-638 (2)	8007 (4)	61 (1)
N(12)	1719 (2)	204 (2)	8344 (3)	32 (1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

ANNEXE 2 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Tableau 3. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) pour *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂][NO₃] $\cdot$ HNO₃.

Ru (4) -N (2)	2.052 (3)	Ru (4) -N (3)	2.057 (3)
Ru (4) -N (4)	2.068 (3)	Ru (4) -N (1)	2.071 (3)
Ru (4) -Cl (2)	2.329 (1)	Ru (4) -Cl (1)	2.340 (1)
N (1) -C (1)	1.327 (5)	N (1) -C (5)	1.357 (5)
N (2) -C (10)	1.342 (5)	N (2) -C (6)	1.352 (5)
N (3) -C (11)	1.341 (5)	N (3) -C (15)	1.356 (5)
N (4) -C (20)	1.345 (4)	N (4) -C (16)	1.367 (4)
C (1) -C (2)	1.387 (5)	C (1) -H (1)	0.9500
C (2) -C (3)	1.391 (5)	C (2) -H (2)	0.9500
C (3) -C (4)	1.381 (6)	C (3) -H (3)	0.9500
C (4) -C (5)	1.400 (5)	C (4) -H (4)	0.9500
C (5) -C (6)	1.463 (5)	C (6) -C (7)	1.403 (5)
C (7) -C (8)	1.386 (6)	C (7) -H (7)	0.9500
C (8) -C (9)	1.372 (6)	C (8) -H (8)	0.9500
C (9) -C (10)	1.371 (6)	C (9) -H (9)	0.9500
C (10) -H (10)	0.9500	C (11) -C (12)	1.381 (5)
C (11) -H (11)	0.9500	C (12) -C (13)	1.374 (6)
C (12) -H (12)	0.9500	C (13) -C (14)	1.369 (5)
C (13) -H (13)	0.9500	C (14) -C (15)	1.386 (5)
C (14) -H (14)	0.9500	C (15) -C (16)	1.475 (5)
C (16) -C (17)	1.381 (5)	C (17) -C (18)	1.385 (5)
C (17) -H (17)	0.9500	C (18) -C (19)	1.375 (5)
C (18) -H (18)	0.9500	C (19) -C (20)	1.381 (5)
C (19) -H (19)	0.9500	C (20) -H (20)	0.9500
Ru (1) -N (7)	2.046 (3)	Ru (1) -N (5)	2.054 (3)
Ru (1) -N (6)	2.064 (3)	Ru (1) -N (8)	2.068 (3)
Ru (1) -Cl (4)	2.329 (1)	Ru (1) -Cl (3)	2.340 (1)
N (5) -C (21)	1.346 (5)	N (5) -C (25)	1.355 (4)
N (6) -C (30)	1.349 (5)	N (6) -C (26)	1.366 (4)
N (7) -C (31)	1.343 (5)	N (7) -C (35)	1.351 (5)
N (8) -C (40)	1.333 (4)	N (8) -C (36)	1.360 (4)
C (21) -C (22)	1.388 (6)	C (21) -H (21)	0.9500
C (22) -C (23)	1.383 (6)	C (22) -H (22)	0.9500
C (23) -C (24)	1.369 (5)	C (23) -H (23)	0.9500
C (24) -C (25)	1.377 (5)	C (24) -H (24)	0.9500
C (25) -C (26)	1.473 (5)	C (26) -C (27)	1.363 (5)
C (27) -C (28)	1.389 (5)	C (27) -H (27)	0.9500
C (28) -C (29)	1.370 (5)	C (28) -H (28)	0.9500
C (29) -C (30)	1.376 (5)	C (29) -H (29)	0.9500
C (30) -H (30)	0.9500	C (31) -C (32)	1.381 (5)
C (31) -H (31)	0.9500	C (32) -C (33)	1.376 (6)
C (32) -H (32)	0.9500	C (33) -C (34)	1.392 (6)
C (33) -H (33)	0.9500	C (34) -C (35)	1.400 (4)
C (34) -H (34)	0.9500	C (35) -C (36)	1.465 (5)
C (36) -C (37)	1.381 (5)	C (37) -C (38)	1.388 (5)
C (37) -H (37)	0.9500	C (38) -C (39)	1.386 (5)
C (38) -H (38)	0.9500	C (39) -C (40)	1.382 (5)
C (39) -H (39)	0.9500	C (40) -H (40)	0.9500
O (1) -N (9)	1.190 (4)	O (2) -N (9)	1.224 (4)
O (3) -N (9)	1.277 (4)	O (3) -H (3A)	0.8400
O (4) -N (10)	1.231 (6)	O (5) -N (10)	1.188 (4)
O (6) -N (10)	1.303 (6)	O (6) -H (6)	0.8400
O (7) -N (11)	1.190 (4)	O (8) -N (11)	1.297 (5)
O (8) -H (8A)	0.8400	O (9) -N (11)	1.238 (6)
O (10) -N (12)	1.277 (4)	O (10) -H (10A)	0.8400
O (11) -N (12)	1.183 (4)	O (12) -N (12)	1.227 (4)
N (2) -Ru (4) -N (3)	86.7 (1)	N (2) -Ru (4) -N (4)	99.4 (1)
N (3) -Ru (4) -N (4)	78.4 (1)	N (2) -Ru (4) -N (1)	78.9 (1)
N (3) -Ru (4) -N (1)	97.7 (1)	N (4) -Ru (4) -N (1)	175.9 (1)
N (2) -Ru (4) -Cl (2)	88.06 (8)	N (3) -Ru (4) -Cl (2)	171.4 (1)
N (4) -Ru (4) -Cl (2)	95.75 (8)	N (1) -Ru (4) -Cl (2)	87.97 (8)
N (2) -Ru (4) -Cl (1)	173.2 (1)	N (3) -Ru (4) -Cl (1)	90.2 (1)
N (4) -Ru (4) -Cl (1)	85.8 (1)	N (1) -Ru (4) -Cl (1)	95.6 (1)

