



HAL
open science

Complexes superstructurés de manganèse et de ruthénium à ligands polypyridiniques : synthèse, caractérisations, propriétés rédox et photorédox.

Sophie Romain

► **To cite this version:**

Sophie Romain. Complexes superstructurés de manganèse et de ruthénium à ligands polypyridiniques : synthèse, caractérisations, propriétés rédox et photorédox.. Autre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT: . tel-00153015

HAL Id: tel-00153015

<https://theses.hal.science/tel-00153015>

Submitted on 8 Jun 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée par
Sophie ROMAIN

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

Spécialité: Electrochimie

(arrêtés ministériels du 5 juillet et du 30 mars 1992)

**Complexes superstructurés de manganèse et de ruthénium
à ligands polypyridiniques : synthèse, caractérisations,
propriétés rédox et photorédox.**

Thèse soutenue le 23 novembre 2006 devant la commission d'examen:

Dr. F. Odobel	Rapporteur
Dr. J. Talarmin	Rapporteur
Dr. A. Blackman	Membre invité
Pr. P. Dumy	Président de jury
Dr. M.-N. Collomb	
Dr. A. Deronzier	
Pr. J.C. Leprêtre	

Thèse préparée au Laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Rédox (UMR
CNRS 5630) de l'Institut de Chimie Moléculaire de Grenoble (FR 2607),
Université Joseph Fourier de Grenoble.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------	----------

I. CHAPITRE I : LE PHOTOSYSTEME II ET SES COMPLEXES MODELES.	5
---	----------

I INTRODUCTION SUR LA PHOTOSYNTHESE.	7
II LE PHOTOSYSTEME II (PSII).	9
II.1 FONCTIONNEMENT DU PSII ET STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES.	9
II.2 LE CENTRE DE DEGAGEMENT DE L'OXYGENE.	12
II.2.a Structure.	12
II.2.b Les états d'oxydation du manganèse.	14
II.2.c Mécanismes proposés pour la formation de la liaison oxygène-oxygène	15
III COMPLEXES DE MANGANESE ET DE RUTHENIUM COMME MODELES SYNTHETIQUES DU PSII.	16
III.1 COMPLEXES OXO DE MANGANESE COMME MODELES STRUCTURAUX DU CLUSTER DE MANGANESE DU PSII.	16
III.2 OXYDATION DE L'EAU PAR DES CATALYSEURS MOLECULAIRES.	18
III.2.a Complexes de ruthénium.	18
III.2.b Complexes de manganèse.	19
III.3 TRANSFERTS D'ELECTRON PHOTOINDUITS DANS DES COMPLEXES HETEROBINUCLEAIRES DE MANGANESE ET DE RUTHENIUM COMME MODELES DU PSII.	22

II. CHAPITRE II : SYNTHESE, ETUDE DES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES, PHOTOPHYSIQUES ET DES TRANSFERTS D'ELECTRONS PHOTOINDUITS DANS DES COMPLEXES HETEROBIMETALLIQUES DE RUTHENIUM ET DE MANGANESE CONNECTES PAR DES LIGANDS BIS-BIPYRIDINIQUES.	35
---	-----------

I INTRODUCTION.	37
II SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DES COMPLEXES.	40
II.1 SYNTHESE DES COMPLEXES.	40
II.1.a Complexes tétranucléaires $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\}_3]^{8+}$ (1a-c).	40
II.1.b Complexes hexanucléaires $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\}_4]^{11+}$ (2a-c).	41

II.2	CARACTERISATIONS.	43
II.2.a	Spectroscopie UV-visible.	43
II.2.b	Spectroscopie RPE.	45
II.2.c	Spectroscopie Infrarouge.	46
II.2.d	Electrospray.	47
III	PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES COMPLEXES DANS CH₃CN.	49
III.1	INTRODUCTION.	49
III.2	RAPPEL SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES COMPLEXES MONOMETALLIQUES.	50
III.2.a	Complexes [Ru ^{II} (bpy) ₂ (L _n)] ²⁺ .	50
III.2.b	Complexe [Mn ^{III,IV} O ₂ (dmbpy) ₄] ³⁺ .	52
III.2.c	Complexe [Mn ^{II} (dmbpy) ₃] ²⁺ .	54
III.3	PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES COMPLEXES HETEROBIMETALLIQUES.	57
III.3.a	Complexes hexanucléaires [Mn ^{III,IV} O ₂ {Ru ^{II} (bpy) ₂ (L _n) ₄] ¹¹⁺ (2a-c).	57
III.3.b	Complexes tétranucléaires [Mn ^{II} {Ru ^{II} (bpy) ₂ (L _n) ₃] ⁸⁺ (1a-c).	64
	<i>III.3.b.1 En absence de base.</i>	65
	<i>III.3.b.2 En présence de base.</i>	71
III.3.c	Synthèse électrochimique des complexes 2a-c .	72
III.4	CONCLUSION.	75
IV	PROPRIETES PHOTOPHYSIQUES DES COMPLEXES.	75
IV.1	INTRODUCTION.	75
IV.2	PROPRIETES PHOTOPHYSIQUES DES COMPLEXES MONOMETALLIQUES.	76
IV.3	PROPRIETES PHOTOPHYSIQUES DES COMPLEXES TETRANUCLEAIRES.	77
IV.3.a	Etude du processus d'extinction de luminescence de Ru ^{II*} .	77
IV.3.b	Influence de la concentration.	80
IV.4	PROPRIETES PHOTOPHYSIQUES DES COMPLEXES HEXANUCLEAIRES.	83
IV.5	CONCLUSION.	86
V	TRANSFERTS D'ÉLECTRONS PHOTOINDUITS.	87
V.1	INTRODUCTION.	87
V.2	PHOTOOXYDATION DES COMPLEXES HEXANUCLEAIRES.	88
V.3	PHOTOOXYDATION DES COMPLEXES TETRANUCLEAIRES.	90
V.4	CONCLUSION.	94
VI	CONCLUSION.	94
III.	CHAPITRE III : ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE COMPLEXES DE MANGANESE A LIGANDS TERPYRIDINIQUES.	97
I	INTRODUCTION.	99

II	STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPLEXES	
	[Mn^{II}(terpy-tolyl)₂](ClO₄)₂ ET [Mn^{III}(terpy-tolyl)₂](PF₆)₃.	102
III	CARACTERISATION DES COMPLEXES PAR SPECTROSCOPIE RPE.	105
III.1	LES COMPLEXES [Mn ^{II} (L) ₂] ²⁺ (L = terpy, terpy-tolyl, ^t Bu ₃ -terpy).	105
III.1.a	Rappels - Généralités.	105
III.1.b	Etude des complexes [Mn ^{II} (L) ₂] ²⁺ .	107
III.2	LES COMPLEXES [Mn ^{III} (L) ₂] ³⁺ .	108
III.3	LE COMPLEXE [Mn ^{IV} (^t Bu ₃ -terpy) ₂] ⁴⁺ .	108
III.4	LE COMPLEXE TETRANUCLEAIRE [Mn ₄ ^{IV} O ₅ (terpy) ₄ (H ₂ O) ₂] ⁶⁺ .	110
IV	PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES COMPLEXES [Mn^{II}(L)₂]²⁺.	111
IV.1	ETUDE EN MILIEU CH ₃ CN ANHYDRE.	111
IV.1.a	Formation des espèces [Mn ^{III} (L) ₂] ³⁺ .	116
IV.1.b	Formation de [Mn ^{IV} (^t Bu ₃ -terpy) ₂] ⁴⁺ .	120
IV.1.c	Formation de [Mn ₂ ^{IV,IV} O ₂ (terpy) ₂ (X) ₂] ⁴⁺ .	121
IV.2	ETUDE EN MILIEU CH ₃ CN NON ANHYDRE.	123
IV.2.a	Complexe [Mn ^{IV} O ₅ (terpy) ₄ (H ₂ O) ₂] ⁶⁺ .	123
IV.2.b	Complexe [Mn ^{II} (terpy) ₂] ²⁺ .	125
IV.2.c	Complexe [Mn ^{II} (terpy-tolyl) ₂] ²⁺ .	134
V	CONCLUSION.	136
IV.	CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES, PHOTOPHYSIQUES ET DES TRANSFERTS D'ELECTRON PHOTOINDUITS DE SYSTEMES COMPORTANT UNE UNITE RUTHENIUM TRIS-BIPYRIDINIQUE ET D'UNE UNITE MANGANESE BIS-TERPYRIDINIQUE.	139
<hr/>		
I	INTRODUCTION.	141
II	ETUDES DE SOLUTIONS CONTENANT LES COMPLEXES [Ru^{II}(bpy)₃]²⁺ ET [Mn^{II}(L)₂]²⁺.	143
II.1	DUREE DE VIE DE L'ESPECE [Ru ^{II} (bpy) ₃] ²⁺ EN PRESENCE DE COMPLEXES DE MANGANESE [Mn ^{II} (L) ₂] ²⁺ .	143
II.2	TRANSFERTS D'ELECTRONS PHOTOINDUITS.	146
II.2.a	Introduction.	146
II.2.b	Photooxydation des complexes [Mn ^{II} (L) ₂] ²⁺ .	147
	<i>II.2.b.1 Photooxydation du complexe [Mn^{II}(^tBu₃-terpy)₂]²⁺.</i>	148
	<i>II.2.b.2 Photooxydation du complexe [Mn^{II}(terpy-tolyl)₂]²⁺.</i>	152
	<i>II.2.b.3 Photooxydation du complexe [Mn^{II}(terpy)₂]²⁺.</i>	154
II.2.c	Conclusion.	155
III	ETUDE D'UN COMPLEXE HÉTÉROTRINUCLÉAIRE DE RUTHÉNIUM ET DE MANGANÈSE, [Mn^{II}{Ru^{II}(bpy)₂(bpy-terpy)}₂](ClO₄)₆.	156

III.1	SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DU COMPLEXE TRINUCLEAIRE.	156
III.1.a	Synthèse.	156
III.1.b	Caractérisations.	156
	<i>III.1.b.1 Spectroscopie UV-visible.</i>	156
	<i>III.1.b.2 Spectroscopie RPE.</i>	158
	<i>III.1.b.3 Spectrométrie de masse électrospray.</i>	158
III.2	PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DU COMPLEXE $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$.	160
III.2.a	Propriétés électrochimiques de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$.	161
III.2.b	Propriétés électrochimiques de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$.	163
	<i>III.2.b.1 Etude en milieu CH_3CN anhydre.</i>	163
	<i>III.2.b.2 Etude en milieu CH_3CN non anhydre.</i>	170
III.3	PROPRIETES PHOTOPHYSIQUES DU COMPLEXE TRINUCLEAIRE.	173
III.3.a	Propriétés photophysiques de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$.	173
III.3.b	Propriétés photophysiques de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$.	174
III.4	TRANSFERTS D'ELECTRONS PHOTOINDUITS.	174
IV	CONCLUSION.	176

CONCLUSION GENERALE **179**

V. PARTIE EXPERIMENTALE. **183**

I	APPAREILLAGE, SOLVANTS ET REACTIFS.	185
I.1	ELECTROCHIMIE.	185
	I.1.a Solvants et électrolytes.	185
	I.1.b Appareillage.	185
I.2	SPECTROSCOPIES.	186
	I.2.a RMN.	186
	I.2.b Spectrométrie de masse.	186
	I.2.c Mesure de distance intermétallique.	186
	I.2.d Analyses élémentaires.	186
	I.2.e Diffraction des rayons X.	186
	I.2.f Spectroscopie d'absorption IR-TF.	186
	I.2.g Spectroscopie d'absorption UV-Visible.	187
	I.2.h Spectroscopie RPE.	187
I.3	PHOTOPHYSIQUE.	187
	I.3.a Appareillage.	187

I.3.b	Détermination expérimentale des durées de vie et rendements quantiques de luminescence.	188
I.4	PHOTOCHIMIE.	188
II	SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DES LIGANDS ET DES COMPLEXES.	189
II.1	SYNTHESE DES LIGANDS.	189
II.2	SYNTHESE DES COMPLEXES.	191
II.2.a	Complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$.	191
II.2.b	Complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$.	191
II.2.c	Complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2](\text{ClO}_4)_2$.	192
II.2.d	Complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2](\text{ClO}_4)_3$.	192
II.2.e	Complexe $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6$.	193
	<i>II.2.e.1 Synthèse par voie chimique.</i>	193
	<i>II.2.e.2 Synthèse par voie électrochimique.</i>	193
II.2.f	Complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)](\text{ClO}_4)_2$.	195
II.2.g	Complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_6)](\text{ClO}_4)_2$.	196
II.2.h	Complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_4)](\text{ClO}_4)_2$.	197
II.2.i	Complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)\}_3](\text{ClO}_4)_8$ (1a).	197
II.2.j	Complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_4)\}_3](\text{ClO}_4)_8$ (1b).	198
II.2.k	Complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_6)\}_3](\text{ClO}_4)_8$ (1c).	198
II.2.l	Complexe $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)\}_4](\text{ClO}_4)_{11}$ (2a).	199
II.2.m	Complexe $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_4)\}_4](\text{ClO}_4)_{11}$ (2b).	199
II.2.n	Complexe $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_6)\}_4](\text{ClO}_4)_{11}$ (2c).	200
II.2.o	Complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})](\text{ClO}_4)_2$.	201
II.2.p	Complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2](\text{ClO}_4)_6$.	202
VI.	ANNEXES	205
I	LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEES.	207
II	PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE REDOX ET RAPPEL DES PROPRIETES DU COMPLEXE $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$.	208
II.1	GENERALITES SUR LA CATALYSE REDOX PHOTOINDUITE.	208
II.2	LE COMPLEXE $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ COMME PHOTOSENSIBILISATEUR.	209
II.2.a	Caractéristiques photophysiques générales des complexes du type $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$.	209
II.2.b	Caractéristiques électrochimiques du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$.	213
II.3	PHOTOPRODUCTION DE L'ESPECE $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$, CHOIX DE L'ACCEPTEUR D'ELECTRON.	213

Introduction générale

Dans les processus biologiques les métaux, par l'intermédiaire des métalloenzymes, jouent un rôle fondamental, notamment ceux qui mettent en jeu l'absorption de photons et les transferts d'électrons. Dans ce domaine, le système photosynthétique fait l'objet d'une très grande attention, du fait de sa complexité et d'un manque de connaissance de sa structure et de son mode de fonctionnement. Plus particulièrement, s'il est bien connu que le site actif de l'oxydation de l'eau en dioxygène du photosystème II (PS II) est constitué d'un cluster tétranucléaire de manganèse à ponts oxo, les états d'oxydation des ions manganèse, la géométrie et la sphère de coordination de ce cluster restent à déterminer, de même que le mécanisme catalytique impliqué. C'est pourquoi de nombreux complexes multinucléaires oxo de manganèse présentant des similitudes structurales avec le cluster naturel ont été préparés et caractérisés.

Plus récemment, quelques groupes de recherche ont essayé de modéliser le système photosynthétique naturel en utilisant des complexes superstructurés associant des complexes multinucléaires de manganèse à des complexes photosensibles tels que des dérivés du ruthénium du type $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine). Cependant, aucun d'entre eux ne s'est révélé capable, sans ambiguïté, de catalyser l'oxydation de l'eau en dioxygène.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à l'étude des propriétés rédox et photorédox de nouveaux complexes de manganèse et de ruthénium contenant des ligands du type 2,2'-bipyridine et 2,2':6',2"-terpyridine. Nous avons également exploré leur capacité à subir des oxydations photoinduites.

Avant d'aborder nos propres résultats, un premier chapitre présente un rappel de l'état actuel des connaissances sur le PS II ainsi que les principaux modèles synthétiques et/ou fonctionnels de son site actif proposés dans la littérature.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse et à l'étude des propriétés physicochimiques de complexes hétéropolynucléaires de ruthénium et de manganèse connectés par des ligands de type bis-bipyridine, l'unité ruthénium jouant le rôle de photosensibilisateur et l'unité manganèse celui de centre oxydable. Après avoir examiné les propriétés rédox de ces complexes et leurs propriétés de luminescence, des oxydations photoinduites seront conduites.

Le troisième chapitre porte sur l'examen des propriétés électrochimiques de complexes mononucléaires de manganèse (II) du type $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$ à ligands terpyridiniques, en s'intéressant au caractère anhydre ou non du milieu. Nous verrons que la présence d'eau modifie les propriétés rédox de ces complexes.

Enfin, le quatrième chapitre présente la synthèse et l'étude des propriétés physicochimiques d'un complexe hétéropolynucléaire de ruthénium et de manganèse dans lequel les centres métalliques sont connectés par des ligands contenant une bipyridine liée à une terpyridine. Après avoir étudié les propriétés physicochimiques de chacune des entités séparément, en effectuant en particulier des études photophysiques sur leur simple mélange, l'étude des transferts d'électrons photoinduits de ces systèmes a été entreprise. La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'examen des propriétés rédox et photophysiques du complexe superstructuré correspondant. Enfin, dans un dernier temps, les possibilités de photooxyder ce complexe ont été examinées.

I. Chapitre I

Le photosystème II et ses complexes modèles.

Ce chapitre a pour but de résumer l'état des connaissances sur le photosystème II, siège de l'oxydation de l'eau en dioxygène lors du cycle de la photosynthèse, ainsi que sur les principaux complexes synthétiques de manganèse et de ruthénium proposés comme modèles structuraux et/ou fonctionnels du site actif à manganèse ou du site donneur d'électron du PSII.

I Introduction sur la photosynthèse.

La photosynthèse est un processus biochimique qui convertit l'énergie solaire en énergie chimique. C'est grâce à ce processus que les végétaux (plantes, algues), mais aussi certaines bactéries, peuvent transformer l'eau et le dioxyde de carbone en glucides nécessaires à leur métabolisme et en dioxygène. L'équation bilan de la photosynthèse est la suivante (éq.1):



Cette équation se décompose en deux réactions, d'une part l'oxydation de l'eau en dioxygène (éq.2) et d'autre part la réduction du dioxyde de carbone (éq.3).



Si on considère ces deux réactions comme un couple rédox capable d'interagir, chaque couple étant caractérisé par un potentiel standard d'oxydo-réduction (E^0) (+ 0,81 V pour la réaction d'oxydation de l'eau et - 0,42 V pour la réduction du CO_2 à pH 7), on constate que le transfert d'électrons ne peut se faire spontanément que dans le sens des potentiels croissants. Cette réaction est donc rendue possible grâce à l'apport de l'énergie de la lumière.

Le système photosynthétique est localisé au sein de la membrane des thylakoïdes. Ceux-ci sont localisés dans les chloroplastes cellulaires, présents dans les cellules chlorophylliennes des plantes vertes.

Le système photosynthétique, présenté sur le Schéma I-1, est constitué de quatre complexes protéiques importants, les photosystèmes I et II (PSI et PSII), le cytochrome b_6f et la NADP réductase couplée à l'ATP synthase.

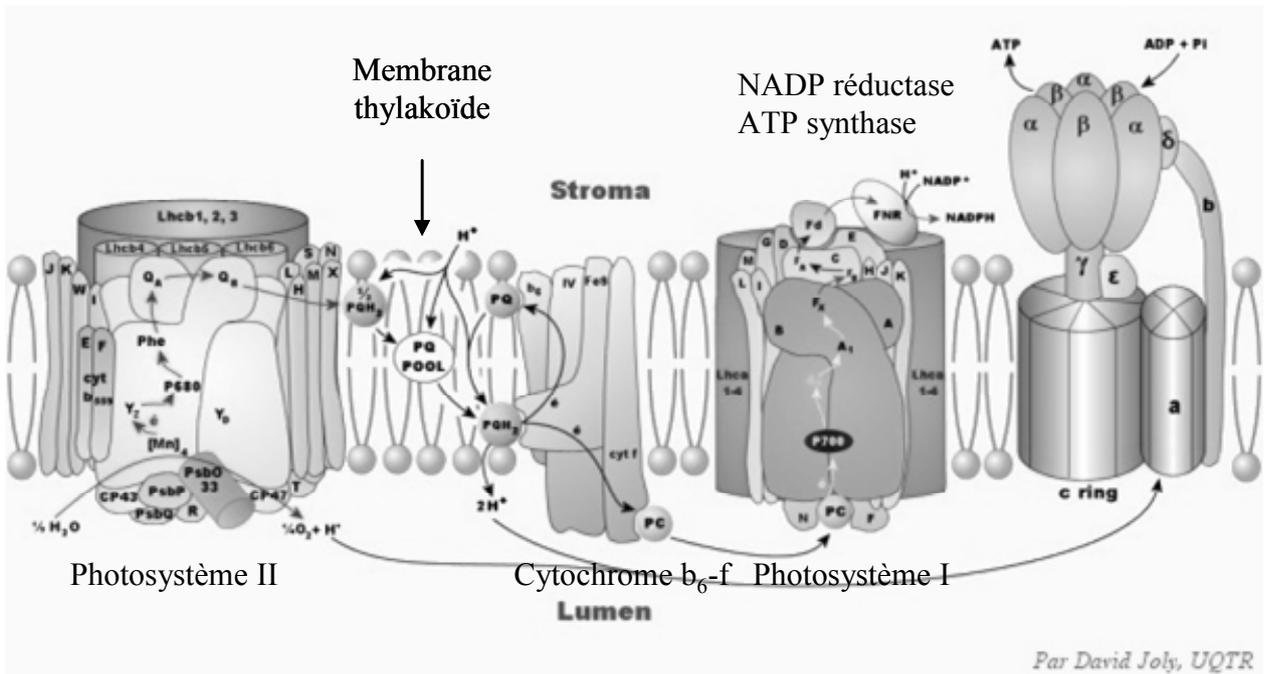


Schéma I-1 : Principe du système photosynthétique dans les plantes vertes.

Le PSII est le siège de l'oxydation de l'eau en dioxygène. Les électrons provenant de cette réaction sont transférés jusqu'à un accepteur final, le NADP^+ , par l'intermédiaire des centres réactionnels des deux photosystèmes (I et II) et d'une série de transporteurs d'électrons. Le NADP^+ sera réduit en NADPH , qui est employé pour la réduction du CO_2 atmosphérique en hexoses, en présence d'ATP, au cours d'un cycle de réactions appelé cycle de Calvin. Le schéma en Z (Schéma I-2) est une représentation des transferts d'électrons montrant en abscisse la succession des différents couples rédox concernés ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; $\text{P}_{680}/\text{P}_{680}^+$) et en ordonnée, les valeurs des potentiels d'oxydoréduction (E^0).

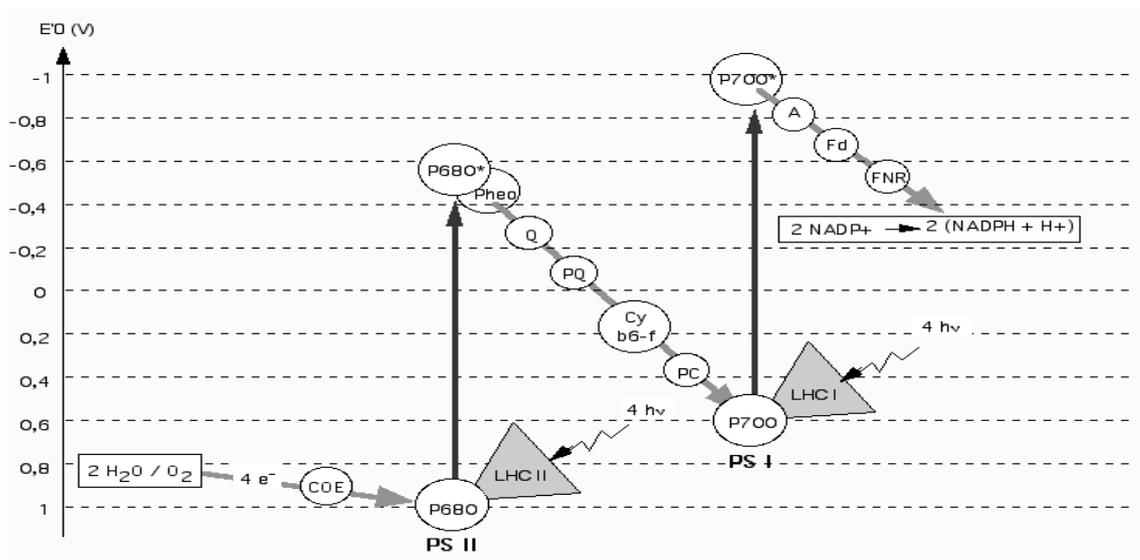


Schéma I-2 : Représentation du schéma en Z.

Dans le PSII, l'action d'un rayonnement lumineux de longueur d'onde 680 nm (maximum d'absorption) sur un pigment chlorophyllien induit un processus de séparation de charge. Les charges positives sont stockées jusqu'à concurrence de quatre dans le PSII. Elles sont ensuite neutralisées par les électrons provenant de l'oxydation de l'eau en dioxygène.

Cette réaction se produit au niveau du site actif appelé centre de dégagement de l'oxygène, constitué d'un cluster métallique comportant quatre ions manganèse et un ion calcium reliés par des ponts oxo, Mn_4CaO_x . Les protons formés s'accumulent d'un côté de la membrane du thylakoïde, créant ainsi un gradient de concentration de protons mis à profit par l'ATP synthase pour phosphoryler l'ADP en ATP. La charge négative qui correspond à un équivalent réducteur (un électron) est transmise à une plastoquinone (PQ), au cytochrome, puis enfin à une plastocyanine (PC) avant d'atteindre le centre réactionnel PSI.

Le PSI est le siège d'une seconde séparation de charges, sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde 700 nm (maximum d'absorption).

Ce second phénomène photochimique permet de compenser les pertes énergétiques dues au transfert de l'électron du PSII vers le PSI. La charge positive ainsi créée est neutralisée par l'électron apporté par la plastocyanine. Quant à la charge négative, elle est utilisée pour réduire une ferrédoxine (Fd) qui contient deux fer-deux soufre, cette forme réduite est utilisée pour effectuer la réduction du $NADP^+$ en NADPH.

Sachant qu'un couple rédox a une tendance d'autant plus grande à céder ses électrons que son E^0 est négatif et qu'un transfert d'électrons entre deux couples rédox s'effectue spontanément dans le sens croissant des valeurs de E^0 , la représentation du schéma en Z ($E^0 < 0$ vers le haut, $E^0 > 0$ vers le bas) indique immédiatement le sens spontané (trajet descendant) et non spontané (trajet ascendant) des électrons entre H_2O et $NADP^+$.

II Le photosystème II (PSII).

II.1 Fonctionnement du PSII et structures cristallographiques.

La Figure I-1 présente le schéma des réactions de transfert d'électron induites par la lumière dans le PSII. De nombreuses chlorophylles jouent le rôle d'antennes et conduisent l'énergie lumineuse jusqu'au centre P_{680} , un pigment constitué de deux chlorophylles (P_{D1} et P_{D2}).

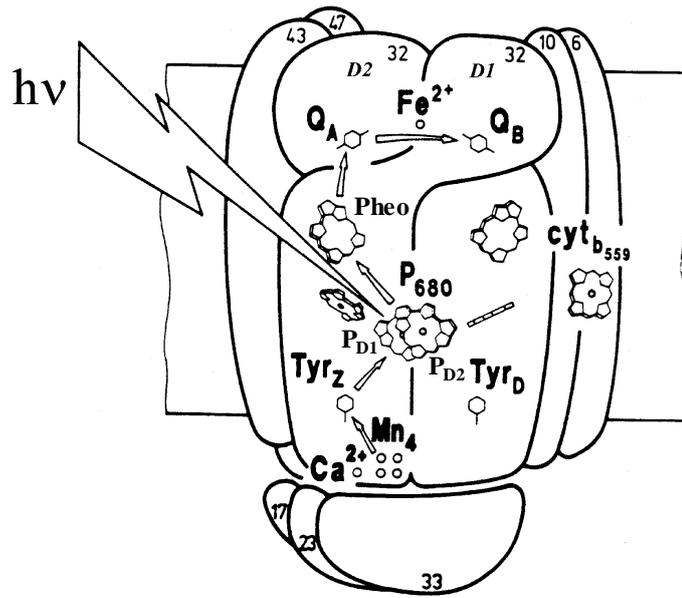


Figure I-1 : Schéma des réactions de transfert d'électron dans le PSII d'après Rutherford et al.¹

Sous l'effet de la lumière, ce pigment passe dans un état excité, P_{680}^* , beaucoup plus réducteur, qui réduit une phéophytine (Pheo). L'électron est ensuite transféré à une première quinone Q_A puis à une seconde quinone Q_B . Cette dernière va pouvoir stocker jusqu'à deux électrons, puis jouer un rôle de transporteur d'électron et de proton. Ces deux équivalents oxydants sont ensuite transférés au PSI. Le radical cation $P_{680}^{+\bullet}$ obtenu est un oxydant puissant. Il va combler sa lacune électronique en oxydant à son tour le résidu tyrosine Tyr_Z en un radical tyrosinyle Tyr_Z^\bullet .

Ce dernier va alors oxyder à un électron le cluster métallique Mn_4CaO_x . Le cluster va stocker quatre équivalents oxydants (absorption successive de quatre photons) avant d'oxyder l'eau en dioxygène.

C'est Joliot qui, en 1969, a mis en évidence que la photoproduction d'oxygène était périodique et que, tous les quatre flashes lumineux, un pic de production de O_2 était détecté.² En 1970, en interprétant les expériences de Joliot, Kok et al.³ ont montré que le cluster de manganèse passe par cinq états d'oxydation consécutifs appelés S_i ($i = 0$ à 4) (Schéma I-3).

Le passage d'un état d'oxydation à l'autre est induit par l'absorption d'un photon et s'accompagne de la perte d'un électron. Lorsque le quatrième photon est absorbé, le cluster atteint l'état S_4 , instable, capable d'oxyder deux molécules d'eau en dioxygène en revenant à l'état stable S_0 .

Le PSII apparaît comme un système homodimère, contenant deux sous-unités arrangées selon un axe de symétrie C₂. La sous-unité D₁ diffère de D₂ par la présence d'une forte densité électronique attribuée au cluster de manganèse.

II.2 Le centre de dégagement de l'oxygène.

Les informations sur la structure et les propriétés électroniques du cluster de manganèse sont apportées par la résolution de sa structure aux rayons X et par des données spectroscopiques: EXAFS, XANES et RPE. Il est important de préciser que la géométrie exacte du cluster ainsi que les degrés d'oxydation des ions manganèse ne sont toujours pas connues de façon certaine.⁵⁻⁷

II.2.a Structure.

La spectroscopie EXAFS a été le premier outil utilisé pour déterminer les distances interatomiques au sein du centre de dégagement d'oxygène. Sur la base des informations récoltées par ces études spectroscopiques ainsi que par l'analyse de structures d'oxydes de Mn, plusieurs arrangements possibles comprenant des « blocs » di- et trinocléaires reliés par des oxygènes du type μ -oxo ont été proposés pour le cluster de Mn₄. Quelques uns sont présentés sur la Figure I-3.

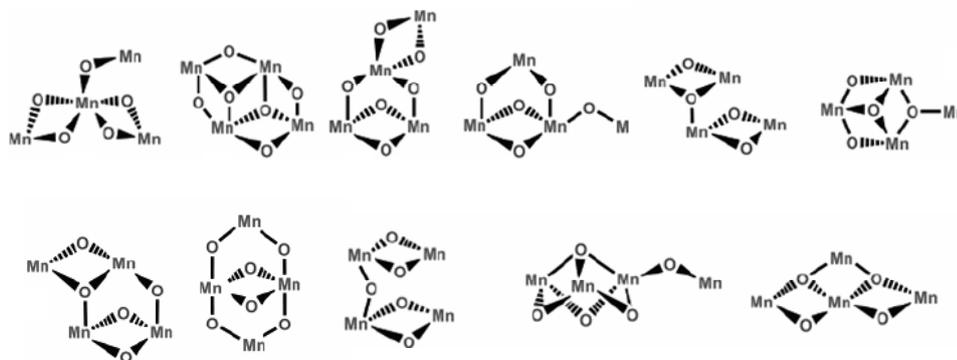


Figure I-3 : Structures possibles pour le cluster Mn₄O_x et les ligands oxygène pontants du PSII d'après les données spectroscopiques (EXAFS) et l'analyse de structures d'oxydes minéraux de manganèse.⁸

Deux types de distances Mn-Mn ont été mises en évidence, une distance « courte » d'environ 2,7 Å qui correspondrait à des ponts di-oxo Mn₂(μ -O)₂ entre deux cations et une plus « longue » d'environ 3,3 Å qui serait relative à un pont mono-oxo.

En ce qui concerne les données cristallographiques, deux types de structure possible pour le cluster de manganèse ont été proposées très récemment à partir d'études avec une résolution de 3,5⁹ et 3,0 Å⁴ (Figure I-4). Les deux structures ont permis la localisation de l'ion

Il faut cependant noter que l'interprétation de la structure du cluster Mn_4Ca et de sa coordination doivent tenir compte des dommages causés par les radiations lors de la collecte des données RX.⁴ En effet, les ions Mn^{III} et Mn^{IV} du cluster sont rapidement réduits par les rayons-X, générant ainsi des radicaux et des ions Mn^{II} . Ces réductions sont probablement associées à des changements structuraux causés par la rupture des ponts oxo et des interactions métal-ligand, et peuvent conduire à des désordres, comme l'indique la distribution irrégulière de la densité électronique dans le cluster.

II.2.b Les états d'oxydation du manganèse.

Concernant les degrés d'oxydation des ions Mn au cours du cycle catalytique, l'hypothèse qui est maintenant privilégiée est l'hypothèse « haute valence » c'est-à-dire 3 Mn^{IV} et 1 Mn^{III} pour l'état S_2 d'après les études spectroscopiques (XANES et RPE). De plus, le passage de l'état S_0 à S_1 , et de S_1 à S_2 procède par l'oxydation d'un centre métallique, et les résultats les plus récents sont en faveur de la formation d'un radical sur un des ponts oxo ou sur un ligand exogène lors du passage de l'état S_2 à S_3 .

Ces informations impliquent une composition 2 Mn^{III} et 2 Mn^{IV} pour l'état S_1 . Pour l'état S_0 , deux compositions sont envisagées : 3 Mn^{III} et 1 Mn^{IV} ou 1 Mn^{II} et 1 Mn^{III} et 2 Mn^{IV} .

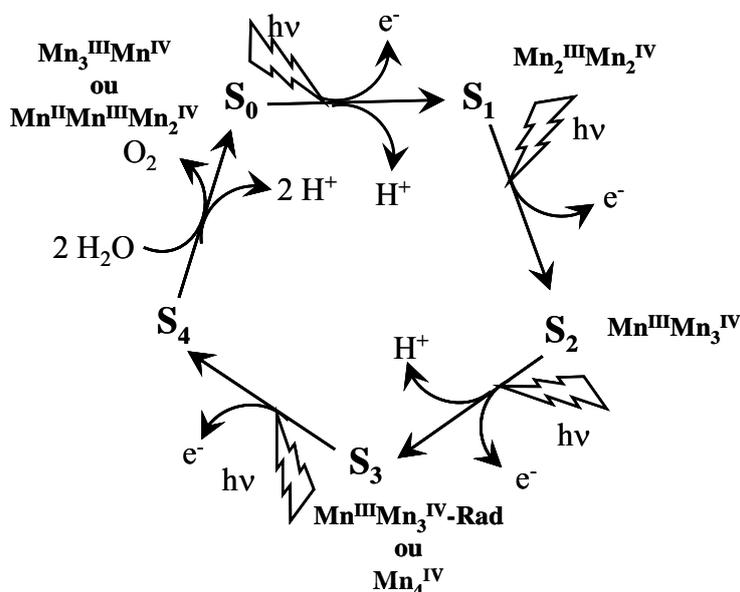


Figure I-5 : Degrés d'oxydation des ions Mn au cours du cycle de Kok

II.2.c Mécanismes proposés pour la formation de la liaison oxygène-oxygène

Depuis les années 70, de nombreux mécanismes ont été proposés pour l'oxydation de l'eau par le cluster de manganèse.^{5,14-16} Certains d'entre eux font intervenir les quatre manganèse, d'autres seulement deux. Une première « approche » propose la formation d'un pont peroxy à partir des deux ponts oxo d'une espèce binucléaire. Une seconde, plus récente et plus fréquemment admise, consiste en une attaque nucléophile d'un oxygène (hydroxyde ou ligand H₂O situé sur un Mn ou un Ca²⁺), sur un ligand oxo terminal d'un ion Mn^{IV} ou Mn^V pour former l'espèce instable peroxy.

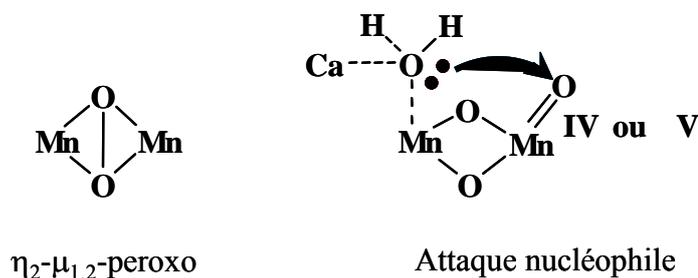


Schéma I-4 : Schéma des deux modes de formation de la liaison O-O proposés dans différents mécanismes.

Un exemple de mécanisme est donné Figure I-6 dans lequel l'ion Ca²⁺ est coordonné à une molécule d'eau.¹⁶ La seconde molécule d'eau est coordonnée à un manganèse qui évolue vers un Mn^V=O dans l'état S₄. Ce Mn^V=O est alors assez électrophile pour pouvoir être attaqué par l'eau coordonnée à Ca²⁺.

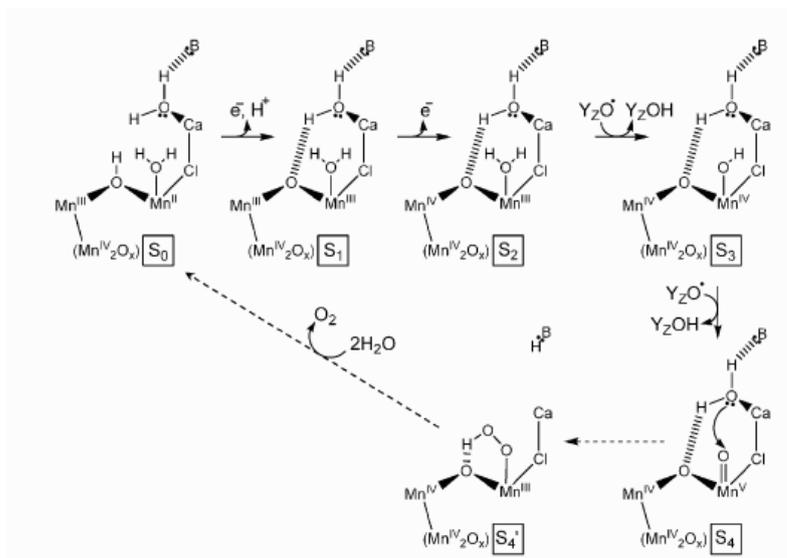


Figure I-6 : Mécanisme d'oxydation proposé par Brudvig et coll.¹⁶

En conclusion, le mécanisme d'oxydation de l'eau n'est toujours pas clairement défini et ceci s'explique en partie par le manque de connaissances sur la structure du cluster.

III Complexes de manganèse et de ruthénium comme modèles synthétiques du PSII.

III.1 Complexes oxo de manganèse comme modèles structuraux du cluster de manganèse du PSII.

Pour tenter de comprendre la structure et le fonctionnement du centre de dégagement de l'oxygène, depuis les années 70, un grand nombre de complexes polynucléaires oxo de manganèse ont été synthétisés.^{8,15,17-21} Les propriétés chimiques, électrochimiques et magnétiques de ces complexes ont apporté beaucoup d'informations sur la structure et le fonctionnement de l'enzyme. Une étude bibliographique exhaustive serait cependant trop longue étant donné le grand nombre de publications sur ce sujet. Nous nous contenterons donc de donner un aperçu des différents types de cœur Mn-O et ceci uniquement pour des complexes qui contiennent des ions manganèse aux états d'oxydations +III et/ou +IV caractérisés par diffraction des rayons X (Figure I-7).

Bien que les complexes binucléaires ne soient ni des modèles structuraux ni des modèles fonctionnels du cluster naturel, ils constituent des motifs intéressants pour la construction de clusters à plus haute nucléarité. L'étude de ce type de complexes a permis d'importantes découvertes dans la chimie des complexes de manganèse à ponts oxo. La synthèse de clusters trinucéaires (Mn₃) est un challenge intéressant puisque les données cristallographiques, EXAFS²², RPE²³, ainsi que les calculs DFT²⁴ sont en accord avec un quatrième ion manganèse connecté à une unité trinucéaire.

Concernant les complexes tétranucléaires oxo, plusieurs types de cœurs ont été isolés : "adamantane", "cubane", "butterfly", "dimère de dimère" et "linéaire".^{8,17,25-27} En revanche, même si certains de ces complexes montrent des caractéristiques structurales proches de celles proposées pour le cluster naturel, aucun d'entre eux n'est capable d'oxyder catalytiquement l'eau en dioxygène. Par ailleurs, les ligands jouent un rôle très important dans la formation et la stabilité des complexes oxo de manganèse. Beaucoup de ligands ont été utilisés, de bi- à heptadentate. La majorité de ces ligands sont azotés. Ils incluent des systèmes aliphatiques, cycliques, des bases de Schiff et des polypyridines. Les ligands carboxylate sont aussi beaucoup utilisés pour stabiliser ces complexes.

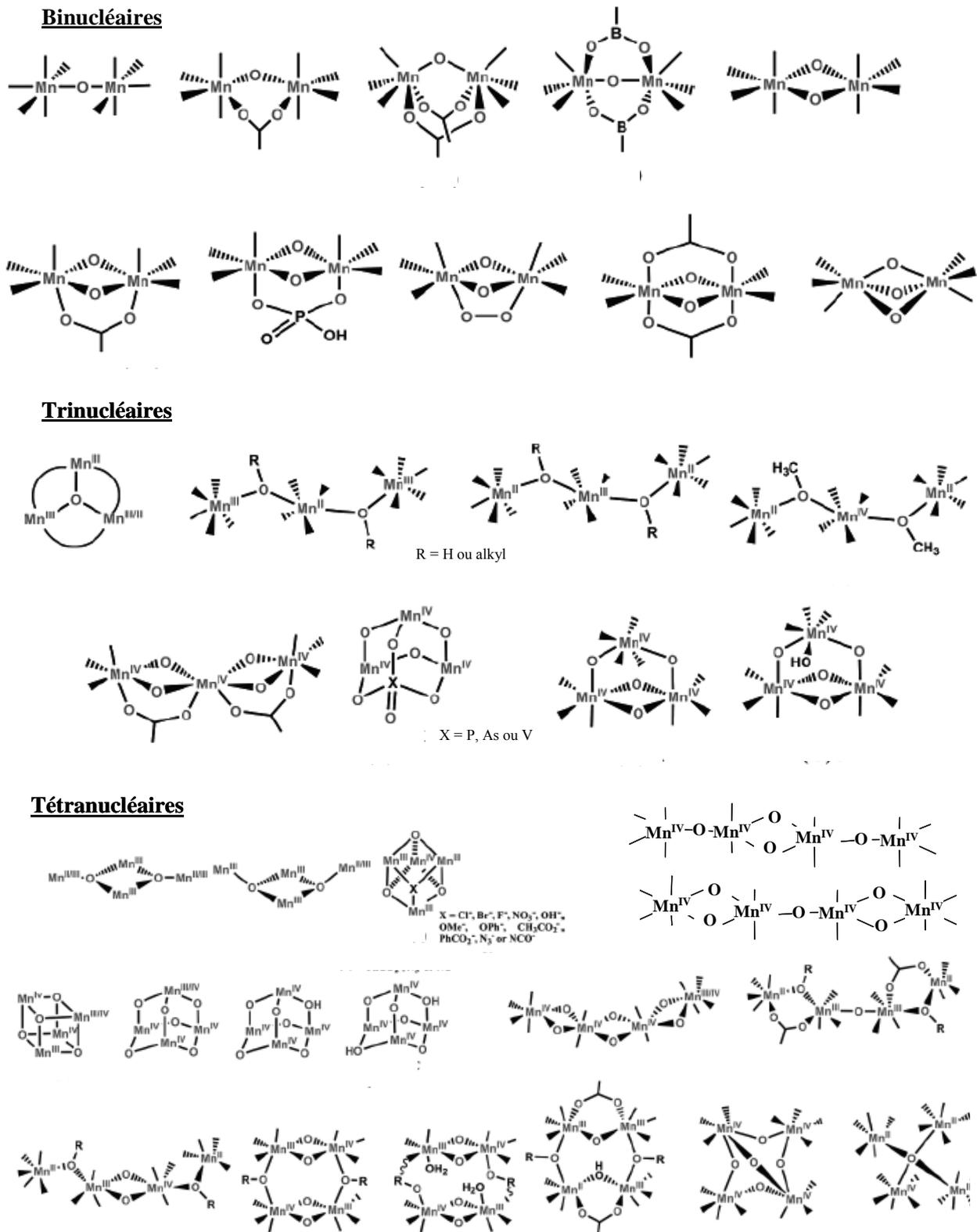


Figure I-7 : Schéma des différents types de structures de complexes de manganèse Mn(II), Mn(III) et/ou Mn(IV) à ponts oxo et carboxylato, caractérisés par diffraction des rayons X.^{8,26,27}

III.2 Oxydation de l'eau par des catalyseurs moléculaires.

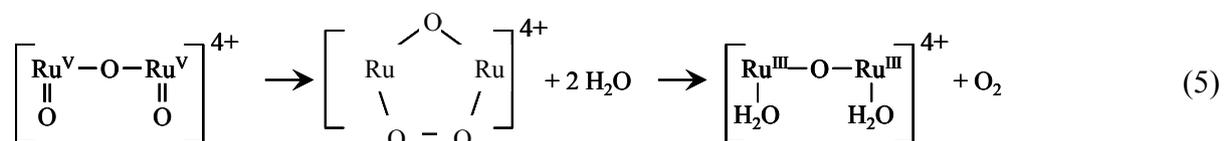
Quelques complexes de manganèse et de ruthénium ont été décrits comme actifs vis-à-vis de l'oxydation catalytique de l'eau en dioxygène et ceci principalement en milieu homogène. Ces résultats sont rassemblés dans plusieurs revues.^{8,15,21,28} Cependant, leur interprétation est ambiguë et souvent sujette à controverses.

III.2.a Complexes de ruthénium.

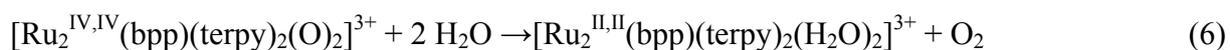
Parmi les systèmes peu nombreux à base de ruthénium, le complexe binucléaire de ruthénium (III,III) à pont mono-oxo $[\text{Ru}_2^{\text{III,III}}\text{O}(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine), proposé par l'équipe de Meyer²⁹⁻³¹ est capable d'oxyder catalytiquement l'eau par voie chimique (oxydation par l'ion Ce^{IV}) ou électrochimique. L'espèce catalytique est le complexe di-oxo $\text{Ru}_2^{\text{V,V}}$, oxydant puissant capable d'échanger quatre électrons et quatre protons. Le processus global d'oxydation de l'eau peut s'écrire (éq.4) :



Néanmoins, le nombre de cycles est faible (< à 25) car des anions viennent se substituer progressivement aux ligands H_2O . Le mécanisme proposé est une réaction intramoléculaire avec formation d'un intermédiaire μ -peroxo (éq.5).



En 2004, le groupe de Llobet³² a proposé un nouveau complexe binucléaire de ruthénium capable d'oxyder l'eau qui ne contient pas de motif Ru-O-Ru. Il s'agit d'un complexe de ruthénium (II,II), $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}(\text{bpp})(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, stabilisé par un ligand pontant Hbpp (3,5-bis(pyridyl)pyrazole) et deux ligands terpy (2,2':6',2''-terpyridine). La structure aux rayons X de ce complexe a été obtenue lorsque les deux molécules d'eau sont substituées par un pont acétate (Figure I-8). L'espèce catalytique est le complexe di-oxo $\text{Ru}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2$ (éq.6).



Cette réaction catalytique a été mise en évidence par une oxydation chimique par le Ce^{IV} . Bien que le nombre de cycles catalytiques soit faible (19), la formation de O_2 est avec ce complexe plus rapide que dans le cas du complexe $[\text{Ru}_2^{\text{III,III}}\text{O}(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$.

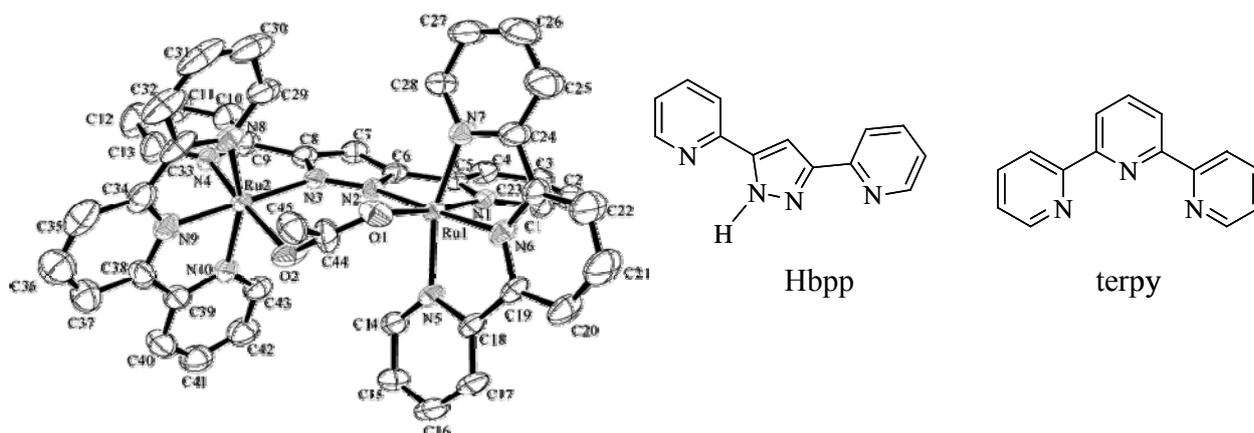
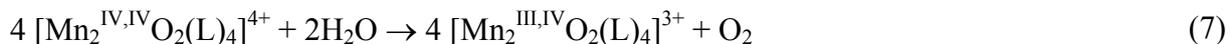


Figure I-8 : Structure cristallographique du complexe $[Ru_2^{II,II}(bpp)(terpy)_2(OAc)]^{2+}$ et schéma des ligands.³²

III.2.b Complexes de manganèse.

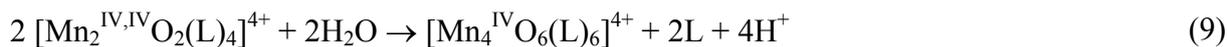
En revanche, jusqu'à présent, l'oxydation de l'eau via des complexes à base de manganèse n'a jamais été clairement mise en évidence.

Les complexes de manganèse di- μ -oxo du type $[Mn_2^{III,IV}O_2(L)_4]^{3+}$ (L= 2,2'-bipyridine (bpy) et 1,10-phénanthroline (phen)) présentant une structure similaire à celles des complexes de ruthénium ont été également rapportés par Kaneko et al. dans les années 80-90 pour être associés à la formation d'oxygène à partir de H_2O en milieu hétérogène, soit en suspension dans l'eau,³³ soit immobilisés dans une membrane déposée à la surface d'une électrode.³⁴ Ce mode de catalyse hétérogène s'expliquerait, d'après ces auteurs, par l'action concertée de plusieurs unités $[Mn_2^{IV,IV}O_2(L)_4]^{4+}$ en association sous forme solide, pour obtenir l'oxygène moléculaire (éq.7):



Le mécanisme réactionnel et la nature de l'espèce catalytique n'ont pas été élucidés et ces résultats sont depuis sujets à controverses.³⁵ D'autre part, ultérieurement, des études électrochimiques de ce type de complexes en milieu aqueux (tampon L/LH^+)³⁶⁻³⁸ réalisées dans le laboratoire ont montré que l'espèce oxydée à un électron $[Mn_2^{IV,IV}O_2(L)_4]^{4+}$ est instable et conduit à la formation de complexes tétranucléaires $[Mn_4^{IV}O_6(L)_6]^{4+}$ stables dans l'eau (éqs.8 et 9):





Ces complexes tétranucléaires, comme leurs précurseurs dimères, ne peuvent donc pas agir comme catalyseurs efficaces pour l'oxydation de l'eau en phase homogène.

Plus récemment, un nouveau catalyseur a été proposé par Brudvig et coll.³⁹ Il s'agit du complexe di- μ -oxo à ligands tridentates terpyridine, $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$. En effet, ces auteurs ont observé un dégagement catalytique d'oxygène sous l'action d'oxydants chimiques tels que le peroxymonosulfate de potassium (KHSO_5 , oxone) ou l'hypochlorite de sodium (NaClO). Le cycle catalytique proposé, qui serait valable pour les deux oxydants, impliquerait un intermédiaire binucléaire di- μ -oxo $\text{Mn}_2^{\text{IV,V}}$ comportant un oxo terminal ($\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$) (Figure I-9).

Suite à ces résultats, ces auteurs ont affirmé que le complexe di- μ -oxo $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ était le premier modèle structural étant également un modèle fonctionnel du cluster de manganèse du PSII.

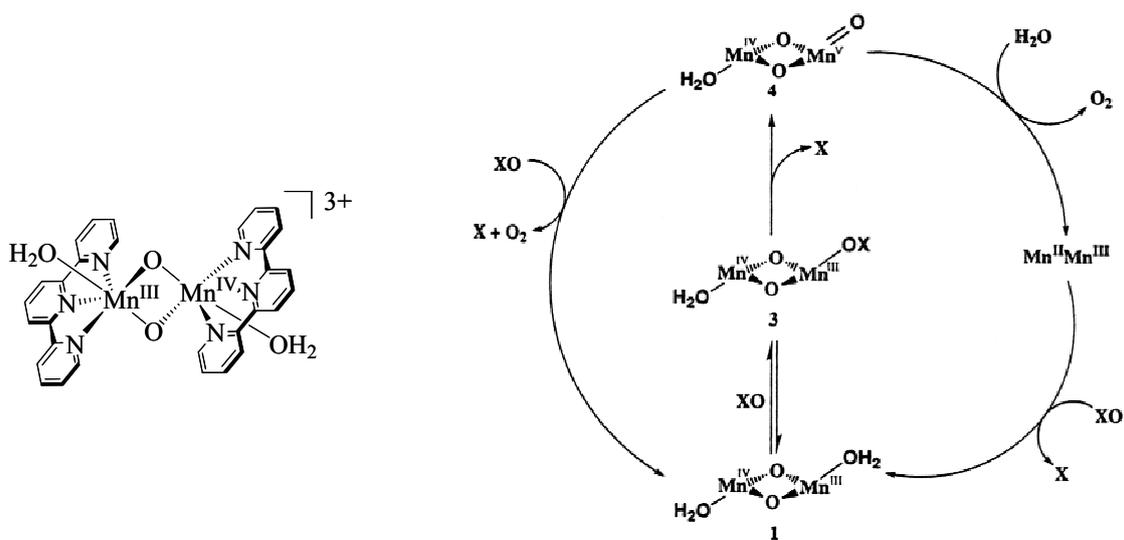


Figure I-9 : Schéma du complexe $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ d'après ^{39,40} et cycle catalytique d'oxydation de l'eau par ce complexe avec l'oxone proposé par Brudvig et coll,⁴¹ $\text{XO} = \text{NaOCl}$ ou KHSO_5 .

Cependant, ces résultats sont sujets à controverses, et ceci quant à la source des atomes d'oxygène du dioxygène dégagé.⁸ En effet, les oxydants utilisés sont également des donneurs d'atome d'oxygène (et l'oxygène pourrait provenir de la décomposition des oxydants catalysée par le complexe). Malgré des expériences avec de l'eau marquée réalisées ultérieurement par le même groupe,⁴¹ ces résultats ne sont pas convaincants.

Récemment, un autre groupe s'est intéressé à ce complexe et a utilisé un oxydant chimique non donneur d'atome d'oxygène, le Ce^{IV} .⁴² L'action de cet oxydant sur le complexe conduit à la décomposition de celui-ci pour former du permanganate sans dégagement d'oxygène en solution aqueuse. Par contre, et ceci est surprenant, il y a une production catalytique d'oxygène à partir de l'eau lorsque ce complexe est absorbé dans de l'argile.

Le complexe $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ a également été synthétisé et caractérisé structuralement en 1999 par le laboratoire⁴⁰ indépendamment des travaux de Brudvig et al. Une étude détaillée de ses propriétés électrochimiques en milieu aqueux a également été réalisée.⁴³ Il a été montré que ce complexe s'oxyde seulement à 1 électron et que l'espèce oxydée, $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$, n'est pas stable et se dimérise pour former l'espèce tétranucléaire, $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$, par formation d'un pont oxo entre deux complexes binucléaires oxydés, ce pont oxo provenant de la déprotonation d'une molécule d'eau (Figure I-10).

En résumé, la formation d'espèces du type Mn^{V} n'a pas été observée et le comportement est similaire à celui des complexes à ligands bidentate bpy et phen, qui eux aussi forment des complexes tétranucléaires en solution aqueuse.^{36,38} Ce complexe tétranucléaire, stable dans l'eau, n'est donc pas un électrocatalyseur pour son oxydation, ce qui veut dire que le complexe binucléaire di- μ -oxo à valence mixte ne peut donc pas être un électrocatalyseur pour l'oxydation de l'eau.

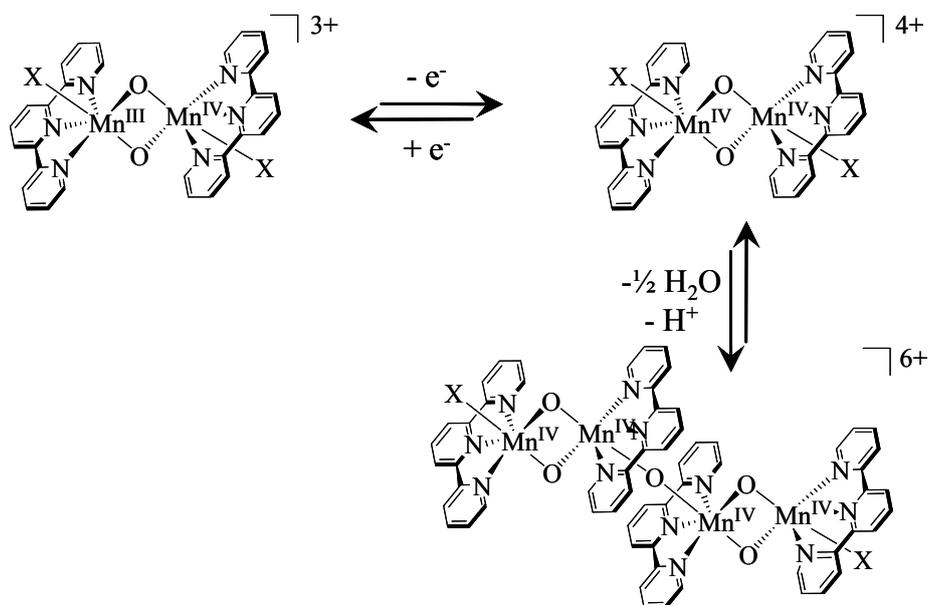


Figure I-10 : Schéma du processus d'oxydation du complexe binucléaire $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ en milieu aqueux.⁴³

III.3 Transferts d'électron photoinduits dans des complexes hétérobinucléaires de manganèse et de ruthénium comme modèles du PSII.

Dans le système naturel, l'énergie lumineuse est convertie en énergie chimique grâce à l'oxydation de l'eau en dioxygène. La construction d'un système artificiel capable de réaliser cette oxydation photoinduite reste un énorme challenge.

Etant donné le grand nombre de publications relatives à de tels systèmes,⁴⁴⁻⁵² nous avons choisi de présenter dans ce chapitre bibliographique uniquement les systèmes proches de ceux qui seront développés dans ce manuscrit, c'est-à-dire comprenant une sous-unité constituée d'un complexe de manganèse.

Depuis quelques années, la construction de super-structures comportant une unité photosensible du type $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ capable de jouer le rôle du pigment chlorophyllien P_{680} , et une unité du type « complexe de manganèse » mimant le cluster de manganèse naturel s'est développée (Schéma I-5).

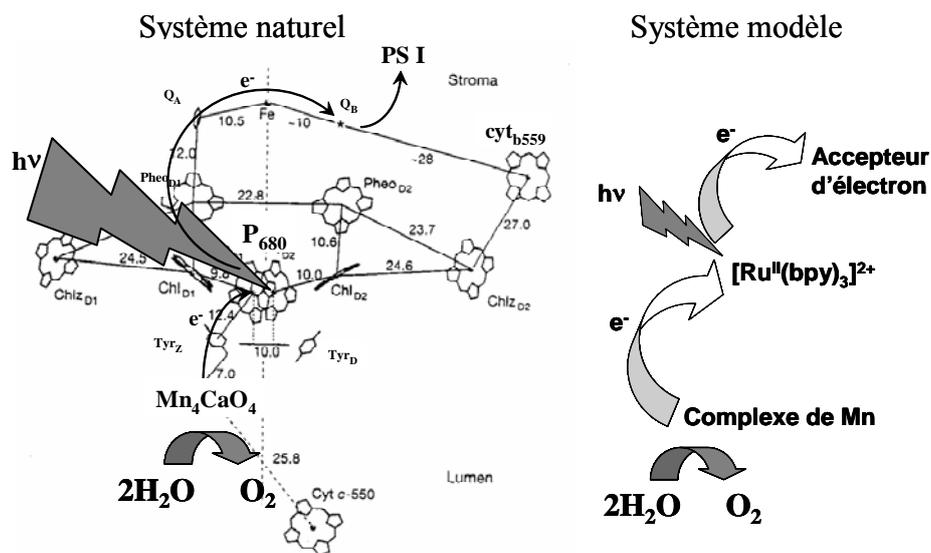


Schéma I-5 : Représentations des systèmes photosynthétiques naturel et modèle.

Le principe de l'oxydation de l'eau par voie photochimique, qui met en jeu le photosensibilisateur $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$, un complexe de manganèse et un accepteur d'électron est présenté sur le Schéma I-6. Sous irradiation visible ($\lambda = 450 \text{ nm}$), l'ion Ru^{II} est excité puis, en présence d'un accepteur d'électron irréversible, est oxydé en Ru^{III} . Ce dernier, à l'image du système photosynthétique naturel, arrache à son tour un électron au complexe de Mn. Suite à

l'absorption successive de quatre photons, le complexe de Mn serait alors en mesure d'oxyder l'eau en dioxygène.

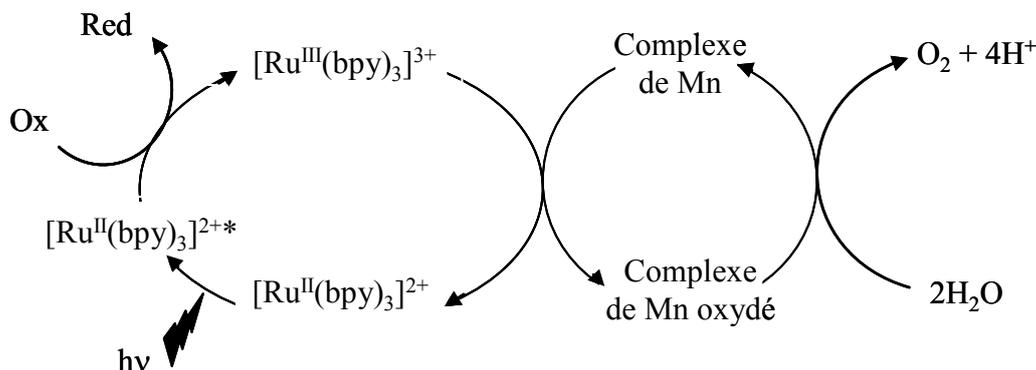


Schéma I-6 : Principe d'oxydation de l'eau par voie photochimique mettant en jeu $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ (photosensibilisateur), un oxydant sacrificiel et un complexe de manganèse.

Nous allons voir que la première étape, c'est-à-dire l'oxydation d'un complexe de Mn par voie photochimique est possible. Celle-ci a en effet pu être observée avec des superstructures de Ru-Mn,^{47,48,53,54} mais également à partir d'une solution d'un mélange de complexes de Ru et de Mn.⁵⁵⁻⁵⁷ Il est en revanche beaucoup plus difficile de mimer la seconde étape puisqu'elle implique l'utilisation d'un complexe de manganèse dont la forme oxydée est capable d'oxyder l'eau, type de complexe, qui comme nous l'avons vu, reste largement hypothétique.

Les systèmes mimant cette première étape ont été proposés par les groupes de Styring^{48,53,54,58-61} et Wieghardt^{62,63} qui ont réalisé des systèmes supramoléculaires dans lesquels l'unité photosensible ruthénium tris-bipyridinique est liée de manière covalente à divers complexes de manganèse.

Wieghardt et coll.^{62,63} ont observé un transfert d'électron photoinduit en utilisant un complexe contenant des unités ruthénium (II) tris-bipyridine et des ligands phénol (Schéma I-7A). Dans ce complexe, l'espèce Ru^{III} peut être générée par irradiation, en présence d'un accepteur d'électron réversible tel que le méthyl-viologène dans l'acétonitrile. Le complexe de ruthénium (II) est rapidement restitué par transfert d'électron intramoléculaire au groupe phénolique ($k_{ET} > 4-9 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$) qui est oxydé en radical phénoxy.

Dans le complexe trinuécléaire de manganèse (II) correspondant (Schéma I-7B), la source d'électron réduisant l'espèce Ru^{III} générée photochimiquement n'est pas le groupement phénolate mais le complexe de manganèse (II) qui est alors oxydé ($k_{ET} > 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$).

Ces auteurs ont également synthétisé une super-structure contenant une unité binucléaire de manganèse (IV) di- μ -oxo, stabilisée par un ligand du type bis-triazacyclononane lié de manière covalente à deux unités du type $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ (Schéma I-7C et D).⁶³ L'unité manganèse n'est cependant pas oxydable car les ions Mn sont déjà à leur degré d'oxydation le plus élevé accessible.

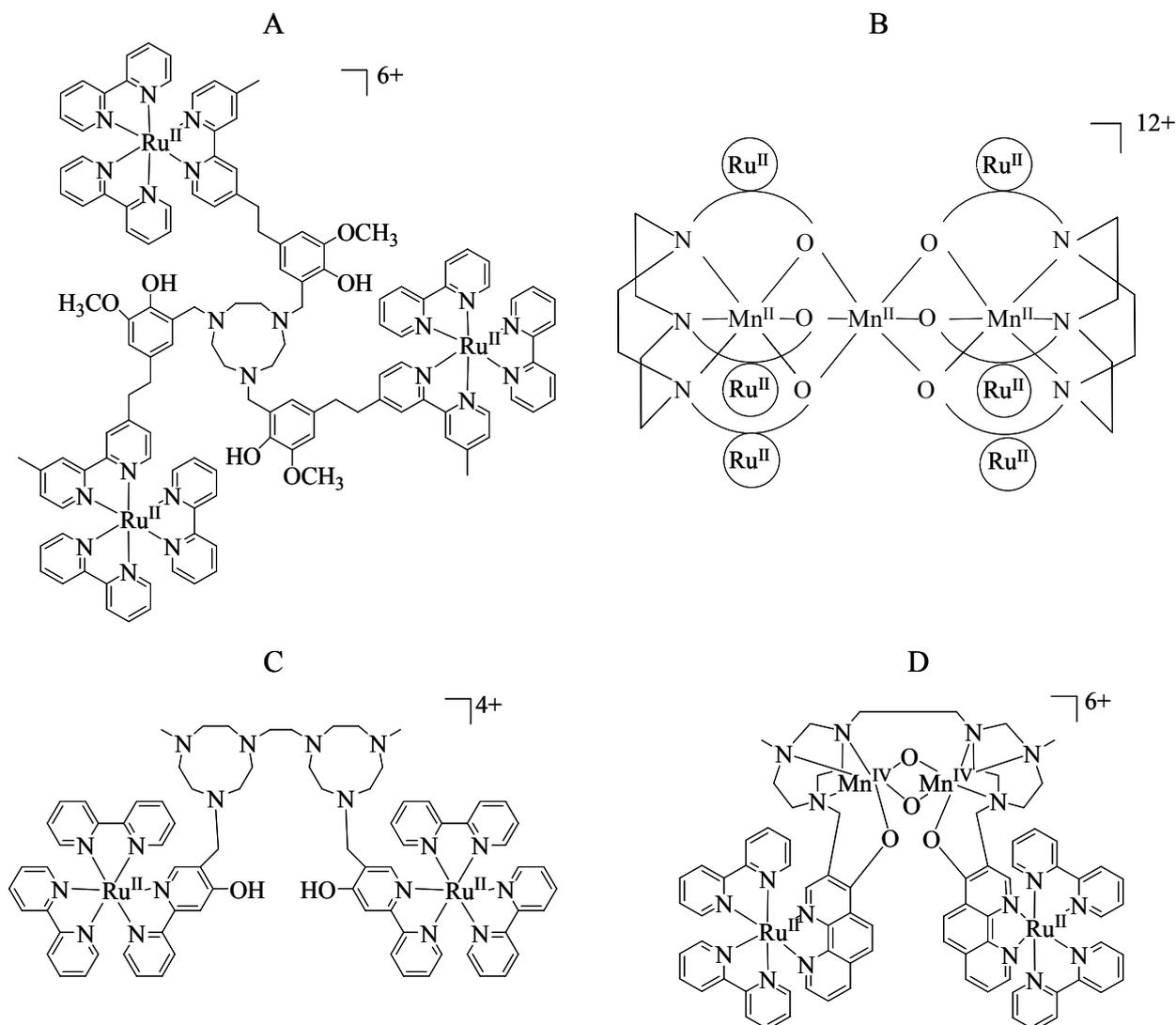


Schéma I-7 : Structure des complexes modèles de Wieghardt et coll. et des complexes précurseurs.^{62,63}

Styring et coll. ont, quant à eux, tout d'abord synthétisé des complexes du type $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ dont l'un des ligands est lié de manière covalente à un site de complexation libre. Le site de complexation peut être du type bipyridine, bispicen, bis-méthylpyridine ou tris(pyridylméthyl)amine et la nature de la liaison varie également (chaîne alkyle ou incluant un groupe benzyle). La complexation de ces composés avec du chlorure de manganèse a conduit à la formation de complexes binucléaires Ru-Mn (Schéma I-8A et B).^{48,58-61,64}

Parallèlement, ces processus de transferts d'électron seraient dans certains cas en concurrence avec des processus de transfert d'énergie.

Ils ont également développé des complexes de $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ liés de façon covalente à une molécule de tyrosine (Schéma I-8D).^{59,66} Par photolyse laser éclair en présence d'un accepteur irréversible d'électron tel que $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ dans l'eau ou le méthyl-viologène dans CH_3CN , ils ont observé un transfert d'électron intramoléculaire entre l'espèce Ru^{III} photogénérée et la tyrosine, générant ainsi un radical tyrosyle. Celui-ci peut alors oxyder un dimère de manganèse $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ en $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$. Cette oxydation s'effectue sans que les deux unités ne soient liées (Schéma I-8D).⁵⁵

Dans la continuité de ce travail, ils ont synthétisé des complexes dans lesquels une unité $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ est liée de façon covalente à un dimère de manganèse (II,II) ou (III,III) via un groupement tyrosine substitué (Schéma I-8C et E).^{53,54,67} Le complexe contenant l'unité $\text{Mn}_2^{\text{II,II}}$ (Schéma I-8E) serait capable de subir un transfert d'électron intramoléculaire rapide ($k_{\text{ET}} > 10^7 \text{ s}^{-1}$) entre le Ru^{III} photogénéré et le complexe binucléaire de manganèse pour conduire aux espèces $\text{Mn}_2^{\text{II,III}}$ et Ru^{II} dans CH_3CN en présence de méthyl-viologène.⁵³ En présence d'eau et de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ comme accepteur d'électrons, trois électrons seraient transférés par étape à partir du cœur binucléaire $\text{Mn}_2^{\text{II,II}}$ au centre Ru^{III} , conduisant à la formation partielle de l'espèce $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$.⁵⁴ Pour le complexe contenant l'unité $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ (Schéma I-8C), dans CH_3CN et en présence de méthyl-viologène, la vitesse de transfert d'électron intramoléculaire entre Ru^{III} et $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ est plus rapide ($k_{\text{ET}} > 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$) en raison de la plus grande rigidité du système.⁶⁷

Par ailleurs, la coordination par le manganèse d'un ligand terpyridine lié de façon covalente à un complexe $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ via une liaison amide a conduit à la synthèse de deux nouveaux complexes contenant une sous-unité du type Mn^{II} bis-terpyridine ou $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2$ (Schéma I-9A et B).⁶⁸ Seules des études photophysiques préliminaires ont été effectuées sur ces complexes et ces travaux seront davantage explicités dans l'introduction du chapitre IV.

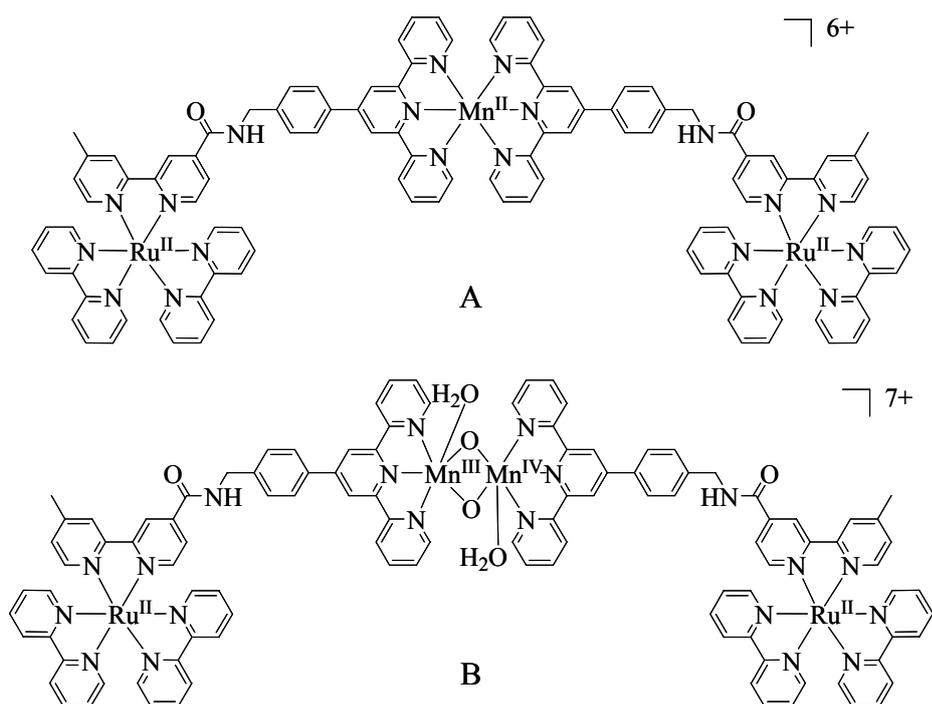


Schéma I-9 : Structure des complexes à ligands bis-terpyridine proposés par Styring et coll.⁶⁸

Toutes ces études ont comporté essentiellement des expériences en mode transitoire. Les espèces oxydées ont pu être ainsi caractérisées dans certains cas par différentes spectroscopies (UV-visible, RPE...), cependant elles n'ont pas été générées quantitativement puisqu'aucune expérience de photolyse en continu n'a été réalisée.

Une étude récente du laboratoire⁵⁷ a montré qu'il est possible de photoinduire l'oxydation de complexes de manganèse avec un rendement élevé par ce type d'expériences. Ainsi, les complexes di- μ -oxo $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{L})_4]^{3+}$ (L = 2,2'-bipyridine (bpy) et 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (dmbpy)) ont été générés lors d'irradiation en continu de solutions des complexes mononucléaires correspondants $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_3]^{2+}$, en présence de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et d'un excès de sel de diazonium (accepteur irréversible d'électron) dans CH_3CN . L'espèce $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2(\text{L})_4]^{4+}$ peut être ensuite photogénérée et ceci uniquement lorsque L = dmbpy (Schéma I-10).

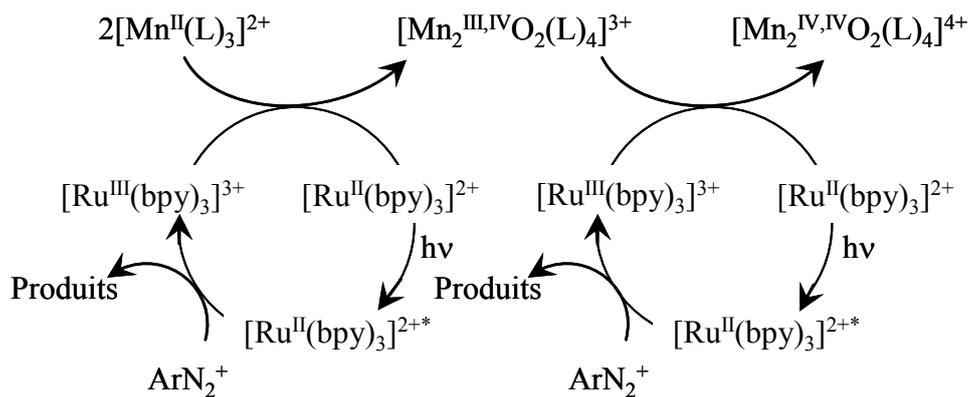


Schéma I-10 : Représentation schématique du mécanisme d'oxydation photoinduite de $[Mn^{II}(L)_3]^{2+}$ ($L = 4,4'$ -diméthyl-2,2'-bipyridine) par $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ en présence d'un accepteur d'électron irréversible externe, ArN_2^+ .⁵⁷

Pour terminer, on peut également mentionner une publication récente de Styring et coll. relative à un système plus sophistiqué dans lequel l'accepteur est lié à une entité Ru-Mn.⁶⁹ Ce système, noté $Mn_2^{II,II}$ -Ru^{II}-NDI, constitue la première triade Donneur-Photosensibilisateur-Accepteur, dans laquelle le complexe de Mn joue le rôle de donneur, l'accepteur étant le naphthalène diimide (Schéma I-11). Un processus de photo-séparation de charge à longue durée de vie (600 μ s) entraîne la formation transitoire de l'espèce binucléaire oxydée $Mn_2^{II,III}$ et de l'espèce réduite naphthalène diimide (NDI^-).

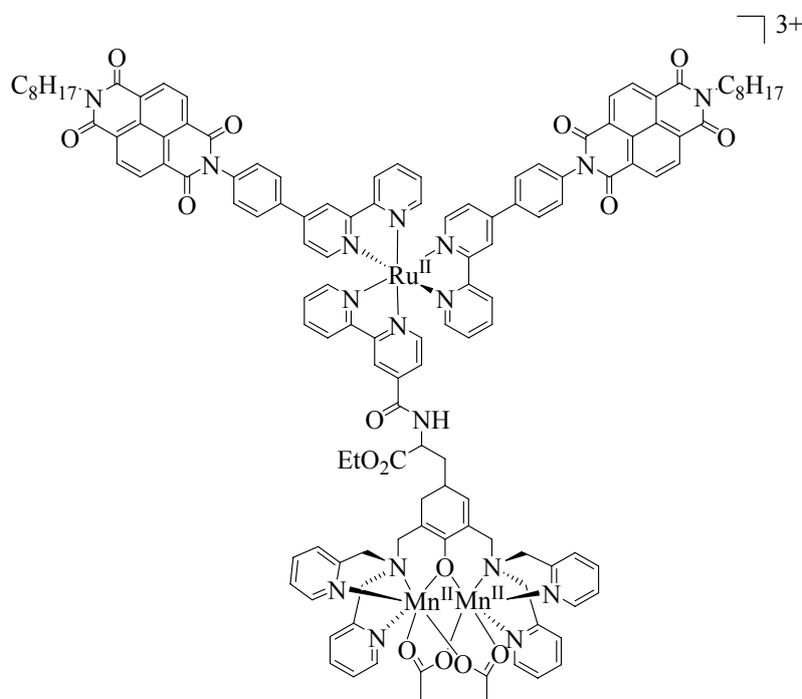


Schéma I-11 : Structure de la triade $Mn_2^{II,II}$ -Ru^{II}-NDI.⁶⁹

Références bibliographiques du Chapitre I.

- 1 Rutherford, A. W.; Boussac, A.; Zimmermann, J. L., *New J. Chem.*, **1991**, (15), 491-500.
- 2 Joliot, P.; Barbieri, G.; Chabaud, R., *Photochem. Photobiol.*, **1969**, (10), 309-29.
- 3 Kok, B.; Forbush, B.; McGloin, M., *Photochem. Photobiol.*, **1970**, (11), 457-75.
- 4 Loll, B.; Kern, J.; Saenger, W.; Zouni, A.; Biesiadka, J., *Nature (London, United Kingdom)*, **2005**, (438), 1040-1044.
- 5 Carrell, T. G.; Tyryshkin, A. M.; Dismukes, G. C., *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2002**, (7), 2-22.
- 6 Britt, R. D.; Peloquin, J. M.; Campbell, K. A., *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, **2000**, (29), 463-495.
- 7 Yachandra, V. K.; Sauer, K.; Klein, M. P., *Chem. Rev.*, **1996**, (96), 2927-2950.
- 8 Mukhopadhyay, S.; Mandal, S. K.; Bhaduri, S.; Armstrong, W. H., *Chem. Rev.*, **2004**, (104), 3981-4026.
- 9 Ferreira, K. N.; Iverson, T. M.; Maghlaoui, K.; Barber, J.; Iwata, S., *Science (Washington, DC, United States)*, **2004**, (303), 1831-1838.
- 10 Peloquin, J. M.; Britt, R. D., *Biochim. Biophys. Acta, Bioenergetics*, **2001**, (1503), 96-111.
- 11 Campbell, K. A.; Force, D. A.; Nixon, P. J.; Dole, F.; Diner, B. A.; Britt, R. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, (122), 3754-3761.

- 12 Debus Richard, J.; Strickler Melodie, A.; Walker Lee, M.; Hillier, W., *Biochem.*, **2005**, (44), 1367-74.
- 13 Kimura, Y.; Ishii, A.; Yamanari, T.; Ono, T.-A., *Biochem.*, **2005**, (44), 7613-22.
- 14 Brudvig, G. W.; Beck, W. F.; De Paula, J. C., *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Chem.*, **1989**, (18), 25-46.
- 15 Yagi, M.; Kaneko, M., *Chem. Rev.*, **2001**, (101), 21-35.
- 16 McEvoy, J. P.; Brudvig, G. W., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, (6), 4754-4763.
- 17 Manchanda, R.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H., *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, (144), 1-38.
- 18 Wieghardt, K., *Angew. Chem.*, **1989**, (101), 1179-98.
- 19 Wieghardt, K., *Angew. Chem.*, **1994**, (106), 765-8.
- 20 Pecoraro, V. L., *Photochem. Photobiol.*, **1988**, (48), 249-64.
- 21 Ruettinger, W.; Dismukes, G. C., *Chem. Rev.*, **1997**, (97), 1-24.
- 22 Sauer, K.; Yachandra, V. K., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2002**, (99), 8631.
- 23 Peloquin, J. M.; Campbell, K. A.; Randall, D. W.; Evanchik, M. A.; Pecoraro, V. L.; Armstrong, W. H.; Britt, R. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, (122), 10926-10942.
- 24 Siegbahn, P. E. M., *Inorg. Chem.*, **2000**, (39), 2923-2935.
- 25 Pal, S.; Armstrong, W. H., *Inorg. Chem.*, **1992**, (31), 5417-23.
- 26 Chen, H.; Collomb, M.-N.; Duboc, C.; Blondin, G.; Riviere, E.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W., *Inorg. Chem.*, **2005**, (44), 9567-9573.

- 27 Chen, H.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, (126), 7345-7349.
- 28 Deronzier, A.; Moutet, J.-C. In *Comp. Coord. Chem.* 2003; Vol. 9.
- 29 Gilbert, J. A.; Eggleston, D. S.; Murphy, W. R., Jr.; Geselowitz, D. A.; Gersten, S. W.; Hodgson, D. J.; Meyer, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, (107), 3855-64.
- 30 Geselowitz, D.; Meyer, T. J., *Inorg. Chem.*, **1990**, (29), 3894-6.
- 31 Binstead, R. A.; Chronister, C. W.; Ni, J.; Hartshorn, C. M.; Meyer, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, (122), 8464-8473.
- 32 Sens, C.; Romero, I.; Rodriguez, M.; Llobet, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, (126), 7798.
- 33 Ramaraj, R.; Kira, A.; Kaneko, M., *Angew. Chem.*, **1986**, (98), 824-5.
- 34 Ramaraj, R.; Kira, A.; Kaneko, M., *Chem. Lett.*, **1987**, 261-4.
- 35 Ghosh, M. C.; Reed, J. W.; Bose, R. N.; Gould, E. S., *Inorg. Chem.*, **1994**, (33), 73-8.
- 36 Dunand-Sauthier, M.-N. C.; Deronzier, A.; Pradon, X.; Menage, S.; Philouze, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, (119), 3173-3174.
- 37 Dunand-Sauthier, M.-N. C.; Deronzier, A.; Piron, A.; Pradon, X.; Menage, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, (120), 5373-5380.
- 38 Collomb Dunand-Sauthier, M.-N.; Deronzier, A.; Piron, A., *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, (463), 119-122.
- 39 Limburg, J.; Vrettos, J. S.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W., *Science*, **1999**, (283), 1524-1527.

- 40 Collomb, M.-N.; Deronzier, A.; Richardot, A.; Pecaut, J., *New J. Chem.*, **1999**, (23), 351-354.
- 41 Limburg, J.; Vrettos, J. S.; Chen, H.; de Paula, J. C.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, (123), 423-430.
- 42 Yagi, M.; Narita, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, (126), 8084-8085.
- 43 Baffert, C.; Romain, S.; Richardot, A.; Lepretre, J.-C.; Lefebvre, B.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, (127), 13694-13704.
- 44 Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S., *Chem. Rev.*, **1996**, (96), 759-833.
- 45 De Cola, L.; Belser, P., *Coord. chem. rev.*, **1998**, (177), 301-346.
- 46 Serr, B. R.; Andersen, K. A.; Elliott, C. M.; Anderson, O. P., *Inorg. Chem.*, **1988**, (27), 4499-504.
- 47 Hammarström, L., *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2003**, (7), 666-673.
- 48 Sun, L.; Hammarström, L.; Akermark, B.; Styring, S., *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, (30), 36-49.
- 49 Larson, S. L.; Hendrickson, S. M.; Ferrere, S. L.; Derr, D. L.; Elliott, C. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, (117), 5881-2.
- 50 Song, X.; Lei, Y.; Van Wallendal, S.; Perkovic, M. W.; Jackman, D. C.; Endicott, J. F.; Rillema, D. P., *J. Phys. Chem.*, **1993**, (97), 3225-36.
- 51 Collomb, M.-N.; Deronzier, A.; Gorgy, K.; Lepretre, J.-C., *New J. Chem.*, **2000**, (24), 455-461.
- 52 Indelli, M. T.; Bignozzi, C. A.; Harriman, A.; Schoonover, J. R.; Scandola, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, (116), 3768-79.

- 53 Sun, L.; Raymond, M. K.; Magnuson, A.; LeGourrierec, D.; Tamm, M.; Abrahamsson, M.; Kenez, P. H.; Martensson, J.; Stenhagen, G.; Hammarström, L.; Styring, S.; Akermark, B., *J. Inorg. Biochem.*, **2000**, (78), 15-22.
- 54 Huang, P.; Magnuson, A.; Lomoth, R.; Abrahamsson, M.; Tamm, M.; Sun, L.; van Rotterdam, B.; Park, J.; Hammarström, L.; Akermark, B.; Styring, S., *J. Inorg. Biochem.*, **2002**, (91), 159-172.
- 55 Magnuson, A.; Frapart, Y.; Abrahamsson, M.; Horner, O.; kermack, B.; Sun, L.; Girerd, J.-J.; Hammarström, L.; Styring, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, (121), 89-96.
- 56 Huang, P.; Hogblom, J.; Anderlund Magnus, F.; Sun, L.; Magnuson, A.; Styring, S., *J. Inorg. Biochem.*, **2004**, (98), 733-45.
- 57 Baffert, C.; Dumas, S.; Chauvin, J.; Lepretre, J.-C.; Collomb, M.-N.; Deronzier, A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, (7), 202-210.
- 58 Sun, L.; Hammarström, L.; Norrby, T.; Berglund, H.; Davydov, R.; Andersson, M.; Boerje, A.; Korall, P.; Philouze, C.; Almgren, M.; Styring, S.; Aakermark, B., *Chem. Comm.*, **1997**, 607-608.
- 59 Magnuson, A.; Berglund, H.; Korall, P.; Hammarström, L.; Aakermark, B.; Styring, S.; Sun, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, (119), 10720-10725.
- 60 Berglund-Baudin, H.; Sun, L.; Davidov, R.; Sundahl, M.; Styring, S.; Aakermark, B.; Almgren, M.; Hammarström, L., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, (102), 2512-2518.
- 61 Hammarström, L.; Sun, L.; Akermark, B.; Styring, S., *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. biomol. spectrosc.*, **2001**, (57A), 2145-2160.
- 62 Burdinski, D.; Wieghardt, K.; Steenken, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, (121), 10781-10787.
- 63 Burdinski, D.; Bothe, E.; Wieghardt, K., *Inorg. Chem.*, **2000**, (39), 105-116.

- 64 Berg, K. E.; Tran, A.; Raymond, M. K.; Abrahamsson, M.; Wolny, J.; Redon, S.; Andersson, M.; Sun, L.; Styring, S.; Hammarström, L.; Toftlund, H.; Akermark, B., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1019-1029.
- 65 Abrahamsson, M. L. A.; Baudin, H. B.; Tran, A.; Philouze, C.; Berg, K. E.; Raymond-Johansson, M. K.; Sun, L.; Aakermark, B.; Styring, S.; Hammarström, L., *Inorg. Chem.*, **2002**, (41), 1534-1544.
- 66 Sjoedin, M.; Styring, S.; Kermark, B.; Sun, L.; Hammarström, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, (122), 3932-3936.
- 67 Johansson, A.; Abrahamsson, M.; Magnuson, A.; Huang, P.; Maartensson, J.; Styring, S.; Hammarström, L.; Sun, L.; Aakermark, B., *Inorg. Chem.*, **2003**, (42), 7502-7511.
- 68 Wolpher, H.; Huang, P.; Borgstroem, M.; Bergquist, J.; Styring, S.; Sun, L.; Akermark, B., *Catal. Today*, **2004**, (98), 529-536.
- 69 Borgstroem, M.; Shaikh, N.; Johansson, O.; Anderlund, M. F.; Styring, S.; Aakermark, B.; Magnuson, A.; Hammarström, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, (127), 17504-17515.

II. Chapitre II

Synthèse, étude des propriétés électrochimiques, photophysiques et des transferts d'électrons photoinduits dans des complexes hétérobimétalliques de ruthénium et de manganèse connectés par des ligands bis-bipyridiniques.

I Introduction.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, dans le but de modéliser la fonction du site donneur d'électron du Photosystème II (réactions de transfert d'électrons du cluster de manganèse vers le pigment chlorophyllien P₆₈₀), une série de complexes bimétalliques ruthénium-manganèse a été synthétisée. Ces complexes sont constitués d'une unité Ru^{II}-tris-bipyridine, mimant la fonction du P₆₈₀, liée de manière covalente à une unité mono-, bi- ou trinuécléaire de manganèse.¹⁻³ L'unité manganèse, généralement à bas degré d'oxydation (II ou III) tente de modéliser le complexe naturel, Mn₄O_xCa.

Certains de ces composés comportent un substituant tyrosine entre les unités ruthénium et manganèse,⁴ qui fonctionne comme un intermédiaire rédox, à la manière du système naturel. Pour tous ces complexes, des transferts d'électrons intramoléculaires induits par la lumière ont été observés en présence d'un accepteur d'électron comme le viologène dans l'acétonitrile.⁴ Des constantes de vitesse de transfert d'électron relativement plus élevées pour les complexes contenant un cœur binuécléaire ont été observées ($> 10^7 \text{ s}^{-1}$) comparées à celles des complexes contenant un cœur mononucléaire.⁵

L'ensemble de ces études ont été réalisées par photolyses éclairs, et les différents états d'oxydation des centres manganèse n'ont jamais été quantitativement générés par des expériences d'irradiation en continu des solutions. Dans le meilleur des cas, trois électrons ont été successivement transférés depuis un cœur binuécléaire Mn₂^{II,II} au centre Ru^{II}, induisant la formation partielle de Mn₂^{III,IV} lorsque ces expériences sont réalisées en présence d'eau.⁶

Par ailleurs, parmi l'ensemble des complexes Ru-Mn préparés, il existe seulement un exemple de structure contenant des centres Mn reliés par des ponts oxo et à haut degré d'oxydation,⁷ c'est-à-dire structuralement plus proche du cluster naturel. Il s'agit du complexe [Mn^{IV,IV}₂O₂(bis-Ru-tacn)]⁶⁺, stabilisé par un ligand bis-triazacyclononane lié de manière covalente à deux unités du type Ru^{II}-tris-bipyridine (noté bis-Ru-tacn) (voir chapitre I). Cependant, ce complexe ne peut être oxydé puisque les ions manganèse sont déjà à leur degré d'oxydation le plus élevé accessible.

Des molécules analogues contenant des ions manganèse à de plus bas degré d'oxydation sont difficiles à synthétiser et des essais récents pour préparer et isoler le complexe di- μ -oxo [Mn₂^{III,IV}O₂(Ru-terpy)₂(H₂O)₂]⁷⁺ avec un rendement significatif en utilisant le ligand terpyridine couplé de façon covalente à une unité Ru(bpy)₃ (noté Ru-terpy) ont été infructueux (voir chapitres I et IV).⁸

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à la synthèse et à l'étude des propriétés rédox et photophysiques d'une série de nouveaux complexes hétérobimétalliques contenant une unité centrale binucléaire di- μ -oxo de manganèse à valence mixte, oxydable, et reliée par des liaisons covalentes, à l'aide de ligands pontants L_n , à quatre unités du type $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ photoactives (**1a-c**). Ces complexes, notés $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(L_n)\}_4]^{11+}$ figurent sur le Schéma II-1, ($n = 2$ (complexe **2a**), $n = 4$ (**2b**), $n = 6$ (**2c**)).

La stabilité des formes oxydées de ces complexes, $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(L_n)\}_4]^{12+}$ (**3a-c**) et $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(L_n)\}_4]^{16+}$ (**4a-c**) sera évaluée par des électrolyses exhaustives. Des processus d'oxydations photoinduites pour conduire à ces espèces, en présence d'un oxydant sacrificiel, le cation 4-bromophényl diazonium (ArN_2^+), seront envisagés.

Nous verrons également comment les complexes **2a-c** peuvent être préparés in-situ par une simple oxydation électrochimique (ou photoinduite) de leurs précurseurs tétranucléaires, $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(L_n)\}_3]^{8+}$ (**1a-c**) (Schéma II-1). La synthèse et les propriétés rédox et photophysiques de ces complexes seront également étudiées et comparées aux complexes parents, $[\text{Fe}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(L_n)\}_3]^{8+}$ ($n = 2, 4, 6$), étudiés précédemment au laboratoire.⁹

Ces résultats seront également comparés à ceux obtenus dans le cas d'un mélange de complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ ou $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$ ($\text{dmbpy} = 4,4'$ -diméthyl-2,2'-bipyridine), également effectués au laboratoire.¹⁰

Ce chapitre sera donc divisé en quatre parties décrivant la synthèse et la caractérisation des complexes **1a-c** et **2a-c**, leurs propriétés électrochimiques ainsi que celles des complexes précurseurs, les propriétés photophysiques des complexes **1a-c** et **2a-c**, et enfin les réactions de transferts d'électrons photoinduits.