ANNEXE 2 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

C1 (2) -Ru (4) -C1 (1)	95.70 (4)	C (1) -N (1) -C (5)	119.4 (3)
C (1) -N (1) -Ru (4)	125.5 (2)	C (5) -N (1) -Ru (4)	115.1 (2)
C (10) -N (2) -C (6)	120.5 (4)	C (10) -N (2) -Ru (4)	124.1 (3)
C (6) -N (2) -Ru (4)	115.3 (3)	C (11) -N (3) -C (15)	119.2 (3)
C (11) -N (3) -Ru (4)	124.5 (2)	C (15) -N (3) -Ru (4)	116.3 (2)
C (20) -N (4) -C (16)	118.5 (3)	C (20) -N (4) -Ru (4)	125.2 (2)
C (16) -N (4) -Ru (4)	116.1 (2)	N (1) -C (1) -C (2)	122.2 (3)
N (1) -C (1) -H (1)	118.9	C (2) -C (1) -H (1)	118.9
C (1) -C (2) -C (3)	119.1 (3)	C (1) -C (2) -H (2)	120.4
C (3) -C (2) -H (2)	120.4	C (4) -C (3) -C (2)	119.0 (3)
C (4) -C (3) -H (3)	120.5	C (2) -C (3) -H (3)	120.5
C (3) -C (4) -C (5)	118.9 (4)	C (3) -C (4) -H (4)	120.5
C (5) -C (4) -H (4)	120.5	N (1) -C (5) -C (4)	121.3 (4)
N (1) -C (5) -C (6)	114.8 (3)	C (4) -C (5) -C (6)	123.9 (3)
N (2) -C (6) -C (7)	120.3 (4)	N (2) -C (6) -C (5)	115.8 (3)
C (7) -C (6) -C (5)	123.9 (3)	C (8) -C (7) -C (6)	118.6 (4)
C (8) -C (7) -H (7)	120.7	C (6) -C (7) -H (7)	120.7
C (9) -C (8) -C (7)	119.5 (4)	C (9) -C (8) -H (8)	120.2
C (7) -C (8) -H (8)	120.2	C (10) -C (9) -C (8)	120.1 (4)
C (10) -C (9) -H (9)	120.0	C (8) -C (9) -H (9)	120.0
N (2) -C (10) -C (9)	120.9 (4)	N (2) -C (10) -H (10)	119.5
C (9) -C (10) -H (10)	119.5	N (3) -C (11) -C (12)	122.2 (3)
N (3) -C (11) -H (11)	118.9	C (12) -C (11) -H (11)	118.9
C (13) -C (12) -C (11)	118.5 (4)	C (13) -C (12) -H (12)	120.7
C (11) -C (12) -H (12)	120.7	C (14) -C (13) -C (12)	119.8 (3)
C (14) -C (13) -H (13)	120.1	C (12) -C (13) -H (13)	120.1
C (13) -C (14) -C (15)	119.7 (4)	C (13) -C (14) -H (14)	120.1
C (15) -C (14) -H (14)	120.1	N (3) -C (15) -C (14)	120.5 (3)
N (3) -C (15) -C (16)	115.1 (3)	C (14) -C (15) -C (16)	124.4 (3)
N (4) -C (16) -C (17)	122.0 (3)	N (4) -C (16) -C (15)	114.0 (3)
C (17) -C (16) -C (15)	124.0 (3)	C (16) -C (17) -C (18)	118.5 (3)
C (16) -C (17) -H (17)	120.7	C (18) -C (17) -H (17)	120.7
C (19) -C (18) -C (17)	119.7 (3)	C (19) -C (18) -H (18)	120.2
C (17) -C (18) -H (18)	120.2	C (18) -C (19) -C (20)	119.5 (3)
C (18) -C (19) -H (19)	120.2	C (20) -C (19) -H (19)	120.2
N (4) -C (20) -C (19)	121.8 (3)	N (4) -C (20) -H (20)	119.1
C (19) -C (20) -H (20)	119.1	N (7) -Ru (1) -N (5)	86.7 (1)
N (7) -Ru (1) -N (6)	99.5 (1)	N (5) -Ru (1) -N (6)	78.2 (1)
N (7) -Ru (1) -N (8)	78.8 (1)	N (5) -Ru (1) -N (8)	97.8 (1)
N (6) -Ru (1) -N (8)	175.8 (1)	N (7) -Ru (1) -Cl (4)	88.1 (1)
N (5) -Ru (1) -Cl (4)	171.3 (1)	N (6) -Ru (1) -Cl (4)	95.8 (1)
N (8) -Ru (1) -Cl (4)	88.0 (1)	N (7) -Ru (1) -Cl (3)	173.1 (1)
N (5) -Ru (1) -Cl (3)	90.2 (1)	N (6) -Ru (1) -Cl (3)	85.90 (8)
N (8) -Ru (1) -Cl (3)	95.54 (8)	Cl (4) -Ru (1) -Cl (3)	95.72 (4)
C (21) -N (5) -C (25)	119.0 (3)	C (21) -N (5) -Ru (1)	124.3 (3)
C (25) -N (5) -Ru (1)	116.7 (3)	C (30) -N (6) -C (26)	118.1 (3)
C (30) -N (6) -Ru (1)	125.6 (2)	C (26) -N (6) -Ru (1)	116.1 (2)
C (31) -N (7) -C (35)	119.9 (3)	C (31) -N (7) -Ru (1)	124.0 (3)
C (35) -N (7) -Ru (1)	116.0 (2)	C (40) -N (8) -C (36)	118.9 (3)
C (40) -N (8) -Ru (1)	125.8 (2)	C (36) -N (8) -Ru (1)	115.2 (2)
N (5) -C (21) -C (22)	122.4 (3)	N (5) -C (21) -H (21)	118.8
C (22) -C (21) -H (21)	118.8	C (23) -C (22) -C (21)	117.9 (4)
C (23) -C (22) -H (22)	121.0	C (21) -C (22) -H (22)	121.0
C (24) -C (23) -C (22)	119.7 (4)	C (24) -C (23) -H (23)	120.1
C (22) -C (23) -H (23)	120.1	C (23) -C (24) -C (25)	120.1 (4)
C (23) -C (24) -H (24)	119.9	C (25) -C (24) -H (24)	119.9
N (5) -C (25) -C (24)	120.8 (4)	N (5) -C (25) -C (26)	114.6 (3)
C (24) -C (25) -C (26)	124.6 (3)	C (27) -C (26) -N (6)	121.9 (3)
C (27) -C (26) -C (25)	123.9 (3)	N (6) -C (26) -C (25)	114.2 (3)
C (26) -C (27) -C (28)	119.4 (4)	C (26) -C (27) -H (27)	120.3
C (28) -C (27) -H (27)	120.3	C (29) -C (28) -C (27)	119.0 (3)
C (29) -C (28) -H (28)	120.5	C (27) -C (28) -H (28)	120.5
C (28) -C (29) -C (30)	119.6 (3)	C (28) -C (29) -H (29)	120.2
C (30) -C (29) -H (29)	120.2	N (6) -C (30) -C (29)	122.0 (3)
N (6) -C (30) -H (30)	119.0	C (29) -C (30) -H (30)	119.0
N (7) -C (31) -C (32)	121.5 (4)	N (7) -C (31) -H (31)	119.3
C (32) -C (31) -H (31)	119.3	C (33) -C (32) -C (31)	119.4 (4)
C (33) -C (32) -H (32)	120.3	C (31) -C (32) -H (32)	120.3