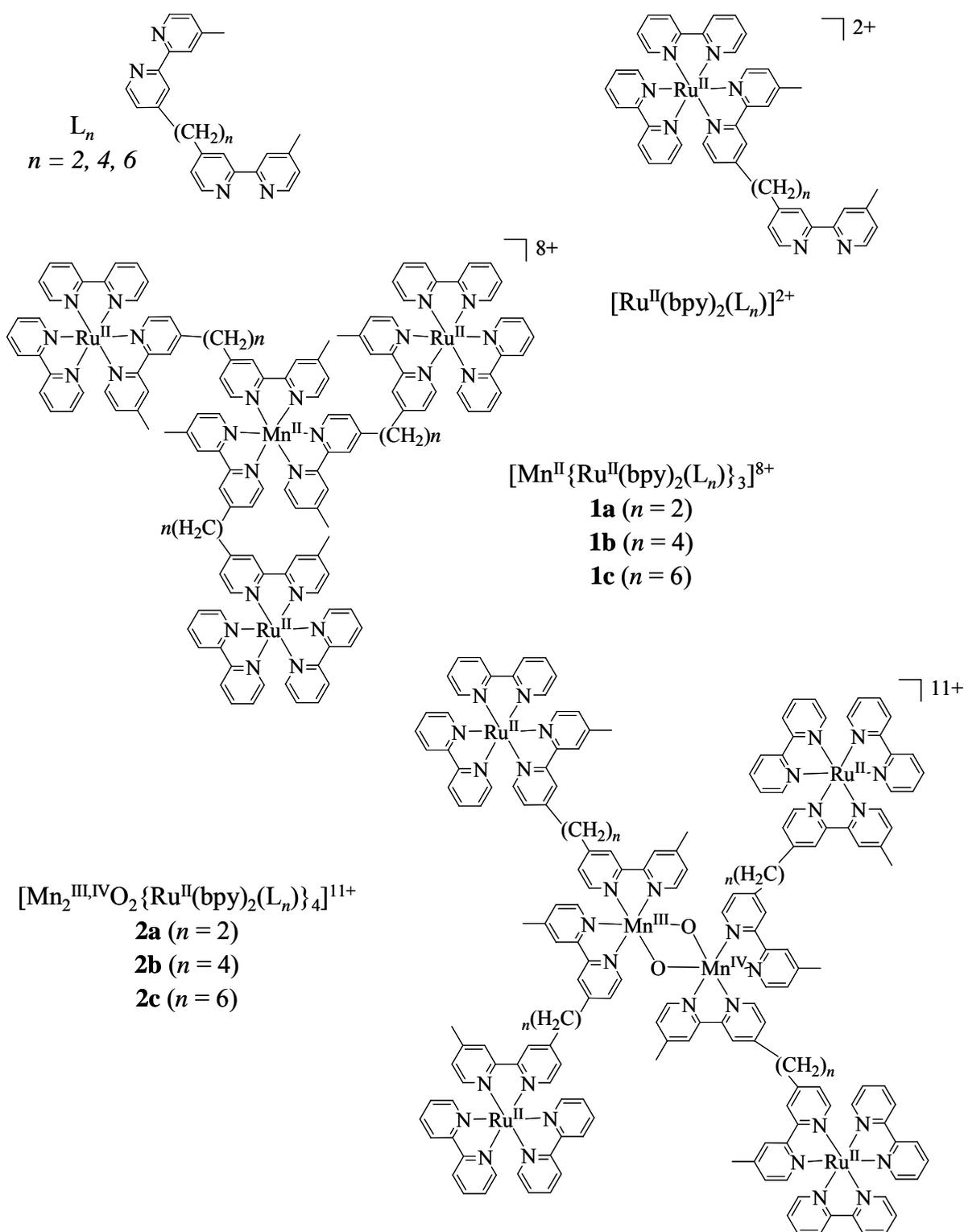


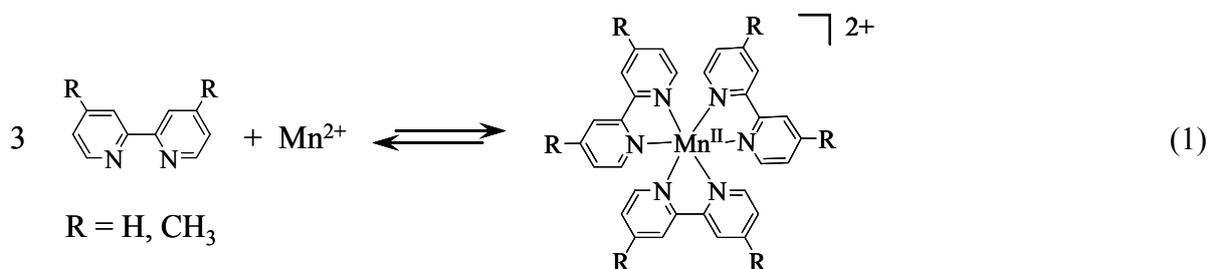
Schéma II-1 : Représentation des ligands (L_n), des complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(L_n)]^{2+}$, $[Mn^{II}\{Ru^{II}(bpy)_2(L_n)\}_3]^{8+}$ (**1a-c**) et $[Mn_2^{III,IV}O_2\{Ru^{II}(bpy)_2(L_n)\}_4]^{11+}$ (**2a-c**).

II Synthèse et caractérisations des complexes hétérobimétalliques.

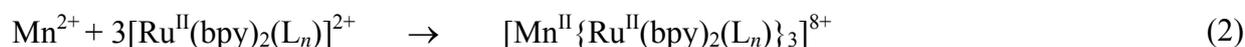
II.1 Synthèse des complexes.

II.1.a Complexes tétranucléaires $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\}_3]^{8+}$ (**1a-c**).

Les constantes d'association des complexes trisbipyridiniques de Mn^{II} (éq. 1) sont relativement faibles. En milieu aqueux, avec la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (dmbpy), cette constante a été estimée à 10^{13} .¹¹ En milieu acétonitrile, nous avons déterminé ces constantes avec les ligands bpy et dmbpy grâce à un suivi spectrophotométrique à 307 nm, longueur d'onde caractéristique de ces complexes. Ces constantes sont plus élevées dans ce milieu puisqu'avec bpy, $K_{\text{ass}} = 3,5 \cdot 10^{12}$ et avec dmbpy, $K_{\text{ass}} = 10^{16}$.



On peut remarquer que la présence des groupements méthyle donneur d'électron sur le ligand contribue à augmenter la stabilité du complexe de manganèse. Ces valeurs de constantes de complexation restent cependant relativement faibles, en conséquence, il est important de choisir un sel de manganèse n'étant pas associé avec un anion coordinant (Cl^- , acétate...), dont la présence pourrait partiellement inhiber la formation du complexe trisbipyridinique de Mn. Dans ces conditions, pour la synthèse des complexes hétérobimétalliques, nous avons choisi d'opérer à l'aide du sel $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bien que les complexes sous la forme de sels de perchlorate soient potentiellement dangereux (explosifs). En ajoutant un équivalent molaire de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à trois équivalents de complexe de ruthénium $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$ (éq.2), les complexes **1a-c** (Schéma II-1) ont pu être obtenus avec d'assez bons rendements (50-70%) (cf partie expérimentale). Les constantes d'association de ces complexes sont comprises entre $3 \cdot 10^{15}$ et 10^{17} . Ces valeurs ont été déterminées lors des études photophysiques (cf. IV.3.b) et sont similaires à celle obtenue avec le ligand dmbpy.



II.1.b Complexes hexanucléaires $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\}_4]^{11+}$ (**2a-c**).

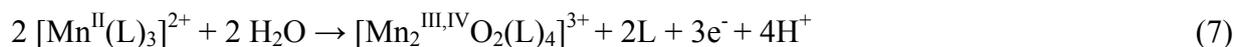
La synthèse des complexes hexanucléaires (**2a-c**) (Schéma II-1) a été effectuée dans CH_3CN à partir de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et des complexes précurseurs $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$, en présence d'un oxydant chimique, l'hydroperoxyde de tertiobutyle ($^t\text{BuOOH}$), un oxydant à deux électrons (éq.3).



La formation de ces complexes di- μ -oxo (éq.4) est le résultat de l'oxydation à un électron des complexes tétranucléaires **1a-c** formés in-situ en complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\}_3]^{9+}$ instables (éqs.5 et 6) (voir III.2.c).

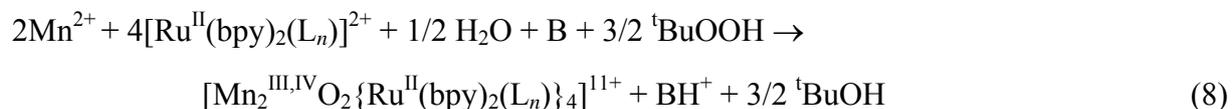


Ce comportement est similaire à celui des complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_3]^{2+}$ ($\text{L} = \text{bpy}$, dmbpy et phen ($\text{phen} = 1,10$ -phénantroline), pour lesquels une oxydation chimique¹² ou électrochimique^{10,13} dans CH_3CN conduit à la formation des complexes di- μ -oxo correspondants (éq.7).



De plus, bien que la réduction de $^t\text{BuOOH}$ consomme les protons libérés lors de la formation des complexes **2a-c** (éqs.3 et 4), la présence de base est nécessaire pour assurer une consommation totale de ces protons. En effet, la présence de H^+ dans le milieu peut contribuer à inhiber la formation des complexes **2a-c** par protonation de l'unité bipyridine des complexes précurseurs $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$. La base utilisée est la 2,6-diméthyl-pyridine (B). La présence des deux groupements méthyle en positions 2 et 6 permet d'une part, par encombrement stérique, de diminuer les propriétés coordinantes de B vis-à-vis de Mn^{2+} et, d'autre part, grâce à l'effet donneur des deux substituants alkyle, d'augmenter le caractère basique de la pyridine. Il est important de préciser que cette base n'est pas oxydable par $^t\text{BuOOH}$ ($E_{\text{pa}} = 1,74 \text{ V}$).

Compte tenu des équations 3 et 4, les proportions relatives en Mn^{2+} , $[Ru^{II}(bpy)_2(L_n)]^{2+}$, B et tBuOOH sont alors respectivement 1/2/0,5/0,75 (éq.8).



La formation des complexes **2a-c** a été suivie par spectrophotométrie visible, puisque, comme il sera précisé ultérieurement, ces complexes hexanucléaires présentent une bande caractéristique à 680 nm (Figure II-1). Après une demi-heure de réaction, dans tous les cas, cette bande atteint son intensité maximale avec un coefficient d'extinction molaire compris entre 580 et 600 $M^{-1}.cm^{-1}$, proche de celui du complexe avec le ligand dmbpy ($\epsilon = 560 M^{-1}.cm^{-1}$), permettant d'estimer pour cette étape d'oxydation un rendement proche du quantitatif.

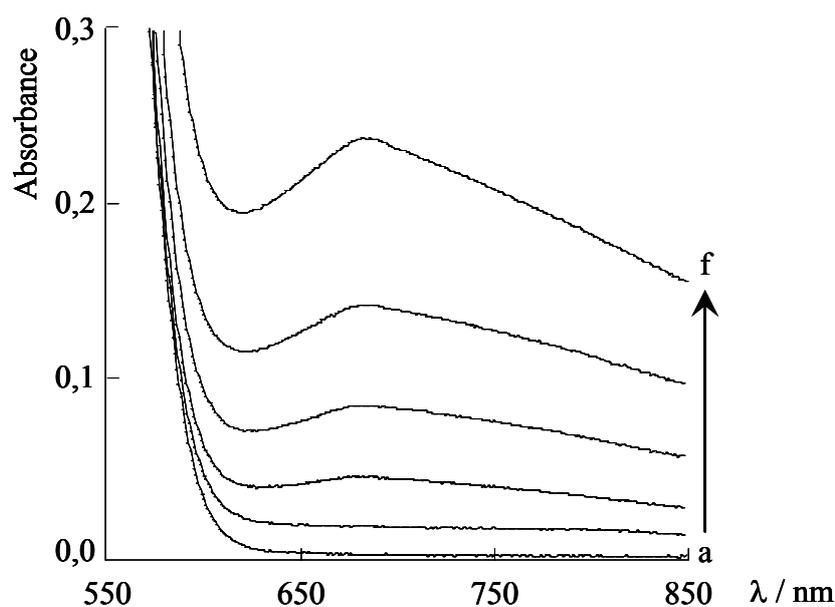


Figure II-1 : Evolution du spectre d'absorption visible d'une solution contenant $[Ru^{II}(bpy)_2(L_6)]^{2+}$ (2 mM); $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (1 mM); tBuOOH (0,75 mM) et B (0,5 mM) dans CH_3CN , $l = 1$ cm : (a) solution initiale, (f) après 30 minutes.

Après de nombreux essais de purification sans succès, par précipitation avec de nombreux solvants organiques (CH_2Cl_2 , éther éthylique...), ces complexes ont pu être isolés par précipitation avec de bons rendements (80-90 %) en additionnant un excès d'eau (cf. partie expérimentale). Ce solvant présente l'avantage de pouvoir solubiliser les produits secondaires formés lors de la réaction (BH^+ et tBuOH) (éq.8).

II.2 Caractérisations.

La pureté des complexes **1a-c** et **2a-c** a été vérifiée par analyse élémentaire et confirmée par spectrométrie de masse, spectroscopies infrarouge, UV-visible et RPE, ainsi que par électrochimie. Il est à noter que dans le cas de l'analyse élémentaire, compte tenu que les complexes sont isolés sous la forme de sels de perchlorate, ils sont dangereux à sécher. Seul le complexe **2c** a été séché sous vide (avec précaution) et dans ce cas, une analyse élémentaire satisfaisante avec l'association de deux molécules d'eau a été obtenue. Les autres complexes analysés sans séchage préalable sont associés à un nombre de molécules d'eau par complexe compris entre 8 et 12 pour **2a-b** et entre 6 et 7 pour **1a-c** (cf. partie expérimentale).

II.2.a Spectroscopie UV-visible.

La structure des complexe tétra et hexanucléaires correspond à l'association par liaisons covalentes de sous-unités $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$ avec les sous-unités $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ ou $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$. Les spectres d'absorption dans l'acétonitrile sont en accord avec la superposition des absorbances des sous-unités ruthénium et manganèse dans leurs proportions respectives (3/1, $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ pour **1a-c** et 4/1, $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2$ pour **2a-c**) (Figure II-2a et b). Le Tableau II-1 rassemble les données spectroscopiques UV-visible des complexes mono- et hétérobimétalliques.

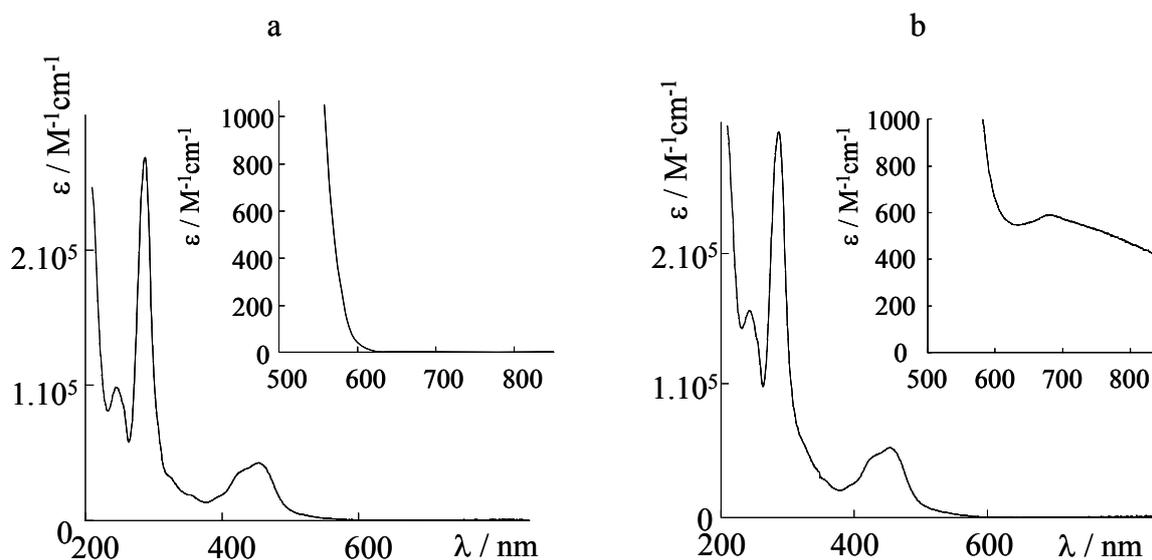


Figure II-2 : Spectres d'absorption UV-visible dans CH_3CN d'une solution de complexe (a) **1c**, (b) **2c**.

Les spectres UV-visible des complexes tétranucléaires **1a-c** dans CH_3CN (Figure II-2a) sont quasi-identiques à ceux des complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$ correspondants, puisque

Chapitre II : Synthèse, étude des propriétés électrochimiques, photophysiques et des transferts d'électrons photoinduits dans des complexes hétérobimétalliques de ruthénium et de manganèse connectés par des ligands bis-bipyridiniques.

les complexes tris-bipyridiniques de manganèse (II) ne possèdent pas de bande intense dans le domaine du visible. Ces spectres présentent donc une bande intense de transfert de charge du Ru^{II} vers le ligand (MLCT) à 454 nm. Le coefficient d'absorption molaire de cette bande ($\epsilon = 43000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est légèrement supérieur à trois fois celui des complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$ correspondants, en raison de la contribution additionnelle de l'absorbance de la sous-unité Mn^{II}. Pour les complexes **2a-c**, une bande de transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT), caractéristique du cœur binucléaire à valence mixte de manganèse, est observée à 680 nm (Figure II-2b). Cette bande permet de distinguer aisément les complexes hexanucléaires des complexes tétranucléaires. Les coefficients d'absorption molaire des complexes **2a-c** pour cette bande sont compris entre 580 et 600 $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles du complexe $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$ ($\epsilon = 560 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Cette différence peut être attribuée à l'absorbance non nulle des complexes de ruthénium à cette longueur d'onde.

Tableau II-1 : Bandes d'absorption UV-visible des complexes précurseurs de ruthénium ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$), de manganèse ($[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$), des complexes tétranucléaires ($[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\}_3]^{8+}$) et hexanucléaires ($[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\}_4]^{11+}$), dans CH_3CN .

Complexes ^{ref}	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm} (\epsilon / \text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)]^{2+,14}$	244(34000) 286(72000) 354 ^a (5500) 396 ^a (5100) 430 ^a (10300) 454(12000)
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_4)]^{2+,14}$	244(31000) 286(87000) 354 ^a (5500) 396 ^a (5200) 430 ^a (10700) 454(12300)
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_6)]^{2+,14}$	244(32000) 286(86000) 354 ^a (5700) 396 ^a (5400) 430 ^a (11000) 454(12700)
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3]^{2+,13}$	249(22900) 295(32800) 304 ^a (25000)
1a	245(99100) 287(278000) 353 ^a (18000) 396 ^a (17300) 430 ^a (37000) 454(43600)
1b	245(99000) 287(270000) 353 ^a (19400) 396 ^a (18100) 430 ^a (36700) 454(42500)
1c	245(98200) 287(268600) 353 ^a (18400) 396 ^a (17500) 430 ^a (36300) 454(42300)
$[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+,13}$	406(2060) 470 ^a (1250) 528(550) 559(450) 688(560)
2a	243(162000) 287(283000) 354 ^a (32500) 396 ^a (26000) 430 ^a (50000) 454(58000) 680(580)
2b	243(161500) 287(388000) 354 ^a (30000) 396 ^a (25200) 430 ^a (50900) 454(58000) 680(600)
2c	243(176000) 287(333000) 354 ^a (32200) 396 ^a (27300) 430 ^a (51600) 454(58000) 680(590)

^a épaulement

II.2.b Spectroscopie RPE.

La spectroscopie RPE permet également de distinguer aisément les complexes tétra- et hexanucléaires.

Le spectre RPE des complexes tétranucléaires **1a-c** présente un signal à six raies centrées à $g = 2,0$, caractéristique de complexes mononucléaires de manganèse (II). Il est à noter que la présence des unités ruthénium n'affecte en rien l'allure des spectres puisque ceux-ci sont identiques à celui de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$.

Le spectre RPE des complexes hexanucléaires **2a-c** présente un signal à 16 raies fines centrées à $g = 2,0$, typique d'un cœur binucléaire di- μ -oxo de manganèse aux degrés d'oxydation +III et +IV fortement couplés. Ici aussi, on peut observer une grande similitude entre le signal de $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$ et celui des complexes **2a-c**, ce qui montre que la présence des unités trisbipyridinique de ruthénium affecte peu la structure électronique du cœur binucléaire de manganèse (Figure II-3). De plus, la pureté de ces trois complexes est confirmée par l'absence de signal parasite à six raies d'espèces contenant du manganèse au degré d'oxydation + II, comme **1a-c** ou $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$.

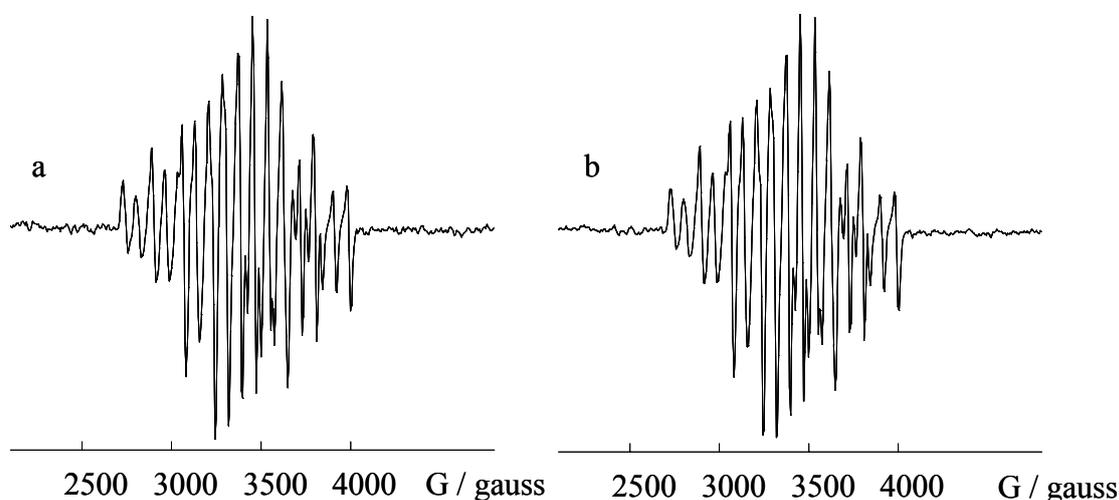


Figure II-3 : Spectres RPE dans CH_3CN , $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$ (A) d'une solution $0,46 \text{ mM}$ de complexe **2c**, (B) d'une solution $0,50 \text{ mM}$ de complexe $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$.

II.2.c Spectroscopie Infrarouge.

Les spectres IR des complexes **1a-c** et **2a-c** sont identiques dans la région 4000-800 cm^{-1} . Dans la région 800-500 cm^{-1} , les composés **2a-c** présentent des bandes de vibration additionnelles (Figure II-4), caractéristiques du cœur $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2$ à 684-689 cm^{-1} (cf partie expérimentale). Ces valeurs sont proches de $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$ (688 cm^{-1}).

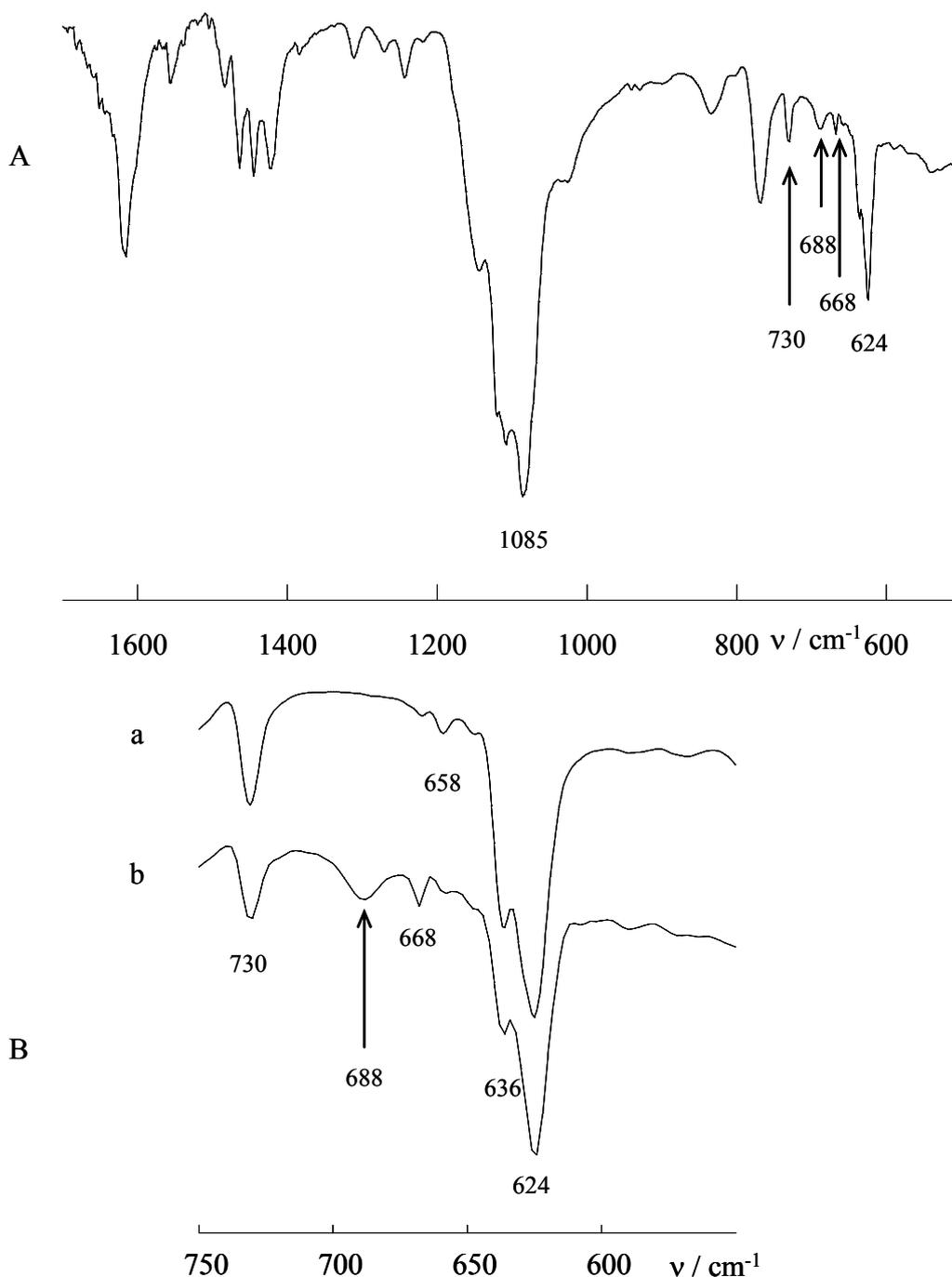


Figure II-4 : (A) et (Bb) Spectres IR du complexe **2c**, (Ba) spectre IR du complexe **1c** dans KBr.

II.2.d Electrospray.

Dans le cas de cette dernière technique, compte tenu du fait que l'élément ruthénium possède de nombreux isotopes (Figure II-5), l'allure des signaux caractéristiques des différentes formes cationiques de ces produits obtenues par la perte d'un ou plusieurs anions perchlorate permet de confirmer la structure des complexes polynucléaires.

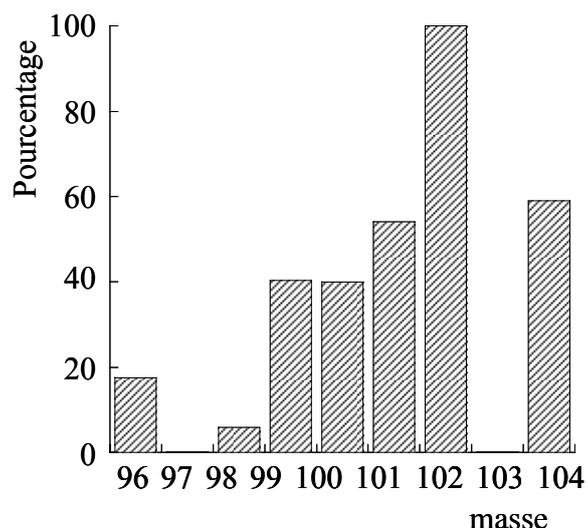


Figure II-5 : Proportion des différents isotopes du ruthénium.

Les spectres ESI-MS en mode positif des complexes **1a-c**(ClO₄)₈ et **2a-c**(ClO₄)₁₁ dans CH₃CN présentent des pics moléculaires correspondant aux différentes formes cationiques des complexes, associés à la perte d'anions perchlorate (de deux à cinq pour **1a-c** et de deux à sept pour **2a-c**). Ces cations sont notés [M - n ClO₄]ⁿ⁺ (Figure II-6), où M représente la masse des molécules **1a-c**(ClO₄)₈ ou **2a-c**(ClO₄)₁₁.

On peut préciser que dans ces conditions d'acquisition, les spectres présentent également les signaux caractéristiques de [Ru^{II}(bpy)₂(L_n)]²⁺, mais aussi ceux de complexes ayant perdu une unité [Ru^{II}(bpy)₂(L_n)]²⁺. Leur présence est certainement liée à une dégradation des complexes initiaux lors de l'ionisation dans le canon avant l'analyse, ce qui est confirmé par une plus grande contribution de ces signaux pour une tension de cône plus élevée.

Toutes les simulations isotopiques de ces signaux sont en adéquation avec les pics obtenus expérimentalement (Figure II-7).

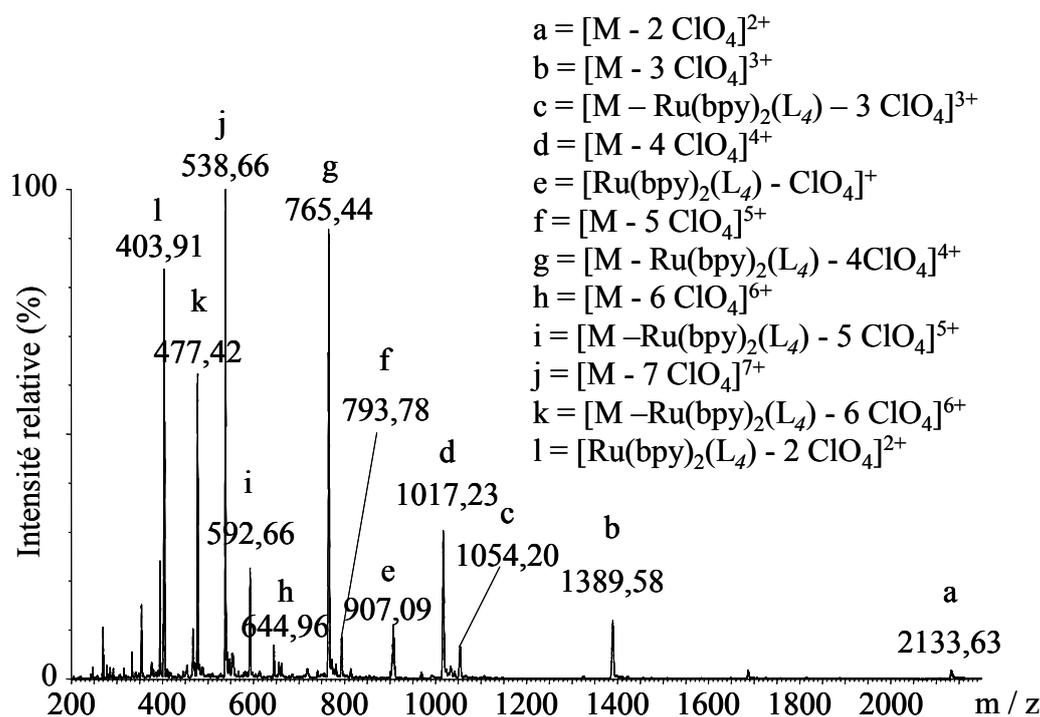


Figure II-6 : Spectre de masse électrospray en mode positif de **2b** (0,2 mM) dans CH_3CN , tension de cône = 7V.

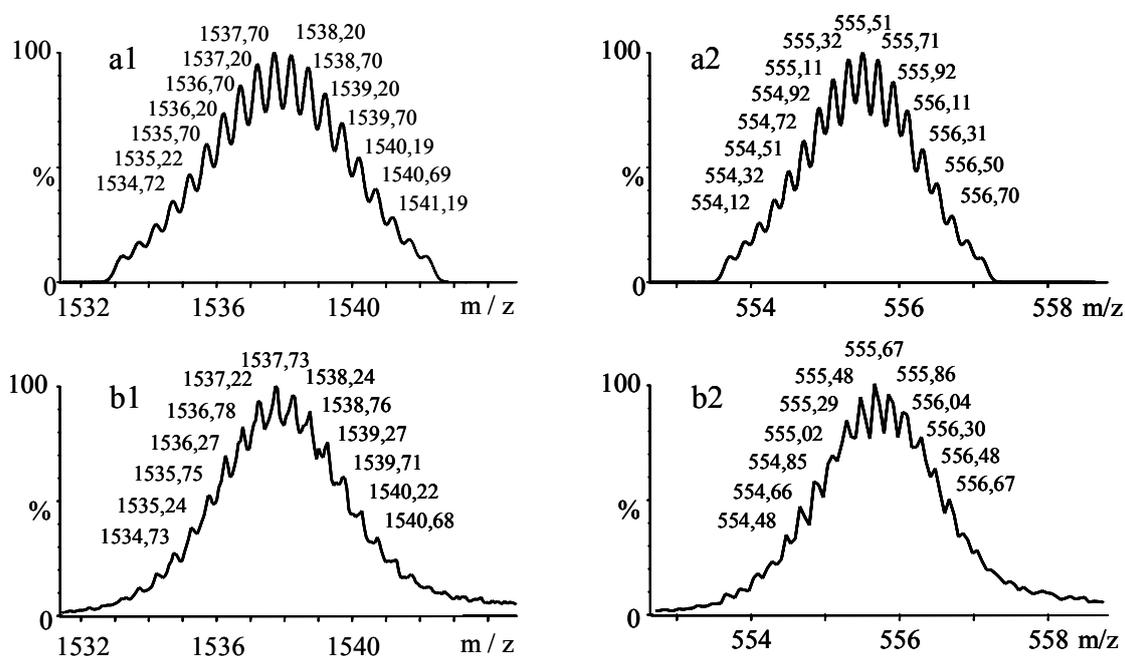


Figure II-7 : Agrandissement des massifs moléculaires à $m/z = 1537,7$ (1) ($[1b - 2 ClO_4]^{2+}$) et $555,6$ (2) ($[1b - 5 ClO_4]^{5+}$) des spectres de masse électrospray (a) théoriques et (b) expérimentaux.

III Propriétés électrochimiques des complexes dans CH₃CN.

III.1 Introduction.

Afin de faciliter l'étude électrochimique dans CH₃CN des complexes hétérobimétalliques, un rappel des propriétés des complexes monométalliques, [Ru^{II}(bpy)₂(L_n)]²⁺, [Mn^{II}(dmbpy)₃]²⁺ et [Mn₂^{III,IV}O₂(dmbpy)₄]³⁺ sera présenté. Le Tableau II-2 rassemble les données électrochimiques de l'ensemble des complexes.

Tableau II-2 : Données électrochimiques des complexes parents et hétéropolynucléaires dans CH₃CN, 0,1 M Bu₄NClO₄, ν = 100 mV.s⁻¹ ; les potentiels sont donnés versus Ag/AgNO₃ 10 mM.

Complexes ^{ref}	Processus d'oxydation			Processus de réduction		
	E _{1/2} / V (ΔE _p / mV)			E _{1/2} / V (ΔE _p / mV) ^a		
	Ru ^{III} /Ru ^{II}			1 ^{er}	2 ^{ème}	3 ^{ème}
[Ru ^{II} (bpy) ₂ (L ₂)] ^{2+,14}	0,910 (60)			-1,665 (50)	-1,855 (50)	2,105 (50)
[Ru ^{II} (bpy) ₂ (L ₄)] ^{2+,14}	0,905 (60)			-1,665 (50)	-1,862 (50)	-2,115 (50)
[Ru ^{II} (bpy) ₂ (L ₆)] ^{2+,14}	0,905 (60)			-1,665 (50)	-1,865 (50)	-2,125 (50)
	E _{1/2} / V (ΔE _p / mV) ^b		E _{pc} / V	E _{1/2} / V (ΔE _p / mV)		
	Mn ₂ ^{IV,IV} / Mn ₂ ^{III,IV}	Ru ^{III} /Ru ^{II}	Mn ₂ ^{IV,IV} / Mn ₂ ^{III,IV}	1 ^{er}	2 ^{ème}	3 ^{ème}
[Mn ₂ ^{III,IV} O ₂ (dmbpy) ₄] ^{3+,13}	0,86 (80)		-0,10			
2a	0,83	0,90 (60)	-0,14	-1,64 (80)	-1,83 (100)	-2,11 (120)
2b	0,82	0,90 (80)	-0,12	-1,64 (80)	-1,84 (80)	-2,11 (100)
2c	0,82	0,90 (80)	-0,12	-1,66 (80)	-1,85 (90)	-2,11 (100)
	E _{pa} /V ^c		E _{1/2} /V (ΔE _p /mV)	E _{1/2} /V (ΔE _p /mV)		
	Mn ^{III} /Mn ^{II}	Ru ^{III} /Ru ^{II}		1 ^{er}	2 ^{ème}	3 ^{ème}
[Mn ^{II} (dmbpy) ₃] ^{2+,13}	-			-1,77 (80)	-1,95 (70)	-2,16 (80)
1a	0,82	0,910 (60)		-1,67 (60)	-1,82 (120) ^d	-2,10 ^d
1b	0,82	0,905 (70)		-1,67 (60)	-1,80 (100) ^d	-2,20 ^d
1c	0,80	0,900 (70)		-1,66 (80)	-1,81 (60) ^d	-2,20 ^d

^a Processus de réduction centré sur les ligands

^b Potentiels déterminés par tracés sur électrode tournante

^c Potentiels déterminés à une vitesse de balayage de 5 mV.s⁻¹

^d Très fortement distordu suite à des phénomènes d'adsorption.

III.2 Rappel sur les propriétés électrochimiques des complexes monométalliques.

III.2.a Complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$.

La courbe de voltammétrie cyclique des complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$ (Figure II-8) présente, dans la région des potentiels positifs, le système monoélectronique et réversible du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ à $E_{1/2} \sim 0,91\text{V}$ ($\Delta E_p = 60\text{mV}$) (éq.9).¹⁴

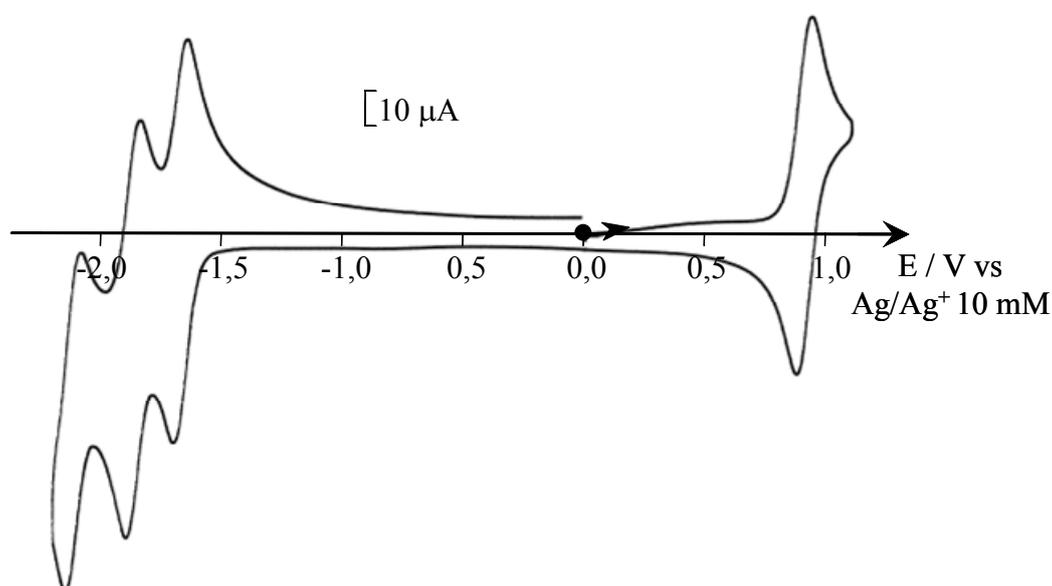
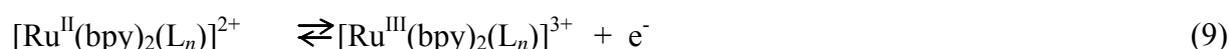


Figure II-8 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,8 mM de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)]^{2+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 sur électrode de Pt (diam. 5 mm), $v = 100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En réduction, trois systèmes réversibles centrés sur les ligands sont observés (éqs.10-12). Le système à plus bas potentiel correspond à la réduction de la bipyridine complexée au ruthénium du ligand L_n (éq.12).



Si on explore des potentiels plus négatifs, la réduction monoélectronique de la bipyridine non complexée de L_n est observée, mais son allure est fortement distordue du fait de la proximité de la réduction du milieu électrolytique. On remarque que la longueur de la chaîne alkyle du ligand L_n a peu d'influence sur les valeurs des potentiels de demi-vague des processus d'oxydation et de réduction.

L'oxydation exhaustive à 1,10 V de ces complexes consomme un électron par molécule initiale et conduit aux espèces Ru^{III} (éq.9), qui ont été caractérisées par spectrométrie UV-visible et RPE. L'oxydation conduit à la disparition de la bande MLCT de Ru^{II} à 454 nm au profit de l'apparition de deux bandes de plus faible intensité à $\lambda = 428$ et 664 nm ($\epsilon = 2900$ et $635 M^{-1}.cm^{-1}$ respectivement) (Figure II-9B).

Concernant le suivi par spectroscopie RPE, cette oxydation s'accompagne de l'apparition d'un signal centré à $g = 2,7$, alors que les complexes de ruthénium (II) sont silencieux (Figure II-9A). Dans nos conditions expérimentales, les complexes $[Ru^{III}(bpy)_2(L_n)]^{3+}$ sont stables à l'échelle de temps des électrolyses (une heure). Une électrolyse retour à 0,50 V conduit à la quasi-totale restitution des complexes initiaux.

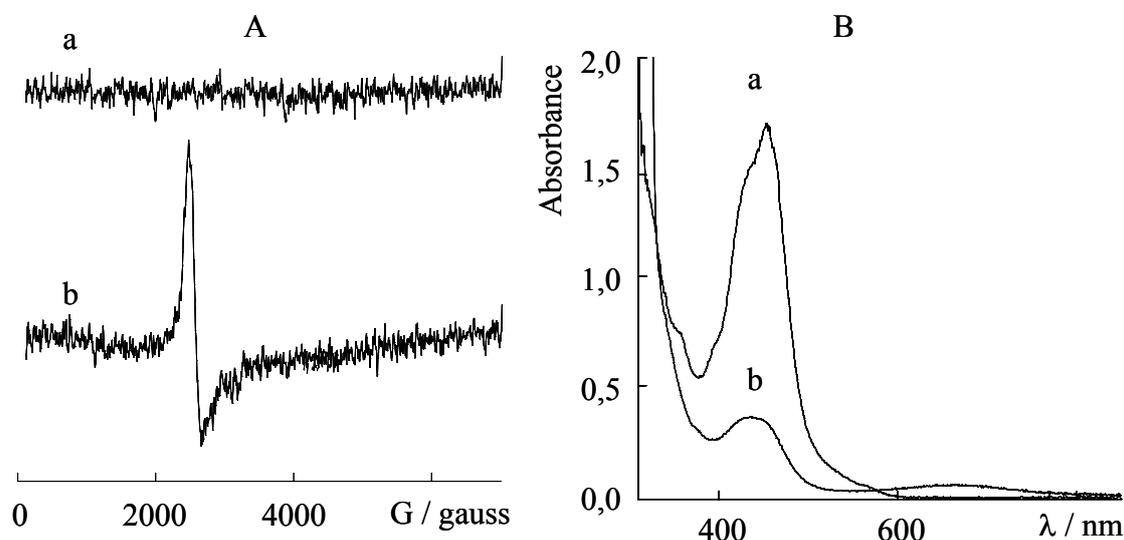


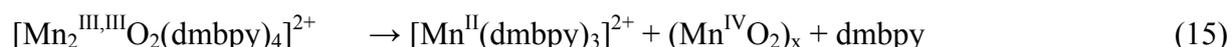
Figure II-9 : Spectres (A) RPE et (B) UV-visible d'une solution 1,3 mM de $[Ru^{II}(bpy)_2(L_6)]^{2+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , au cours d'une électrolyse : (a) solution initiale, (b) après électrolyse exhaustive à 1,10 V.

III.2.b Complexe $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$.

La courbe de voltammétrie cyclique de ce complexe présente un système d'oxydation réversible et monoélectronique correspondant au couple $\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2 / \text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2$ à $E_{1/2} = 0,86 \text{ V}$ (éq.13) (Figure II-10).



A un potentiel plus négatif, on observe le pic de réduction du complexe $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$ à $E_{pc} = -0,10 \text{ V}$, attribué à la formation transitoire du complexe $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ qui se dismute rapidement en complexe mononucléaire $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ et un oxyde de Mn^{IV} , noté $(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2)_x$ (éqs.14 et 15).



A des potentiels encore plus négatifs, on n'observe pas la réduction des ligands dmbpy.

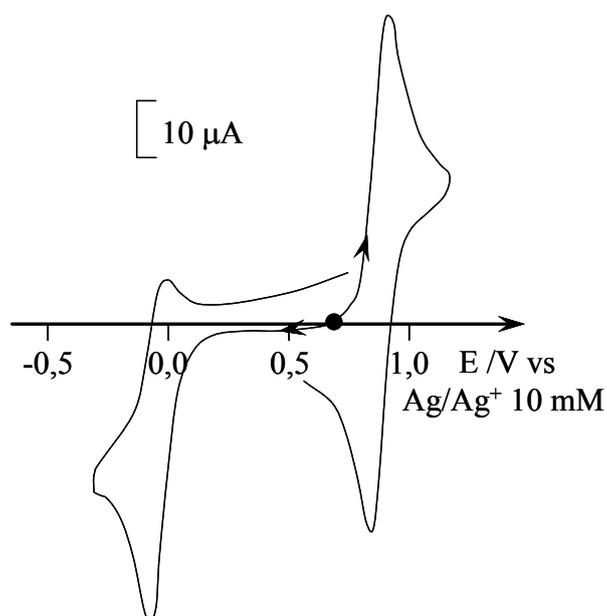


Figure II-10 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 1 mM de $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 sur électrode de Pt (diam. 5 mm), $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Une oxydation exhaustive à 1,10 V de $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$ consomme un électron par molécule et conduit au complexe $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{4+}$ (éq.13) avec un rendement estimé à 95% par la comparaison des intensités des vagues des tracés sur électrode tournante. Cette oxydation s'accompagne de changements spectroscopiques. Le spectre d'absorption visible de la solution initiale de couleur verte, présente une absorbance vers 450 nm, deux bandes fines à 525 et 555 nm et une bande large à 688 nm, caractéristique des bandes de transfert de charge des ligands oxo vers le Mn^{IV} . La formation de l'espèce oxydée $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{4+}$, de couleur brune, se traduit par une augmentation de l'absorbance entre 350 et 500 nm, l'apparition de deux épaulements à 420 et 486 nm et de deux bandes à 570 et 640 nm (Figure II-11A).

En spectroscopie RPE, l'oxydation exhaustive conduit à la disparition quasi-totale du signal initial à seize raies à $g = 2,0$, en accord avec la formation de l'espèce silencieuse $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{4+}$ (Figure II-11B).

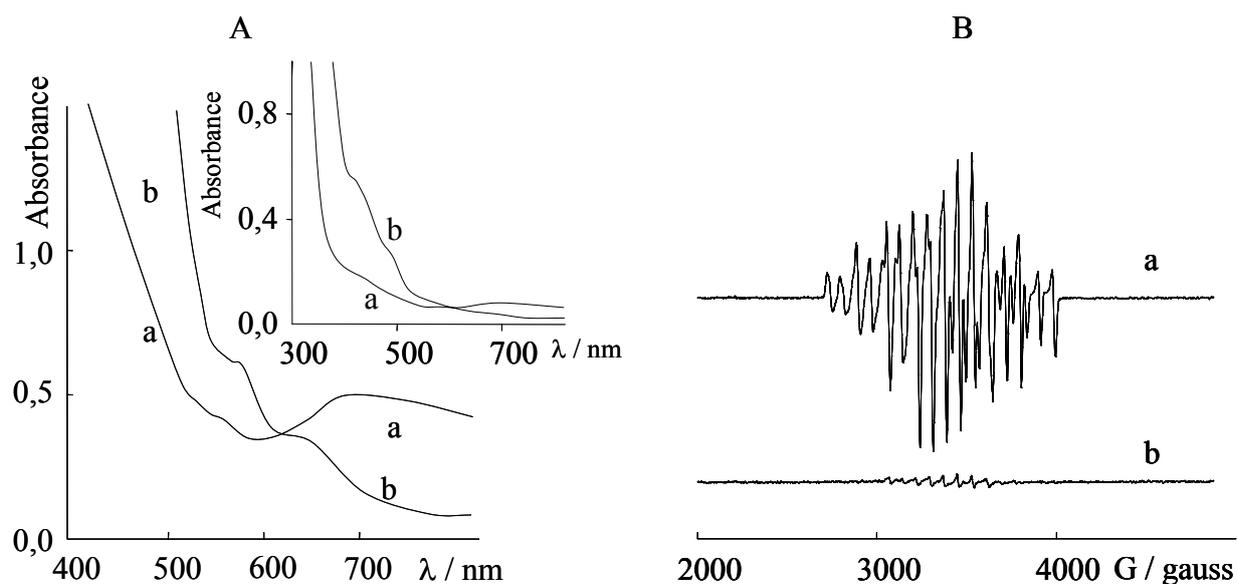


Figure II-11 : Spectres d'absorption (A) UV-Visible $l = 1 \text{ cm}$; insert: $l = 1 \text{ mm}$ et (B) RPE dans CH_3CN , $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$, d'une solution 1 mM de $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$, (a) solution initiale et (b) après électrolyse exhaustive à 1,10 V.

Une électrolyse exhaustive à 0,60 V de la solution oxydée, qui consomme 1,2 électrons par molécule, permet de régénérer l'espèce $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$ avec un rendement de 82 %.

III.2.c Complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$.

La courbe de voltammétrie cyclique du complexe mononucléaire de manganèse (Figure II-12) présente, dans le domaine des potentiels négatifs, trois systèmes réversibles de réduction centrés sur les ligands (éqs.16-18).

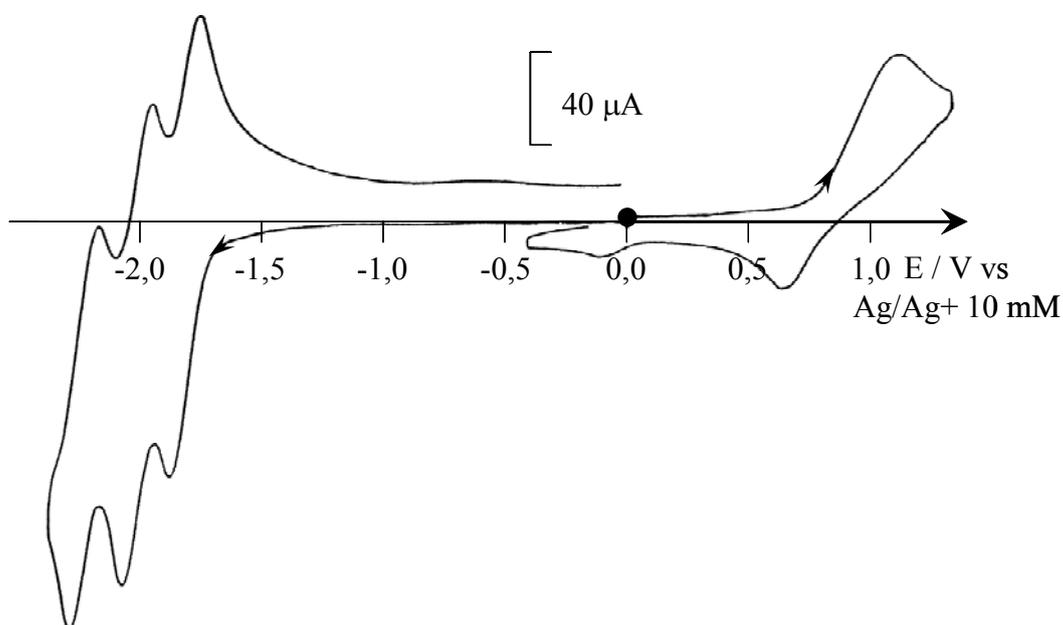
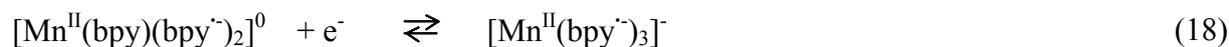
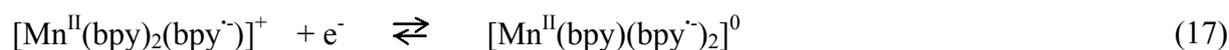
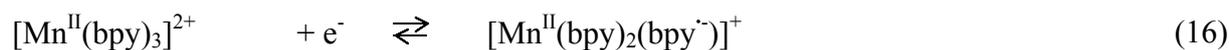


Figure II-12 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 2 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 sur électrode de Pt (diam. 5 mm.) $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Dans la région des potentiels positifs, un système d'oxydation est observé. Comme déjà évoqué par Morrison et al,¹³ ce processus anodique correspond à l'oxydation du Mn^{II} en Mn^{III} . L'espèce Mn^{III} est instable et, après dismutation, décoordination d'un ligand dmbpy et réaction avec deux molécules d'eau (résiduelle), forme le complexe $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$ (éq.19). Cette réaction conduit alors à un processus rédox qui consomme globalement 1,5 électrons par molécule de complexe initial.



Il est à noter que la formation des ponts oxo libère deux protons par complexe initial. Bien qu'un ligand dmbpy soit libéré au cours de cette oxydation, qui peut jouer le rôle de base, cette quantité est insuffisante pour capter tous les protons. Nous verrons ultérieurement que le caractère progressivement acide du milieu inhibe en partie la formation du complexe binucléaire. Ce processus électrochimique est relativement lent à l'échelle de temps de la voltammétrie cyclique puisque l'allure de la courbe est fortement dépendante de la vitesse de balayage en potentiel (Figure II-13) : à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, le système rédox est fortement distordu ($\Delta E_p = 510 \text{ mV}$, $E_{pa} = 1,15 \text{ V}$), tandis qu'à plus faible vitesse de balayage ($20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) le processus apparaît réversible ($\Delta E_p = 80 \text{ mV}$, $E_{1/2} = 0,86 \text{ V}$). Cette réversibilité apparente est due à l'oxydation conjointe de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ et de $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$ généré à l'électrode, en $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{4+}$ (éq.13).

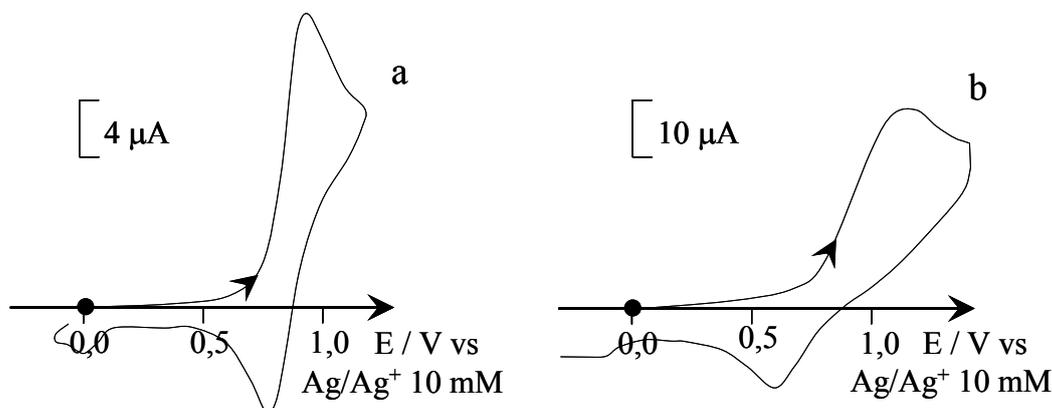


Figure II-13 : Courbes de voltammétrie cyclique dans CH_3CN , $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$ sur électrode de Pt (diam. 5 mm) d'une solution $1,2 \text{ mM}$ de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$: (a) $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et (b) $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La formation du complexe $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$ à la surface de l'électrode est mise en évidence par la présence, au cours du balayage retour, de son pic de réduction irréversible à $-0,10 \text{ V}$ (éqs.14 et 15). On peut noter qu'à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, l'intensité relative du pic de réduction du système $[\text{Mn}_2^{\text{IV,III}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}/[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ est plus faible qu'à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ce qui confirme que ce processus rédox est globalement lent.

Le complexe $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$ peut être obtenu avec un rendement maximal de 75% par une électrolyse à $0,80 \text{ V}$ après le passage de $1,5$ électrons par mole de complexe initial. Ce rendement n'est pas quantitatif car au cours de cette réaction, les protons libérés pour former les ponts oxo contribuent à la dégradation du complexe de manganèse initial.

La courbe de voltammétrie cyclique résultante montre l'électroactivité caractéristique de $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$ avec un système réversible à $E_{1/2} = 0,86 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 80 \text{ mV}$) et un pic de réduction irréversible à $E_{pc} = - 0,10 \text{ V}$, attribué à la réduction du complexe binucléaire électrogénéré (éq.19).

A des potentiels plus négatifs, on observe un second pic irréversible à $E_{pc} = - 0,80 \text{ V}$, caractéristique de la réduction des protons associés aux dmbpy libérées lors de la réaction chimique. Cette attribution est confirmée par le tracé sur une électrode de carbone vitreux qui conduit au déplacement vers les potentiels plus négatifs de ce processus rédox (éq.19).

Un suivi par spectroscopie RPE permet de vérifier cette transformation, puisque le signal large initial à six raies de Mn^{II} est remplacé par le signal à seize raies, caractéristique de l'entité $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2$. Il est à noter que ce signal contient un signal « parasite » à six raies. Nous avons pu déterminer qu'il s'agit de l'espèce $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ étant donné que ce spectre est identique à celui obtenu après simple dissolution de $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en milieu CH_3CN . La détection de cette espèce confirme que la présence des protons libérés au cours de l'oxydation contribue à la dégradation du complexe initial.

Une électrolyse à $1,10 \text{ V}$ consomme $0,5$ électron supplémentaire par manganèse et conduit à l'espèce $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{4+}$ avec un rendement de 60% . Cette dégradation partielle, durant l'électrolyse de $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{4+}$, s'accompagne de la formation en plus grande quantité de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$. Le spectre RPE de la solution finale présente uniquement le signal à six raies de cette espèce. Un suivi par spectrophotométrie UV-visible a également permis de quantifier ces transformations.

III.3 Propriétés électrochimiques des complexes hétérobimétalliques.

La courbe de voltammétrie cyclique des complexes tétra- et hexanucléaires correspond à la superposition de l'électroactivité des sous-unités ruthénium $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$ et manganèse ($[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$), dans leurs proportions respectives (3/1, $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ pour **1a-c** et 4/1, $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2$ pour **2a-c**).

De plus, les trois complexes tétra- et hexanucléaires présentent quasiment le même comportement électrochimique, la longueur de la chaîne alkyle du ligand L_n n'ayant pas d'influence significative sur la valeur des potentiels des processus d'oxydation et de réduction de ces composés.

III.3.a Complexes hexanucléaires $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\}_4]^{11+}$ (**2a-c**).

Les valeurs des potentiels des complexes **2a-c** ont été déterminées par voltammétrie cyclique (Figure II-14) et par tracé sur électrode à disque tournant. Les deux formes oxydées des complexes $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\}_4]^{12+}$ (**3a-c**) et $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\}_4]^{16+}$ (**4a-c**) ont été générées par des électrolyses exhaustives et caractérisées par spectroscopies UV-visible et RPE (Schéma II-2).

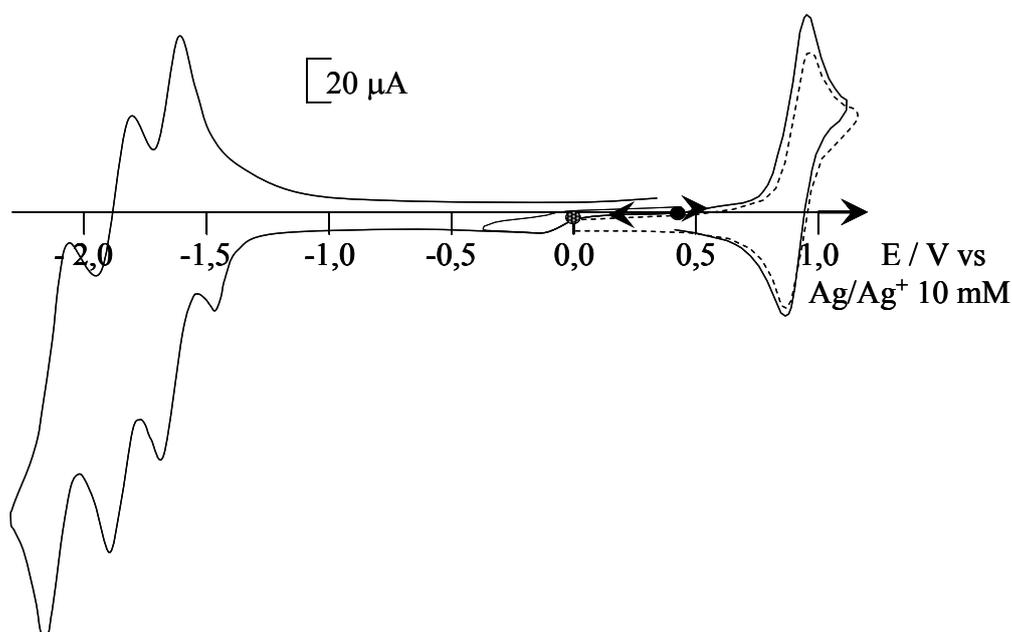


Figure II-14 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,46 mM de **2c** (traits pleins) et 1,84 mM de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_6)]^{2+}$ (traits pointillés) dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 sur électrode de Pt (diam. 5 mm); $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

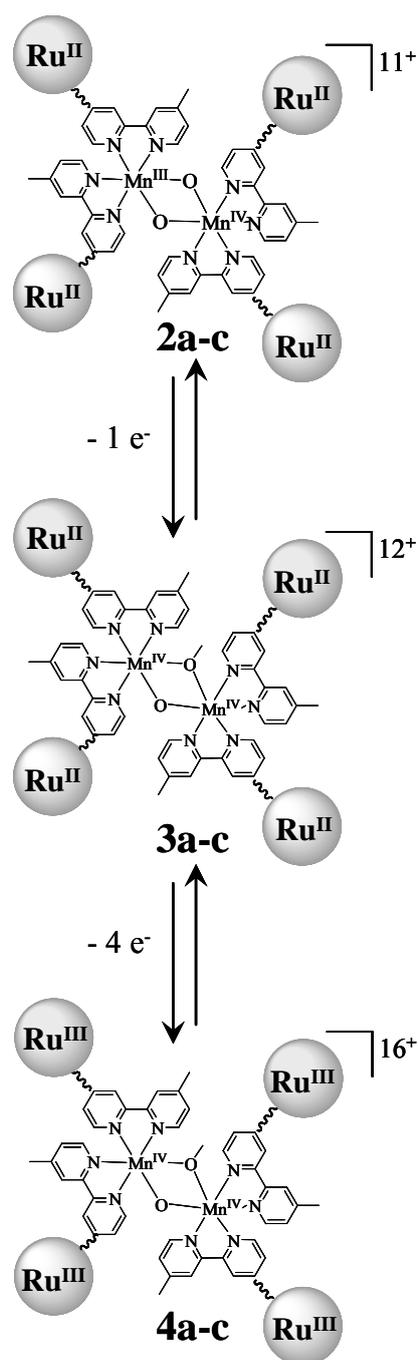


Schéma II-2 : Représentation schématique des processus d'oxydation des complexes 2a-c.

Les potentiels d'oxydation (processus réversibles) des complexes monométalliques $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$ et $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$ sont proches ($\Delta E_{1/2} = 50 \text{ mV}$), le complexe binucléaire de manganèse étant plus facilement oxydable. Pour les complexes **2a-c**, une détermination précise des potentiels d'oxydation des sous-unités Ru et Mn est difficile (Tableau II-2).

En effet, dans le domaine des potentiels positifs, à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, la courbe de voltammétrie cyclique de ces complexes semble correspondre à un seul système réversible centré à $0,90 \text{ V}$ (Figure II-14). Toutefois, on peut remarquer une légère distorsion au pied de ce pic d'oxydation. A plus faible vitesse de balayage, cette distorsion s'accroît sans cependant permettre de bien distinguer les deux processus. En revanche, par voltampérométrie sur électrode tournante, la distinction est plus aisée (Figure II-15). La vague d'oxydation de la sous-unité $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2$ apparaît comme un épaulement au pied de la vague principale relative à l'oxydation monoélectronique des quatre sous-unités Ru^{II} . La Figure II-15 permet de comparer l'intensité de la vague d'oxydation du complexe **2c** avec celle obtenue pour une solution quatre fois plus concentrée en complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_6)]^{2+}$.

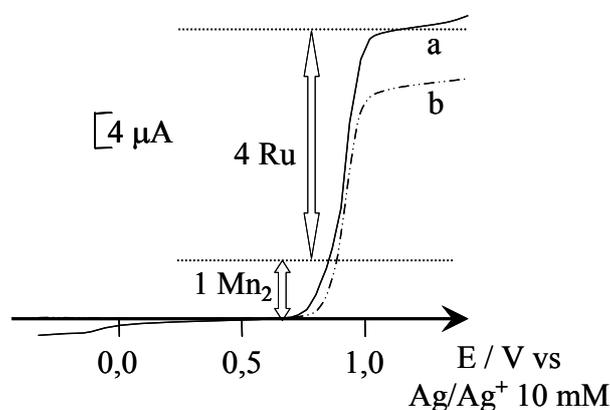
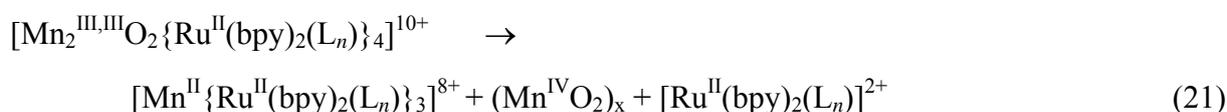
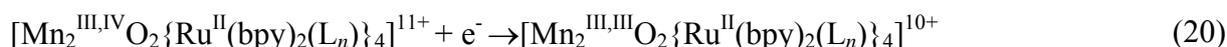


Figure II-15 : Courbes de voltammétrie tracées sur électrode tournante de Pt (diam. 2 mm , $\omega = 600 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) d'une solution (a) $0,46 \text{ mM}$ de **2c**, (b) $1,84 \text{ mM}$ de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_6)]^{2+}$.

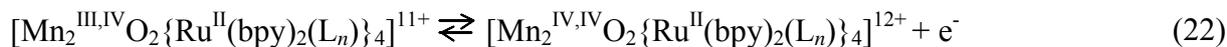
On peut remarquer que l'amplitude des deux vagues est différente. Cette différence est due à la présence du cœur binucléaire de manganèse dont l'oxydation se superpose à celle des unités Ru^{II} . La comparaison de l'allure de ces vagues permet de confirmer que l'oxydation monoélectronique de $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2$ en $\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2$ a lieu au pied de la vague d'oxydation des centres ruthénium. Le rapport des intensités de ces deux vagues est de $5/4$, en accord avec l'échange de quatre électrons pour le Ru^{II} et un électron pour le cœur binucléaire de manganèse. Cette étude a permis également de déterminer plus précisément les valeurs des potentiels des couples $\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2/\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2$ ($E_{1/2} = 0,82/0,83 \text{ V}$) et $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ ($E_{1/2} = 0,90 \text{ V}$). La différence de $E_{1/2}$, d'environ 80 mV , est supérieure à celle des complexes monométalliques isolés ($\Delta E_{1/2} = 50 \text{ mV}$). Ceci indique que les sous-unités Ru^{III} pourront jouer le rôle d'oxydant vis-à-vis du cœur $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2$.

Dans le domaine cathodique, plusieurs processus sont distingués sur la courbe de voltammétrie cyclique. Dans la fenêtre des potentiels - 0,1/- 0,2 V, un pic irréversible de faible amplitude est observé, correspondant à la réduction monoélectronique du cœur binucléaire de manganèse (éqs.20 et 21). Cette étape de réduction est également observée par voltampérométrie sur électrode tournante (Figure II-15), dont l'allure nous confirme que ce processus est relativement lent (amplitude beaucoup plus faible que celle du système d'oxydation $\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}/\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$).



A plus faible valeur de potentiel, trois systèmes réversibles sont observés qui correspondent à la réduction des sous-unités $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$ des complexes. Compte tenu de la structure des complexes, chacun de ces systèmes est relatif à l'échange simultané de quatre électrons. On peut remarquer qu'à -1,47 V un pic précède ces trois systèmes. Ce prépic, dont l'amplitude n'est pas dépendante de la concentration, peut être attribué à un phénomène capacitif.

Les deux formes oxydées des complexes hexanucléaires (**3a-c** et **4a-c**) ont pu être obtenues grâce à deux électrolyses successives à 1,10 V (éqs.22 et 23) (Schéma II-2).



Après le passage d'un faraday, **3a-c** a pu être électrogénéré avec un rendement quasi-quantitatif. Par spectrophotométrie visible, sa formation est mise en évidence par l'apparition d'un épaulement à 644 nm (bande de transfert de charge des ligands oxo vers le Mn^{IV}) aux dépens de la bande à 680 nm. Les autres bandes caractéristiques attendues à 570, 465 et 420 nm pour $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$, sont masquées par celles, plus intenses, des sous-unités Ru^{II} (Figure II-16b).

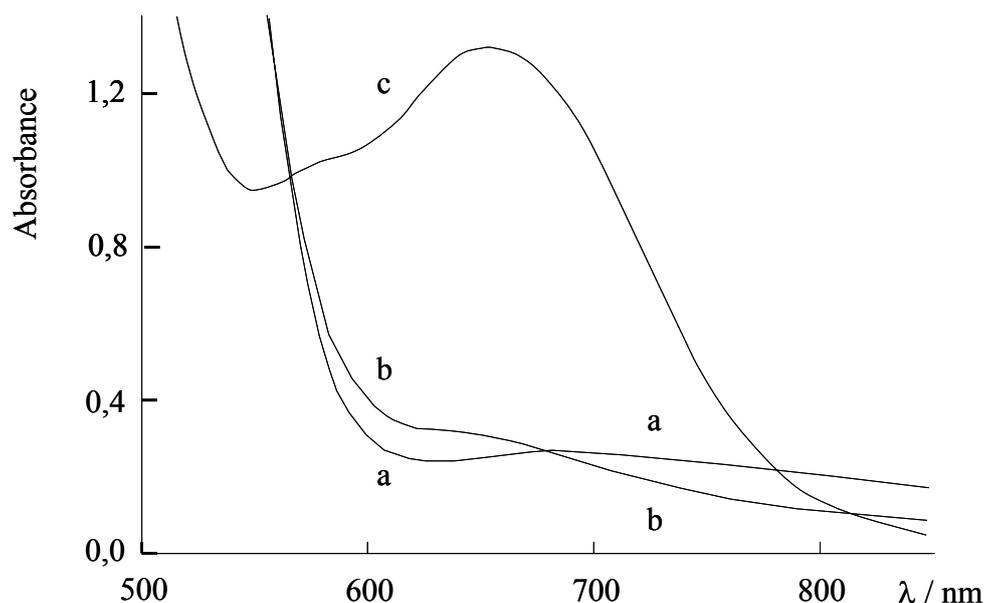


Figure II-16 : Evolution au cours d'une électrolyse à 1,10 V des spectres visible d'une solution 0,46 mM de **2c** dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , (a) solution initiale, (b) après le passage de 1 électron, (c) après électrolyse exhaustive.

Un rendement élevé pour la formation de **3a-c** est confirmé par spectroscopie RPE (Figure II-17b). Après passage d'un électron par molécule de complexe initial, le signal à seize raies de $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ a quasiment disparu, comme attendu pour la formation d'une espèce $\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}$, silencieuse.

En poursuivant l'électrolyse à 1,10 V, après le passage de quatre électrons supplémentaires, la solution devient progressivement verte, attestant ainsi que cette étape d'oxydation conduit aux complexes **4a-c**. En spectrométrie visible, cette transformation est vérifiée par la disparition de la bande visible des sous-unités Ru^{II} (454 nm) au profit de l'apparition de nouvelles bandes à 428 et 656 nm caractéristiques des sous-unités Ru^{III} . On peut noter que l'épaule à 580 nm caractéristique du cœur binucléaire $\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2$ est maintenant visible, tandis que la bande à 644 nm est masquée par celle, plus intense, du Ru^{III} (Figure II-16c). A partir des valeurs de ϵ de l'espèce Ru^{III} à 456 nm ($635 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_6)]^{2+}$) et du cœur binucléaire $\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2$ à cette même longueur d'onde, un rendement de formation de **4a-c** supérieur à 90% a pu être estimé.

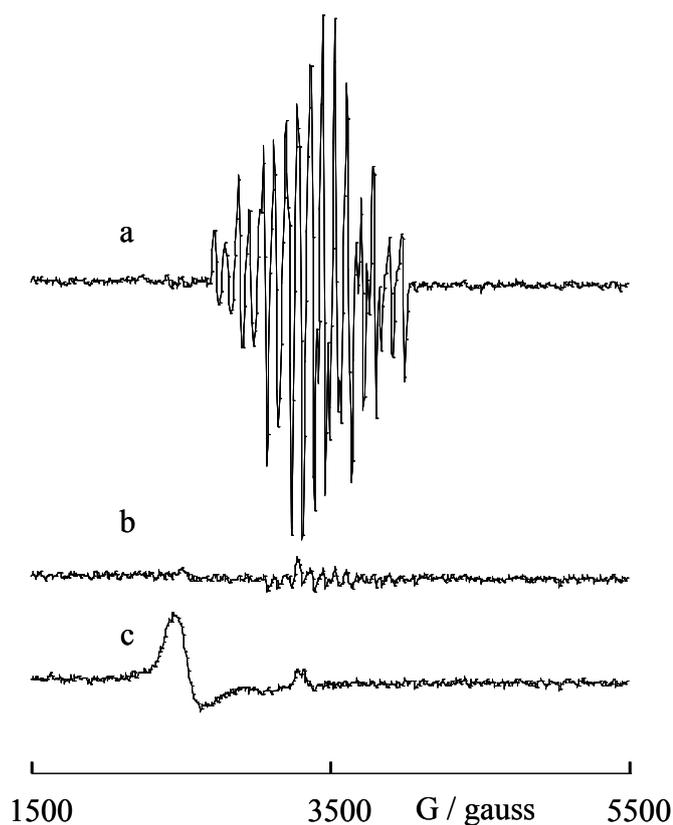


Figure II-17 : Evolution au cours d'une électrolyse à 1,10 V des spectres RPE d'une solution 0,46 mM de complexe **2c** dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , (a) solution initiale, (b) après le passage de 1 électron par complexe, (c) après électrolyse exhaustive.

La formation de **4a-c** se traduit, en spectroscopie RPE, par l'observation d'un signal large à $g = 2,7$ dû aux unités Ru^{III} (Figure II-17c). Il est à noter que ces étapes d'oxydation ne conduisent pas à la formation parasite de $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_6^{2+}$. L'analyse par voltampérométrie sur électrode tournante confirme que les formes oxydées sont formées de manière quasi-quantitative (par comparaison des intensités des vagues) (Figure II-18).

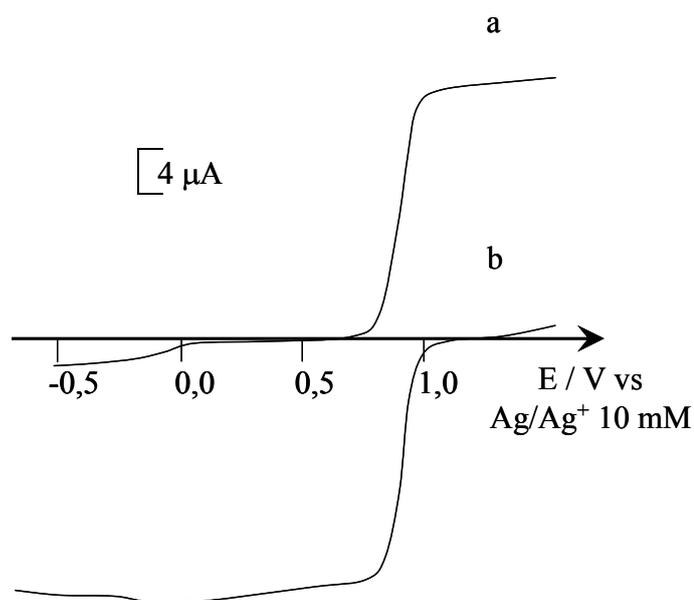


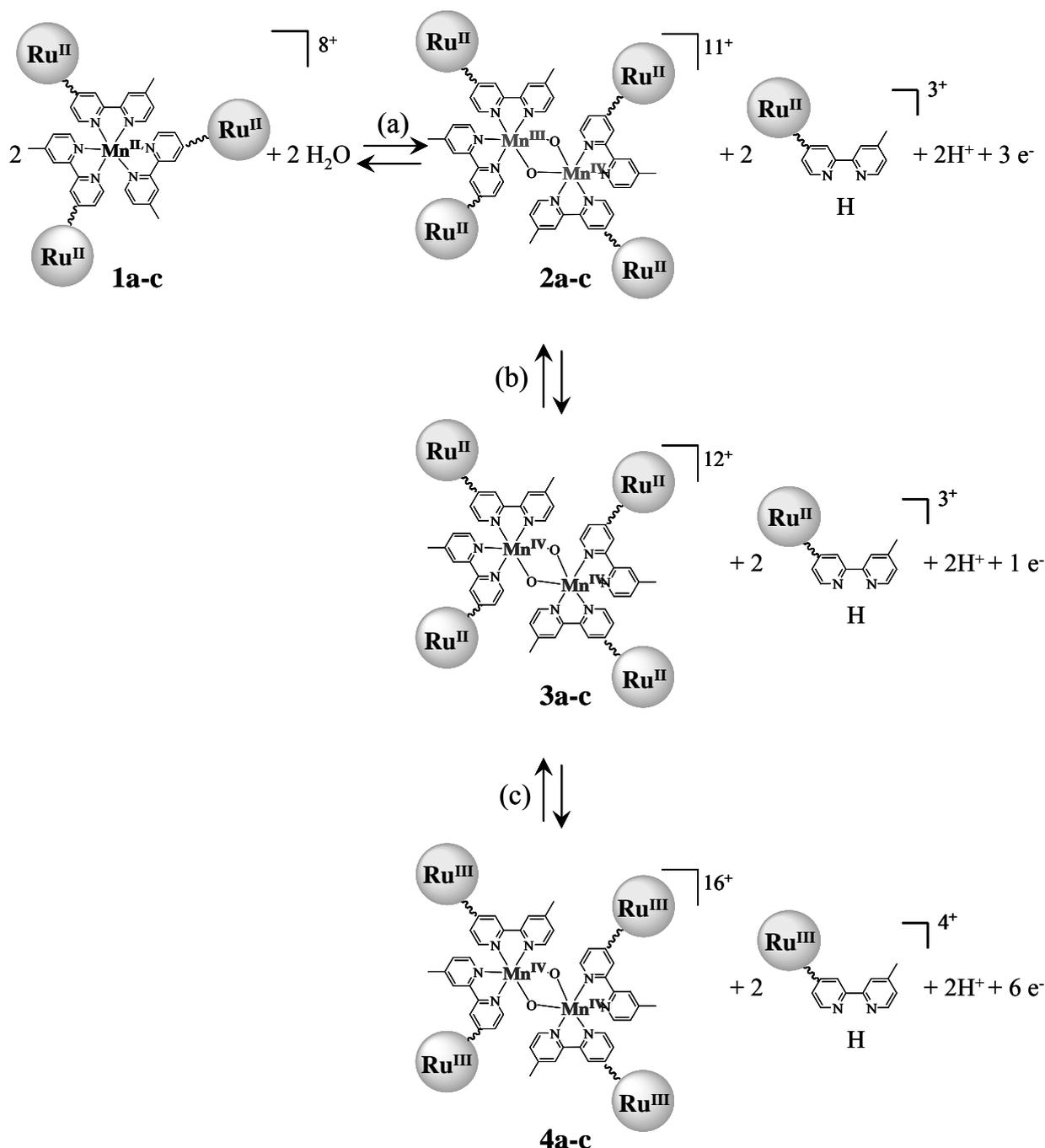
Figure II-18 : Courbes de voltammétrie tracées sur électrode tournante de Pt ($\omega = 600 \text{ trs.min}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, diam. 2 mm), d'une solution 0,62 mM de **2b** dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , (a) solution initiale, (b) après électrolyse exhaustive à 1,10 V (formation de **4b**).

De plus, nous avons également vérifié que les complexes initiaux pouvaient être régénérés de manière quantitative après réduction à 0,70 V des solutions de complexes totalement oxydés (cinq électrons consommés par molécule initiale). Il est important de préciser qu'à cette valeur de potentiel, la réduction du cœur binucléaire en Mn^{II} n'a pas lieu. Les spectres UV-Visible, ainsi que les courbes de voltammétrie cyclique, sont alors identiques à ceux des composés hexanucléaires de départ. Ceci indique que les espèces **2a-c**, **3a-c** et **4a-c** sont stables lors des processus électrochimiques.

Il est important de souligner qu'au cours de cette étude, nous avons confirmé que l'unité Ru^{III} peut être considérée comme un oxydant efficace vis-à-vis de l'unité $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2$ puisque le Ru^{II} est le dernier centre métallique à être oxydé.

III.3.b Complexes tétranucléaires $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\}_3]^{\delta+}$ (**1a-c**).

Nous allons montrer dans cette partie que les complexes hexanucléaires **2a-c** peuvent être préparés in-situ par l'oxydation électrochimique des complexes tétranucléaires **1a-c** correspondants. Les deux étapes d'oxydation ultérieures conduisant aux espèces **3a-c** et **4a-c** seront également décrites. Le Schéma II-3 résume les processus d'oxydation des complexes **1a-c**.



*Schéma II-3 : Représentation schématique des processus d'oxydation électrochimique des complexes **1a-c**.*

III.3.b.1 En absence de base.

Dans le domaine des potentiels négatifs, bien que les potentiels des systèmes de réduction centrés sur les ligands dmbpy dans les complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$ soient bien séparés (de 40 à 100 mV, Tableau II-2), sur la courbe de voltammétrie cyclique des complexes tétranucléaires (Figure II-19) seulement trois systèmes de réduction sont observés.

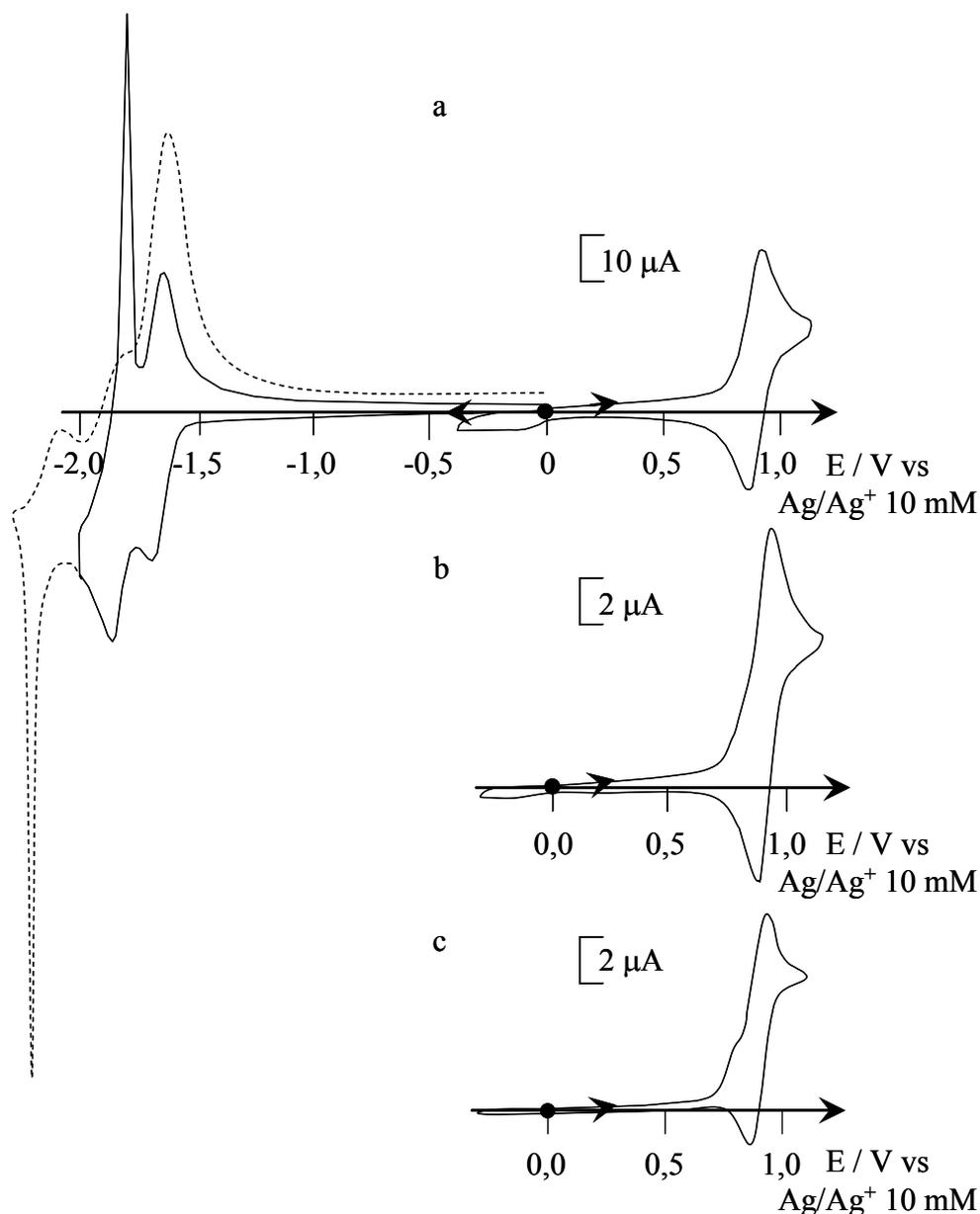
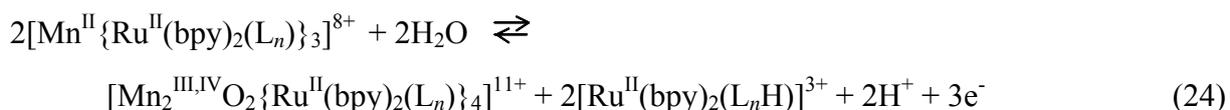


Figure II-19 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,25 mM de **1a** dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 sur électrode de Pt (diam. 5 mm), (A) $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, (B) $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, (C) $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

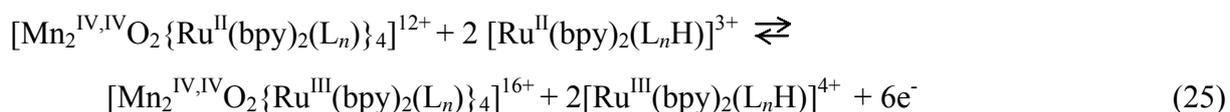
Chacun de ces systèmes correspond à l'échange de quatre électrons (un par centre métallique). Cependant, comme pour les complexes tétranucléaires de ruthénium et de fer ($[\text{Fe}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)\}_3]^{8+}$)⁹, seul le premier système est bien défini et réversible, les deux suivants étant fortement distordus par des phénomènes d'adsorption.

Comme attendu, à l'image du comportement électrochimique de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$, en oxydation, l'allure de la courbe de voltammétrie cyclique dépend de la vitesse de balayage (Figure II-19). A $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, on ne distingue qu'un seul système à $E_{1/2} = 0,90/0,91 \text{ V}$ tandis qu'à plus faible vitesse de balayage ($5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) un épaulement à $E_{\text{pa}} = 0,80/0,82 \text{ V}$, précédant le système réversible à $E_{1/2} = 0,90/0,91 \text{ V}$ est clairement observé (Figure II-19B et C). Cet épaulement est attribué à l'oxydation irréversible du Mn^{II} en Mn^{III} (éq.6). L'espèce oxydée, $[\text{Mn}^{\text{III}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\}_3]^{9+}$, n'est pas stable et conduit au complexe à valence mixte **2a-c** ainsi qu'à la libération d'une unité $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$ qui consomme la moitié des protons libérés pour former $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n\text{H})]^{3+}$ (éq.24).



La formation des complexes hexanucléaires est confirmée par l'apparition d'un pic de réduction, au cours du balayage retour, à $E_{\text{pc}} = -0,12/-0,14 \text{ V}$, correspondant à la réduction de la sous-unité $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ en complexe tétranucléaire de Mn^{II} initial (éq.24).

Le système rédox réversible situé vers $0,90 \text{ V}$ est attribué à l'oxydation conjointe de l'unité $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2$ générée à l'électrode (éq.22) et des Ru^{II} , aussi bien ceux qui sont dans les complexes **2a-c** générés à l'électrode que ceux qui sont libérés au cours de la première étape d'oxydation (éq.25).



Une première électrolyse à $0,80 \text{ V}$ de solutions de complexes **1a-c** est stoppée après le passage de 1,5 électrons par complexe initial. La solution résultante présente les caractéristiques spectroscopiques et électrochimiques d'un mélange de complexes hexanucléaires **2a-c** et de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n\text{H})]^{3+}$ (éq.24).

La formation des complexes **2a-c** est mise en évidence par l'apparition de la bande d'absorption du cœur binucléaire $Mn_2^{III,IV}O_2$ à 680 nm (Figure II-20b). Les complexes sont obtenus avec un rendement de l'ordre de 70%, estimé à partir du coefficient d'absorption molaire de ces composés (Tableau II-1).

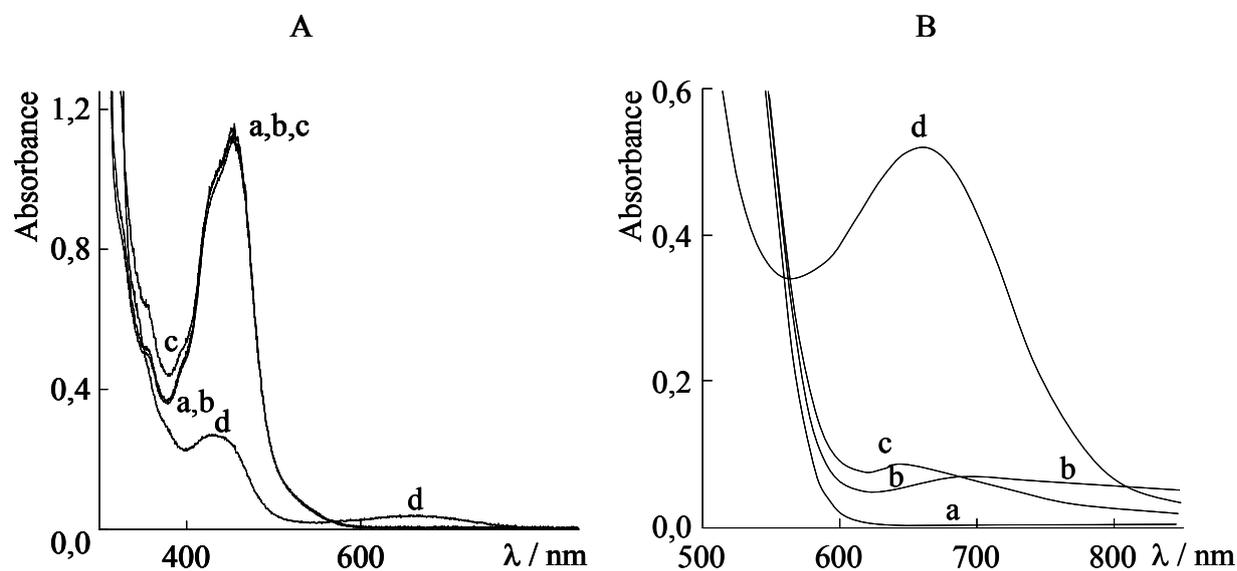


Figure II-20 : Spectres d'absorption d'une solution 0,33 mM de **1c** dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , (a) solution initiale, (b) après électrolyse à 0,80 V (1,5 électrons par Mn^{II}), (c) après électrolyse à 1,10 V (0,5 électron supplémentaire), (d) après électrolyse exhaustive à 1,10 V (3 électrons supplémentaires), (A) $l = 1$ mm, (B) $l = 1$ cm.

On peut rappeler que ces rendements sont proches de ceux obtenus pour le complexe parent, $[Mn^{II}(dmbpy)_3]^{2+}$ (75%). Dans le cas de nos complexes, comme dans le cas du ligand dmbpy, ce rendement non quantitatif est lié à la libération de protons consécutive à la formation des ponts oxo. Bien que cette oxydation s'accompagne également de la libération de complexes précurseurs de ruthénium $[Ru^{II}(bpy)_2(L_n)]^{2+}$ qui servent de base, ceux-ci sont en quantité insuffisante pour piéger la totalité des protons libérés. Ainsi, l'excès de protons libres conduit à la décooordination d'autres unités ruthénium présentes dans **1a-c**, expliquant les rendements non quantitatifs et la formation de $[Mn^{II}(CH_3CN)_6]^{2+}$. Cette dernière espèce est mise en évidence par le signal à six raies sur les spectres RPE accompagnant le signal à seize raies caractéristique de **2a-c** (Figure II-21). Compte tenu de ce rendement (70%), 30% des complexes **1a-c** initiaux sont donc dégradés en $[Ru^{II}(bpy)_2(L_nH)]^{3+}$ et Mn^{2+} .

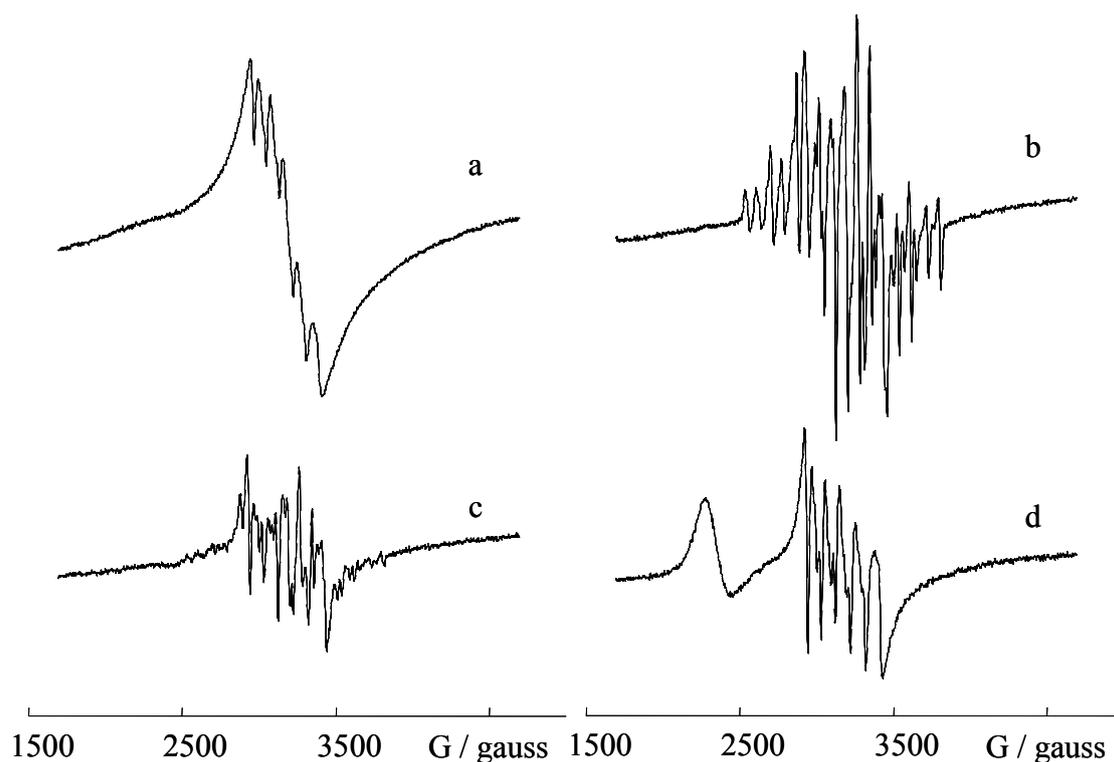


Figure II-21 : Spectres RPE d'une solution 2 mM de **1a** dans CH_3CN , 0,1 M NBu_4ClO_4 , (a) solution initiale, (b) après électrolyse à 0,80 V (1,5 électrons par complexe initial), (c) après électrolyse à 1,10 V (0,5 électron supplémentaire), (d) après électrolyse exhaustive de la solution.