ANNEXE 2 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

C (32) -C (33) -C (34)	119.8 (3)	C (32) -C (33) -H (33)	120.1
C (34) -C (33) -H (33)	120.1	C (33) -C (34) -C (35)	118.2 (4)
C (33) -C (34) -H (34)	120.9	C (35) -C (34) -H (34)	120.9
N (7) -C (35) -C (34)	121.1 (3)	N (7) -C (35) -C (36)	115.3 (3)
C (34) -C (35) -C (36)	123.6 (3)	N (8) -C (36) -C (37)	121.3 (3)
N (8) -C (36) -C (35)	114.7 (3)	C (37) -C (36) -C (35)	123.9 (3)
C (36) -C (37) -C (38)	119.6 (3)	C (36) -C (37) -H (37)	120.2
C (38) -C (37) -H (37)	120.2	C (39) -C (38) -C (37)	118.4 (3)
C (39) -C (38) -H (38)	120.8	C (37) -C (38) -H (38)	120.8
C (40) -C (39) -C (38)	119.4 (3)	C (40) -C (39) -H (39)	120.3
C (38) -C (39) -H (39)	120.3	N (8) -C (40) -C (39)	122.4 (3)
N (8) -C (40) -H (40)	118.8	C (39) -C (40) -H (40)	118.8
N (9) -O (3) -H (3A)	109.5	O (1) -N (9) -O (2)	123.3 (4)
O (1) -N (9) -O (3)	120.1 (3)	O (2) -N (9) -O (3)	116.5 (3)
N (10) -O (6) -H (6)	109.5	O (5) -N (10) -O (4)	125.6 (6)
O (5) -N (10) -O (6)	117.4 (6)	O (4) -N (10) -O (6)	117.0 (3)
N (11) -O (8) -H (8A)	109.5	O (7) -N (11) -O (9)	124.2 (5)
O (7) -N (11) -O (8)	118.5 (5)	O (9) -N (11) -O (8)	117.4 (3)
N (12) -O (10) -H (10A)	109.5	O (11) -N (12) -O (12)	123.5 (4)
O (11) -N (12) -O (10)	120.4 (4)	O (12) -N (12) -O (10)	116.0 (3)

ANNEXE 2 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Tableau 4. Paramètres de déplacement anisotropiques ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2][\text{NO}_3]\cdot\text{HNO}_3$.

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru (4)	13 (1)	14 (1)	10 (1)	0 (1)	0 (1)	0 (1)
Cl (1)	20 (1)	21 (1)	19 (1)	-5 (1)	-5 (1)	2 (1)
Cl (2)	18 (1)	25 (1)	19 (1)	7 (1)	5 (1)	1 (1)
N (1)	15 (1)	18 (1)	15 (1)	2 (1)	1 (1)	-1 (1)
N (2)	19 (2)	15 (1)	14 (1)	1 (1)	1 (1)	-5 (1)
N (3)	15 (2)	19 (1)	13 (1)	-2 (1)	2 (1)	-2 (1)
N (4)	17 (1)	15 (1)	16 (1)	2 (1)	-1 (1)	0 (1)
C (1)	21 (2)	23 (2)	24 (2)	2 (1)	-5 (1)	1 (1)
C (2)	29 (2)	23 (2)	38 (2)	3 (1)	-6 (2)	7 (1)
C (3)	41 (2)	17 (2)	41 (2)	-7 (1)	-8 (2)	8 (1)
C (4)	32 (2)	23 (2)	31 (2)	-10 (2)	-8 (2)	2 (1)
C (5)	22 (2)	16 (1)	18 (1)	1 (1)	1 (1)	-6 (1)
C (6)	22 (2)	20 (2)	18 (1)	2 (1)	-1 (1)	-4 (1)
C (7)	42 (2)	24 (2)	23 (2)	-1 (1)	-13 (2)	-9 (2)
C (8)	34 (2)	34 (2)	27 (2)	9 (2)	-21 (2)	-12 (2)
C (9)	27 (2)	28 (2)	32 (2)	11 (2)	-11 (2)	-8 (2)
C (10)	21 (2)	27 (2)	18 (2)	4 (1)	-5 (1)	-1 (1)
C (11)	25 (2)	16 (2)	21 (2)	-2 (1)	3 (1)	-3 (1)
C (12)	26 (2)	34 (2)	21 (2)	-4 (2)	12 (1)	-4 (2)
C (13)	36 (2)	28 (2)	24 (2)	0 (1)	13 (2)	-12 (2)
C (14)	27 (2)	26 (2)	25 (2)	2 (1)	6 (1)	-5 (1)
C (15)	21 (2)	17 (1)	18 (1)	-1 (1)	0 (1)	-3 (1)
C (16)	18 (2)	21 (2)	17 (1)	-2 (1)	-1 (1)	1 (1)
C (17)	32 (2)	18 (2)	34 (2)	4 (2)	4 (2)	-3 (1)
C (18)	38 (2)	21 (2)	41 (2)	2 (2)	4 (2)	7 (1)
C (19)	31 (2)	23 (2)	33 (2)	-5 (1)	5 (2)	5 (1)
C (20)	23 (2)	20 (2)	19 (1)	-1 (1)	3 (1)	2 (1)
Ru (1)	13 (1)	13 (1)	11 (1)	0 (1)	0 (1)	0 (1)
Cl (3)	21 (1)	20 (1)	19 (1)	-4 (1)	5 (1)	-1 (1)
Cl (4)	19 (1)	25 (1)	18 (1)	7 (1)	-5 (1)	-1 (1)
N (5)	14 (2)	20 (1)	13 (1)	-3 (1)	-3 (1)	1 (1)
N (6)	16 (1)	15 (1)	16 (1)	1 (1)	-1 (1)	-1 (1)
N (7)	19 (2)	16 (1)	14 (1)	2 (1)	-1 (1)	4 (1)
N (8)	15 (1)	19 (1)	13 (1)	3 (1)	-1 (1)	0 (1)
C (21)	24 (2)	15 (2)	21 (2)	-2 (1)	-4 (1)	3 (1)
C (22)	28 (2)	32 (2)	20 (2)	-6 (2)	-15 (1)	6 (2)
C (23)	39 (2)	27 (2)	25 (2)	2 (1)	-12 (2)	7 (2)
C (24)	27 (2)	22 (2)	27 (2)	0 (1)	-7 (1)	4 (1)
C (25)	19 (2)	16 (1)	18 (1)	2 (1)	-1 (1)	2 (1)
C (26)	17 (2)	19 (2)	18 (1)	-1 (1)	0 (1)	0 (1)
C (27)	31 (2)	21 (2)	33 (2)	9 (2)	-5 (2)	0 (1)
C (28)	37 (2)	19 (2)	41 (2)	3 (1)	-6 (2)	-7 (1)
C (29)	31 (2)	20 (2)	34 (2)	-4 (1)	-6 (2)	-6 (1)
C (30)	25 (2)	21 (2)	19 (1)	-2 (1)	-4 (1)	-3 (1)
C (31)	19 (2)	25 (2)	18 (2)	5 (1)	6 (1)	0 (1)
C (32)	29 (2)	26 (2)	30 (2)	12 (2)	12 (2)	6 (2)
C (33)	35 (2)	38 (2)	30 (2)	8 (2)	20 (2)	11 (2)
C (34)	41 (2)	23 (2)	23 (2)	-2 (1)	11 (2)	13 (2)
C (35)	20 (2)	19 (1)	16 (1)	1 (1)	0 (1)	6 (1)
C (36)	21 (2)	15 (1)	16 (1)	2 (1)	-1 (1)	5 (1)
C (37)	30 (2)	21 (2)	30 (2)	-4 (2)	7 (2)	0 (1)
C (38)	38 (2)	14 (1)	43 (2)	-7 (1)	7 (2)	-7 (1)
C (39)	27 (2)	22 (2)	38 (2)	4 (1)	6 (2)	-5 (1)
C (40)	23 (2)	21 (2)	23 (2)	1 (1)	5 (1)	-2 (1)
O (1)	63 (2)	96 (3)	57 (2)	-7 (2)	37 (2)	-12 (2)
O (2)	45 (2)	24 (1)	110 (3)	-1 (2)	2 (2)	-5 (1)
O (3)	43 (2)	41 (2)	60 (2)	-9 (1)	24 (1)	5 (1)
N (9)	21 (1)	24 (1)	53 (2)	-3 (1)	8 (2)	-4 (1)
O (4)	48 (2)	111 (3)	27 (2)	-3 (2)	2 (2)	25 (3)
O (5)	99 (4)	26 (1)	91 (2)	1 (2)	46 (3)	-2 (2)
O (6)	42 (2)	56 (2)	38 (2)	-9 (2)	2 (2)	-9 (2)