La courbe de voltammétrie cyclique de la solution oxydée (Figure II-22) présente, vers - 0,10 V, le pic de réduction irréversible relatif à l'espèce **2a-c**. A un potentiel plus négatif et précédant les systèmes de réduction centrés sur les ligands, on observe un pic de réduction irréversible à $E_{\text{pc}} = - 0,80$ V correspondant à la réduction des protons complexés aux ligands L_n des unités $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n\text{H})]^{3+}$. Dans le domaine des potentiels positifs, l'oxydation du cœur binucléaire de manganèse à 0,80/0,82 V de **2a-c** n'est pas distinguable de celle des unités Ru^{II} de **2a-c** et de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n\text{H})]^{3+}$ à $E_{1/2} = 0,90/0,91$ V, même à faible vitesse de balayage. Ceci est dû, d'une part, à la faible valeur de $\Delta E_{1/2}$ des deux systèmes rédox et, d'autre part, à la relative faible intensité du système d'oxydation du manganèse comparée à celle des ruthénium (0,7 électron pour six électrons).

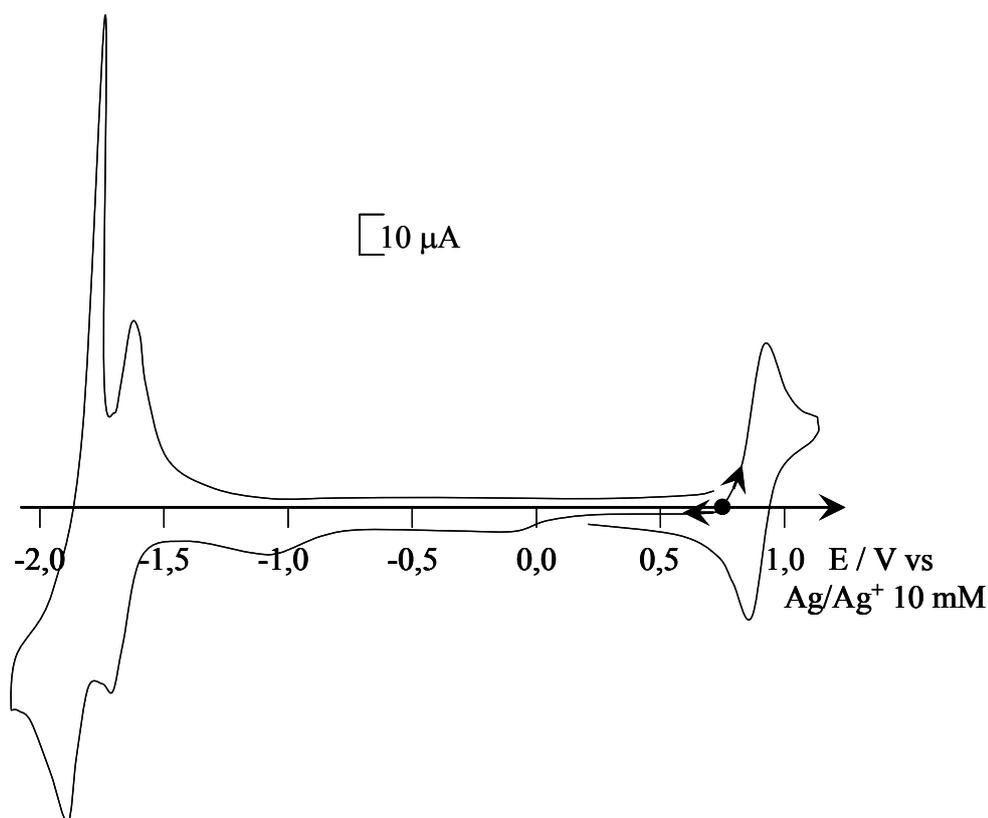


Figure II-22 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,28 mM de **1b** dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 sur électrode de Pt (diam. 5 mm), après électrolyse à 0,80 V (formation de **2b**), $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En effectuant, à partir de cette solution oxydée, une électrolyse à $E = 1,10 \text{ V}$, stoppée après le passage de 0,5 électron supplémentaire, on parvient à obtenir les complexes **3a-c** (Schéma II-3c). Un suivi par spectroscopie UV-visible permet d'identifier cette transformation par la disparition de la bande de **2a-c** à 680 nm au profit de l'apparition d'un épaulement à 644 nm (Figure II-20c).

Enfin la poursuite de l'électrolyse à 1,10 V permet l'oxydation de Ru^{II} en Ru^{III} et conduit à la formation des complexes totalement oxydés, c'est-à-dire **4a-c** mais aussi $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n\text{H})]^{4+}$ après le passage de trois électrons supplémentaires par complexe initial (éq. 16) (Schéma II-3). Par un suivi par spectrométrie visible, on observe principalement l'apparition d'une nouvelle bande à 654 nm, aux dépens de la bande MLCT à $\lambda = 454 \text{ nm}$, caractéristique de Ru^{II} , confirmant que cette oxydation conduit bien aux entités Ru^{III} (Figure II-20d).

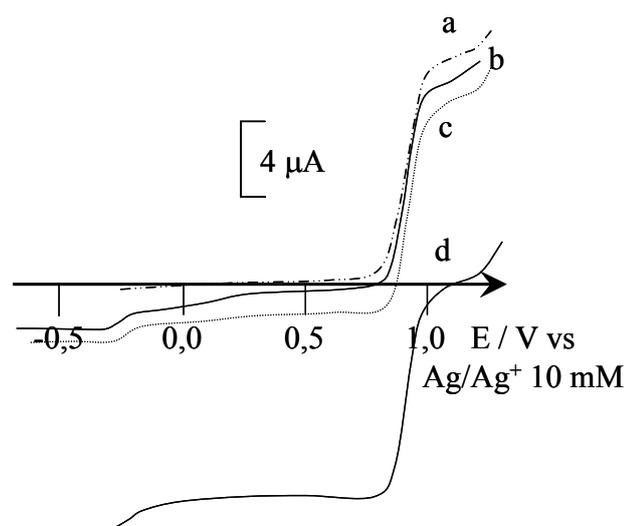
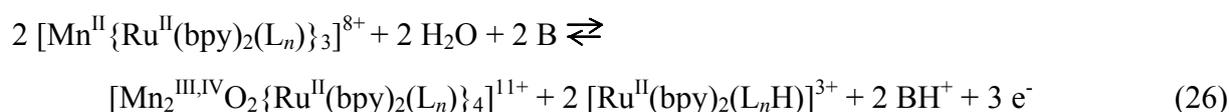


Figure II-23 : Courbes de voltammétrie tracées sur électrode tournante de Pt ($\omega = 600 \text{ trs.min}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, diam. 2 mm), d'une solution 0,26 mM de **1a** dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , (a) solution initiale, (b) après électrolyse à 0,80 V (formation de **2a**), (c) après électrolyse à 1,10 V, stoppée après 0,5 électron supplémentaire (formation de **3a**), (d) après oxydation exhaustive de la solution (formation de **4a**).

La formation de ces espèces oxydées est également confirmée par spectroscopie RPE (Figure II-21). Après oxydation en **2a-c**, le signal initial à six raies de **1a-c** (Figure II-21a) est remplacé par celui caractéristique du cœur $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2$, à seize raies centrées à $g = 2,0$ (Figure II-21b). On peut souligner que ce signal est distordu par la présence du signal à six raies de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ qui est issu de la dégradation partielle de **1a-c**. Après transformation en **3a-c**, silencieux en RPE, le seul signal observable est celui de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ à $g = 2,0$ (Figure II-21c). Enfin, pour les solutions totalement oxydées (formation de **4a-c** et $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n\text{H})]^{4+}$), le signal additionnel à $g = 2,7$ du Ru^{III} est observé. Au cours de cette dernière étape, le signal de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ augmente (Figure II-21d).

III.3.b.2 En présence de base.

Compte tenu que la libération de protons concomitante au premier processus d'oxydation contribue à des rendements non quantitatifs en espèces oxydées, nous avons envisagé d'effectuer ces différentes étapes en présence de base. Comme pour la partie « synthèse chimique des complexes hexanucléaires », notre choix s'est porté sur la 2,6-diméthyl-pyridine (B). La présence d'un équivalent molaire de B est nécessaire pour assurer la formation quantitative des complexes **2a-c** (éq.26)



Dans ces conditions, une électrolyse à 0,80 V consomme 1,5 électrons par unité Mn^{II} et permet d'obtenir quantitativement **2a-c** (Schéma II-3a). Ce résultat est confirmé par spectrométrie visible avec l'apparition de la bande à $\lambda = 680 \text{ nm}$ et par RPE, puisque dans ces conditions, le signal de **2a-c** n'est pas perturbé par la présence de l'espèce parasite $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ (Figure II-24b).

Deux électrolyses successives à 1,10 V consomment 0,5 puis 3 électrons supplémentaires par **1a-c** et conduisent également à la formation quantitative des espèces oxydées **3a-c**, **4a-c** et $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n\text{H})]^{4+}$ (Schéma II-3b et c). Suite à ces électrolyses, les spectres UV-visible sont équivalents à ceux obtenus en utilisant les complexes **2a-c** isolés. Par spectroscopie RPE, la formation parasite $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ n'est pas observée tandis que la dernière étape est mise en évidence par l'apparition du signal de Ru^{III} à $g = 2,7$ (Figure II-24c). Le caractère quantitatif de ces électrolyses est également confirmé par analyse sur électrode tournante des différentes solutions.

Dans nos conditions expérimentales, les complexes sous la forme totalement oxydée sont stables à l'échelle de temps de l'électrolyse (environ une heure). Des électrolyses retour effectuées sur ces complexes totalement oxydés consomment 5 électrons et régénèrent quantitativement les complexes initiaux (par comparaison des hauteurs de vague des tracés sur électrode tournante et des spectres UV-visible).

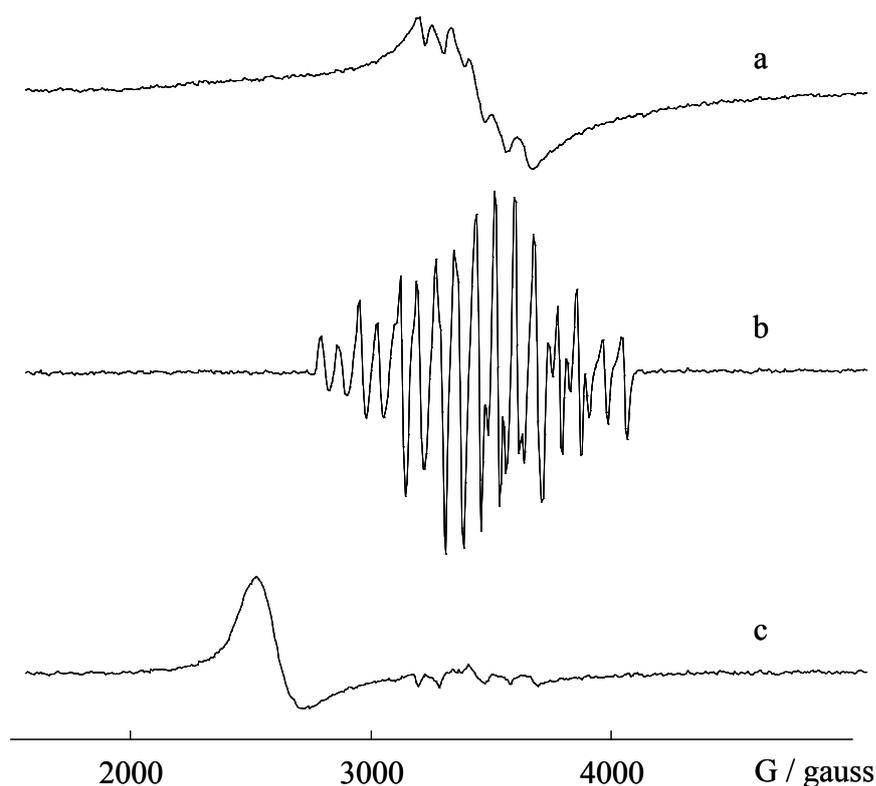
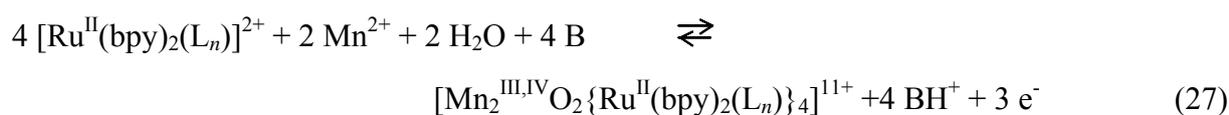


Figure II-24 : Spectres RPE d'une solution 1,60 mM de complexe **1c** dans CH_3CN , 0,1 M NBu_4ClO_4 , en présence de base, (a) solution initiale, (b) après électrolyse à 0,80 V (1,5 électrons par Mn^{II} , formation de **2c**), (c) après électrolyse à 1,10 V (3 électrons supplémentaires, formation de **4c**).

III.3.c Synthèse électrochimique des complexes **2a-c**.

Nous avons vu que, dans tous les cas, l'oxydation des complexes tétranucléaires **1a-c** conduit aux espèces stables, **2a-c**, **3a-c** et **4a-c**. Toutefois, cette oxydation s'accompagne de la décooordination d'une sous-unité $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$ par complexe **1a-c**. En conséquence, nous avons effectué une oxydation électrochimique d'un mélange de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$, de $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de base, de stœchiométrie 2/1/2, pour obtenir les complexes hexanucléaires **2a-c**, sans libération parasite de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$ (éq.27).



Dans un premier temps, les complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$ réagissent avec les ions Mn^{2+} pour conduire à la formation de **1a-c** (éq.5).

La courbe de voltammétrie cyclique de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$ présente le système réversible du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ à $E_{1/2} = 0,90 \text{ V}$ et les trois processus de réduction centrés sur les ligands (Figure II-25A, traits pleins). Après addition d'un demi-équivalent molaire de Mn^{2+} , la formation de **1a-c** est mise en évidence par la distorsion des systèmes de réduction et par l'apparition du système $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ (épaulement au pied du système $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$), (Figure II-25A, traits pointillés).

Une oxydation exhaustive à $E_{\text{pa}} = 0,80 \text{ V}$ consomme 1,5 électrons par Mn^{II} . La formation quantitative de **2a-c** en fin d'électrolyse n'a pu être obtenue qu'en effectuant des ajouts progressifs de base dans le milieu au cours de l'oxydation. Si la base est ajoutée totalement dès le début de l'électrolyse, on observe une importante formation d'un précipité marron, attribué à un oxyde de Mn^{IV} , $(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2)_x$.

La quantité de base à ajouter a donc été déterminée selon l'avancement coulométrique de la réaction (pour un électron échangé, 1,33 équivalents molaires de base sont additionnés).

Le spectre UV-visible de la solution oxydée est le même que celui d'un échantillon de **2a-c** isolé. C'est également le cas pour les courbes de voltammétrie cyclique dans la région des potentiels positifs, avec l'observation du système d'oxydation réversible du couple $\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}/\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$, qui apparaît comme un épaulement au pied du système $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$, ce système étant davantage visible à faible vitesse de balayage (Figure II-25B).

En réduction, la courbe de voltammétrie cyclique des solutions électrolysées est différente de celle d'échantillons de **2a-c** préparés par voie chimique (Figure II-25C) et présente un pic supplémentaire irréversible de réduction des protons de BH^+ à $-1,10 \text{ V}$. Ce pic est suivi, à potentiels plus négatifs, par les systèmes de réduction des ligands de **1a-c** formés à l'échelle de temps de la voltammétrie cyclique (éq.27).

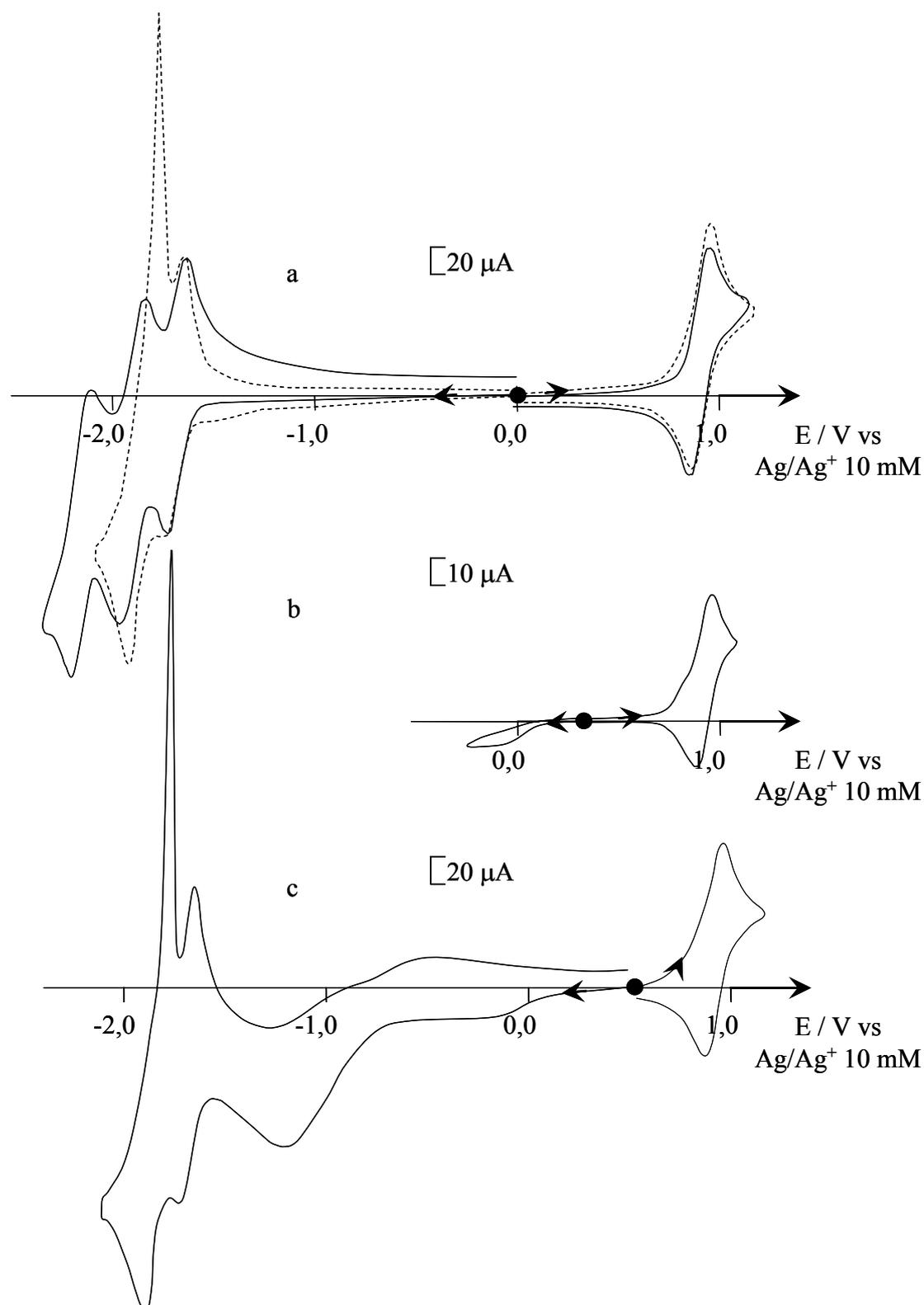


Figure II-25 : Courbes de voltammétrie cyclique (a) d'une solution 2 mM de $[Ru^{II}(bpy)_2(L_6)]^{2+}$ (traits pleins) et d'un mélange de $[Ru^{II}(bpy)_2(L_6)]^{2+}$ (2mM) et de $Mn^{II}(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (1 mM) (pointillés) dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 sur électrode de Pt (diam. 5 mm), $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, après oxydation à 0,80 V (1,5 électrons consommés) (B) $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (C) $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

III.4 Conclusion.

Cette étude électrochimique met en évidence, d'une part la bonne stabilité des formes oxydées des complexes hexanucléaires **2a-c**, **3a-c** et **4a-c**, et, d'autre part, qu'il est possible de former quantitativement in-situ les complexes **2a-c** par oxydation des complexes tétranucléaires **1a-c**.

De plus, les valeurs des potentiels d'oxydation des sous-unités manganèse des complexes **1a-c** et **2a-c** sont inférieures d'environ 80 mV à la valeur des potentiels des sous-unité Ru^{II} et ceci laisse présager que les espèces Ru^{III} photogénérées pourront oxyder les deux types de sous-unités manganèse.

IV Propriétés photophysiques des complexes.

IV.1 Introduction.

Les propriétés photophysiques des complexes tétranucléaires **1a-c** et hexanucléaires **2a-c** ont été analysées dans le but de réaliser l'oxydation photoinduite des sous-unités manganèse par l'intermédiaire de Ru^{III} jouant le rôle de photosensibilisateur rédox.

Le cycle photocatalytique envisagé est illustré sur le Schéma II-4. Le principe de fonctionnement du cycle ainsi que le choix de l'oxydant sacrificiel (un sel de diazonium) sont détaillés en annexe.

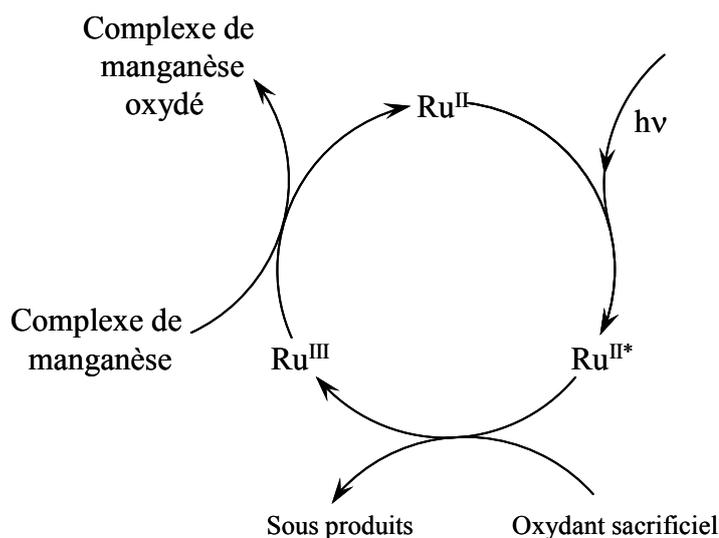


Schéma II-4 : Principe de fonctionnement d'un cycle photocatalytique.

La première étape de cette étude consiste à vérifier que la présence des sous-unités manganèse modifie peu les propriétés photophysiques des sous-unités Ru^{II}, afin que ces dernières puissent être impliquées dans des processus de transferts d'électrons photoinduits. Les propriétés photophysiques des différents complexes hétéropolynucléaires de manganèse et de ruthénium seront donc comparées avec celles des complexes précurseurs [Ru^{II}(bpy)₂(L_n)]²⁺. Après avoir vérifié la faisabilité de notre système et compte tenu des résultats obtenus au cours de l'étude électrochimique, des irradiations en continu seront effectuées en présence d'un oxydant sacrificiel dans le but d'observer la photooxydation des complexes de manganèse. Les cinétiques de transformations des différents complexes synthétisés seront comparées entre elles.

IV.2 Propriétés photophysiques des complexes monométalliques.

Les spectres d'absorption UV-visible des complexes [Ru^{II}(bpy)₂(L_n)]²⁺ sont proches de celui du complexe parent [Ru^{II}(bpy)₃]²⁺ ($\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$). Ils présentent une bande intense à 454 nm ($\epsilon \sim 12500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) caractéristique d'une bande transfert de charge métal-ligand (MLCT). De même, les caractéristiques de luminescence des complexes [Ru^{II}(bpy)₂(L_n)]²⁺ ($\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$, τ et ϕ) sont similaires à celles de [Ru^{II}(bpy)₃]²⁺.¹⁴ Le décalage en longueur d'onde de cette bande d'émission vers des valeurs plus élevées a déjà été observé et est dû à la présence des substituants alkyle donneurs d'électron portés par le ligand L_n.¹⁵ Le Tableau II-3 rassemble les valeurs des durées de vie et des rendements quantiques de luminescence des complexes [Ru^{II}(bpy)₂(L_n)]²⁺ ainsi que leurs longueurs d'onde d'absorption et d'émission.

Concernant les complexes mononucléaires de manganèse [Mn^{II}(dmbpy)₃]²⁺ et binucléaires [Mn₂^{III,IV}O₂(dmbpy)₄]³⁺, même si ces derniers présentent des propriétés d'absorption dans la gamme 600-700 nm, aucune luminescence n'a pu être détectée en solution à température ambiante dans la zone 300 -900 nm.

Tableau II-3 : Données photophysiques des complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(L_n)]^{2+}$, des complexes **1a-c** et **2a-c**, déterminées dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , en milieu désoxygéné, à 25 °C.

Complexes	$\lambda_{\text{émis}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s}$	ϕ	k_r / s^{-1}	$k_{\text{EN}} / \text{s}^{-1}$
$[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$	603	1,06	0,062	$5,8 \cdot 10^4$	
$[Ru^{II}(bpy)_2(L_2)]^{2+}$	611	1,11	0,060	$5,4 \cdot 10^4$	
$[Ru^{II}(bpy)_2(L_4)]^{2+}$	612	1,12	0,054	$4,8 \cdot 10^4$	
$[Ru^{II}(bpy)_2(L_6)]^{2+}$	612	1,13	0,059	$5,2 \cdot 10^4$	
1a	612	0,71	0,043	$6,0 \cdot 10^4$	$5,1 \cdot 10^5$
1b	612	0,96	0,046	$4,8 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^5$
1c	612	1,06	0,055	$5,2 \cdot 10^4$	$5,8 \cdot 10^4$
2a	613	0,93 ^a	0,046 ^a	$4,9 \cdot 10^4$	
2b	613	0,93 ^a	0,046 ^a	$4,9 \cdot 10^4$	
2c	613	0,92 ^a	0,048 ^a	$5,2 \cdot 10^4$	

^a valeurs déterminées à $c = 5 \cdot 10^{-6}$ M

IV.3 Propriétés photophysiques des complexes tétranucléaires.

IV.3.a Etude du processus d'extinction de luminescence de Ru^{II*} .

Les propriétés de luminescence des complexes **1a-c** dans l'acétonitrile ont été déterminées et comparées à celles des complexes précurseurs $[Ru^{II}(bpy)_2(L_n)]^{2+}$. Nous verrons que l'allure des déclin dépend de la concentration en complexe.

En effet, à forte ($> 5 \cdot 10^{-5}$ M) et à très faible concentration ($< 2 \cdot 10^{-6}$ M), le déclin est monoexponentiel, tandis qu'à des concentrations intermédiaires, la décroissance de la luminescence obéit à une équation bi-exponentielle. Nous verrons ultérieurement que ce comportement est dû à la dissociation des complexes tétranucléaires en Mn^{2+} et $[Ru^{II}(bpy)_2(L_n)]^{2+}$.

Avant d'aborder cet aspect, nous avons voulu analyser l'influence de la présence de Mn^{II} sur la luminescence de l'unité Ru^{II*} . Cette étude a été effectuée dans la fenêtre de concentration pour laquelle la forme $[Mn^{II}\{Ru^{II}(bpy)_2(L_n)\}_3]^{8+}$ est majoritaire ($> 95\%$).

Il apparaît que la présence du Mn^{II} éteint partiellement la luminescence de l'unité ruthénium. Les rendements quantiques et les durées de vie des complexes sont plus faibles que ceux des complexes précurseurs de ruthénium, [Ru^{II}(bpy)₂(L_n)]²⁺ (Tableau II-3).

De plus, les durées de vie (τ) et les rendements quantiques (ϕ) semblent dépendre de la longueur de la chaîne alkyle séparant les unités métalliques puisque la valeur de τ (1,06 μ s) pour [Mn^{II}{Ru(bpy)₂(L₆)₃}⁸⁺ est très proche de celle de son complexe précurseur (1,13 μ s) tandis que pour [Mn^{II}{Ru(bpy)₂(L₂)₃}⁸⁺ la différence est plus significative (0,76 comparé à 1,11 μ s). Le processus d'extinction de luminescence (ou quenching) de Ru^{II*} semble plus efficace lorsque la distance Ru^{II}/Mn^{II} décroît.

L'énergie de l'état excité émissif, estimée à partir du maximum de longueur d'onde d'émission, est la même pour les complexes tétranucléaires que pour les complexes précurseurs, de même que la valeur de la constante radiative (k_r) déterminée à partir du rapport entre le rendement quantique et la durée de vie ($k_r = \phi / \tau$). Cela signifie que le niveau d'énergie de l'état excité ainsi que la structure électronique de l'unité Ru^{II} ne sont pas affectés par la présence de l'unité Mn^{II}. Le processus de quenching ne peut s'expliquer que par l'existence d'un état excité centré sur l'unité Mn^{II} et situé à plus basse énergie que le niveau ³MLCT de l'unité Ru^{II}.

Pour les trois complexes tétranucléaires, τ et ϕ sont indépendants de la concentration (pour C > 5.10⁻⁵ M). Le quenching obéit donc davantage à un processus intramoléculaire qu'intermoléculaire. Le même phénomène a été observé pour des complexes tétranucléaires de ruthénium et de fer, [Fe^{II}{Ru^{II}(bpy)₂(L_n)₃}^{8+,9}. Le caractère intramoléculaire est certainement dû au fait que l'encombrement du métal central par les trois unités ruthénium interdit l'approche d'un autre complexe. Les constantes de quenching intramoléculaire (k_{EN}) ont été déterminées selon l'équation 28.

$$k_{EN} = \frac{1}{\tau_{[Mn^{II}\{Ru^{II}(bpy)_2(L_n)_3\}^{8+}]}} - \frac{1}{\tau_{[Ru^{II}(bpy)_2(L_n)_2]^{2+}}} \quad (28)$$

Ces valeurs sont relativement faibles (Tableau II-3), et sont du même ordre de grandeur que k_r , ce qui implique que le quenching intramoléculaire est un processus de désactivation peu efficace de l'unité Ru^{II*}. Ce résultat important permet d'envisager la formation de l'unité Ru^{III} via un accepteur d'électron externe.

Le mécanisme de quenching de luminescence peut être dû à un transfert d'électron ou bien d'énergie (éqs.29 et 30).



L'étude électrochimique permet de dire que le transfert d'électron photoinduit (éq.29) ne peut être envisagé. En effet, compte tenu de la longueur d'onde d'émission (612 nm, i.e. 2,03 eV), le potentiel du couple $\text{Ru}^{\text{II}*}/\text{Ru}^{\text{I}}$ est environ 400 mV inférieur à celui du couple $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$. Le quenching est donc dû essentiellement à un phénomène de transfert d'énergie (éq.30).

Ce processus requiert un recouvrement non négligeable entre le spectre d'absorption du quencheur et le spectre d'émission de l'émetteur. Malgré l'absence de bande d'absorption dans le domaine du visible, il est connu que les complexes de manganèse octaédriques présentent des états excités de faible énergie (transitions d-d) dont les transitions à partir de l'état fondamental sont interdites en considérant les spins électroniques mis en jeu.^{2,16} Compte tenu de cette interdiction, ces transitions électroniques ne sont pas détectées sur le spectre d'absorption dans le domaine du visible. Toutefois, certains auteurs ont observé pour des complexes de manganèse (II) à haut spin, une émission à basse température (77 K), située entre 595 et 660 nm, qui est attribuée à la relaxation d'orbitales d.¹⁷

Concernant le mécanisme de transfert d'énergie mis en jeu, on peut observer une dépendance de la valeur de k_{EN} selon la distance intermétallique $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ (Figure II-26).

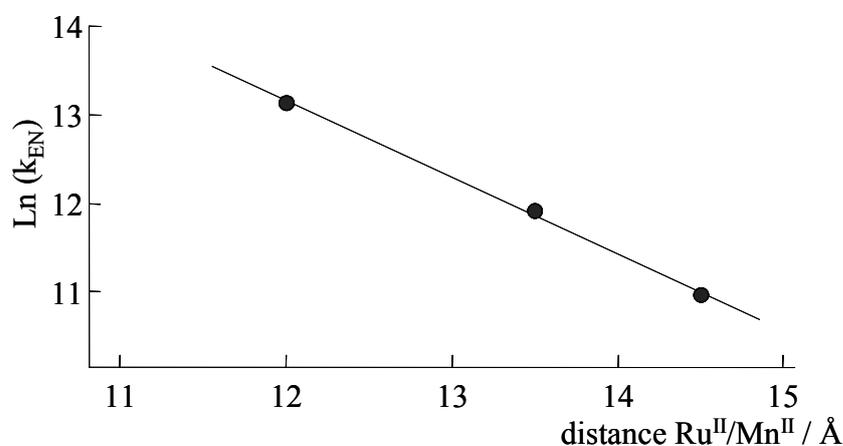


Figure II-26 : Evolution de la constante de quenching intramoléculaire (k_{EN}) en fonction de la distance $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ (déterminée par modélisation moléculaire).

Il existe deux mécanismes majeurs de transfert d'énergie. Le premier, appelé mécanisme de Förster ou mécanisme d'interaction dipolaire, peut avoir lieu sur des distances relativement longues (jusqu'à 50 Å), mais n'est favorable qu'entre états de même multiplicité de spin. Le second, appelé mécanisme de Dexter ou mécanisme par échange, a lieu à courte distance et nécessite en principe le recouvrement des orbitales du donneur et de l'accepteur, pour permettre l'échange d'électron. Suivant ce mécanisme, la constante de transfert d'électron est de la forme (éq.31).

$$k_{EN} = k_0 \exp(-\beta R) \int F_D(\nu) \varepsilon_A(\nu) d\nu \quad (31)$$

où le terme intégrale traduit le recouvrement entre le spectre d'émission normalisé du donneur $F_D(\nu)$ et le spectre d'absorption de l'accepteur $\varepsilon_A(\nu)$ et R est la distance entre le donneur $\text{Ru}^{\text{II}*}$ et l'accepteur Mn^{II} . La Figure II-26 est en accord avec un mécanisme de quenching par échange même s'il n'existe pas, dans nos structures, de chemin direct de conjugaison entre le donneur et l'accepteur.

Bien que nous ne disposions que de trois points expérimentaux, la variation de $\ln(k_{EN})$ selon r semble être une droite permettant la détermination de la valeur de la pente $\beta = 0,87 \text{ \AA}^{-1}$. Cette valeur est assez proche de celle déterminée par Hammarström et coll. ($\beta = 1 \text{ \AA}^{-1}$) pour des systèmes analogues à ligands pontants non conjugués mettant en jeu un quenching du $\text{Ru}^{\text{II}*}$ par des complexes de manganèse.^{2,18} La valeur de β paraît ici trop faible pour que transfert d'électron soit dû à un effet tunnel ou ait lieu à travers le squelette σ . De plus, une étude par modélisation moléculaire dynamique n'a pas pu mettre en évidence de conformation repliée dans laquelle on aurait un éventuel recouvrement direct des orbitales du donneur et de l'accepteur. Larson et al.¹⁹ ont suggéré pour des systèmes similaires de ruthénium et de fer ayant des valeurs de β proches, une participation du solvant dans le processus de transfert d'électron, ce qui pourrait être le cas pour nos complexes tétranucléaires de ruthénium et de manganèse.

IV.3.b Influence de la concentration.

Les propriétés photophysiques des complexes tétranucléaires dépendent de la concentration en complexe. Pour des concentrations inférieures à 10^{-6} M , les déclins de luminescence sont monoexponentiels avec des paramètres τ et ϕ caractéristiques des

Chapitre II : Synthèse, étude des propriétés électrochimiques, photophysiques et des transferts d'électrons photoinduits dans des complexes hétérobimétalliques de ruthénium et de manganèse connectés par des ligands bis-bipyridiniques.

complexes précurseurs $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$. En augmentant la concentration, les déclin deviennent biexponentiels, puis pour des concentrations plus élevées ($c > 5.10^{-5}$ M), la décroissance de la luminescence redevient monoexponentielle avec des paramètres τ et ϕ différents et attribués aux complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\}_3]^{8+}$. Ce résultat est attribué à une dissociation partielle des complexes (éq.32), avec une composante correspondant aux complexes tétranucléaires et une seconde composante caractéristique des espèces $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$.



Les valeurs de la constante de complexation ont ainsi pu être déterminées, en étudiant le comportement photochimique de solutions de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$ auxquelles ont été ajoutées des quantités croissantes de perchlorate de manganèse. A partir des valeurs de rendements quantiques de luminescence, en considérant le poids relatif de chacune des composantes (Figure II-27) (éq.33), les constantes d'association (K_{ass}) ont été déterminées pour les trois complexes, (Tableau II-4).

$$\phi = x \phi_{[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)_2]^{2+}} + (1-x) \phi_{[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\}_3]^{8+}} \quad (33)$$

où $\phi_{[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)_2]^{2+}}$ et $\phi_{[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\}_3]^{8+}}$ sont respectivement les rendements quantiques de luminescence des complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$ et $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\}_3]^{8+}$, et où x représente la fraction de complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$ « libre ». La constante d'association K_{ass} est ainsi définie par l'équation 34 :

$$K_{\text{ass}} = \frac{(1-x)}{x^3 [\text{Mn}^{2+}]_{\text{libre}} C^2} \quad (34)$$

où C est la concentration initiale en $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$, $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{libre}}$ la concentration en manganèse non complexé ($[\text{Mn}^{2+}]_{\text{libre}} = [\text{Mn}^{2+}]_{\text{tot}} - C(1-x)$). Cette constante d'association peut également être déterminée en utilisant l'évolution des durées de vie en fonction de la concentration, où les deux composantes de la biexponentielle correspondent respectivement aux durées de vie de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+*}$ et de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\}_3]^{8+*}$.

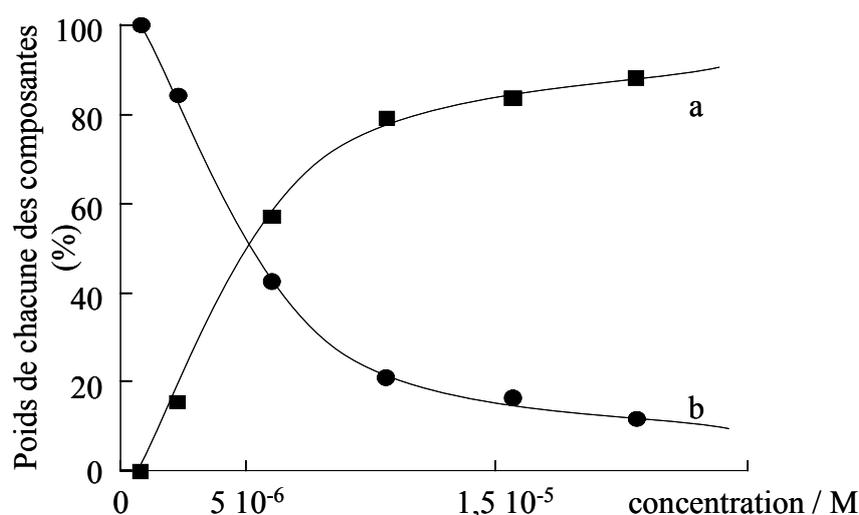


Figure II-27 : Evolution des poids relatifs des deux composantes du rendement quantique de luminescence d'une solution de **1a** en fonction de la concentration (a) : poids de la composante **1a** et (b) : poids de la composante $[Ru^{II}(bpy)_2(L_2)]^{2+}$.

On peut remarquer que les valeurs de K_{ass} (Tableau II-4) sont en bon accord avec le caractère donneur d'électron de la chaîne alkyle pontante, la constante la plus élevée étant obtenue pour **1c**, tandis que le complexe le plus sensible vis-à-vis de la dissociation est **1a**. A partir de ces résultats, on peut considérer que le phénomène de dissociation peut être considéré comme négligeable (inférieur à 5 %) pour des concentrations supérieures à $5 \cdot 10^{-5}$ M. Il est à noter que ces valeurs sont très proches de celle déterminée par mesure spectroscopique avec le ligand dmbpy ($K_{ass} = 10^{16}$).

Tableau II-4 : Constantes d'association (K_{ass}) et données photophysiques des complexes tétranucléaires **1a-c** à différentes concentrations dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 en milieu désaérogéné à 25°C.

Complexes	$\tau / \mu s$	$\tau / \mu s$	ϕ	ϕ	K_{ass}
	$C < 10^{-6}$ M	$C > 5 \cdot 10^{-5}$ M	$C < 10^{-6}$ M	$C > 5 \cdot 10^{-5}$ M	
1a	1,10	0,71	0,043	0,060	$3 \cdot 10^{15}$
1b	1,11	0,96	0,046	0,054	$2 \cdot 10^{16}$
1c	1,12	1,06	0,055	0,058	$1 \cdot 10^{17}$

IV.4 Propriétés photophysiques des complexes hexanucléaires.

En milieu CH₃CN, 0,1 M Bu₄NClO₄, on peut noter qu'en faisant varier la concentration, les déclin de luminescence sont toujours monoexponentiels, indiquant qu'il n'y a pas, dans ce cas, de dissociation. Ce phénomène a été confirmé en vérifiant que le rapport de l'absorbance à $\lambda = 680$ nm (caractéristique du cœur binucléaire de manganèse) avec celle à $\lambda = 454$ nm (relative à Ru^{II}) reste constant dans la gamme de concentration explorée ($C > 10^{-6}$ M). Le Tableau II-3 rassemble les valeurs de τ et ϕ des complexes hexanucléaires, **2a-c**.

Il faut également préciser que les niveaux d'énergie des états excités ainsi que les structures électroniques des unités Ru^{II} sont peu affectés par la présence du centre binucléaire de manganèse puisque les longueurs d'onde d'émission des complexes hexanucléaires sont proches de celles des complexes précurseurs ($\lambda_{\text{emis}}^{\text{max}} = 613 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$), ainsi que les constantes radiatives ($k_r = \phi / \tau$).

Les valeurs des rendements quantiques de luminescence (ϕ) ainsi que celles des durées de vie (τ) des complexes hexanucléaires se sont révélées être dépendantes de la concentration. Ce résultat montre qu'il existe un quenching intermoléculaire contrairement à ce qui a été observé avec les complexes **1a-c**.

Ici, compte tenu de la structure, on peut supposer que l'accessibilité au cœur binucléaire est plus importante que pour le complexe tétranucléaire. Un Ru^{II*} d'une molécule de complexe pourrait donc interagir avec le cœur Mn₂^{III,IV}O₂ d'une autre. Comme la dissociation de ces complexes n'existe pas, on peut immédiatement considérer qu'une contribution parallèle intramoléculaire est très faible, puisqu'à très faibles concentrations, les valeurs de τ et ϕ sont très proches de celles des complexes précurseurs [Ru^{II}(bpy)₂(L_n)]²⁺. Une contribution intramoléculaire plus importante aurait conduit, à très faibles concentrations, à des valeurs de τ et ϕ différentes de celles de [Ru^{II}(bpy)₂(L_n)]²⁺.

Afin de déterminer les valeurs des constantes de quenching (k_q), une équation de Stern-Volmer, basée sur les mesures de durées de vie a été utilisée (éq.35, Figure II-28).

$$\tau_0 / \tau = 1 + k_q \cdot \tau_0 \cdot [\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2 \{ \text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n) \}_4]^{11+} \quad (35)$$

Dans cette équation, τ est la valeur de la durée de vie des complexes **2a-c** à différentes concentrations et τ_0 est la valeur de la durée de vie des complexes précurseurs $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)]^{2+}$.

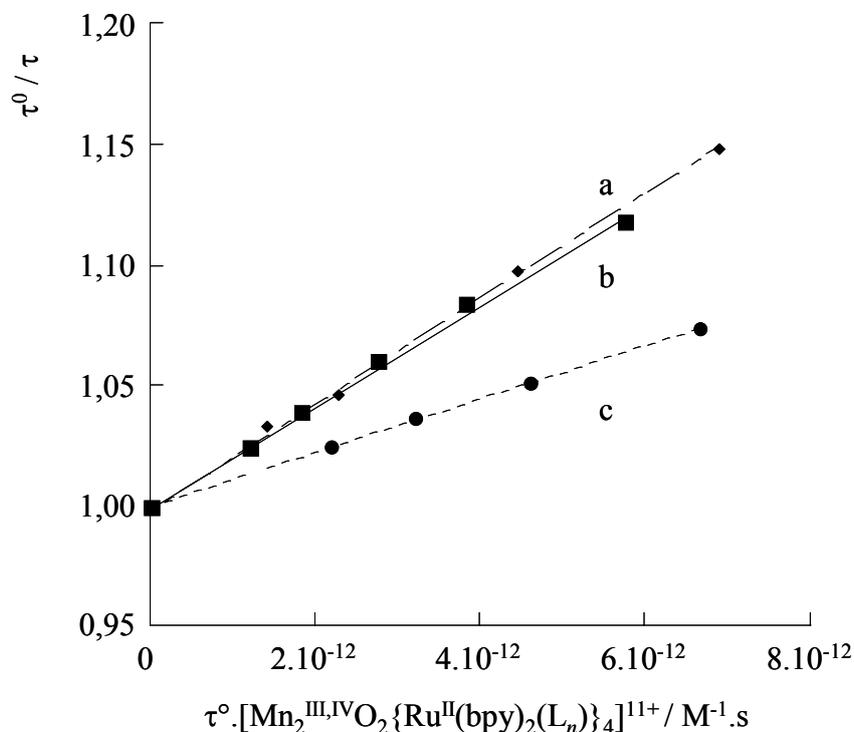
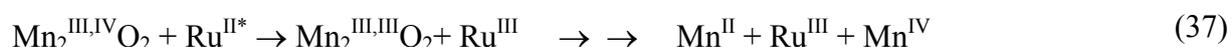


Figure II-28 : Tracés de Stern-Volmer dans CH_3CN , $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$, de solutions désoxygénées de $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\}_4]^{11+}$; (a) **2b**, (b) **2c** et (c) **2a**.

Les valeurs de k_q pour les trois complexes hexanucléaires sont semblables et comprises entre 1 et $2 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que la constante diffusionnelle des complexes, ce qui traduit un quenching efficace, limité par la diffusion des molécules. La désactivation de $\text{Ru}^{\text{II}*}$ peut suivre deux processus différents, mettant en jeu soit un phénomène de transfert d'énergie, soit un processus rédox, comme il a été démontré dans une étude effectuée au laboratoire sur les complexes parents, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$.¹⁰ Concernant le processus rédox photoinduit, deux réactions peuvent être envisagées :



Le processus de l'équation 36 est interdit d'un point de vue thermodynamique puisque $E^\circ \text{Ru}^{\text{II}*} / \text{Ru}^{\text{I}}$ est d'environ 0,50 V et que l'oxydation de $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2$ est observée à 0,82 V. En revanche, pour le processus décrit par l'équation 37, la réaction est fortement exergonique ($E^\circ \text{Ru}^{\text{III}} / \text{Ru}^{\text{II}*} = -1,20 \text{ V}$, $E^\circ \text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2 / \text{Mn}_2^{\text{III,III}}\text{O}_2 = -0,13 \text{ V}$).

En ce qui concerne la désactivation de $\text{Ru}^{\text{II}*}$ par transfert d'énergie, ce phénomène peut avoir lieu compte tenu de la superposition non négligeable du spectre d'émission de $\text{Ru}^{\text{II}*}$ et de celui d'absorption du coeur $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2$.

Un tel comportement a déjà été observé pour des complexes hétéro-binucléaires de ruthénium et de fer, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{4+}$ ($n = 2, 4, 6$), dans lesquels τ diminue lorsque la concentration en complexes augmente.¹⁴ Il a été démontré que dans ces complexes, un quenching par transfert d'énergie avait lieu. Il a été attribué à deux phénomènes compétitifs : un processus de super-échange électronique et un transfert radiatif trivial où les photons émis sont absorbés par l'unité Fe^{II} .

Dans le cas de nos composés, compte tenu que les valeurs de ϵ de $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2$ sont très inférieures à celles du fer (~ 600 comparé à $8500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), ce processus trivial peut être considéré comme négligeable.