ANNEXE 2 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

N(10)	39(2)	29(1)	25(1)	-7(2)	16(1)	-1(2)
O(7)	84(3)	25(1)	85(2)	2(2)	-39(2)	-4(2)
O(8)	41(2)	42(2)	36(2)	8(1)	-2(1)	-9(1)
O(9)	51(2)	97(3)	28(2)	9(2)	-3(2)	18(2)
N(11)	35(2)	31(1)	24(1)	8(2)	-14(1)	-1(2)
O(10)	42(2)	48(2)	56(2)	11(2)	-22(1)	7(1)
O(11)	62(2)	107(3)	51(2)	6(2)	-32(2)	-17(2)
O(12)	45(2)	25(1)	114(3)	1(2)	1(2)	-6(1)
N(12)	20(1)	23(1)	52(2)	1(1)	-7(1)	-3(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

ANNEXE 2 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Tableau 5. Coordonnées des atomes d'hydrogène ($\text{\AA} \times 10^4$) et paramètres de déplacement isotropes équivalents ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂][NO₃] $\cdot$ HNO₃.

atom	x	y	z	U (eq)
H(1)	10312	879	6241	27
H(2)	10635	-802	5933	36
H(3)	9911	-1703.9999	4410	40
H(4)	8881	-879	3231	35
H(7)	7975	30	2161	36
H(8)	6949	1080	1272	38
H(9)	6821	2724	1942	35
H(10)	7713	3326	3449	27
H(11)	10489	1778	3221	25
H(12)	11346	2464	1710	32
H(13)	11253	4177	1304	35
H(14)	10347	5170	2458	31
H(17)	9530	6024	3737	33
H(18)	8593	6774	5131	40
H(19)	7839	5774	6495	35
H(20)	8010	4049	6450	25
H(21)	5483	3224	4102	24
H(22)	6357	2536	5606	32
H(23)	6245	816	6023	36
H(24)	5345	-169.0000	4853	31
H(27)	4534	-1004	3582	34
H(28)	3591	-1771	2207	39
H(29)	2838	-776	835	34
H(30)	3015	943	864	26
H(31)	2725	1675	3878	25
H(32)	1808	2280	5371	34
H(33)	1958	3921	6065	41
H(34)	2975	4978	5153	35
H(37)	3875	5865	4082	32
H(38)	4906	6704	2913	38
H(39)	5630	5807	1388	35
H(40)	5317	4128	1081	27
H(3A)	6621	6470	4324	72
H(6)	7008	2973	9165	68
H(8A)	1988	7983	3183	60
H(10A)	1621	1471	7980	73

ANNEXE 2 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Tableau 6. Données cristallographiques pour le ligand amino-diméthylamino-bisphénol.

Compound	Ligand amino-diméthylamino-bisphénol
Molecular formula	'C ₃₄ H ₅₆ N ₂ O ₂ '
Molecular weight	524.81
Crystal habit	Colorless Block
Crystal dimensions(mm)	0.50x0.50x0.40
Crystal system	triclinic
Space group	P -1
a(Å)	9.663(1)
b(Å)	11.503(1)
c(Å)	16.160(1)
α(°)	83.274(1)
β(°)	77.741(1)
γ(°)	70.079(1)
V(Å ³)	1648.3(2)
Z	2
d(g·cm ⁻³)	1.057
F(000)	580
μ(cm ⁻¹)	0.064
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9685 min, 0.9747 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	28.70
HKL ranges	-13 13 ; -15 15 ; -21 21
Reflections measured	48475
Unique data	8421
Rint	0.0177
Reflections used	7462
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	357
Reflections / parameter	20
wR2	0.1117
R1	0.0412
Weights a, b	0.0605 ; 0.4405
GoF	1.036
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.365(0.039) / -0.395(0.039)

ANNEXE 2 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Tableau 7. Coordonnées atomiques ($\text{\AA} \times 10^4$) et paramètres de déplacement isotrope équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le ligand amino-diméthylamino-bisphénol.