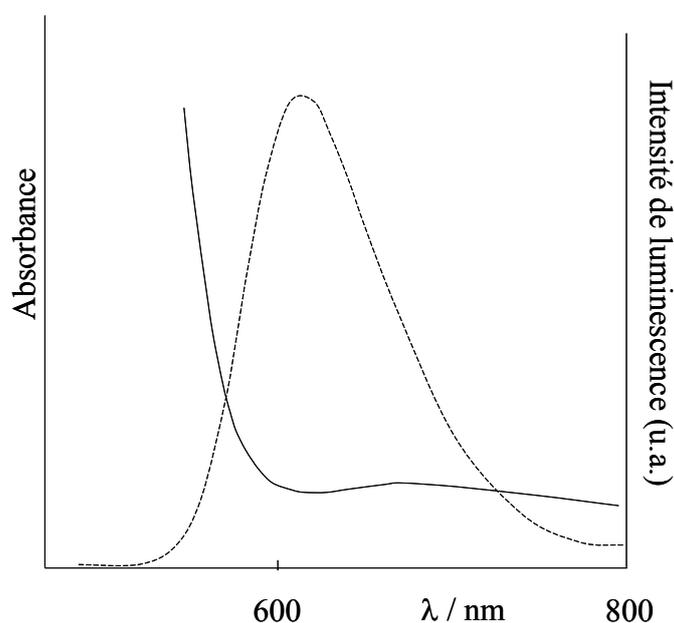


Figure II-29 : Spectres d'absorption (traits pleins) et d'émission (traits pointillés) d'une solution de **2c**.

Vraisemblablement, pour les complexes **2a-c**, les deux processus, de transfert d'énergie et d'électron opèrent en parallèle, compte tenu de la superposition non négligeable des spectres d'émission du Ru^{II*} et d'absorption du cœur binucléaire, et du caractère fortement exergonique du processus rédox (éq.37).

Toutefois, il est important de préciser qu'au cours de ce processus rédox photoinduit, la photogénération de Ru^{III} ne contribue pas à la dégradation progressive du complexe. Ceci a été vérifié par l'irradiation d'une solution de complexe hexanucléaire dont le spectre n'évolue pas durant l'irradiation (quelques heures). Ce résultat montre que si Ru^{III} est photogénéré, il permet la rapide ré-oxydation de la forme réduite du cœur binucléaire de manganèse pour restituer intégralement la forme initiale du complexe.

En s'appuyant sur les résultats d'un travail récent du laboratoire concernant le comportement photophysique du mélange [Ru^{II}(bpy)₃]²⁺ et [Mn₂^{III,IV}O₂(dmbpy)₄]³⁺,¹⁰ et en considérant que la réduction du cœur Mn₂^{III,IV}O₂ est un processus lent (cf partie électrochimie), nous pouvons proposer que le quenching par transfert d'énergie est probablement prépondérant.

IV.5 Conclusion.

Bien que les valeurs de k_q soient très élevées pour les complexes **2a-c**, indiquant ainsi une inhibition de la luminescence de Ru^{II*}, nous avons toutefois observé dans tous les cas un maintien de la luminescence de l'unité ruthénium. La formation transitoire de la forme Ru^{III} peut donc être envisagée en utilisant un oxydant sacrificiel. Pour rendre négligeable le quenching intermoléculaire de Ru^{II*} par le cœur binucléaire de manganèse, cet oxydant devra interagir de manière privilégiée avec Ru^{II*}.

En revanche, compte tenu de la faible valeur de k_{EN} obtenue pour les complexes à cœur mononucléaire de Mn^{II}, cet aspect est moins important.

V Transferts d'électrons photoinduits.

V.1 Introduction.

La production de l'unité Ru^{III} en solution, qui permettra ultérieurement l'oxydation des complexes de manganèse, s'effectue par une désactivation oxydante de l'état excité Ru^{II*} par un accepteur d'électron A (éq.38).



L'accepteur d'électron choisi est le 4-bromophényl diazonium²⁰ (cf Annexe). En présence de cet accepteur, la durée de vie et le rendement quantique de luminescence de Ru^{II*} sont fortement diminués (éq.39).



Grâce à l'équation de Stern-Volmer (éq.40), nous avons pu déduire les constantes de transfert d'électron des complexes hétérobimétalliques étudiés (**1a-c** et **2a-c**) par le sel de diazonium. Dans tous les cas, on observe une forte diminution de τ et ϕ par ajout de ArN₂⁺.

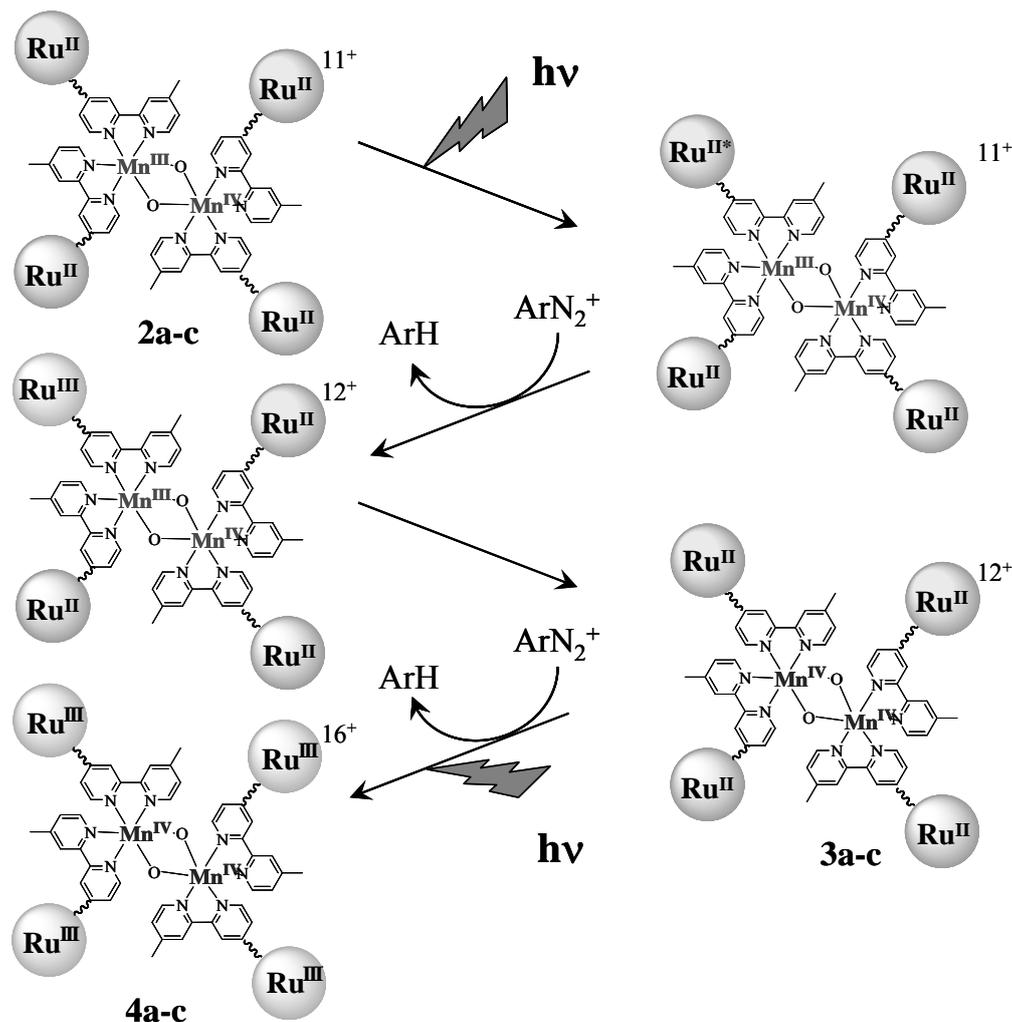
$$\tau_0 / \tau = \phi_0 / \phi = 1 + k_q \tau_0 [\text{ArN}_2^+] \quad (40)$$

Pour tous les complexes, les valeurs de k_q sont très élevées, de l'ordre de $4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les valeurs pour les complexes hexanucléaires sont équivalentes à celles des complexes tétranucléaires, bien que la constante de quenching de Ru^{II*} par le manganèse soit plus élevée dans les complexes à valence mixte. Le choix de l'oxydant sacrificiel semble être judicieux, et donc dans tous les cas, la formation de Ru^{III} via Ru^{II*} devrait être très efficace. Ceci sera d'autant plus vrai que toutes les expériences de photooxydation seront conduites en présence d'un excès de sel de diazonium.

Par la suite, nous ajouterons donc à la solution contenant les complexes **1a-c** et **2a-c**, le sel de diazonium, ArN₂⁺, de manière à oxyder les cœurs Mn par l'intermédiaire de l'espèce Ru^{III} photogénérée.

V.2 Photooxydation des complexes hexanucléaires.

Des solutions contenant les complexes hexanucléaires (0,43 mM) en présence d'un excès de sel de diazonium (15 mM), dans CH₃CN, 0,1 M Bu₄NClO₄ ont été irradiées en continu avec une lampe mercure. Comme attendu, deux modifications successives des spectres d'absorption ont lieu, signature de la formation des espèces oxydées **3a-c** puis **4a-c** (Figure II-30). La formation photoinduite de ces espèces est illustrée sur le Schéma II-5.



*Schéma II-5 : Principe de l'oxydation photoinduite des complexes **2a-c**, en présence d'un accepteur d'électron externe.*

Au cours de la première étape (environ 1000 secondes d'irradiation), la bande d'absorption à 680 nm décroît progressivement au profit de l'apparition d'une bande à 644 nm, caractéristique des espèces **3a-c** (Figure II-30A). Le rendement de formation de ces espèces, estimé par spectroscopie, est d'environ 85 %, et met en évidence l'efficacité de ces processus photoinduits.

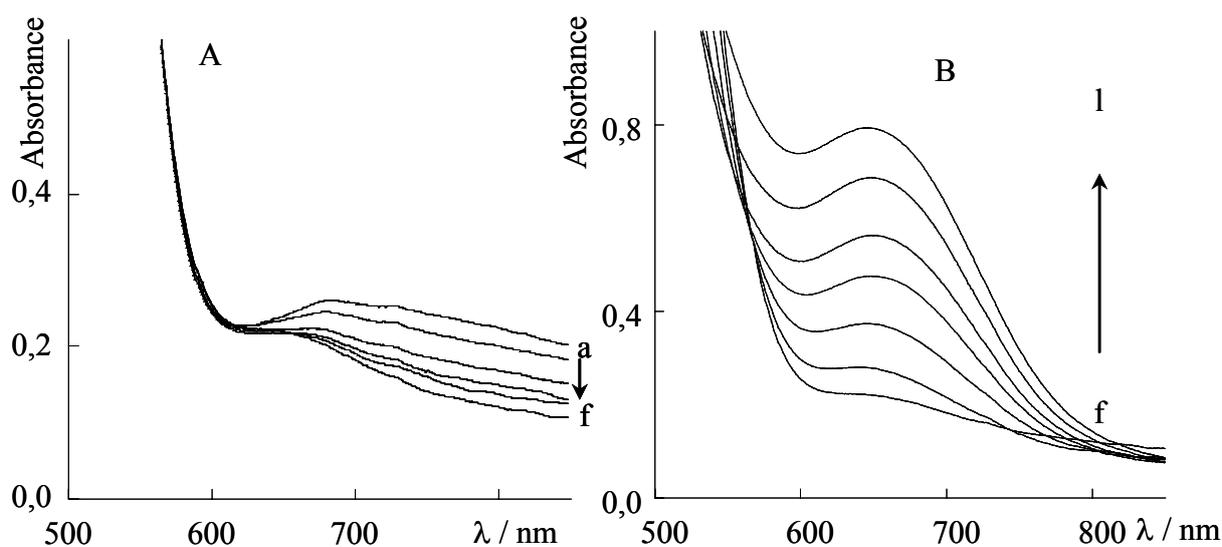


Figure II-30 : Evolution au cours d'une irradiation des spectres d'absorption d'une solution 0,43 mM de complexe **2c** dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , 15 mM ArN_2^+ : (A) première étape : (a) solution initiale, (f) après 1030 secondes d'irradiation, (B) seconde étape : (j) après 15000 secondes d'irradiation.

La seconde étape conduit aux complexes **4a-c**. L'irradiation a été stoppée après 4 heures d'irradiation supplémentaires, ce qui correspond à la formation de 60 % de **4a-c**. Cette étape s'accompagne de la disparition de la bande MLCT à 454 nm du Ru^{II} , ainsi que de l'apparition de deux nouvelles bandes, à 428 et 656 nm, typiques de l'espèce Ru^{III} (Figure II-30B). Le rendement de formation des espèces **3a-c** est légèrement plus faible que celui obtenu par voie électrochimique. Ceci est attribué à la lente dégradation des sous-unités $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ et $\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}$ des complexes au cours du processus d'irradiation comme précédemment observé.¹⁰ Aucune influence de la longueur de la chaîne n'a pu être mise en évidence, les temps requis pour ces deux étapes successives étant similaires pour les trois complexes hexanucléaires. Nous avons tenté de modéliser d'un point de vue cinétique ces deux étapes successives. Bien que l'on soit en présence d'un processus simple, impliquant seulement un échange d'électron, nous ne sommes pas parvenus à déterminer les constantes cinétiques des deux étapes. Ceci est peut-être dû au fait que les propriétés de quenching du cœur binucléaire $\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2$ sont significativement supérieures à celles de $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2$. Compte tenu que nous n'avons pas déterminé la valeur de k_{EN} de **3a-c**, la modélisation de ces deux étapes n'a pas pu être effectuée. Malgré des processus de quenching intra- ou intermoléculaires, l'irradiation des complexes **2a-c** en présence de sel de diazonium a conduit dans tous les cas aux formes oxydées de ces complexes, **3a-c** et **4a-c**, avec des rendements élevés.

V.3 Photooxydation des complexes tétranucléaires.

Des expériences de photolyse en continu de solutions contenant $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ ont montré qu'elles conduisaient aux espèces $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$ puis $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{4+}$ avec de bons rendements (65 % pour la première étape et 80 % pour la seconde).¹⁰

Dans le cas des complexes tétranucléaires **1a-c**, la même étude a été conduite. Cependant, compte tenu des grandes différences de ϵ entre le ruthénium et le manganèse, nous avons opéré à différentes concentrations : à haute concentration (2 mM), pour pouvoir suivre la formation du cœur binucléaire (à 680 nm, $\epsilon \sim 590 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), mais aussi à plus faible concentration (0,02 mM), pour pouvoir examiner la disparition de la bande MLCT caractéristique de Ru^{II} à 454 nm ($\epsilon \sim 43000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Dans tous les cas, l'oxydation photocatalytique a lieu et conduit finalement à la forme oxydée **4a-c** ce qui montre que le choix de l'oxydant sacrificiel est judicieux et que Ru^{III} photogénéré joue le rôle d'oxydant des différentes formes des complexes de manganèse.

Des solutions contenant les complexes **1a-c** (0,02 – 2,1 mM) et un excès de sel de diazonium (15 mM) dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , en présence ou non d'un équivalent molaire de base par molécule de **1a-c**, ont donc été irradiées. Un suivi par spectroscopie UV-visible a permis d'observer trois changements spectroscopiques au cours des irradiations, relatifs à la formation de **2a-c** et $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n\text{H})]^{3+}$, de **3a-c** et $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n\text{H})]^{3+}$ et enfin de **4a-c** et $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n\text{H})]^{4+}$ (Figure II-31 et Figure II-32).

Dans un premier temps, la bande visible caractéristique du cœur $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2$ dans les complexes **2a-c** apparaît à 680 nm et croît progressivement tandis que l'absorbance à 454 nm reste constante (Figure II-31-A et Figure II-32-A). A partir de la valeur de ϵ à cette longueur d'onde, nous avons pu estimer que le rendement de formation de **2a-c** est de l'ordre de 50/55 % pour les trois complexes étudiés en absence de base, et quantitatif en présence de base, comme précédemment observé par voie électrochimique. Ces résultats sont conformes à ce que nous avons précédemment observé par voie électrochimique.

Les deux étapes suivantes donnent des résultats similaires à ceux obtenus au cours d'irradiation de solutions contenant les complexes **2a-c** seuls, en présence de sel de diazonium, excepté qu'en partant de **1a-c**, les espèces $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n\text{H})]^{3+}$ puis $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n\text{H})]^{4+}$ sont produites en parallèle (Figure II-31 et Figure II-32).

Lors de la deuxième étape, l'émergence de la bande à 644 nm aux dépens de celle à 680 nm est observée, en accord avec la formation de **3a-c** (Figure II-31B et Figure II-32B).

Comme attendu, ces processus ne libèrent pas de protons et les rendements de transformation de **2a-c** en **3a-c** sont proches du quantitatif en l'absence et en présence de base (85/100 %). Enfin, dans un dernier temps, l'irradiation permet l'oxydation des sous unités Ru^{II} de **3a-c** et de [Ru^{II}(bpy)₂(L_nH)]³⁺ libéré au cours de la première étape (Figure II-31C et Figure II-32C).

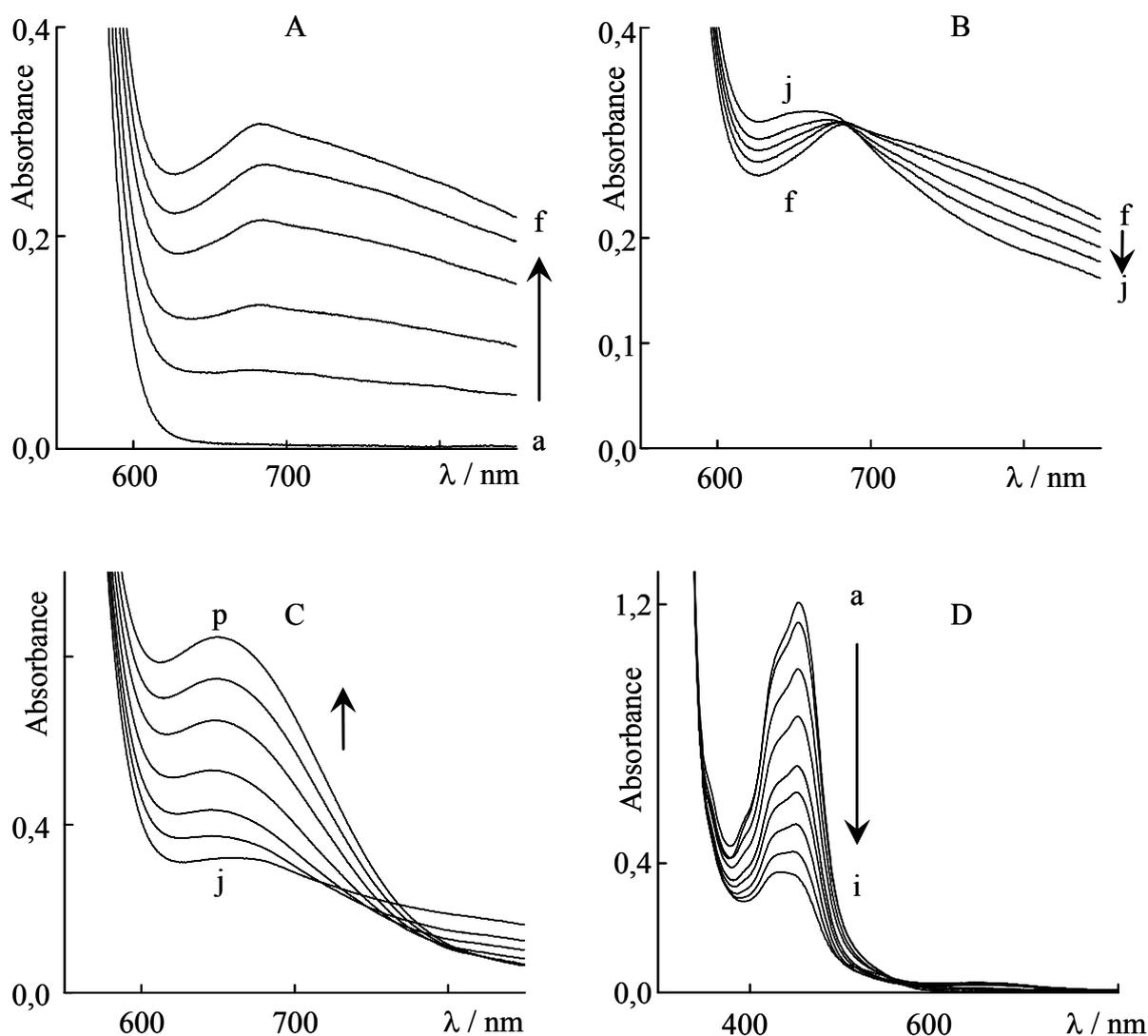


Figure II-31 : Evolution au cours d'une irradiation des spectres d'absorption d'une solution 2 mM de **1c** dans CH₃CN, 0,1 M Bu₄NClO₄, 15 mM ArN₂⁺ : (A) première étape : (a) solution initiale, (f) après 4080 secondes, (B) deuxième étape : (j) après 5700 secondes, (C) dernière étape : (p) après 13080 secondes, (D) solution 0,3 mM de [Mn^{II}{Ru^{II}(bpy)₂(L₆)₃}]⁸⁺, (a) solution initiale, (i) après 5760 secondes d'irradiation ; l = 1 cm.

La formation de **4a-c** et de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n\text{H})]^{4+}$ est prouvée par l'augmentation régulière des bandes à 428 et 656 nm spécifiques de Ru^{III} alors que celle à 454 nm (Ru^{II}) décroît fortement (Figure II-31D) Ces irradiations ont été stoppées après une conversion $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ de l'ordre de 70%. Si l'irradiation est maintenue, on observe des modifications spectroscopiques dans la région 350-400 nm qui sont certainement dues à des processus de dégradation des formes oxydées des complexes en solution. Ce phénomène n'est pas observé au cours des électrolyses, cette différence de comportement est certainement due au fait que ces expériences d'irradiation sont effectuées dans un laps de temps beaucoup plus important (de l'ordre d'une dizaine d'heures comparativement à une heure pour l'électrochimie).

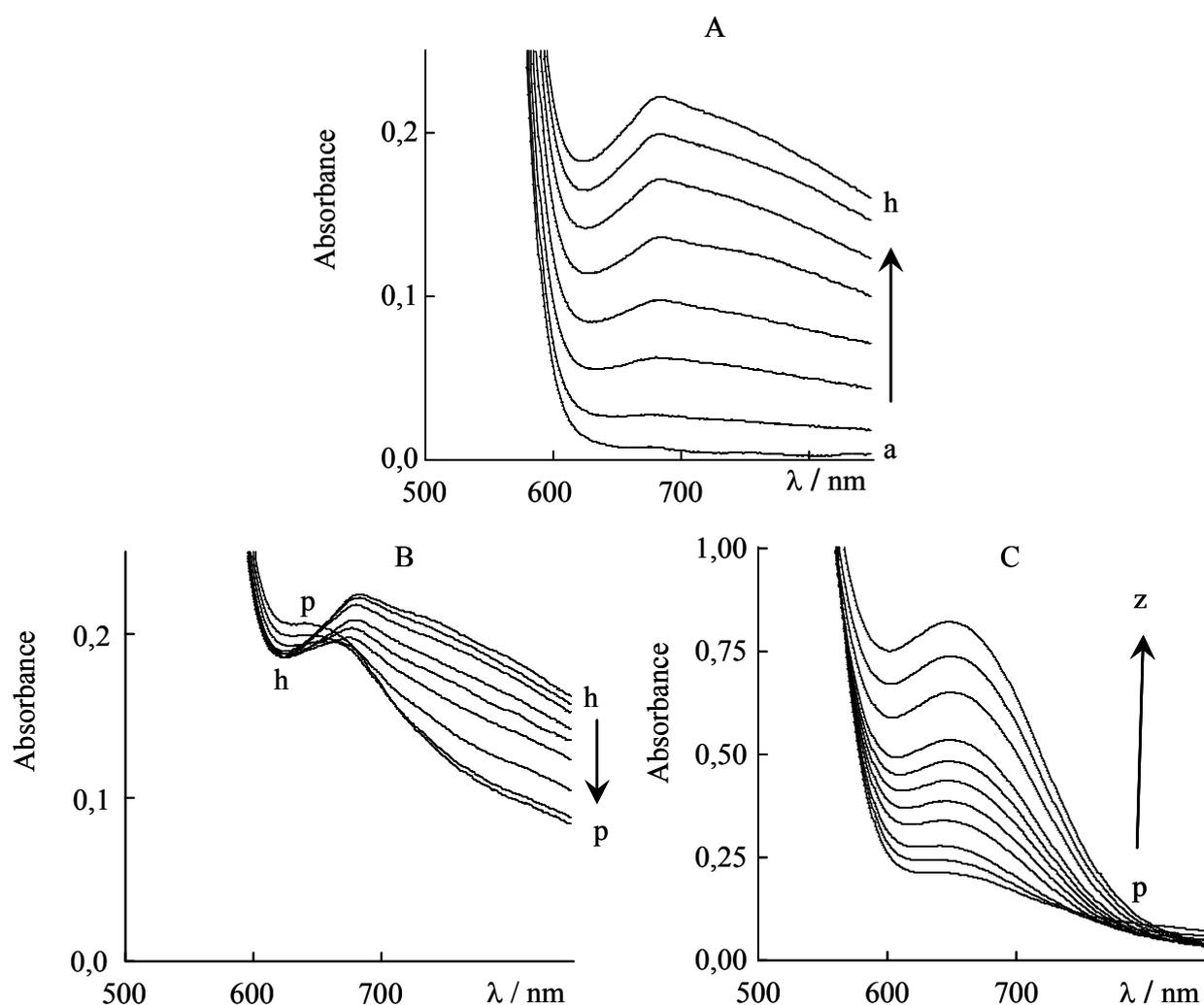


Figure II-32 : Evolution au cours d'une irradiation des spectres d'absorption d'une solution 0,9 mM de **1c** en présence de base (0,9 mM) dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , 15 mM ArN_2^+ : (A) première étape : (a) solution initiale, (h) après 1800 sec, (B) deuxième étape (p) après 2880 sec, (C) dernière étape (z) après 9660 secondes d'irradiation; $l = 1$ cm.

Ces résultats montrent que l'oxydation photoinduite des complexes tétranucléaires via la formation de l'espèce Ru^{III} est efficace, en accord avec les études électrochimiques ($E_{1/2} \text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}} > E_{1/2} \text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$) et photophysiques (maintient de la luminescence).

Nous avons tenté de déterminer les constantes globales des cinétiques d'oxydation des différentes étapes comme cela a été effectué au laboratoire sur les complexes similaires de ruthénium et de fer.⁹ Toutefois, contrairement aux complexes du type $[\text{Fe}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n)\}_3]^{\text{8+}}$, la première étape d'oxydation contribue à la libération d'unités ruthénium $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n\text{H})]^{\text{3+}}$ dont il faut tenir compte dans la modélisation du processus cinétique, d'autant plus que sa concentration augmente tout au long de l'irradiation. Pour pallier cet inconvénient, nous avons tenté de modéliser la première étape pour une conversion $\text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2$ inférieure à 20 %, en considérant que dans ce laps de temps, la contribution de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_n\text{H})]^{\text{3+}}$ peut être considérée comme négligeable.

Différentes tentatives ont été effectuées sans réel succès. Toutefois, l'efficacité de l'oxydation des trois complexes peut être comparée en terme de temps pour effectuer les trois étapes successives. Nous avons choisi, pour effectuer cette comparaison et pour une même concentration en complexe initial, de suivre l'évolution de l'absorbance à 720 nm, dont l'allure permet de déterminer relativement précisément les durées des différentes étapes (Figure II-33).

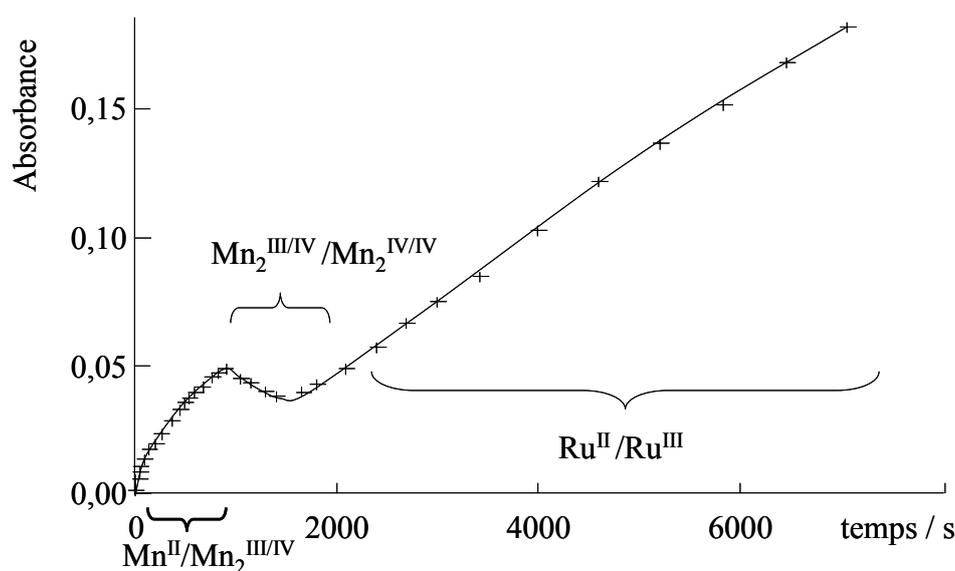


Figure II-33 : Suivi à 720 nm de l'irradiation d'une solution de **1b** ($c = 3.10^{-4} \text{ M}$) en présence de sel de diazonium ($c = 1,5.10^{-2} \text{ M}$) en fonction du temps d'irradiation.

Pour les trois complexes étudiés, les temps des deux premières étapes sont très proches. Environ 1000 secondes sont nécessaires pour obtenir **2a-c**, tandis que la conversion de ces derniers en **3a-c** s'effectue en moins de 500 s.

Ce résultat montre que la longueur de la chaîne alkyle pontante n'a pas d'influence significative sur le processus d'oxydation photoinduite de ces complexes comme cela a été observé au cours des études électrochimiques ou photophysiques.

V.4 Conclusion.

Dans cette partie, nous avons vu que pour les complexes **1a-c** et **2a-c**, l'unité ruthénium (III) pouvait être considérée comme un bon oxydant des unités manganèse (aussi bien mono- que binucléaire). Ces résultats nous ont permis d'envisager des processus d'oxydation photoinduites qui ont conduit, en présence d'un sel de diazonium, à l'obtention des différentes formes oxydées des complexes **1a-c** et **2a-c** avec d'assez bons rendements.

VI Conclusion.

Ce chapitre décrit la synthèse, l'étude des propriétés électrochimiques, photophysiques et photochimiques d'une série de nouveaux complexes hétérobimétalliques de ruthénium et de manganèse.

L'examen de leurs propriétés photophysiques a permis de mettre en évidence que, malgré des phénomènes de quenching, la luminescence de l'unité $\text{Ru}^{\text{II}*}$ est persistante.

Nous avons montré ainsi, pour la première fois, qu'il est possible d'induire, avec des rendements globaux élevés, l'oxydation photoinduite d'une sous-unité di- μ -oxo de manganèse dans un complexe à valence mixte.

De plus, nous avons montré que la transformation électro- et photoinduite d'une unité Mn^{II} tris-bipyridine en dimère di- μ -oxo $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ peut-être aisément obtenue dans une structure supramoléculaire. Cette transformation dans l'acétonitrile est quasi-quantitative en présence d'une base telle que la 2,6-diméthyl-pyridine. L'étape photoinduite suivante permet la formation du dimère $\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}$, avec un échange globalement de deux électrons par Mn^{II} initial.

Références bibliographiques du chapitre II :

- 1 Berg, K. E.; Tran, A.; Raymond, M. K.; Abrahamsson, M.; Wolny, J.; Redon, S.; Andersson, M.; Sun, L.; Styring, S.; Hammarström, L.; Toftlund, H.; Akermark, B., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1019-1029.
- 2 Berglund-Baudin, H.; Sun, L.; Davidov, R.; Sundahl, M.; Styring, S.; Aakermark, B.; Almgren, M.; Hammarström, L., *J. phys. chem. A*, **1998**, (102), 2512-2518.
- 3 Hammarström, L.; Sun, L.; Akermark, B.; Styring, S., *Spectrochim. acta, Part A: Mol. biomol. spectrosc.*, **2001**, (57A), 2145-2160.
- 4 Sun, L.; Raymond, M. K.; Magnuson, A.; LeGourrierec, D.; Tamm, M.; Abrahamsson, M.; Kenez, P. H.; Martensson, J.; Stenhagen, G.; Hammarström, L.; Styring, S.; Akermark, B., *J. Inorg. Biochem.*, **2000**, (78), 15-22.
- 5 Johansson, A.; Abrahamsson, M.; Magnuson, A.; Huang, P.; Maartensson, J.; Styring, S.; Hammarström, L.; Sun, L.; Aakermark, B., *Inorg. Chem.*, **2003**, (42), 7502-7511.
- 6 Huang, P.; Magnuson, A.; Lomoth, R.; Abrahamsson, M.; Tamm, M.; Sun, L.; van Rotterdam, B.; Park, J.; Hammarström, L.; Akermark, B.; Styring, S., *J. Inorg. Biochem.*, **2002**, (91), 159-172.
- 7 Burdinski, D.; Bothe, E.; Wieghardt, K., *Inorg. Chem.*, **2000**, (39), 105-116.
- 8 Wolpher, H.; Huang, P.; Borgstroem, M.; Bergquist, J.; Styring, S.; Sun, L.; Akermark, B., *Catal. Today*, **2004**, (98), 529-536.
- 9 Lombard, J.; Romain, S.; Dumas, S.; Chauvin, J.; Collomb, M.-N.; Daveloose, D.; Deronzier, A.; Lepretre, J.-C., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3320-3330.
- 10 Baffert, C.; Dumas, S.; Chauvin, J.; Lepretre, J.-C.; Collomb, M.-N.; Deronzier, A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, (7), 202-210.

- 11 Bernard, M.; Busnot, F. *Usuel de Chimie Générale et Minérale*; Bordas Paris, 1984.
- 12 Menage, S.; Collomb-Dunand-Sauthier, M.-N.; Lambeaux, C.; Fontecave, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1885-6.
- 13 Morrison, M. M.; Sawyer, D. T., *Inorg. Chem.*, **1978**, (17), 333-7.
- 14 Lafolet, F.; Chauvin, J.; Collomb, M.-N.; Deronzier, A.; Laguitton-Pasquier, H.; Lepretre, J.-C.; Vial, J.-C.; Brasme, B., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, (5), 2520-2527.
- 15 Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S., *Chem. Rev.*, **1996**, (96), 759-833.
- 16 Balzani, V.; Carassiti, V. *Photochemistry of Coordination Compounds*, 1970.
- 17 Porter, G. B.; Schlaefer, H. L., *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, **1964**, (68), 316-31.
- 18 Abrahamsson, M. L. A.; Baudin, H. B.; Tran, A.; Philouze, C.; Berg, K. E.; Raymond-Johansson, M. K.; Sun, L.; Aakermark, B.; Styring, S.; Hammarström, L., *Inorg. Chem.*, **2002**, (41), 1534-1544.
- 19 Larson, S. L.; Hendrickson, S. M.; Ferrere, S. L.; Derr, D. L.; Elliott, C. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, (117), 5881-2.
- 20 Cano-Yelo, H.; Deronzier, A., *J. Chem. Soc., Faraday trans.*, **1984**, (80), 3011-19.

III. Chapitre III

**Etude électrochimique de complexes de manganèse à
ligands terpyridiniques.**

I Introduction.

Notre objectif consiste à oxyder des complexes polypyridiniques de manganèse par un processus induit par la lumière. Après avoir étudié la faisabilité d'un tel processus pour des complexes bipyridiniques, nous avons choisi d'effectuer une étude similaire en utilisant des complexes mononucléaires de Mn(II) à ligands terpyridiniques. Ce type de ligand a été choisi pour la complexation du manganèse car, selon certains auteurs, leur utilisation permettrait de se rapprocher au mieux de la réactivité du cluster naturel du photosystème II.¹⁻⁴

Pour aborder une telle étude, qui fera l'objet du chapitre IV, il est nécessaire de préciser le comportement rédox dans CH₃CN de complexes du type [Mn^{II}(L)₂]²⁺, où L est un ligand terpyridine, substitué ou non. En effet, les propriétés rédox de tels complexes en milieu organique restaient non encore entièrement élucidées.

Dans les années 70-80, des études électrochimiques dans CH₃CN contenant 0,1 M Bu₄NClO₄ de complexes [Mn^{II}(L)₂]²⁺, avec L = terpy⁵, phényl-terpy (4'-phényl-terpy)⁶ et triphényl-terpy (4,4',4''-triphényl-2,2':6',2''-terpyridine)⁷ ont été réalisées par voltammétrie cyclique. Les courbes obtenues présentent un système d'oxydation que l'on peut qualifier de plus ou moins réversible. En effet, l'écart de potentiel entre les pics anodique et cathodique est important (souvent supérieur à 100 mV). Ce système est attribué à l'oxydation monoélectronique du métal Mn^{II} → Mn^{III}. Il a été suggéré par certains auteurs⁷ que cette distorsion était probablement due à des phénomènes d'adsorption de l'espèce [Mn^{III}(L)₂]³⁺ à la surface de l'électrode.

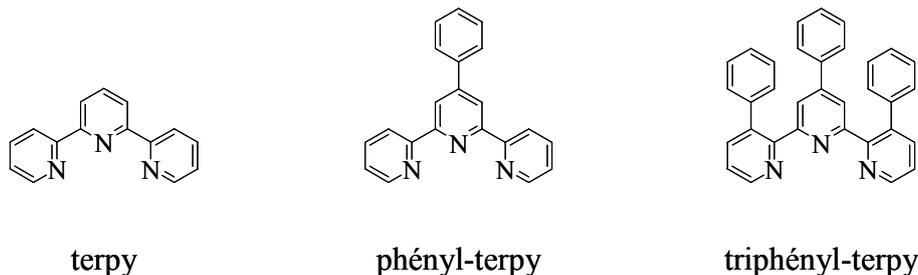


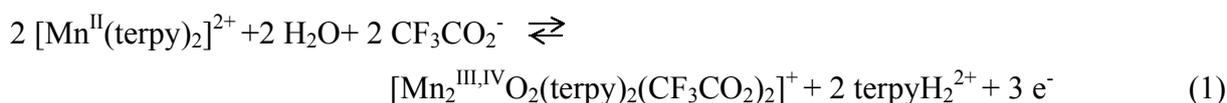
Schéma III-1 : Représentation des ligands terpyridiniques.

Un essai de caractérisation des espèces oxydées de ces complexes obtenues par électrolyse exhaustive a été réalisé par Morrison et al. avec le complexe [Mn^{II}(terpy)₂]²⁺.⁵ L'électrolyse semble consommer plus de deux électrons par complexe et conduit à la formation d'espèces dont la nature n'a pas été clairement identifiée. Rappelons qu'une oxydation dans les mêmes conditions de complexes de Mn^{II} à ligands bidentates du type

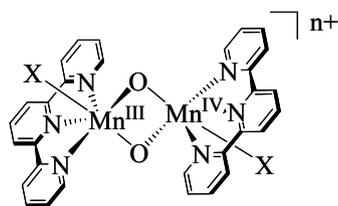
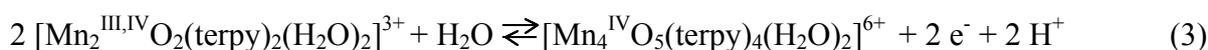
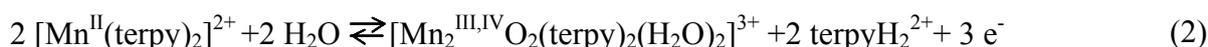
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_3]^{2+}$ (L = bpy, dmbpy, phen) conduit sans ambiguïté aux complexes binucléaires $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{L})_4]^{3+}$ correspondants avec de bons rendements.⁵

Récemment, ces composés ont fait l'objet d'un regain d'attention, notamment en vue de la formation de complexes polynucléaires pour mimer l'activité du cluster de manganèse du Photosystème II.²

Ces études ont été effectuées en partie dans le laboratoire.^{8,9} Il a été mis en évidence qu'une électrolyse exhaustive du complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$ dans CH_3CN contenant 0,1 M de $\text{Et}_4\text{NCF}_3\text{CO}_2$ conduit à la formation quantitative du complexe di- μ -oxo $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]^+$, après la consommation de 1,5 électrons par Mn^{II} , via la dismutation de l'espèce électrogénérée $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy})_2]^{3+}$ (Schéma III-2). Ce processus de dimérisation est dû à la présence des anions coordinants CF_3CO_2^- qui permettent la formation d'un complexe binucléaire à ponts oxo, stable (éq.1).



En milieu purement aqueux, une autre étude du laboratoire a montré⁹ que l'oxydation du complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$ conduit à la formation quantitative du complexe di- μ -oxo $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, l'oxydation ultérieure de ce complexe conduisant également quantitativement au complexe tétranucléaire $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$ (Schéma III-2, éqs.2 et 3).



X = CF_3COO^- (n = 1), H_2O (n = 3)

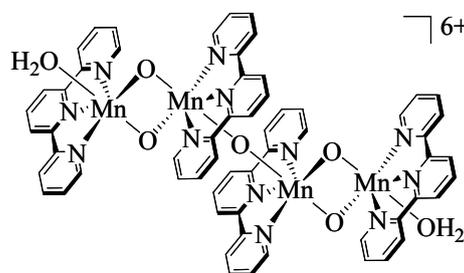


Schéma III-2 : Représentation des complexes binucléaires $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{X})_2]^{n+}$ et tétranucléaires $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$ de manganèse.

Dans ce contexte, le but de ce chapitre est d'identifier plus clairement le(s) processus d'oxydation de ces complexes en milieu organique (CH₃CN). Cette étude sera consacrée à trois complexes du type [Mn^{II}(L)₂]²⁺, où L est un ligand terpyridinique (L: terpy, terpy-tolyl = 4'-tolyl-2,2':6',2''-terpyridine, ^tBu₃-terpy = 4,4',4''-tri-tert-butyl-2,2':6',2''-terpyridine) (Schéma III-3).

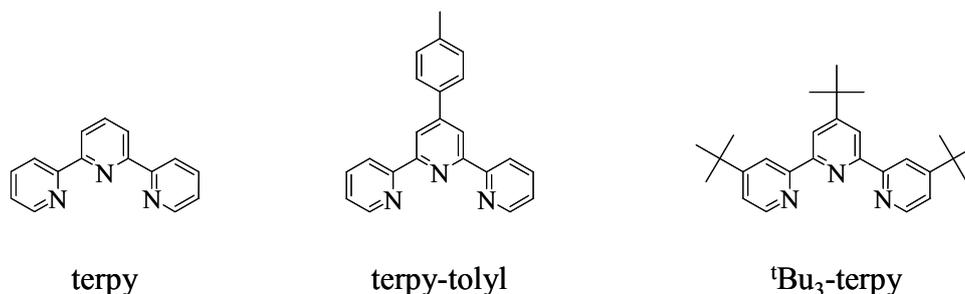


Schéma III-3 : Représentation des ligands terpyridiniques étudiés.

Nous allons voir que la nature des produits d'oxydation dépend de plusieurs facteurs, comme la quantité d'eau présente dans l'acétonitrile, la durée de l'électrolyse et la nature des substituants du ligand terpy. Pour les trois complexes, en milieu strictement anhydre, nous verrons qu'il est possible de générer quantitativement les complexes [Mn^{III}(L)₂]³⁺. Pour L = ^tBu₃-terpy, le complexe au degré d'oxydation +IV est également stable. Par ailleurs, si l'acétonitrile contient un peu d'eau et/ou si la durée de l'électrolyse est plus longue, la dismutation des espèces [Mn^{III}(L)₂]³⁺ avec L = terpy et terpy-tolyl conduit à la formation de complexes tétranucléaires [Mn₄^{IV}O₅(L)₄(X)₂]⁶⁺.

Le complexe tétranucléaire [Mn₄^{IV}O₅(terpy)₄(H₂O)₂]⁶⁺ obtenu par oxydation électrochimique de [Mn^{II}(terpy)₂]²⁺ dans l'eau a également été isolé par voie chimique et caractérisé par diffraction des rayons X par l'équipe de Brudvig en 2004.¹⁰ Cependant, le rendement obtenu est très faible et le complexe n'est pas pur (présence de produit initial). Afin d'identifier sans ambiguïté la formation de ce type de composés lors de l'oxydation électrochimique des complexes [Mn^{II}(L)₂]²⁺ (L = terpy, terpy-tolyl), dans CH₃CN non anhydre, nous avons mis au point une nouvelle méthode de synthèse du complexe [Mn₄^{IV}O₅(terpy)₄(H₂O)₂]⁶⁺ conduisant à un produit pur avec un rendement élevé. Les propriétés électrochimiques de ce complexe dans CH₃CN seront également présentées dans ce chapitre. Avant d'aborder les propriétés électrochimiques de ces différents complexes, nous décrirons les structures cristallographiques des complexes [Mn^{II}(L)₂]²⁺ et [Mn^{III}(L)₂]³⁺, obtenues avec le ligand terpy-tolyl, puis la caractérisation par spectroscopie RPE des complexes [Mn^{II}(L)₂]²⁺, [Mn^{III}(L)₂]³⁺, [Mn^{IV}(^tBu₃-terpy)₂]⁴⁺ et [Mn₄^{IV}O₅(terpy)₄(H₂O)₂]⁶⁺.

II Structures cristallographiques des complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2](\text{ClO}_4)_2$ et $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2](\text{PF}_6)_3$.

Les représentations ORTEP des complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2](\text{ClO}_4)_2$ et $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2](\text{PF}_6)_3$ sont présentées sur la Figure III-1. Les tableaux III-1 et III-2 rassemblent les longueurs de liaisons et les valeurs des angles de ces complexes, et le tableau III-3 leurs données cristallographiques.

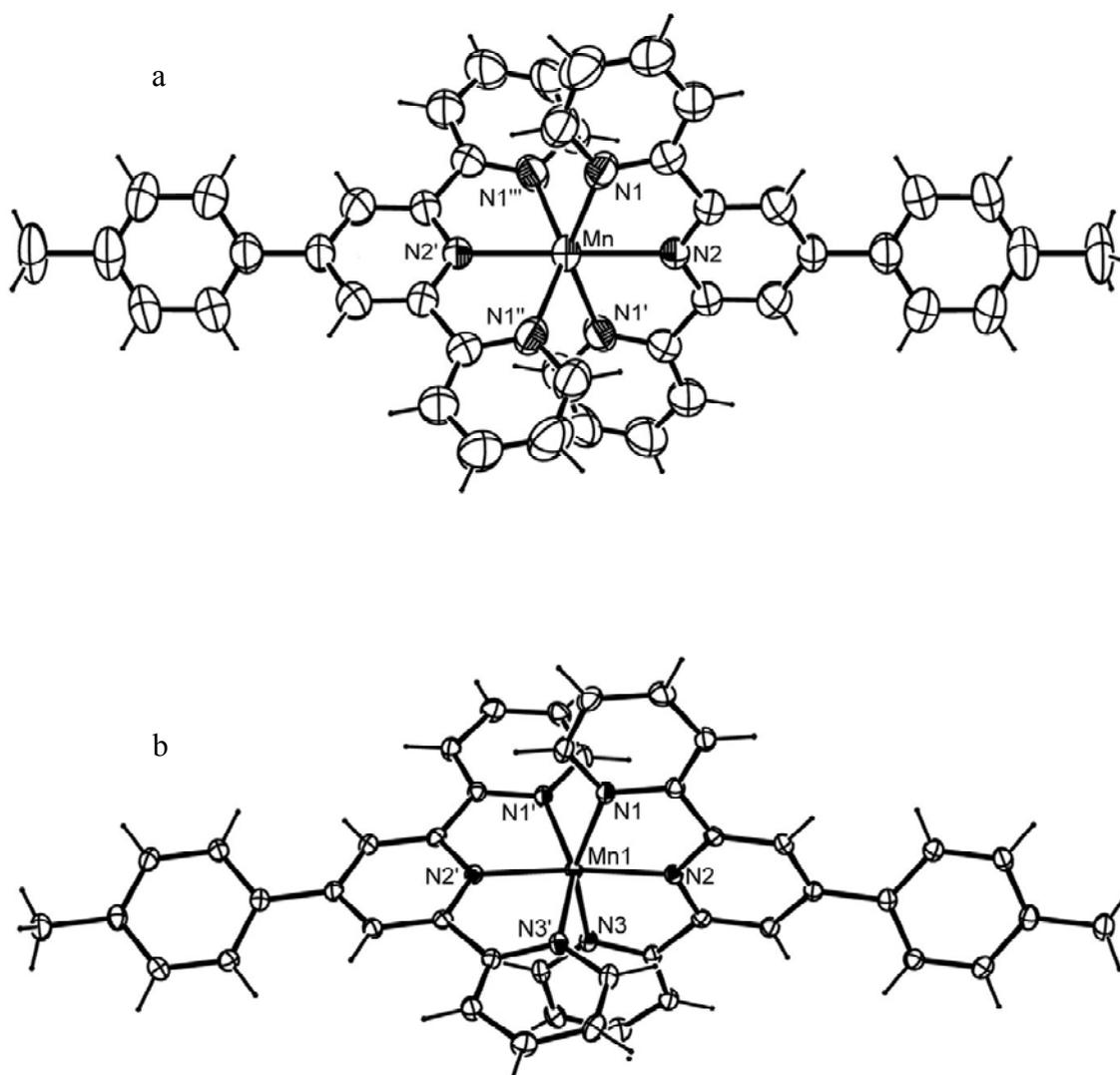


Figure III-1 : Représentations ORTEP des complexes (a) $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2](\text{ClO}_4)_2$ et (b) $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2](\text{PF}_6)_3$.