atom	x	y	z	U (eq)
O (1)	9008 (1)	5809 (1)	1944 (1)	25 (1)
O (2)	8304 (1)	5161 (1)	4102 (1)	25 (1)
N (1)	10924 (1)	5996 (1)	2958 (1)	20 (1)
N (2)	8244 (1)	7596 (1)	3864 (1)	25 (1)
C (1)	11900 (1)	5630 (1)	2134 (1)	22 (1)
C (2)	11213 (1)	6364 (1)	1401 (1)	19 (1)
C (3)	9785 (1)	6388 (1)	1323 (1)	19 (1)
C (4)	9160 (1)	6968 (1)	614 (1)	17 (1)
C (5)	10013 (1)	7538 (1)	3 (1)	19 (1)
C (6)	11422 (1)	7554 (1)	64 (1)	20 (1)
C (7)	12001 (1)	6953 (1)	777 (1)	20 (1)
C (8)	7628 (1)	6950 (1)	503 (1)	20 (1)
C (9)	7640 (1)	5614 (1)	511 (1)	30 (1)
C (10)	6400 (1)	7631 (1)	1219 (1)	28 (1)
C (11)	7225 (1)	7592 (1)	-339 (1)	30 (1)
C (12)	12362 (1)	8141 (1)	-629 (1)	23 (1)
C (13)	13741 (1)	7109 (1)	-1040 (1)	31 (1)
C (14)	12862 (1)	9051 (1)	-244 (1)	29 (1)
C (15)	11497 (1)	8852 (1)	-1323 (1)	41 (1)
C (16)	11376 (1)	5036 (1)	3629 (1)	21 (1)
C (17)	10863 (1)	3956 (1)	3572 (1)	19 (1)
C (18)	9343 (1)	4081 (1)	3804 (1)	19 (1)
C (19)	8847 (1)	3074 (1)	3757 (1)	19 (1)
C (20)	9932 (1)	1973 (1)	3477 (1)	21 (1)
C (21)	11455 (1)	1820 (1)	3225 (1)	20 (1)
C (22)	11891 (1)	2837 (1)	3276 (1)	20 (1)
C (23)	7180 (1)	3196 (1)	3993 (1)	24 (1)
C (24)	6914 (1)	1989 (1)	3875 (1)	38 (1)
C (25)	6591 (1)	3496 (1)	4930 (1)	30 (1)
C (26)	6292 (1)	4215 (1)	3419 (1)	35 (1)
C (27)	12568 (1)	566 (1)	2930 (1)	23 (1)
C (28)	14109 (1)	661 (1)	2524 (1)	35 (1)
C (29)	12737 (1)	-366 (1)	3692 (1)	33 (1)
C (30)	12005 (1)	74 (1)	2270 (1)	30 (1)
C (31)	10890 (1)	7215 (1)	3161 (1)	26 (1)
C (32)	9658 (1)	7759 (1)	3907 (1)	29 (1)
C (33)	7625 (1)	8293 (1)	3136 (1)	33 (1)
C (34)	7142 (2)	7991 (1)	4636 (1)	40 (1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U_{ij} tensor.

ANNEXE 2 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Tableau 8. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) pour le ligand amino-diméthylamino-bisphénol.

O (1) -C (3)	1.371 (1)	O (1) -H (1)	0.8400
O (2) -C (18)	1.366 (1)	O (2) -H (2)	0.8400
N (1) -C (31)	1.465 (1)	N (1) -C (1)	1.473 (1)
N (1) -C (16)	1.476 (1)	N (2) -C (32)	1.457 (1)
N (2) -C (33)	1.461 (1)	N (2) -C (34)	1.461 (1)
C (1) -C (2)	1.508 (1)	C (1) -H (1A)	0.9900
C (1) -H (1B)	0.9900	C (2) -C (7)	1.386 (1)
C (2) -C (3)	1.403 (1)	C (3) -C (4)	1.401 (1)
C (4) -C (5)	1.399 (1)	C (4) -C (8)	1.536 (1)
C (5) -C (6)	1.392 (1)	C (5) -H (5)	0.9500
C (6) -C (7)	1.394 (1)	C (6) -C (12)	1.531 (1)
C (7) -H (7)	0.9500	C (8) -C (11)	1.531 (1)
C (8) -C (9)	1.532 (1)	C (8) -C (10)	1.535 (1)
C (9) -H (9A)	0.9800	C (9) -H (9B)	0.9800
C (9) -H (9C)	0.9800	C (10) -H (10A)	0.9800
C (10) -H (10B)	0.9800	C (10) -H (10C)	0.9800
C (11) -H (11A)	0.9800	C (11) -H (11B)	0.9800
C (11) -H (11C)	0.9800	C (12) -C (14)	1.530 (1)
C (12) -C (15)	1.531 (1)	C (12) -C (13)	1.536 (2)
C (13) -H (13A)	0.9800	C (13) -H (13B)	0.9800
C (13) -H (13C)	0.9800	C (14) -H (14A)	0.9800
C (14) -H (14B)	0.9800	C (14) -H (14C)	0.9800
C (15) -H (15A)	0.9800	C (15) -H (15B)	0.9800
C (15) -H (15C)	0.9800	C (16) -C (17)	1.505 (1)
C (16) -H (16A)	0.9900	C (16) -H (16B)	0.9900
C (17) -C (22)	1.394 (1)	C (17) -C (18)	1.398 (1)
C (18) -C (19)	1.411 (1)	C (19) -C (20)	1.392 (1)
C (19) -C (23)	1.535 (1)	C (20) -C (21)	1.396 (1)
C (20) -H (20)	0.9500	C (21) -C (22)	1.388 (1)
C (21) -C (27)	1.533 (1)	C (22) -H (22)	0.9500
C (23) -C (24)	1.536 (1)	C (23) -C (25)	1.536 (1)
C (23) -C (26)	1.538 (2)	C (24) -H (24A)	0.9800
C (24) -H (24B)	0.9800	C (24) -H (24C)	0.9800
C (25) -H (25A)	0.9800	C (25) -H (25B)	0.9800
C (25) -H (25C)	0.9800	C (26) -H (26A)	0.9800
C (26) -H (26B)	0.9800	C (26) -H (26C)	0.9800
C (27) -C (28)	1.529 (1)	C (27) -C (29)	1.533 (1)
C (27) -C (30)	1.534 (2)	C (28) -H (28A)	0.9800
C (28) -H (28B)	0.9800	C (28) -H (28C)	0.9800
C (29) -H (29A)	0.9800	C (29) -H (29B)	0.9800
C (29) -H (29C)	0.9800	C (30) -H (30A)	0.9800
C (30) -H (30B)	0.9800	C (30) -H (30C)	0.9800
C (31) -C (32)	1.524 (2)	C (31) -H (31A)	0.9900
C (31) -H (31B)	0.9900	C (32) -H (32A)	0.9900
C (32) -H (32B)	0.9900	C (33) -H (33A)	0.9800
C (33) -H (33B)	0.9800	C (33) -H (33C)	0.9800
C (34) -H (34A)	0.9800	C (34) -H (34B)	0.9800
C (34) -H (34C)	0.9800		
C (3) -O (1) -H (1)	109.5	C (18) -O (2) -H (2)	109.5
C (31) -N (1) -C (1)	110.69 (7)	C (31) -N (1) -C (16)	112.52 (7)
C (1) -N (1) -C (16)	110.80 (7)	C (32) -N (2) -C (33)	111.57 (8)
C (32) -N (2) -C (34)	111.0 (1)	C (33) -N (2) -C (34)	108.8 (1)
N (1) -C (1) -C (2)	112.19 (7)	N (1) -C (1) -H (1A)	109.2
C (2) -C (1) -H (1A)	109.2	N (1) -C (1) -H (1B)	109.2
C (2) -C (1) -H (1B)	109.2	H (1A) -C (1) -H (1B)	107.9
C (7) -C (2) -C (3)	119.42 (8)	C (7) -C (2) -C (1)	121.21 (8)
C (3) -C (2) -C (1)	119.25 (8)	O (1) -C (3) -C (4)	119.71 (8)
O (1) -C (3) -C (2)	119.16 (8)	C (4) -C (3) -C (2)	121.12 (8)
C (5) -C (4) -C (3)	116.83 (8)	C (5) -C (4) -C (8)	121.58 (8)
C (3) -C (4) -C (8)	121.57 (8)	C (6) -C (5) -C (4)	123.79 (8)
C (6) -C (5) -H (5)	118.1	C (4) -C (5) -H (5)	118.1
C (5) -C (6) -C (7)	117.17 (8)	C (5) -C (6) -C (12)	122.89 (8)