Tableau III-1: Principaux angles (en °) et longueurs de liaison (en Å) du complexe $[Mn^{II}(terpy-tolyl)_2](ClO_4)_2$.

Mn-N(1, 1', 1'', 1''')	2,264(3)	Mn-N(2, 2')	2,197(4)
N(2)-Mn-N(2')	180,00(1)		
N(1)-Mn-N(1')	144,19(16)	N(1''')-Mn-N(1'')	144,19(16)
N(2)-Mn-N(1'', 1''')	107,91(8)	N(2')-Mn-N(1, 1')	107,91(8)
N(1)-Mn-N(1'')	106,38(19)	N(1')-Mn-N(1''')	106,38(18)
N(1)-Mn-N(1''')	84,67(18)	N(1')-Mn-N(1'')	84,67(18)
N(2)-Mn-N(1, 1')	72,09(8)	N(2')-Mn-N(1'', 1''')	72,09(8)

Tableau III-2: Principaux angles (en °) et longueurs de liaison (en Å) du complexe $[Mn^{III}(terpy-tolyl)_2](PF_6)_3$.

Mn-N(1)	2,1238(13)	Mn-N(2)	1,9749(12)
Mn-N(3)	2,1087(13)	N(2')-Mn-N(2)	174,57(7)
N(3)-Mn-N(3')	93,55(7)	N(1')-Mn-N(1)	90,94(7)
N(2')-Mn-N(3)	98,29(5)	N(2)-Mn-N(3')	98,29(5)
N(2)-Mn-N(3)	77,93(5)	N(2')-Mn-N(3')	77,93(5)
N(2)-Mn-N(1)	77,31(5)	N(2')-Mn-N(1')	77,31(5)
N(2)-Mn-N(1')	106,63(5)	N(2')-Mn-N(1)	106,63(5)
N(3)-Mn-N(1')	93,09(5)	N(3')-Mn-N(1)	93,09(5)
N(3)-Mn-N(1)	155,03(5)	N(3')-Mn-N(1')	155,03(5)

La structure du complexe $[Mn^{II}(terpy-tolyl)_2](ClO_4)_2$ est proche de celles établies pour des complexes voisins $[Mn^{II}(terpy)_2](X)_2$ ($X = I, I_3, ClO_4$).¹¹⁻¹³

Pour les complexes $[Mn^{II}(terpy-tolyl)_2](ClO_4)_2$ et $[Mn^{III}(terpy-tolyl)_2](PF_6)_3$, l'atome de manganèse est coordonné par les six atomes d'azote des ligands terpy-tolyl. La sphère de coordination autour de chaque ion manganèse est fortement distordue à cause des contraintes stériques imposées par la structure rigide du ligand tridentate. Ces contraintes entraînent une valeur pour les angles intraligands $N_{central}-Mn-N_{distal}$ plus faible que 90° , d'environ 18° pour le complexe Mn^{II} et 12° pour le complexe de Mn^{III} .

Dans le cas du complexe de Mn^{III} , les angles autour du manganèse sont un peu plus grands que dans le cas du complexe de Mn^{II} car les distances Mn-N sont plus courtes, ce qui est en accord avec un ion Mn au degré d'oxydation + III.

Pour les deux complexes, la longueur de la liaison Mn- $N_{central}$ (2,197 (4) Å pour le Mn^{III} et 1,9749 (12) Å pour le Mn^{II}) est inférieure à celle de la liaison Mn- N_{distal} (de 2,1238 (13) à 2,1087 (13) Å pour le Mn^{III} et 2,264 (3) pour le Mn^{II}). Ceci est toujours observé dans des complexes à ligands terpyridiniques.¹⁴ En conséquence, une distorsion tétragonale (compression) de la sphère de coordination octaédrique le long de l'axe $N_{central}-Mn-N_{central}$ est

observée pour les deux complexes. Enfin, la longueur de liaison Mn^{III}-N_{central}, généralement comprise entre 1,955 et 2,052 Å confirme le degré d'oxydation +III de ce complexe.¹⁵

Tableau III-3: Données cristallographiques et détails de la résolution de la structure des complexes. Les déviations standards sont données entre parenthèse.

Complexes	[Mn ^{II} (terpy-tolyl) ₂](ClO ₄) ₂	[Mn ^{III} (terpy-tolyl) ₂](PF ₆) ₃ .2CH ₃ CN
Formule chimique	C ₄₄ H ₃₄ MnN ₆	C ₄₈ H ₄₀ F ₁₈ MnN ₈ P ₃
Poids moléculaire	701,71	1218,73
Température (K)	193(2)	85(2)
λ (Å)	0,71073	0,71073
Système cristallin	Orthorhombique	Monoclinique
Groupe d'espace	Fddd	c2/c
a (Å)	8,906(3)	14,788
b (Å)	24,997(7)	16,140
c (Å)	48,507(14)	21,467
α (deg)	90	90
β (deg)	90	105,93
γ (deg)	90	90
V (Å ³)	10799(6)	4926,9
Z	8	4
nb. de refls coll	3785	27886
nb. de refls indépdes	1875 [R(int) = 0,0266]	4332 [R(int) = 0,0290]
Qualité affinement de F ²	1,162	1,038
F(000)	2920	2464
Abs. coeff./mm ⁻¹	0,404	0,371
Ind. R fin. [I > 2 σ(I)]	RI = 0,0793, wR2 = 0,2266	RI = 0,0254, wR2 = 0,0699
Ind. R (toutes données)	RI = 0,0956, wR2 = 0,2375	RI = 0,0276, wR2 = 0,0721
Pic de diff. cav. (e Å ⁻³)	0,351 et -0,326	0,321 et -0,317

III Caractérisation des complexes par Spectroscopie RPE.

Un système paramagnétique possède $2S + 1$ niveaux Zeeman (m_s) qui peuvent être dégénérés. L'application d'un champ magnétique permet la levée de dégénérescence de ces niveaux : il s'agit de l'effet Zeeman. Le principe de la résonance paramagnétique électronique est d'observer les transitions électroniques entre deux niveaux m_s , selon la règle $\Delta m_s = \pm 1$, en faisant varier le champ magnétique à une fréquence fixe ($h\nu$). Cette méthode s'applique donc à l'étude de toutes les espèces paramagnétiques qui possèdent un ou plusieurs électrons célibataires.

III.1 Les complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$ ($\text{L} = \text{terpy}, \text{terpy-tolyl}, \text{tBu}_3\text{-terpy}$).

III.1.a Rappels - Généralités.

La spectroscopie RPE est une technique adaptée pour déterminer les propriétés électroniques de complexes de manganèse (II). En effet, l'ion manganèse (II) haut spin ($3d^5$) est caractérisé par un spin électronique $S = 5/2$ et par un spin nucléaire $I = 5/2$. Il est décrit par l'Hamiltonien (éq.4) :

$$\hat{H} = \mu_B \cdot B_0 \cdot [g] \cdot \hat{S} + D (\hat{S}_z^2 - 1/3 \hat{S}^2) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \hat{I} \cdot [A] \cdot \hat{S} \quad (4)$$

où μ_B représente le magnéton de Bohr, B_0 le champ magnétique appliqué, g le facteur de Landé (2,0023 pour l'électron libre), S le spin électronique et I le spin nucléaire.

Le premier terme représente le Zeeman électronique. Les deux termes suivants représentent l'écart en champ nul (le zero-field splitting ou ZFS) avec le paramètre axial D qui caractérise le degré d'éloignement des électrons non appariés et le paramètre rhombique E qui décrit la symétrie du système. Le dernier terme définit le couplage hyperfin entre le spin nucléaire et le spin électronique caractérisé par le tenseur A .

L'écart en champ nul est observable pour des systèmes où le spin électronique S est supérieur à $1/2$. Il provoque une levée partielle de la dégénérescence des niveaux m_s en l'absence de champ magnétique. Si l'écart en champ nul est important comparé à l'énergie produite par le spectromètre ($ZFS \gg h\nu$), l'écart d'énergie entre deux niveaux Zeeman est alors trop grand pour permettre une transition. Ainsi, il faut adapter la fréquence du spectromètre et le champ magnétique en fonction des systèmes paramagnétiques étudiés.

Le manganèse (II) possède 6 états propres m_s correspondant à 5 transitions observables dans les directions x, y et z (Figure III-2).

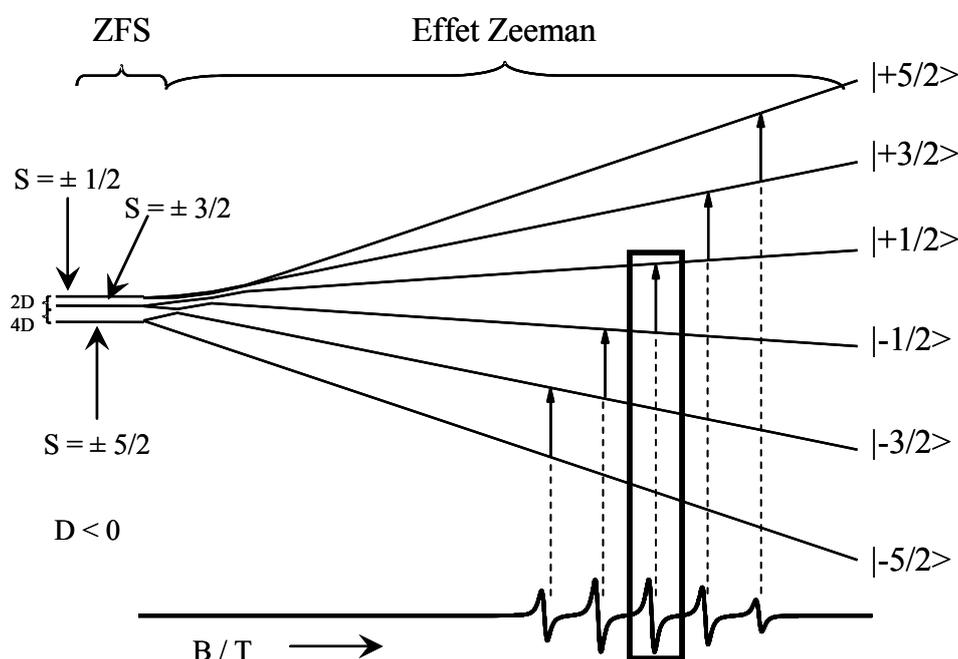


Figure III-2 : Représentation de l'effet Zeeman et de l'écart en champ nul.

L'interaction hyperfine pourra être observée uniquement en conditions diluées ($I = 5/2$, Figure III-3). En effet, en solution concentrée ou en poudre, les interactions dipôle-dipôle intermoléculaires élargissent les raies RPE et empêchent l'observation du couplage hyperfin.

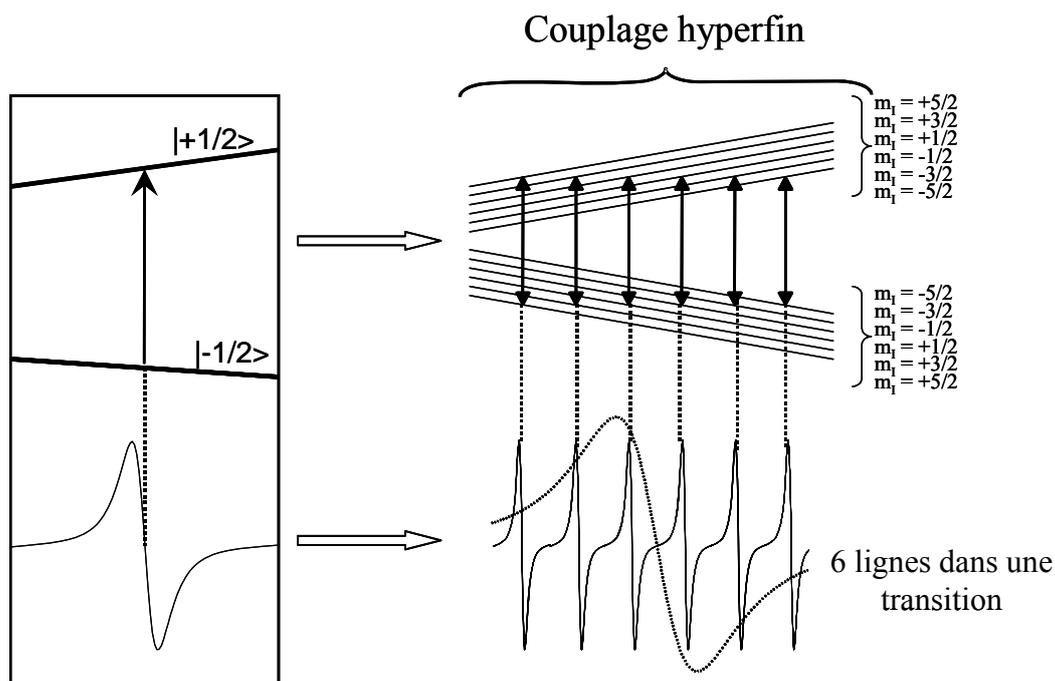


Figure III-3 : Illustration de l'interaction hyperfine.

III.1.b Etude des complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$.

Les spectres RPE en bande X (9,4 GHz) des complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$ (L = terpy, terpy-tolyl, ^tBu₃-terpy) à haut spin, enregistrés à 100 K, conduisent à l'observation de transitions comprises entre 0 et 5000 Gauss. Pour les trois complexes, l'allure générale du spectre est semblable (Figure III-4). Ces spectres larges correspondent à la superposition de plusieurs transitions et sont difficilement interprétables. La transition principale centrée à $g = 2,0$ correspond à la transition $m_s = +1/2 \rightarrow m_s = -1/2$.

Les spectres ayant été enregistrés en solutions concentrées, le couplage hyperfin n'est pas visible. L'allure des spectres ne dépend donc que des paramètres D et E. Afin de définir leurs valeurs, des simulations ont été effectuées pour les trois complexes, en collaboration avec le Dr Carole Duboc du Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses (GHMFL, UPR CNRS 5021, Grenoble), en utilisant un programme réalisant une diagonalisation complète de l'Hamiltonien de spin (éq.4).

Les amplitudes de D sont de 0,042 ; 0,071 et 0,054 cm^{-1} pour $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$ et $[\text{Mn}^{\text{II}}(^t\text{Bu}_3\text{-terpy})_2]^{2+}$ respectivement. Quant au rapport E/D qui caractérise la géométrie autour du Mn^{II} , il est de 0,12 ; 0,20 et 0,26. Ces valeurs sont élevées sachant que, par définition, le rapport E/D est compris entre 0 et 1/3, ce qui traduit de fortes distorsions de l'octaèdre autour du Mn^{II} à cause de la rigidité du ligand tridentate. Ceci est en accord avec la structure de ces complexes (cf. II).

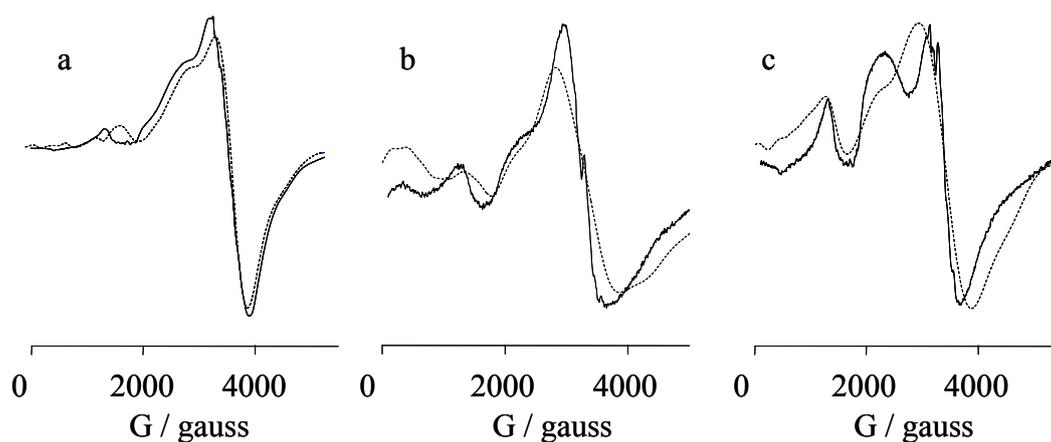


Figure III-4 : Spectres RPE expérimentaux (traits pleins) et simulés (traits pointillés) de solutions concentrées de (a) $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$, (b) $[\text{Mn}^{\text{II}}(^t\text{Bu}_3\text{-terpy})_2]^{2+}$ et (c) $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$, dans CH_3CN , $T = 100 \text{ K}$.

III.2 Les complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})_2]^{3+}$.

En ce qui concerne les complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})_2]^{3+}$, haut spin ($3d^4$, $S = 2$), aucun signal RPE n'a pu être observé. Les analyses par spectroscopie RPE ont été réalisées à la fois sur des complexes électrogénérés et sur un échantillon de poudre pour le complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{3+}$. Cet ion étant un ion Jahn Teller, une forte anisotropie magnétique est attendue pour ces complexes caractérisés par un terme D élevé ($|D| > 3 \text{ cm}^{-1}$).

L'effet Jahn Teller se caractérise par une distorsion de la géométrie le long de l'un des trois axes de l'octaèdre. Il en résulte un abaissement de la symétrie de la molécule pour aboutir à un état énergétiquement plus stable, en levant partiellement (ou totalement) la dégénérescence des orbitales.

A cause de cette importante valeur du terme D, le Mn^{III} ne possède en général pas de signal en RPE à basse fréquence (en bande X, $\nu = 9 \text{ GHz}$; $\sim 0,3 \text{ cm}^{-1}$), car $h\nu < D$. L'utilisation d'un spectromètre RPE à fréquence élevée (jusqu'à $h\nu \sim 10 \text{ cm}^{-1}$) a permis l'obtention de spectres et la détermination des paramètres électroniques de complexes à ligands terpyridiniques du type $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})(\text{X})_3]$ ($\text{L} = \text{terpy}$, terpy-tolyl , bpea ($\text{bpea} = \text{N,N-bis(2-pyridylmethyl)-éthylamine}$) et $\text{X} = \text{Cl}$, F , N_3),¹⁶⁻¹⁸ (échantillons en poudre) mais n'a pas suffi à l'obtention d'un spectre pour le complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{3+}$, même si celui-ci est analysé à l'état solide. Il s'agit soit d'un problème de relaxation soit d'une valeur de D trop élevée. Afin de déterminer cette valeur de D, des mesures d'aimantation ainsi que des calculs DFT, en collaboration avec Dr Joan Cano de l'Université de Valencia (Espagne) sont en cours.

III.3 Le complexe $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{}^t\text{Bu}_3\text{-terpy})_2]^{4+}$.

Pour le complexe $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{}^t\text{Bu}_3\text{-terpy})_2]^{4+}$, en solution dans CH_3CN , aucun signal RPE en bande X n'a été détecté à 100 K. Ce n'est qu'à partir de 10 K qu'apparaît un signal (Figure III-5). Les spectres de RPE en bande X de complexes mononucléaires de Mn^{IV} se divisent en deux catégories en fonction de l'amplitude du paramètre D.^{19,20} Si $|D| \ll h\nu$, le spectre présente surtout une transition intense à $g = 2$. En revanche, comme dans notre cas, lorsque $|D| \gg h\nu$, le spectre se caractérise par une transition intense à bas champ dont la position exacte permet d'évaluer précisément le rapport E/D . Les paramètres de l'Hamiltonien de spin ont été déterminés par simulation : $|D| = 1,335 \text{ cm}^{-1}$ et $E = 0,36 \text{ cm}^{-1}$; $E/D = 0,225$; $g_x = 1,96$; $g_y = 1,97$ et $g_z = 1,98$. Il est ainsi confirmé que l'amplitude de D est bien largement supérieure à l'énergie du spectromètre de bande X ($0,34 \text{ cm}^{-1}$).

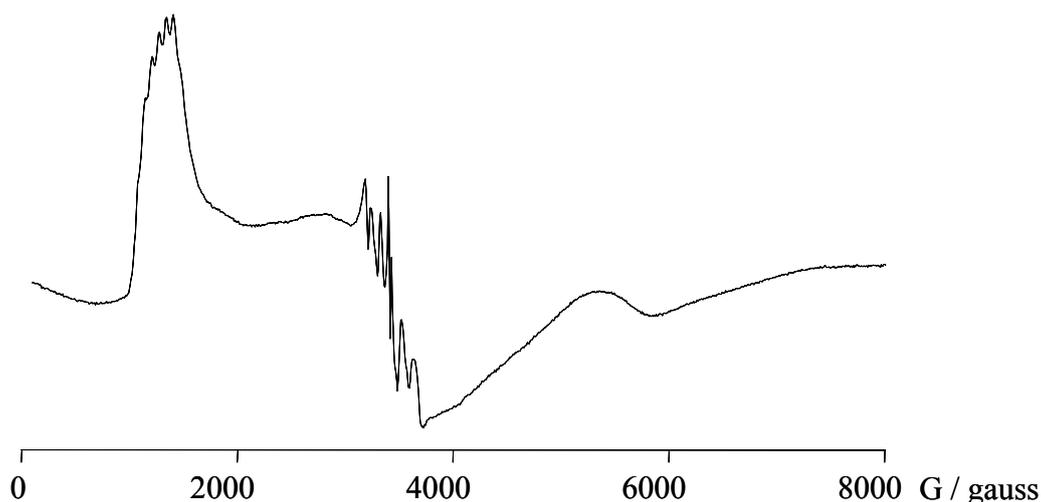


Figure III-5 : Spectre RPE bande X enregistré à 4,5 K d'une solution 3,5 mM de $[Mn^{IV}(tBu-terpy)_2]^{4+}$ dans CH_3CN .

Sur la Figure III-6, la valeur de g_{eff} de la transition intense située à bas champ a été reportée en fonction du rapport E/D. La valeur que nous avons trouvée par simulation est comparable à celle prédite, à partir de la relation qui existe entre g_{eff} et le rapport E/D. Ce rapport E/D élevé est en accord avec une structure octaédrique distordue autour de l'ion manganèse comme cela a été trouvé pour les complexes de Mn^{II} et de Mn^{III} .

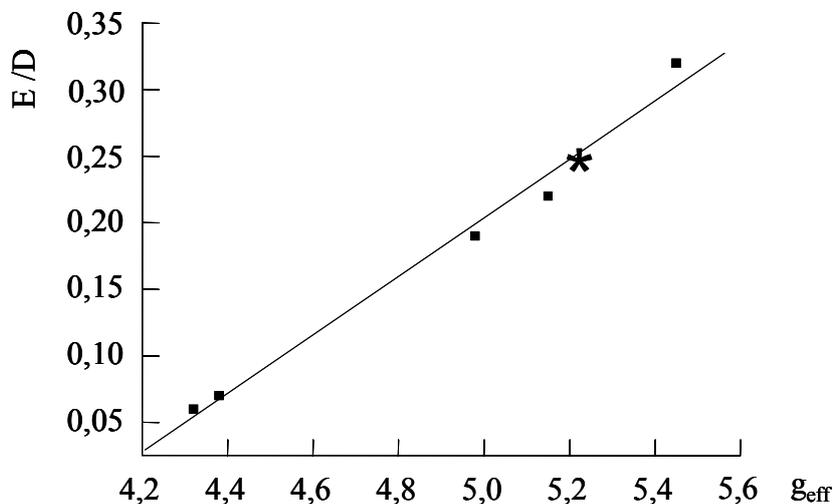


Figure III-6 : Evolution du rapport E/D en fonction de la valeur g_{eff} de la transition située à bas champ du spectre RPE bande X de différents complexes mononucléaires de Mn^{IV} décrits dans la littérature (■)²¹⁻²³ et pour $[Mn^{IV}(tBu-terpy)_2]^{4+}$ (*).

Dans la transition située à bas champ le couplage hyperfin est visible et l'écart entre deux raies permet d'estimer ce couplage à $A_{iso} = 67$ G, valeur qui se trouve dans la gamme de celles reportées dans la littérature (65 - 100 G).²¹⁻²³

III.4 Le complexe tétranucléaire $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$.

Le spectre de poudre du complexe $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ne présente pas de signal RPE en bande X jusqu'à 100 K. Cela signifie qu'à l'état fondamental, l'état de spin de ce composé est $S = 0$, impliquant donc des couplages antiferromagnétiques relativement forts entre les atomes de manganèse, en accord avec la présence de ponts mono- et di-oxo. Ce n'est qu'à partir de 100 K qu'un signal apparaît dont l'état de spin n'a pas encore pu être défini. L'intensité de ce signal augmente jusqu'à 210 K (Figure III-7) puis décroît jusqu'à 250 K.

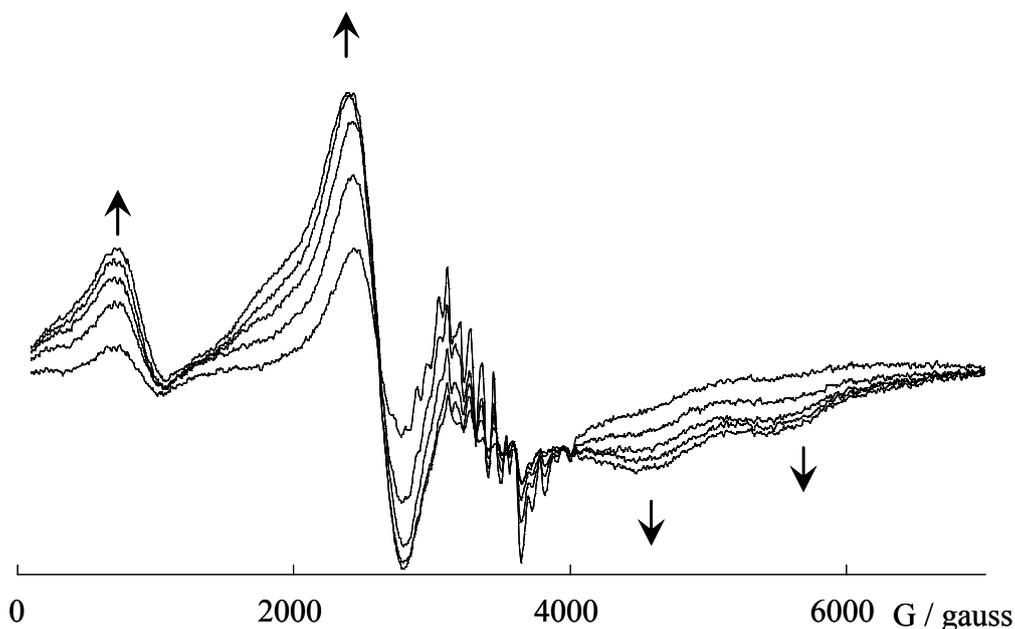


Figure III-7 : Evolution du spectre RPE en bande X d'un échantillon de poudre de $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température (de 100 à 210 K).

En solution, aucun signal n'a pu être observé. Des études de magnétisme sont en cours pour déterminer l'état de spin de cet état excité et les constantes de couplage J entre les différents atomes de manganèse. Le complexe tétranucléaire de structure proche $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_6(\text{bpy})_6](\text{ClO}_4)_4$, qui possède un enchaînement linéaire de trois ponts di- μ -oxo présente également un signal RPE en bande X (seulement en poudre), qui apparaît à partir de 40 K et qui est maximal à 130 K.²⁴

IV Propriétés électrochimiques des complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$.

IV.1 Etude en milieu CH_3CN anhydre.

En milieu anhydre (acétonitrile et électrolyte de grande qualité, manipulations en boîte à gants), les trois complexes examinés présentent une courbe de voltammétrie cyclique similaire (Figure III-8a, Figure III-9a et Figure III-10a). Les valeurs des potentiels sont notées dans le Tableau III-4.

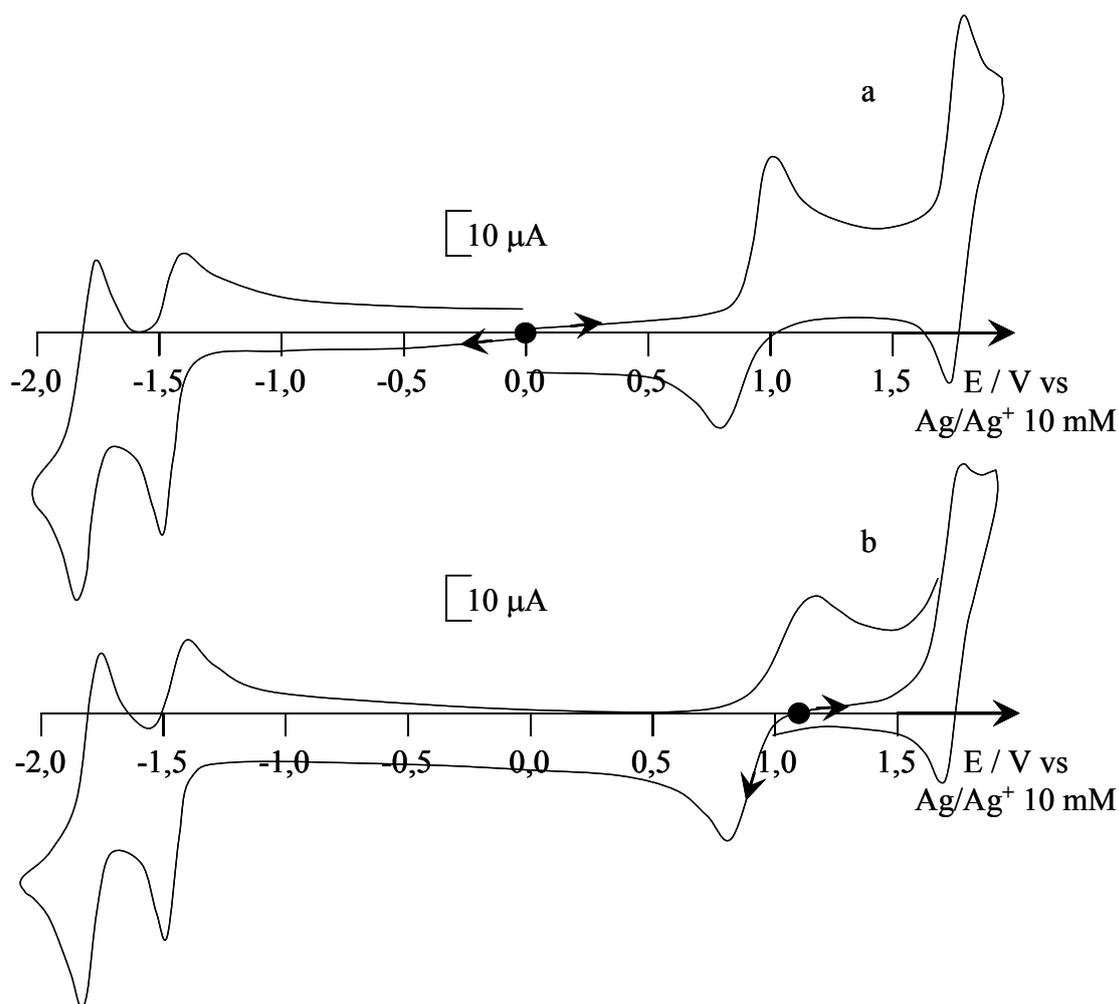


Figure III-8 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,83 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , sur électrode de Pt (diam. 5 mm), $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (a) solution initiale, (b) après oxydation exhaustive à 1,30 V et passage d'un électron par molécule de complexe initial.

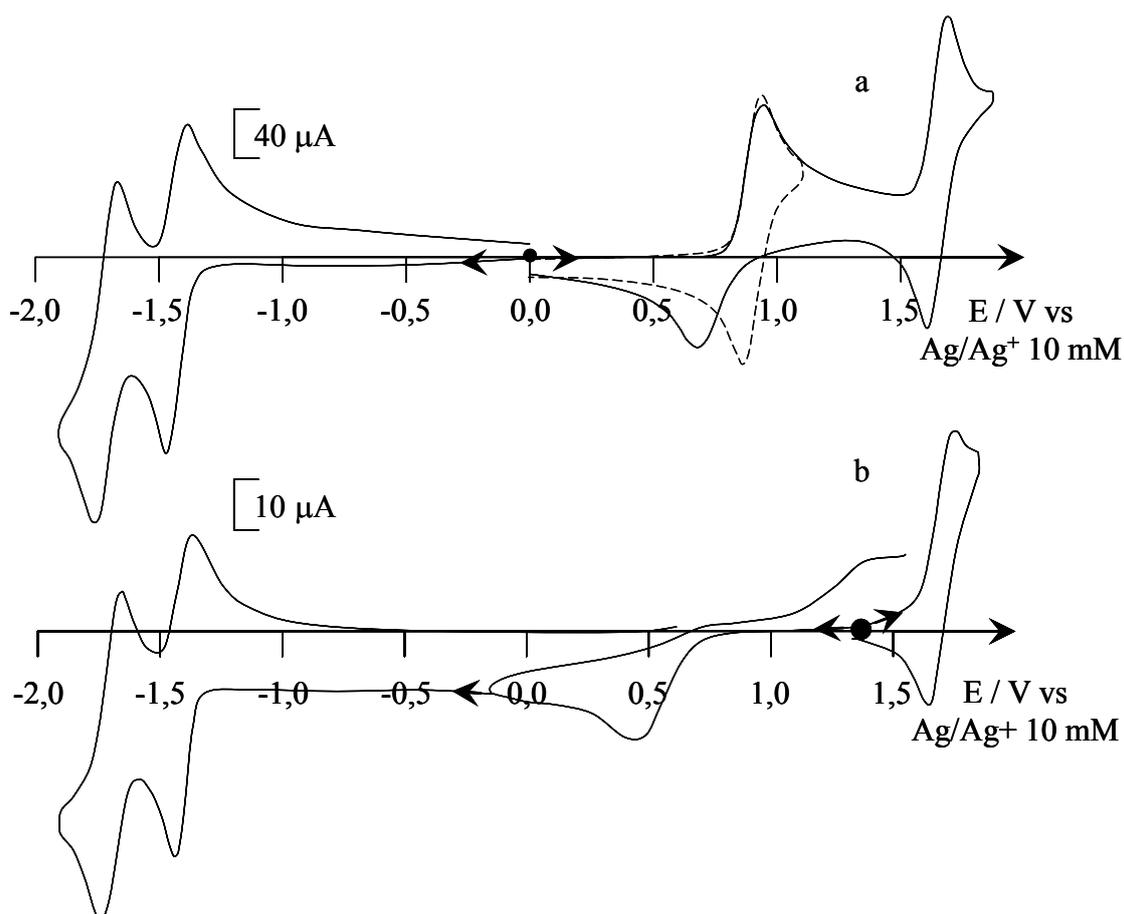
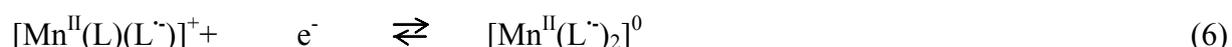
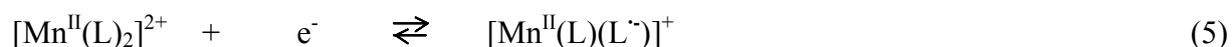


Figure III-9 : Courbes de voltammétrie cyclique tracées sur électrode de Pt (diam. 5 mm), $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, (a) d'une solution 3,5 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NBF_4 , (b) d'une solution 0,8 mM de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{3+}$ dans CH_3CN , 0,02 M Bu_4NBF_4 .

Comme observé précédemment, dans la région des potentiels négatifs, deux systèmes de réduction successifs et réversibles centrés sur les ligands terpyridine sont observés (éqs.5 et 6).



Il est à noter qu'à potentiel plus négatif, proche de la réduction du solvant, on observe également la deuxième réduction d'un des deux ligands terpyridine (éq.7) dont la détermination de la valeur de $E_{1/2}$ est peu précise.



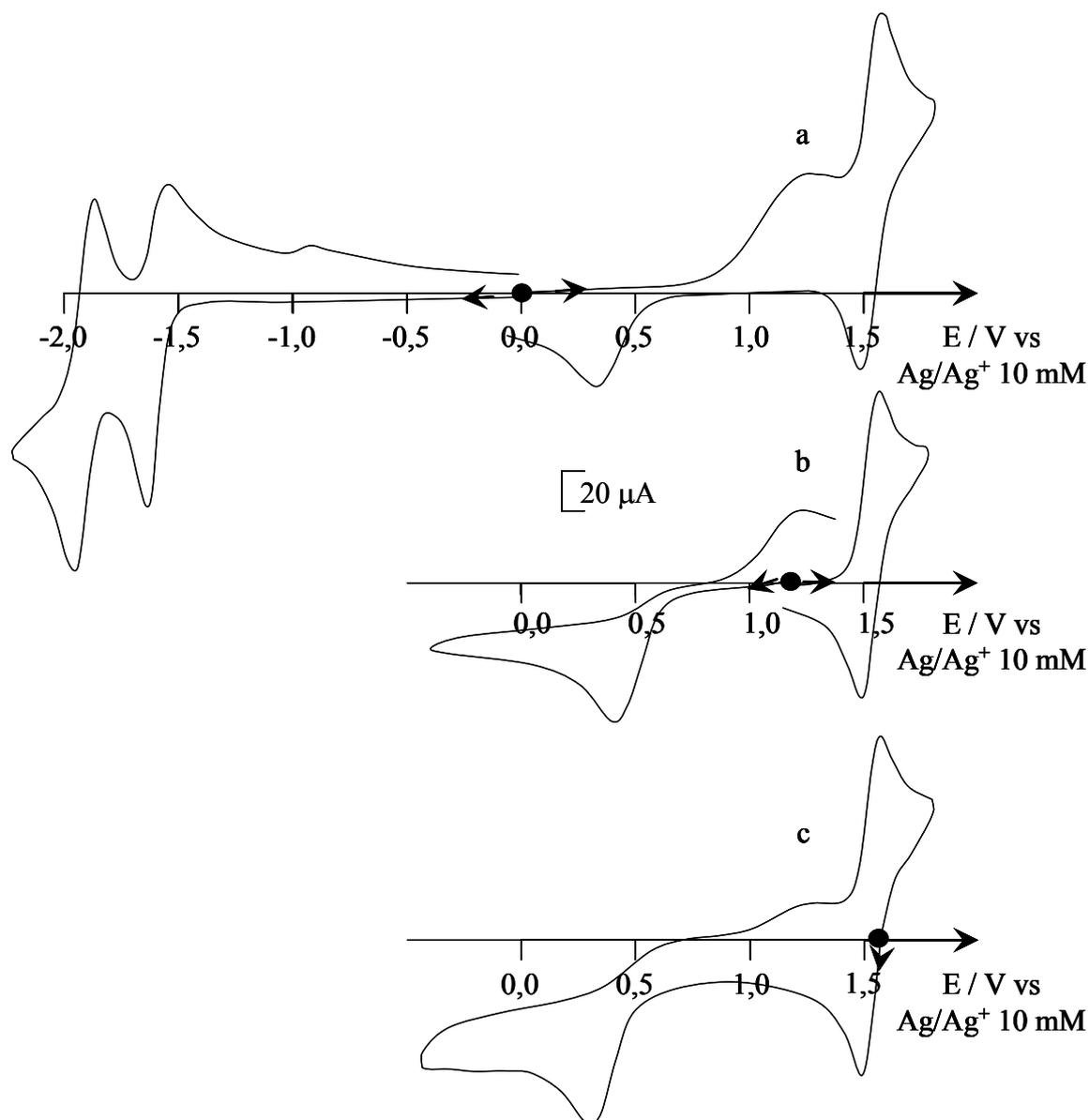


Figure III-10 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 1,75 mM de $[Mn^{II}(Bu_3\text{-terpy})_2]^{2+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , sur électrode de Pt (diam. 5 mm), $v = 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (a) solution initiale, (b) après oxydation à 1,30 V et passage d'un électron par molécule initiale, (c) après oxydation à 1,75 V et passage de deux électrons par complexe.

Dans le domaine des potentiels positifs, nous avons mis en évidence qu'il était possible d'observer, non seulement le système correspondant à la première oxydation monoélectronique du centre métallique (Mn^{III}/Mn^{II}) vers $E_{1/2} = 0,90\text{ V}$ (éq.8), mais également un second processus rédox monoélectronique et réversible, vers 1,60 V correspondant au couple Mn^{IV}/Mn^{III} (éq.9).



Tableau III-4 : Données électrochimiques des complexes $[Mn^{II}(L)_2]^{2+}$ dans CH_3CN , $0,1 M Bu_4NClO_4$, $v= 100 mV.s^{-1}$, les potentiels sont donnés versus $Ag/AgNO_3 10 mM$.

Complexes	Processus d'oxydation		Processus de réduction		
	$E_{1/2} / V (\Delta E_p / mV)$		$E_{1/2} / V (\Delta E_p / mV)$		
	Mn^{III}/Mn^{II}	Mn^{IV}/Mn^{III}	1 ^{ère}	2 ^{ème}	3 ^{ème}
$[Mn^{II}(terpy)_2]^{2+}$	0,96 (80)	1,77 (100)	-1,42 (80)	-1,76 (80)	-2,27 (140)
$[Mn^{II}(terpy-tolyl)_2]^{2+}$	0,91 (80)	1,63 (100)	-1,43 (80)	-1,70 (120)	-2,19 (180)
$[Mn^{II}(^tBu_3-terpy)_2]^{2+}$	0,85 (480) ^a	1,56 (80)	-1,58 (90)	-1,90 (80)	-2,41 (100)

^a : déterminé à $20 mV.s^{-1}$.

Le premier système en oxydation peut paraître correspondre à un processus électronique rapide ou lent. En effet, la valeur de ΔE_p ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) de ce système pour les complexes à ligands terpy ou terpy-tolyl varie de 80 à 930 mV selon la vitesse de balayage ou l'état de surface de l'électrode. Pour le complexe à ligand ^tBu₃-terpy, la valeur de ΔE_p est toujours très importante, comprise entre 480 (à $20 mV.s^{-1}$) et 980 mV (à $100 mV.s^{-1}$) (Figure III-10a).

Le caractère peu reproductible de ce premier système d'oxydation est certainement dû, comme l'ont évoqué Hughes et al⁷, à de forts phénomènes d'adsorption couplés au transfert d'électron.

Pour le second système d'oxydation, les phénomènes d'adsorption semblent moins prononcés puisque la valeur de ΔE_p pour les trois complexes étudiés à des vitesses de balayages comprises entre $20 mV.s^{-1}$ et $200 mV.s^{-1}$ reste inférieure à 100 mV.

Enfin, la courbe de voltampérométrie sur électrode tournante confirme le caractère monoélectronique de ces deux processus d'oxydation et de réduction puisque les quatre vagues sont de même amplitude (Figure III-11a et Figure III-12a).

Compte tenu des importants phénomènes d'adsorption associés au premier système d'oxydation, la comparaison des valeurs de $E_{1/2}$ ou E_{pa} des trois complexes étudiés est difficile. En revanche, pour le second système, on peut remarquer que les valeurs de $E_{1/2}$ sont en parfait accord avec le caractère donneur d'électron des substituants portés par les ligands terpyridine.

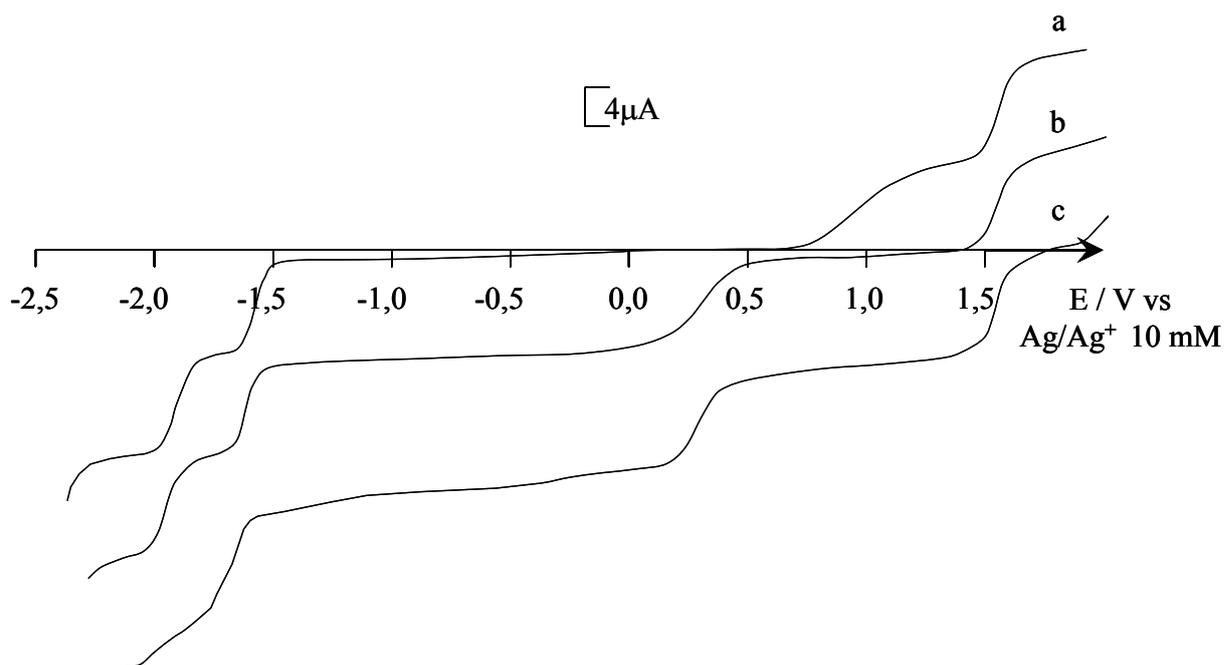


Figure III-11 : Courbes de voltammétrie tracées sur électrode tournante de Pt ($\omega = 600 \text{ trs.min}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, diam. 2 mm), d'une solution 0,78 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{2+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , (a) solution initiale, (b) après oxydation à 1,30 V et passage d'un électron par molécule initiale, (c) après oxydation à 1,75 V et passage de deux électrons.