ANNEXE 2 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

C (7) -C (6) -C (12)	119.88 (8)	C (2) -C (7) -C (6)	121.66 (8)
C (2) -C (7) -H (7)	119.2	C (6) -C (7) -H (7)	119.2
C (11) -C (8) -C (9)	107.60 (8)	C (11) -C (8) -C (10)	107.73 (8)
C (9) -C (8) -C (10)	109.51 (8)	C (11) -C (8) -C (4)	111.62 (7)
C (9) -C (8) -C (4)	110.24 (7)	C (10) -C (8) -C (4)	110.07 (7)
C (8) -C (9) -H (9A)	109.5	C (8) -C (9) -H (9B)	109.5
H (9A) -C (9) -H (9B)	109.5	C (8) -C (9) -H (9C)	109.5
H (9A) -C (9) -H (9C)	109.5	H (9B) -C (9) -H (9C)	109.5
C (8) -C (10) -H (10A)	109.5	C (8) -C (10) -H (10B)	109.5
H (10A) -C (10) -H (10B)	109.5	C (8) -C (10) -H (10C)	109.5
H (10A) -C (10) -H (10C)	109.5	H (10B) -C (10) -H (10C)	109.5
C (8) -C (11) -H (11A)	109.5	C (8) -C (11) -H (11B)	109.5
H (11A) -C (11) -H (11B)	109.5	C (8) -C (11) -H (11C)	109.5
H (11A) -C (11) -H (11C)	109.5	H (11B) -C (11) -H (11C)	109.5
C (14) -C (12) -C (15)	107.7 (1)	C (14) -C (12) -C (6)	110.01 (8)
C (15) -C (12) -C (6)	112.48 (8)	C (14) -C (12) -C (13)	109.73 (8)
C (15) -C (12) -C (13)	108.3 (1)	C (6) -C (12) -C (13)	108.55 (8)
C (12) -C (13) -H (13A)	109.5	C (12) -C (13) -H (13B)	109.5
H (13A) -C (13) -H (13B)	109.5	C (12) -C (13) -H (13C)	109.5
H (13A) -C (13) -H (13C)	109.5	H (13B) -C (13) -H (13C)	109.5
C (12) -C (14) -H (14A)	109.5	C (12) -C (14) -H (14B)	109.5
H (14A) -C (14) -H (14B)	109.5	C (12) -C (14) -H (14C)	109.5
H (14A) -C (14) -H (14C)	109.5	H (14B) -C (14) -H (14C)	109.5
C (12) -C (15) -H (15A)	109.5	C (12) -C (15) -H (15B)	109.5
H (15A) -C (15) -H (15B)	109.5	C (12) -C (15) -H (15C)	109.5
H (15A) -C (15) -H (15C)	109.5	H (15B) -C (15) -H (15C)	109.5
N (1) -C (16) -C (17)	110.75 (7)	N (1) -C (16) -H (16A)	109.5
C (17) -C (16) -H (16A)	109.5	N (1) -C (16) -H (16B)	109.5
C (17) -C (16) -H (16B)	109.5	H (16A) -C (16) -H (16B)	108.1
C (22) -C (17) -C (18)	119.77 (8)	C (22) -C (17) -C (16)	120.42 (8)
C (18) -C (17) -C (16)	119.80 (8)	O (2) -C (18) -C (17)	121.46 (8)
O (2) -C (18) -C (19)	118.16 (8)	C (17) -C (18) -C (19)	120.36 (8)
C (20) -C (19) -C (18)	117.14 (8)	C (20) -C (19) -C (23)	121.52 (8)
C (18) -C (19) -C (23)	121.33 (8)	C (19) -C (20) -C (21)	124.10 (8)
C (19) -C (20) -H (20)	118.0	C (21) -C (20) -H (20)	118.0
C (22) -C (21) -C (20)	116.80 (8)	C (22) -C (21) -C (27)	122.87 (8)
C (20) -C (21) -C (27)	120.32 (8)	C (21) -C (22) -C (17)	121.81 (8)
C (21) -C (22) -H (22)	119.1	C (17) -C (22) -H (22)	119.1
C (19) -C (23) -C (24)	111.80 (8)	C (19) -C (23) -C (25)	109.92 (8)
C (24) -C (23) -C (25)	107.15 (8)	C (19) -C (23) -C (26)	109.64 (8)
C (24) -C (23) -C (26)	107.6 (1)	C (25) -C (23) -C (26)	110.7 (1)
C (23) -C (24) -H (24A)	109.5	C (23) -C (24) -H (24B)	109.5
H (24A) -C (24) -H (24B)	109.5	C (23) -C (24) -H (24C)	109.5
H (24A) -C (24) -H (24C)	109.5	H (24B) -C (24) -H (24C)	109.5
C (23) -C (25) -H (25A)	109.5	C (23) -C (25) -H (25B)	109.5
H (25A) -C (25) -H (25B)	109.5	C (23) -C (25) -H (25C)	109.5
H (25A) -C (25) -H (25C)	109.5	H (25B) -C (25) -H (25C)	109.5
C (23) -C (26) -H (26A)	109.5	C (23) -C (26) -H (26B)	109.5
H (26A) -C (26) -H (26B)	109.5	C (23) -C (26) -H (26C)	109.5
H (26A) -C (26) -H (26C)	109.5	H (26B) -C (26) -H (26C)	109.5
C (28) -C (27) -C (21)	111.79 (8)	C (28) -C (27) -C (29)	108.8 (1)
C (21) -C (27) -C (29)	109.31 (8)	C (28) -C (27) -C (30)	107.7 (1)
C (21) -C (27) -C (30)	110.52 (8)	C (29) -C (27) -C (30)	108.68 (8)
C (27) -C (28) -H (28A)	109.5	C (27) -C (28) -H (28B)	109.5
H (28A) -C (28) -H (28B)	109.5	C (27) -C (28) -H (28C)	109.5
H (28A) -C (28) -H (28C)	109.5	H (28B) -C (28) -H (28C)	109.5
C (27) -C (29) -H (29A)	109.5	C (27) -C (29) -H (29B)	109.5
H (29A) -C (29) -H (29B)	109.5	C (27) -C (29) -H (29C)	109.5
H (29A) -C (29) -H (29C)	109.5	H (29B) -C (29) -H (29C)	109.5
C (27) -C (30) -H (30A)	109.5	C (27) -C (30) -H (30B)	109.5
H (30A) -C (30) -H (30B)	109.5	C (27) -C (30) -H (30C)	109.5
H (30A) -C (30) -H (30C)	109.5	H (30B) -C (30) -H (30C)	109.5
N (1) -C (31) -C (32)	112.86 (8)	N (1) -C (31) -H (31A)	109.0
C (32) -C (31) -H (31A)	109.0	N (1) -C (31) -H (31B)	109.0
C (32) -C (31) -H (31B)	109.0	H (31A) -C (31) -H (31B)	107.8
N (2) -C (32) -C (31)	112.38 (8)	N (2) -C (32) -H (32A)	109.1
C (31) -C (32) -H (32A)	109.1	N (2) -C (32) -H (32B)	109.1
C (31) -C (32) -H (32B)	109.1	H (32A) -C (32) -H (32B)	107.9

ANNEXE 2 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

N (2) -C (33) -H (33A)	109.5	N (2) -C (33) -H (33B)	109.5
H (33A) -C (33) -H (33B)	109.5	N (2) -C (33) -H (33C)	109.5
H (33A) -C (33) -H (33C)	109.5	H (33B) -C (33) -H (33C)	109.5
N (2) -C (34) -H (34A)	109.5	N (2) -C (34) -H (34B)	109.5
H (34A) -C (34) -H (34B)	109.5	N (2) -C (34) -H (34C)	109.5
H (34A) -C (34) -H (34C)	109.5	H (34B) -C (34) -H (34C)	109.5

ANNEXE 2 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Tableau 9. Paramètres de déplacement anisotrope ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le ligand amino-diméthylamino-bisphénol.

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	23(1)	31(1)	23(1)	8(1)	-4(1)	-15(1)
O(2)	26(1)	18(1)	30(1)	-3(1)	0(1)	-7(1)
N(1)	25(1)	16(1)	21(1)	3(1)	-7(1)	-9(1)
N(2)	33(1)	21(1)	20(1)	-1(1)	-6(1)	-8(1)
C(1)	20(1)	22(1)	23(1)	4(1)	-6(1)	-7(1)
C(2)	19(1)	20(1)	20(1)	2(1)	-5(1)	-7(1)
C(3)	18(1)	18(1)	19(1)	0(1)	-1(1)	-8(1)
C(4)	16(1)	18(1)	19(1)	-3(1)	-2(1)	-6(1)
C(5)	19(1)	20(1)	18(1)	1(1)	-4(1)	-7(1)
C(6)	19(1)	21(1)	19(1)	1(1)	-2(1)	-10(1)
C(7)	17(1)	23(1)	22(1)	1(1)	-4(1)	-10(1)
C(8)	16(1)	22(1)	22(1)	-3(1)	-3(1)	-8(1)
C(9)	28(1)	26(1)	41(1)	-6(1)	-8(1)	-14(1)
C(10)	18(1)	33(1)	30(1)	-7(1)	-1(1)	-6(1)
C(11)	24(1)	43(1)	28(1)	4(1)	-11(1)	-16(1)
C(12)	22(1)	28(1)	22(1)	5(1)	-3(1)	-14(1)
C(13)	31(1)	35(1)	30(1)	-6(1)	7(1)	-20(1)
C(14)	31(1)	25(1)	35(1)	1(1)	-2(1)	-16(1)
C(15)	36(1)	60(1)	31(1)	22(1)	-11(1)	-27(1)
C(16)	25(1)	20(1)	23(1)	5(1)	-11(1)	-11(1)
C(17)	22(1)	17(1)	20(1)	5(1)	-8(1)	-9(1)
C(18)	21(1)	17(1)	18(1)	2(1)	-4(1)	-6(1)
C(19)	20(1)	21(1)	18(1)	1(1)	-2(1)	-8(1)
C(20)	23(1)	19(1)	23(1)	1(1)	-2(1)	-10(1)
C(21)	21(1)	17(1)	20(1)	3(1)	-3(1)	-6(1)
C(22)	19(1)	20(1)	22(1)	5(1)	-6(1)	-7(1)
C(23)	20(1)	27(1)	26(1)	-5(1)	1(1)	-11(1)
C(24)	28(1)	42(1)	48(1)	-18(1)	8(1)	-22(1)
C(25)	29(1)	32(1)	27(1)	-5(1)	5(1)	-13(1)
C(26)	24(1)	47(1)	34(1)	-3(1)	-9(1)	-8(1)
C(27)	23(1)	17(1)	25(1)	1(1)	-3(1)	-4(1)
C(28)	23(1)	27(1)	49(1)	-5(1)	2(1)	-4(1)
C(29)	42(1)	21(1)	32(1)	5(1)	-10(1)	-4(1)
C(30)	33(1)	27(1)	29(1)	-4(1)	-5(1)	-6(1)
C(31)	33(1)	20(1)	33(1)	1(1)	-10(1)	-14(1)
C(32)	40(1)	22(1)	29(1)	-3(1)	-14(1)	-12(1)
C(33)	37(1)	30(1)	27(1)	-2(1)	-12(1)	-3(1)
C(34)	48(1)	37(1)	27(1)	-6(1)	1(1)	-7(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

ANNEXE 2 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Tableau 10. Coordonnées des atomes d'hydrogène ($\text{\AA} \times 10^4$) et paramètres de déplacement isotropes équivalents ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le ligand amino-diméthylamino-bisphénol.

atom	x	y	z	U (eq)
H (1)	9512	5505	2328	37
H (2)	8731	5683	4111	38
H (1A)	12098	4738	2072	26
H (1B)	12871	5752	2118	26
H (5)	9607	7938	-482	22
H (7)	12961	6947	837	24
H (9A)	6661	5615	433	44
H (9B)	7848	5190	1056	44
H (9C)	8418	5182	51	44
H (10A)	6400	8483	1218	42
H (10B)	6593	7204	1764	42
H (10C)	5423	7640	1132	42
H (11A)	6257	7543	-397	45
H (11B)	7999	7182	-809	45
H (11C)	7160	8463	-351.0000	45
H (13A)	14364	7473	-1478	47
H (13B)	13415	6539	-1297	47
H (13C)	14323	6655	-607	47
H (14A)	11981	9730	-7.0000	44
H (14B)	13512	9385	-685	44
H (14C)	13414	8621	206	44
H (15A)	10592	9497	-1069	61
H (15B)	11215	8280	-1605	61
H (15C)	12130	9235	-1740	61
H (16A)	10936	5393	4191	26
H (16B)	12480	4747	3571	26
H (20)	9616	1282	3455	26
H (22)	12917	2768	3105	24
H (24A)	7264	1773	3280	57
H (24B)	5842	2099	4035	57
H (24C)	7467	1321	4234	57
H (25A)	7140	2820	5286	45
H (25B)	5522	3590	5073	45
H (25C)	6735	4268	5029	45
H (26A)	6403	5007	3501	53
H (26B)	5231	4282	3565	53
H (26C)	6677	4003	2825	53
H (28A)	14007	1285	2052	53
H (28B)	14770	-143	2311	53
H (28C)	14536	903	2948	53
H (29A)	13157	-88	4102	50
H (29B)	13408	-1179	3500	50
H (29C)	11754	-428.0000	3960	50
H (30A)	11051	-56.0000	2527	45
H (30B)	12744	-713	2074	45
H (30C)	11860	675	1787	45
H (31A)	10737	7789	2656	32
H (31B)	11870	7142	3294	32
H (32A)	9980	7356	4441	34
H (32B)	9505	8654	3916	34
H (33A)	6694	8142	3115	49
H (33B)	8349	8026	2614	49
H (33C)	7416	9179	3192	49
H (34A)	6915	8880	4689	60
H (34B)	7548	7533	5129	60
H (34C)	6224	7826	4607	60

Résumé : Les interactions qu'un métal f entretient avec son environnement sont étudiées dans de nombreux domaines (industrie nucléaire, électronique, ...). Pourtant, ces phénomènes sont souvent mal compris d'un point de vue fondamental. Les interactions qui peuvent s'établir entre métaux d et métaux f ont déjà été en partie étudiées, principalement dans le domaine du magnétisme. Les phénomènes de transfert de charge ont cependant été beaucoup moins analysés, malgré une importance croissante dans de nombreux systèmes. Cette étude se propose de développer des systèmes moléculaires permettant d'étudier un certain nombre de propriétés physico-chimiques de systèmes d-4f et d-5f, ainsi que leur transposabilité vers des systèmes polymères de coordination présentant des nœuds métalliques mixtes d et f.

Sur les systèmes moléculaires, les études se sont centrées sur le transfert de charge photo-induit d'un métal d vers un métal f et sur leurs propriétés électrochimiques. Pour cela il a été nécessaire de développer plusieurs systèmes de référence moléculaires à base de Ru permettant l'addition d'un métal 4f ou 5f. Les systèmes moléculaires, Ru et mixte Ru-élément f, ont été caractérisés. Des études photo-physiques et électrochimiques comparatives, expérimentales et théoriques (DFT et TD-DFT), entre les systèmes Ru simples, Ru-4f et Ru-5f, ont été menées.

Les systèmes de type polymère de coordination ont été abordés afin d'étendre l'étude comparative des systèmes mixtes d-f à des composés 3D. À cette fin, la synthèse de systèmes constitués d'un métal d, d'un élément 4f et d'un ligand ditopique (2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone, DHBQ) a été étudiée, l'objectif étant d'intégrer de façon contrôlée un métal d au sein d'une structure polymère 4f-DHBQ déjà bien connue. Ces études ont montré que l'introduction d'un métal d dans ce type de polymère de coordination n'est pas possible dans les conditions d'études pour des raisons cinétiques. Cependant, pour ces mêmes raisons cinétiques, la présence du métal d lors de la synthèse influe de façon notable sur la morphologie des composés 4f-DHBQ ouvrant d'autres perspectives à ces systèmes 4f. Ainsi il est possible de les utiliser comme précurseurs de matériaux durs (oxydes, carbures) dont les aspects structuraux et microstructuraux sont contrôlés via les propriétés structurales et morphologiques du polymère de coordination.

Abstract: The interactions between an f metal and its environment are studied in several fields (nuclear industry, electronics ...). However, those phenomena are often misunderstood in a fundamental point of view. The interactions which are able to settle between d and f metals are partly studied, mainly in the field of magnetism. The charge transfer phenomena were however less studied, despite an increasing interest in numerous systems. This study intends to develop molecular systems which allow studying numerous physicochemical properties of d-4f and d-5f systems, along with their transposability towards coordination polymers systems exhibiting d and f mixed metallic nodes.

On the molecular systems, studies focused on photo-induced charge transfer from a d metal to an f metal and on their electrochemical properties. In order to do this, it was necessary to develop several molecular reference systems based on Ru allowing the addition of a 4f or 5f metal. The molecular systems, Ru and mixed Ru-f element, were characterized. Comparative photo-physical and electrochemical studies, experimental and theoretical (DFT and TD-DFT), between the monometallic Ru and the Ru-4f and Ru-5f systems have been achieved.

Coordination polymers systems have been broached to enlarge the comparative study of the d-f mixed systems to 3D compounds. To that end, the synthesis of systems containing a d metal, an f metal and a ditopic ligand (2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone, DHBQ) has been studied, the aim being the controlled integration of the d metal in a well-known 4f-DHBQ polymeric structure. These studies showed that the introduction of a d metal in this type of coordination polymers is not possible in the study conditions for kinetic reasons. However, for the same kinetic reasons, the presence of the d metal during the synthesis influences in a significant way the morphology of the 4f-DHBQ compounds, opening other perspectives to these 4f systems. Thus, it is possible to use them as hard materials precursors (oxides, carbides) whose structural and microstructural aspects are controlled via structural and morphological properties of the coordination polymer.