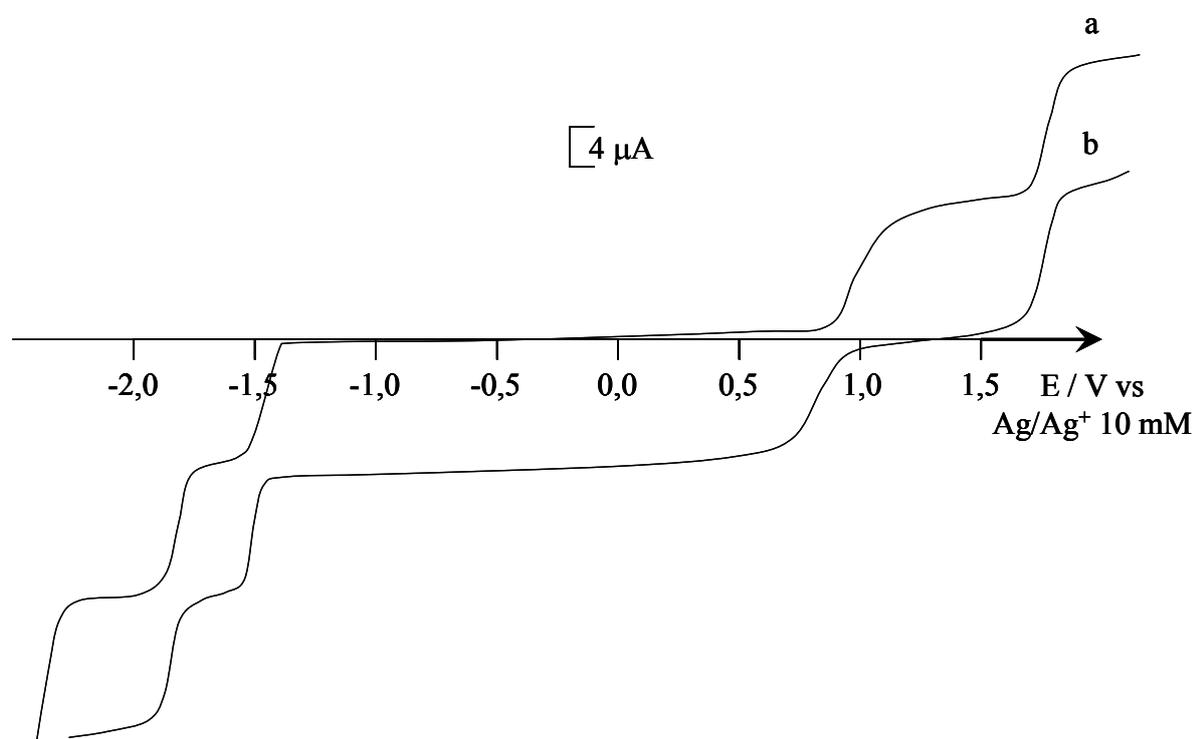


Figure III-12 : Courbes de voltammétrie tracées sur électrode tournante de Pt ($\omega = 600 \text{ trs.min}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, diam. 2 mm), d'une solution 0,83 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , (a) solution initiale et (b) après oxydation à 1,30 V et passage d'un électron par molécule initiale.

Dans le cas de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{}^t\text{Bu}_3\text{-terpy})_2]^{2+}$, le système $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ (comme les systèmes de réduction centrés sur les ligands) est observé à un potentiel plus faible que pour $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$ et $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$. L'analyse selon le paramètre de Hammett montre clairement que ce processus d'oxydation est corrélé à l'effet électronique du (des) substituant(s) porté(s) par le ligand terpyridine (Figure III-13).²⁵

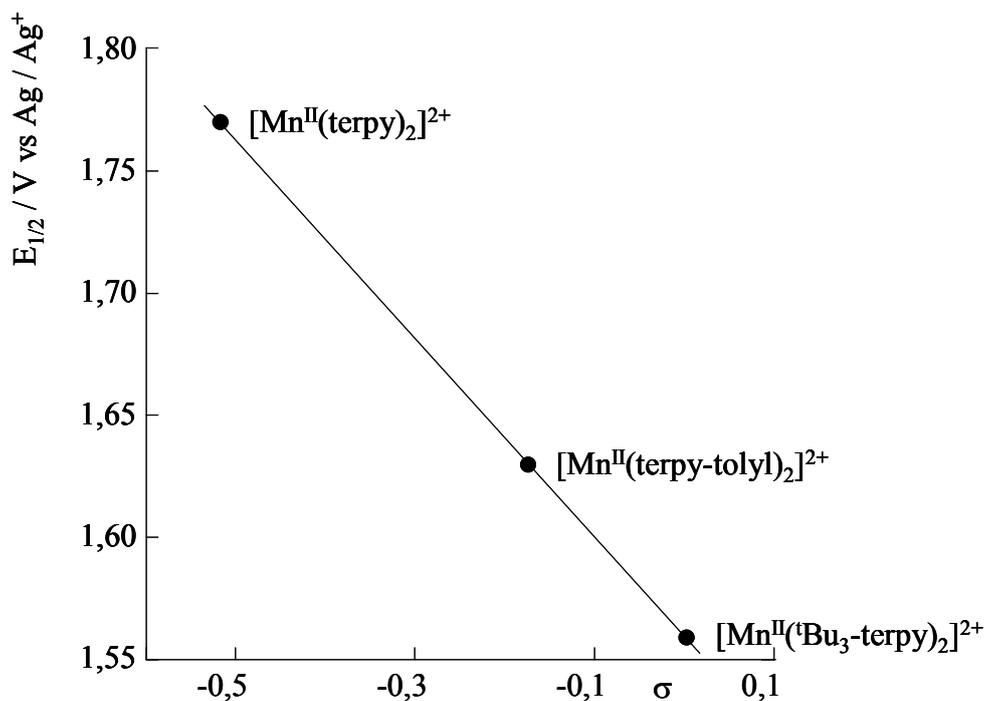


Figure III-13 : Variation de $E_{1/2}$ du système $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ en fonction des paramètres de Hammett σ .

Les complexes de Mn^{III} du type bis-terpyridine n'ont jamais été isolés. C'est dans ce contexte que des électrolyses exhaustives ont été effectuées.

IV.1.a Formation des espèces $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})_2]^{3+}$.

Pour les trois complexes étudiés, une oxydation à 1,30 V conduit, après le passage d'un électron par molécule initiale, à la formation d'un produit orange correspondant aux complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})_2]^{3+}$ (éq.8). Dans le cas du ligand terpy, l'obtention quantitative du complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})_2]^{3+}$ est conditionnée non seulement par l'utilisation d'un solvant anhydre mais également par la rapidité de l'électrolyse. C'est pourquoi nous avons utilisé une électrode de travail de grande surface à base de carbone réticulé.

Les complexes de Mn^{III} avec les ligands terpy ou $\text{}^t\text{Bu}_3\text{-terpy}$ sont solubles dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , tandis que le complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{3+}$ précipite

progressivement au cours de l'électrolyse, ce qui a permis de l'isoler avec un rendement élevé par simple filtration en fin d'électrolyse (cf. partie expérimentale) et de le caractériser par analyse élémentaire, spectroscopie de masse électrospray, RPE et par diffraction des rayons X après cristallisation (cf. II).

Le spectre de masse ESI en mode positif présente principalement les différentes formes cationiques de ce complexe (par perte de trois, deux ou un anion (s) perchlorate). On peut également remarquer la présence de signaux relatifs au complexe initial (Mn^{II}) dont la présence est probablement due à la réduction du complexe de manganèse + III dans le canon du spectromètre. La figure III-14 présente un agrandissement des massifs de ce complexe correspondant à la perte successive de deux et trois anions perchlorate.

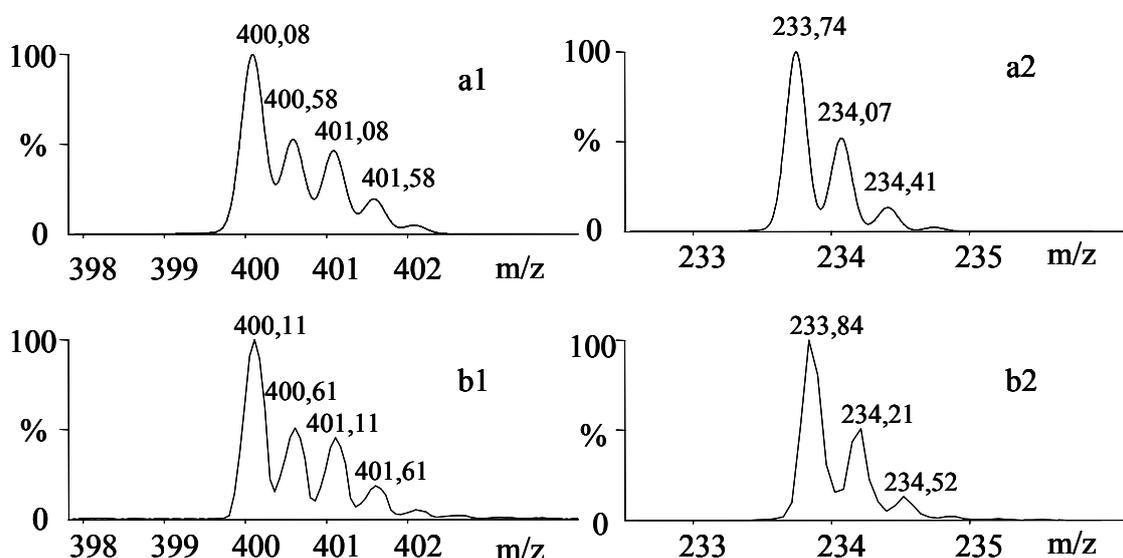


Figure III-14 : Agrandissement des pics moléculaires du spectre électrospray (a) théoriques, (b) expérimentaux de $[Mn^{III}(terpy-tolyl)_2(ClO_4)_{3-x}ClO_4^-]^{x+}$, (1) $x = 2$, (2) $x = 3$.

Compte tenu de la faible solubilité de ce composé en milieu perchlorate, nous avons effectué son étude spectrophotométrique (RPE et UV-visible) et électrochimique dans l'acétonitrile contenant Bu_4NBF_4 (de 0,02 à 0,05 M), seul électrolyte qui permette d'atteindre des concentrations en complexe de l'ordre du millimolaire. La courbe de voltammétrie cyclique du complexe dans ce milieu (Figure III-9) présente le système monoélectronique et réversible associé à l'oxydation du Mn^{III} en Mn^{IV} à $E_{1/2} = 1,63$ V ($\Delta E_p = 100$ mV) (éq.9).

En réduction, le système Mn^{III}/Mn^{II} apparaît avec une forte valeur de ΔE_p ($E_{pa} = 1,40$ V et $E_{pc} = 0,44$ V). La lenteur de ce système peut être expliquée, comme précédemment, par des phénomènes d'adsorption à la surface de l'électrode. A des potentiels plus négatifs, on retrouve les systèmes de réduction centrés sur les ligands terpyridine. Avec les deux autres

complexes de manganèse, une électrolyse exhaustive à 1,30 V conduit également aux complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{}^t\text{Bu}_3\text{-terpy})_2]^{3+}$ et $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy})_2]^{3+}$. Le suivi de ces oxydations sur électrode tournante permet de vérifier leur caractère quantitatif et sélectif (Figure III-11b et Figure III-12b). On peut remarquer par voltammétrie cyclique et électrode tournante que la valeur de ΔE_p du système $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ demeure très élevée pour le complexe à ligand ${}^t\text{Bu}_3\text{-terpy}$, tandis que pour le complexe à ligands terpy, cette valeur est plus faible.

Les complexes initiaux, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$, peuvent être régénérés quantitativement par une électrolyse retour à 0 V qui consomme un électron par complexe initial.

Les trois complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})_2]^{3+}$ présentent des spectres UV-visible similaires (Figure III-15Ab et Figure III-16Bb) avec une bande intense centrée vers 450 nm et un épaulement vers 490 nm attribués à des transitions d-d du Mn^{III} . Il est à noter qu'avec le ligand terpy-tolyl, l'allure du spectre UV-visible est légèrement différente (Figure III-15Bb) (Tableau III-5).

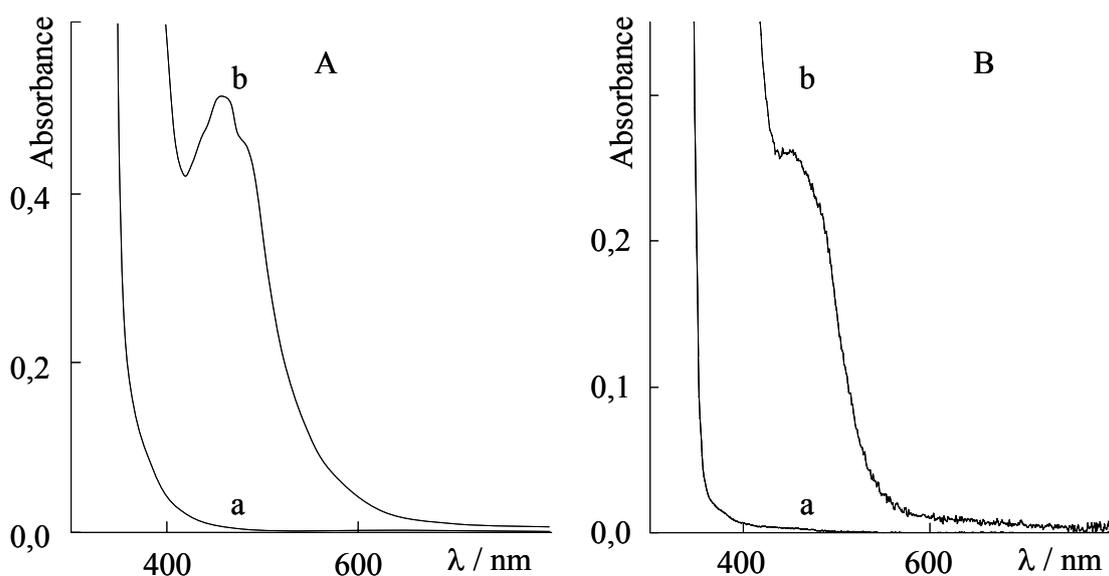


Figure III-15 : Spectres UV-visible dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 (A) d'une solution 2,1 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$ et (B) d'une solution 0,36 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$ (a) solutions initiales et (b) solutions oxydées à un électron, $l = 1$ mm.

En effet, alors que les complexes à ligands terpy et ${}^t\text{Bu}_3\text{-terpy}$ présentent une bande bien définie à 457 et 444 nm respectivement, le complexe à ligands terpy-tolyl présente un épaulement à 445 nm.

Les complexes initiaux, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$, de couleur jaune pâle, présentent seulement des bandes dans la région 300-400 nm.

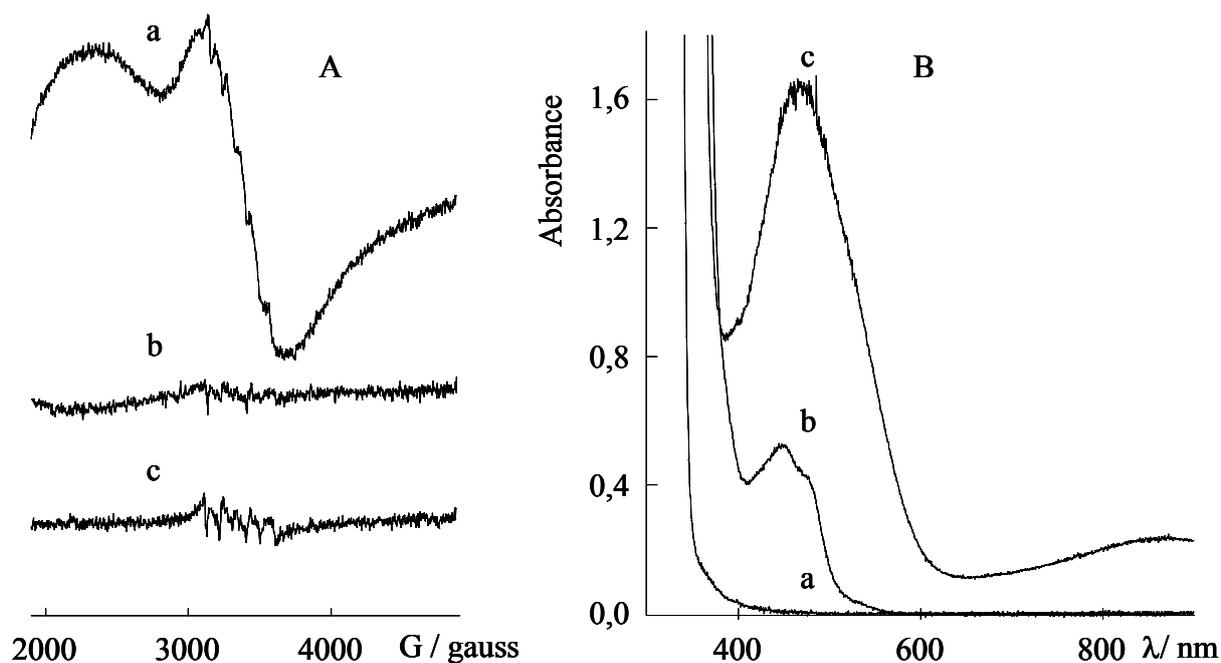


Figure III-16 : Spectres (A) RPE et (B) UV-visible ($l = 1 \text{ mm}$) d'une solution (A) 2,46 et (B) 1,65 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{}^t\text{Bu}_3\text{-terpy})_2]^{2+}$, (a) solution initiale, après électrolyses exhaustives à (b) 1,30 V (formation de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{}^t\text{Bu}_3\text{-terpy})_2]^{3+}$), (c) 1,75 V (formation de $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{}^t\text{Bu}_3\text{-terpy})_2]^{4+}$).

Tableau III-5 : Bandes d'absorption UV-visible des complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$, $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})_2]^{3+}$ et $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{L})_2]^{4+}$ dans CH_3CN .

Complexes	λ / nm ($\epsilon / \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$	266 (17800) 276 (19500) 284 (23100) 323 (30600) 335 (30500)
$[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy})_2]^{3+}$	275 (27500) 323 (24600) 366 (11200) 436 ^a (2200) 457 (2500) 487 ^a (2000)
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$	266 ^a (35000) 279 ^a (47100) 288 (6000) 316 (46600) 325 (45600) 340 ^a (33300)
$[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{3+}$	278 ^a (42000) 289 (46300) 324 (32200) 344 (29400) 366 (30200) 450 (7250) 485 ^a (6000)
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{}^t\text{Bu}_3\text{-terpy})_2]^{2+}$	268 (27000) 275 (24500) 284 (26000) 321 (37000) 332 (38000)
$[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{}^t\text{Bu}_3\text{-terpy})_2]^{3+}$	266 (61400) 320 (29600) 361 (16200) 427 ^a (2900) 450 (3200) 478 ^a (2600)
$[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{}^t\text{Bu}_3\text{-terpy})_2]^{4+}$	465 (11000) 865 (1450)

^a : épaulement

Par spectroscopie RPE, on peut remarquer pour les complexes terpy ou ${}^t\text{Bu}_3\text{-terpy}$ que l'électrolyse conduit à la disparition du signal initial (Figure III-16Ab), en accord avec la formation d'une espèce mononucléaire de Mn^{III} . De même, le spectre RPE d'une solution de complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{3+}$ (concentration de l'ordre de 10^{-3} M) ne présente aucun signal (cf. paragraphe III.2).

Nous avons constaté que les solutions de complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy})_2]^{3+}$ et $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{3+}$ ne sont pas stables au cours du temps. En effet, malgré l'utilisation d'acétonitrile « anhydre », la présence d'eau résiduelle ne peut être évitée, et est suffisante pour provoquer une dismutation lente de ces complexes pour former des complexes multinucléaires à ponts oxo. Cette dismutation est beaucoup plus rapide pour le complexe à ligand terpy que pour celui à ligand terpy-tolyl, probablement en raison de la substitution des ligands par des groupements donneurs d'électrons. En effet, il a été possible d'obtenir des cristaux de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2](\text{BF}_4)_3$ par diffusion lente de CH_2Cl_2 pendant plusieurs semaines dans une solution de complexe dans CH_3CN anhydre (cf. partie expérimentale).

En revanche, les solutions de complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{3+}$ sont très stables (en raison de la présence des substituants tertio-butyl donneurs). Comme nous allons le voir, ces substituants permettent également de stabiliser le complexe au degré d'oxydation + IV.

IV.1.b Formation de $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{4+}$.

Une électrolyse exhaustive à 1,75 V d'une solution électrogénérée de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{3+}$ conduit quasi-quantitativement à $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{4+}$ après le passage d'un électron supplémentaire.

La comparaison des hauteurs des vagues des tracés sur électrode tournante (Figure III-11c) confirme que l'espèce formée majoritairement est bien $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{4+}$ (rendement supérieur à 95 %). Le spectre d'absorption visible de la solution (rouge) présente une bande intense à 465 nm associée à une bande large de plus faible amplitude à 865 nm (Figure III-16Bc).

Le spectre RPE en bande X de la solution oxydée ne présente pas de signal à 100 K, mis à part un signal de très faible amplitude à six raies centré à $g = 2,0$ attribuable à la présence de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ et traduisant une très légère dégradation du complexe à l'état Mn^{IV} (Figure III-16Ac). En diminuant la température, le signal caractéristique d'une espèce mononucléaire de Mn^{IV} apparaît à partir de 10 K (cf. paragraphe III.3).

IV.1.c Formation de $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{X})_2]^{4+}$.

Avec le ligand terpy, en travaillant en solution très concentrée, nous avons pu mettre en évidence la formation du complexe binucléaire di- μ -oxo, $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{X})_2]^{4+}$, X pouvant représenter H_2O ou CH_3CN .

L'électrolyse exhaustive à 1,90 V d'une solution 4 mM de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy})_2]^{3+}$ électrogénérée consomme un électron supplémentaire, en accord avec la formation d'une espèce au degré d'oxydation (IV). La réponse électrochimique de la solution oxydée (Figure III-17b) montre que l'espèce $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{terpy})_2]^{4+}$ n'est pas stable.

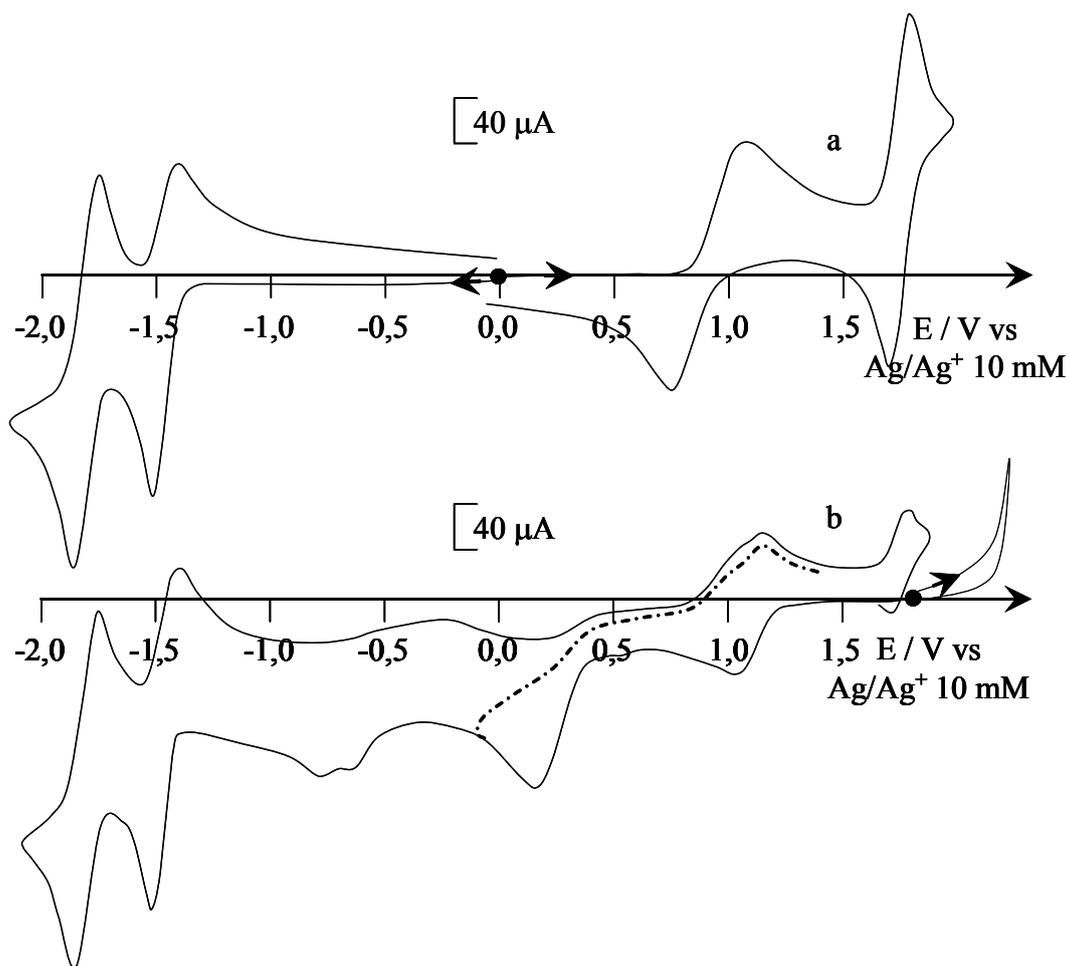
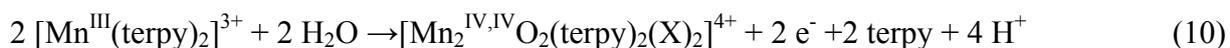


Figure III-17 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 4 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , sur électrode de Pt (diam. 5 mm), $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (a) solution initiale, (b) après électrolyse à 1,90 V et le passage de deux électrons par complexe initial.

En effet, les systèmes correspondant aux couples $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ et $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ (respectivement à $E_{1/2} = 1,77$ et 0,96 V) disparaissent au profit de l'apparition de deux

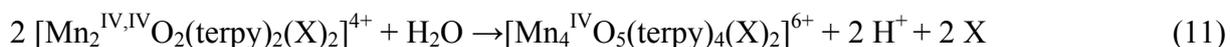
nouveaux systèmes caractéristiques d'un complexe binucléaire di- μ -oxo au degré d'oxydation (IV) (éq.10).



On observe un système réversible à $E_{1/2} = 1,10 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 120 \text{ mV}$), correspondant au couple rédox $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{X})_2]^{4+}/[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{X})_2]^{3+}$ ainsi qu'un pic de réduction irréversible à $E_{pc} = 0,18 \text{ V}$ associé au couple $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{X})_2]^{3+}/[\text{Mn}_2^{\text{III,III}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{X})_2]^{2+}$. La comparaison des hauteurs de vagues met en évidence une transformation quasi-quantitative.

La formation de ce dimère s'explique par l'instabilité de $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{terpy})_2]^{4+}$ qui dimérise par décomplexation d'un ligand terpyridine et interaction avec l'eau résiduelle du solvant. Les protons libérés au cours de cette étape (éq.10) sont complexés par les ligands terpy libres. Ce résultat est confirmé par l'apparition de leur signal de réduction sur le tracé de la courbe de voltammétrie cyclique à $-0,64$ et $-0,78 \text{ V}$.

Le complexe $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{X})_2]^{4+}$ n'est pas stable dans le temps et dimérise par réaction avec une molécule d'eau pour former le complexe tétranucléaire $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy})_4(\text{X})_2]^{6+}$ (éq.11) (cf. partie IV-2).



Un comportement analogue a été observé en milieu purement aqueux⁹ pour le complexe $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{SO}_4)_2]$ qui évolue assez rapidement en complexe tétranucléaire $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$.

D'autres tentatives de préparation du complexe $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{X})_2]^{4+}$ en milieu CH_3CN anhydre n'ont pas permis d'obtenir exclusivement ce complexe dimère et ont toujours conduit à un mélange de complexes $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{X})_2]^{4+}$ et $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy})_4(\text{X})_2]^{6+}$.

En ce qui concerne le ligand terpy-tolyl, la mise en évidence d'une espèce $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}\text{O}_2(\text{terpy-tolyl})_2(\text{X})_2]^{4+}$ n'a pu être observée. Des oxydations à $1,75 \text{ V}$ de solutions de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{3+}$ n'ont jamais conduit à ce composé, en raison certainement de la plus faible concentration utilisée pour ces expériences (le complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{3+}$ n'est pas entièrement soluble à une concentration de 4 mM).

IV.2 Etude en milieu CH₃CN non anhydre.

En milieu anhydre, une électrolyse exhaustive au potentiel d'oxydation du couple Mn^{III}/Mn^{II} correspond à un simple transfert monoélectronique et conduit aux complexes [Mn^{III}(L)₂]³⁺. En milieu non anhydre, une réaction chimique est couplée au transfert d'électron pour les complexes à ligands terpy et terpy-tolyl, en raison de l'instabilité des complexes [Mn^{III}(L)₂]³⁺ en présence d'eau (même résiduelle). Cette réaction chimique conduit à la formation de complexes tétranucléaires [Mn₄^{IV}O₅(L)₄(X)₂]⁶⁺, où X = H₂O ou CH₃CN (L = terpy ou terpy-tolyl), via la formation d'intermédiaires binucléaires di-μ-oxo à valence mixte [Mn₂^{III,IV}O₂(L)₂(X)₂]³⁺. Ce comportement électrochimique est donc similaire à celui du complexe [Mn^{II}(terpy)₂]²⁺ en milieux aqueux.⁹

Avant d'aborder l'étude des complexes [Mn^{II}(L)₂]²⁺, nous décrirons celle du complexe [Mn₄^{IV}O₅(terpy)₄(H₂O)₂]⁶⁺ dans CH₃CN.

IV.2.a Complexe [Mn₄^{IV}O₅(terpy)₄(H₂O)₂]⁶⁺.

La courbe de voltammétrie cyclique de ce complexe dans CH₃CN, 0,1 M Bu₄NBF₄ (Figure III-18) présente un premier pic de réduction irréversible à E_{pc} = 0,52 V suivi d'un pic irréversible de très faible intensité à E_{pc} = 0,18 V correspondant probablement à la réduction du complexe [Mn₂^{III,IV}O₂(terpy)₂(X)₂]³⁺ intermédiairement formé lors de la réduction du complexe tétranucléaire.

Une électrolyse exhaustive de la solution à 0,40 V consomme environ 2,5 électrons par molécule de complexe tétranucléaire et conduit à une solution jaune pâle du complexe mononucléaire [Mn^{II}(L)₂]²⁺ ainsi qu'à un composé insoluble marron, caractéristique de la formation parallèle d'oxyde de Mn^{IV}, comme déjà observé pour la réduction de complexes de manganèse à ponts oxo dans l'acétonitrile.²⁶

Le spectre visible de la solution initiale du complexe [Mn₄^{IV}O₅(terpy)₄(H₂O)₂]⁶⁺ dans CH₃CN présente une bande intense à 480 nm (ε = 17000 M⁻¹.cm⁻¹) (Figure III-19) dont on observe la disparition après réduction exhaustive.

La courbe de voltammétrie cyclique de la solution réduite présente le système d'oxydation quasi-réversible du complexe [Mn^{II}(terpy)₂]²⁺ vers E_{1/2} = 0,95 V. Le complexe tétranucléaire initial peut être quantitativement régénéré par une réoxydation de la solution à E = 1,30 V (spectres d'absorption et courbes de voltammétrie cycliques superposables à ceux de la solution initiale).

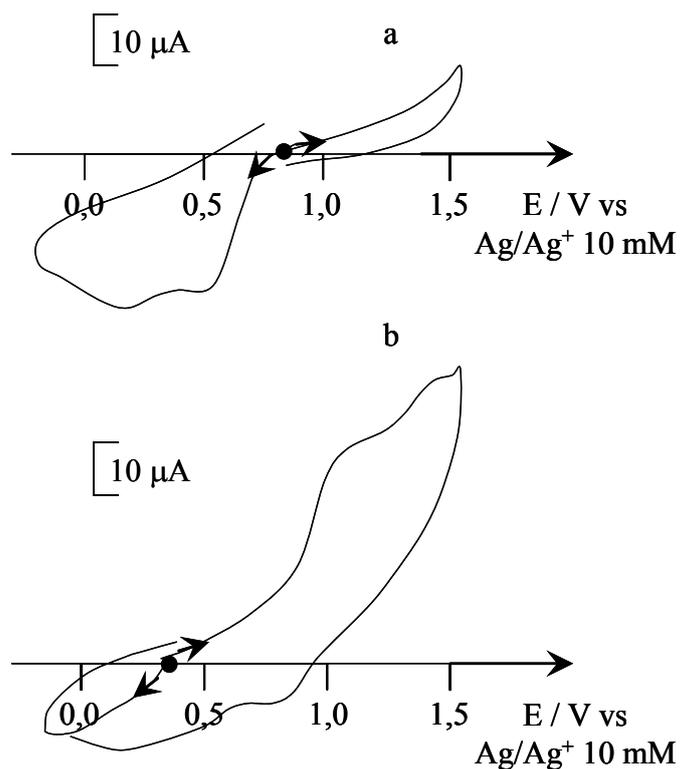


Figure III-18 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,6 mM de $[Mn_4^{IV}O_5(terpy)_4(H_2O)_2]^{6+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NBF_4 , sur électrode de Pt (diam. 5 mm), $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (a) solution initiale, (b) après électrolyse exhaustive à 0,40 V et le passage de 2,5 électrons.

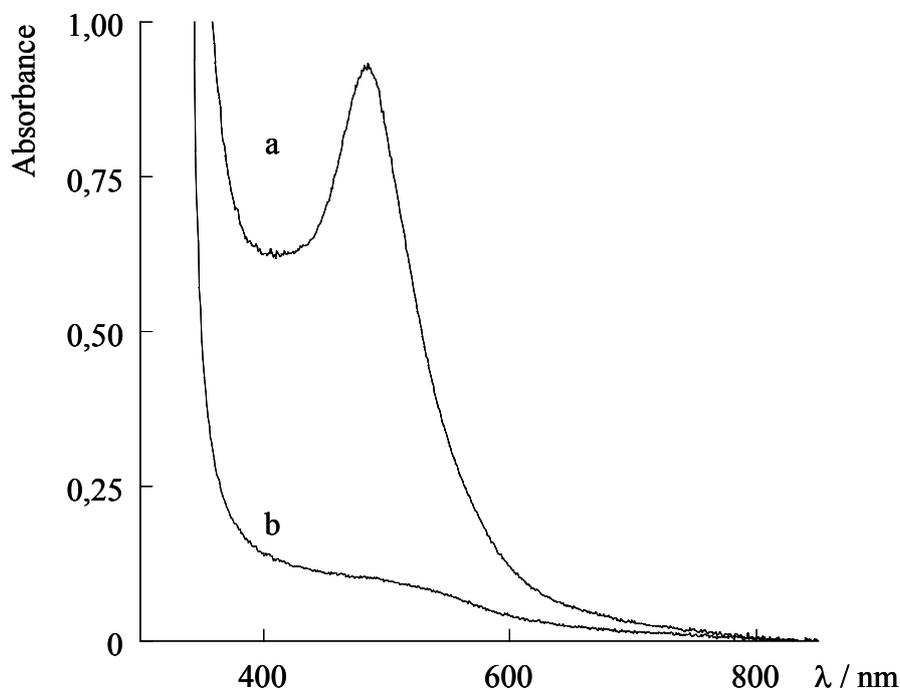


Figure III-19 : Spectres UV-visible d'une solution 0,60 mM de $[Mn_4^{IV}O_5(terpy)_4(H_2O)_2]^{6+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NBF_4 (a) solution initiale, (b) après réduction à 0,40 V et le passage de 2,5 électrons.

IV.2.b Complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$.

L'addition progressive d'eau (jusqu'à 2% en volume) à une solution de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$ dans CH_3CN modifie fortement l'allure des systèmes d'oxydation sur la courbe de voltammétrie cyclique (Figure III-20a).

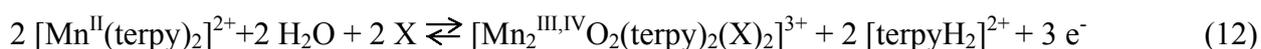
En effet, pour une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, la réversibilité du premier système ($\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$) diminue progressivement lors de l'addition d'eau, traduisant une réaction chimique couplée au transfert d'électron. A environ 2% d'eau, le pic cathodique initial de ce système à $0,87 \text{ V}$ a quasiment disparu au profit de deux pics irréversibles situés à de plus faibles valeurs de potentiels ($E_{\text{pc}} = 0,66$ et $0,42 \text{ V}$). L'irréversibilité du système $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ en présence d'eau est due à la formation du complexe binucléaire di- μ -oxo à valence mixte $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{L})_2(\text{X})_2]^{3+}$. C'est la raison pour laquelle, à l'échelle de temps de la voltammétrie cyclique, on observe au cours du balayage retour la présence de ces deux pics irréversibles qui correspondent respectivement à la réduction du produit d'oxydation de ce complexe, le complexe tétranucléaire $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{L})_4(\text{X})_2]^{6+}$ à $0,66 \text{ V}$ et à sa propre réduction en complexe initial, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$, à $0,42 \text{ V}$.

La courbe de voltammétrie cyclique sur le balayage retour dans ce milieu est proche de celle de ce complexe en milieu purement aqueux (Figure III-20a et d), où l'on observe également la réduction du complexe tétranucléaire à $E_{\text{pc}} = 0,56 \text{ V}$ et celle du complexe binucléaire (III,IV) à $E_{\text{pc}} = 0,37 \text{ V}^9$. Le Tableau III-6 résume les données électrochimiques pour l'ensemble des complexes en milieu aqueux et acétonitrile.

En revanche, en milieu aqueux, l'oxydation du complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$ est située à un potentiel beaucoup moins anodique ($E_{\text{pa}} = 0,57 \text{ V}$) que dans CH_3CN .

Le mécanisme réactionnel de formation du complexe à valence mixte dans CH_3CN est probablement le même que celui observé en milieu purement aqueux.⁹

Il implique l'instabilité du complexe oxydé $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy})_3]^{3+}$, qui conduit à la formation du complexe à cœur $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2$ via une réaction de dimérisation par réaction avec l'eau et la perte d'un ligand terpy (éq.12).



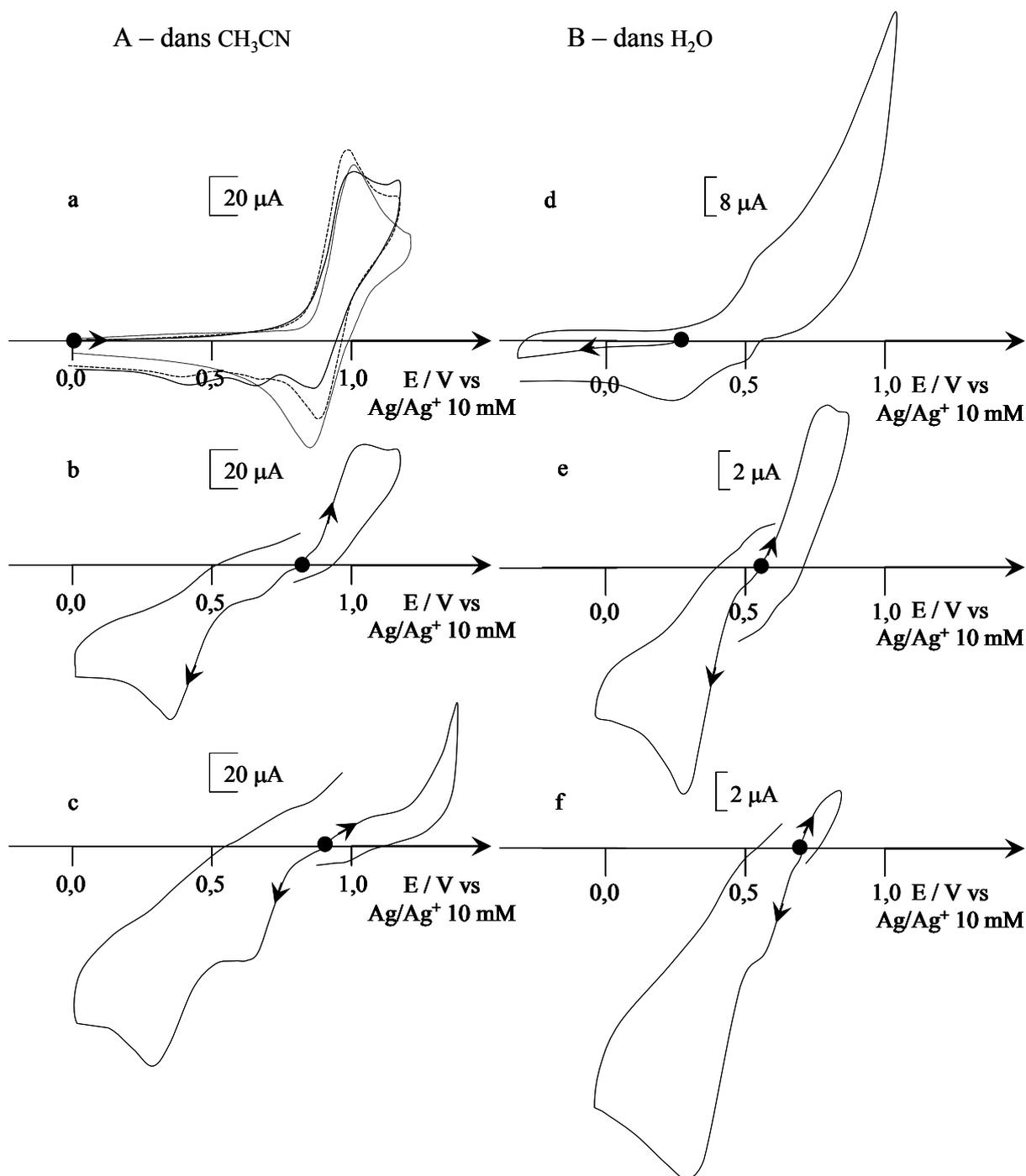


Figure III-20 : (A) Courbes de voltammétrie cyclique de solutions 2 mM de $[Mn^{II}(terpy)_2]^{2+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , 1 M H_2O (2% en volume), électrode de Pt (diam. 5 mm) (a) solution initiale (pointillés) sans eau, (tirets) avec 90 μL d'eau et (traits pleins) avec 180 μL d'eau, (b) après électrolyse à 1,20 V et passage de 1,5 électrons, (c) après passage de 2 électrons par complexe initial. (B) Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution dans H_2O , 0,1 M Na_2SO_4 , pH = 4, électrode de carbone vitreux (diam. (d) 5 et (e et f) 3 mm) (d) 2 mM de $[Mn^{II}(terpy)_2]^{2+}$, (e) 2,6 mM de $[Mn_2^{III,IV}O_2(terpy)_2(H_2O)_2]^{3+}$ et (f) après oxydation de (e) à 1,20 V (formation quantitative de $[Mn_4^{IV}O_5(terpy)_4(H_2O)_2]^{6+}$ après consommation d'un électron par complexe binucléaire $Mn_2^{III,IV}$).

Tableau III-6 : Données électrochimiques des complexes à ligands terpyridiniques déterminées en milieu aqueux ou acétonitrile ; les potentiels sont donnés versus Ag/AgNO₃ 10 mM.

Complexes ^{ref}	Processus d'oxydation	Processus de réduction
	E _{1/2} / V	E _{pc}
[Mn ₂ ^{III,IV} O ₂ (terpy) ₂ (H ₂ O) ₂] ³⁺	Mn ₂ ^{III,IV} O ₂ ↔ Mn ₂ ^{IV,IV} O ₂ → Mn ₄ ^{IV} O ₅	Mn ₂ ^{III,IV} ↔ Mn ₂ ^{III,III} → Mn ^{II}
H ₂ O ⁹	0,75 ^a	0,11-0,34
CH ₃ CN	1,12	0,18
CH ₃ CN + 2% H ₂ O	1,05 ^a	0,23-0,43
[Mn ^{II} (terpy) ₂] ²⁺	Mn ^{II} ↔ Mn ^{III} → Mn ₂ ^{III,IV} O ₂	
H ₂ O ⁹	0,57 ^a	
CH ₃ CN	0,96	
[Mn ₄ ^{IV} O ₅ (terpy) ₄ (H ₂ O) ₂] ⁶⁺		Mn ₄ ^{IV} O ₅ → Mn ₂ ^{III,IV} O ₂
H ₂ O ⁹		0,52-0,61
CH ₃ CN		0,52-0,63

^a Processus réversible.

Etant donné que le ligand terpy se protone deux fois pour former terpyH₂²⁺, la quantité de ligand libéré devrait être suffisante pour complexer tous les protons.

Une oxydation au potentiel contrôlé de 1,20 V d'une solution 1,95 mM de [Mn^{II}(terpy)₂]²⁺ dans CH₃CN contenant environ 2% d'eau est stoppée après passage de 1,5 électrons par complexe initial. La solution présente les caractéristiques électrochimiques et spectroscopiques du complexe [Mn₂^{III,IV}O₂(terpy)₂(X)₂]³⁺ (Figure III-20Ab et 21-c). En effet, la courbe de voltammétrie cyclique est très similaire à celle du complexe [Mn₂^{III,IV}O₂(terpy)₂(H₂O)₂]³⁺ en milieu purement aqueux (Figure III-20Be), avec un pic de réduction irréversible à E_{pc} = 0,34 V ainsi qu'un pic d'oxydation faiblement réversible à E_{pa} = 1,05 V correspondant respectivement aux couples rédox Mn₂^{III,IV}/Mn₂^{III,III} et Mn₂^{IV,IV}/Mn₂^{III,IV}. Le complexe binucléaire est cependant plus facilement oxydable dans l'eau (E_{pa} = 0,75 V).

L'irréversibilité du système rédox Mn₂^{IV,IV}/Mn₂^{III,IV}, aussi bien en milieu aqueux qu'en milieu CH₃CN contenant environ 2% d'eau (Figure III-20Ab et Be), est due à une réaction chimique rapide de dimérisation du complexe [Mn₂^{IV,IV}O₂(terpy)₂(X)₂]⁴⁺ (X = H₂O ou CH₃CN) qui conduit au complexe tétranucléaire.

Sa présence est mise en évidence, au cours du balayage retour, par un pic de réduction à E_{pc} = 0,63 V dans CH₃CN contenant 2% d'eau ou E_{pc} = 0,52 V dans H₂O. Le complexe [Mn₂^{III,IV}O₂(terpy)₂(X)₂]³⁺ est quantitativement formé par une oxydation de [Mn^{II}(terpy)₂]²⁺ en milieu purement aqueux⁹. En milieu CH₃CN contenant 2% d'eau, une très faible quantité de complexe tétranucléaire est également obtenue (moins de 5%).

La formation du complexe à valence mixte $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{X})_2]^{3+}$ est confirmée par une coloration verte de la solution et l'apparition sur le spectre UV-visible d'une bande large à 652 nm et d'un épaulement à 553 nm (Figure III-21). Ces valeurs de longueurs d'onde sont similaires à celles déterminées en milieu purement aqueux (654 et 553 nm). En considérant que la valeur de ϵ est peu dépendante du solvant, ($\epsilon = 585 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 654 nm en milieu aqueux), le rendement de formation du complexe binucléaire a été estimé à 75 %. Dans la région 450-520 nm, l'absorption supplémentaire du complexe tétranucléaire (en très faible quantité) est également détectée.

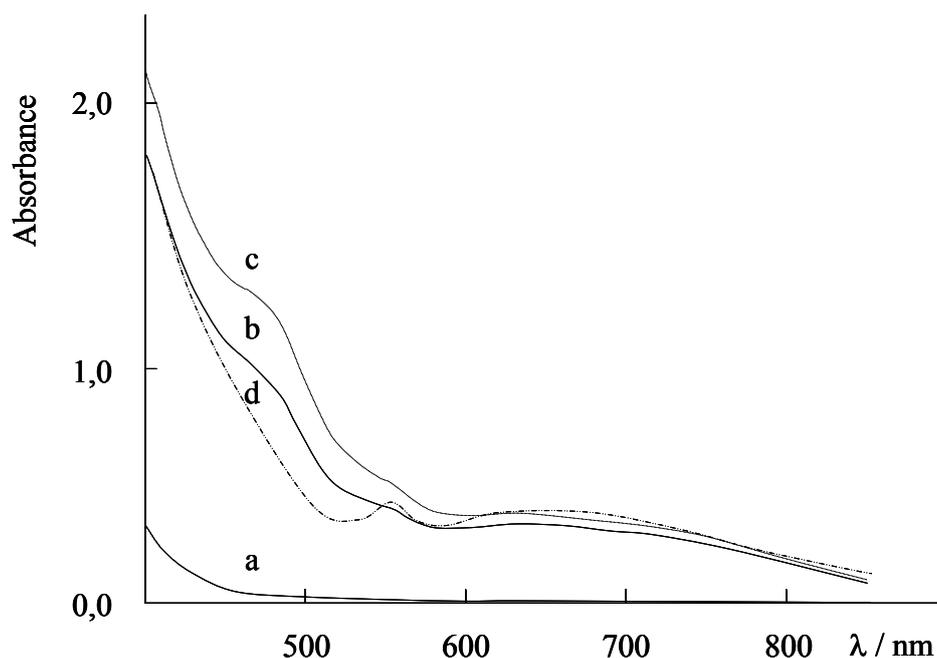
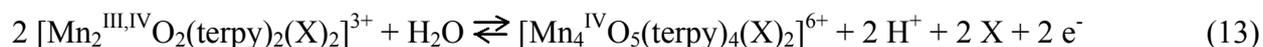


Figure III-21 : Spectres UV-visible d'une solution 1,95 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , 1 M H_2O , (a) solution initiale, (b) après électrolyse à 1,10 V et passage de 1,2 électrons, (c) après passage de 1,5 électrons par complexe initial et (d) solution 1 mM de $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ dans H_2O , $l = 1 \text{ cm}$.

La poursuite de l'électrolyse à 1,20 V jusqu'à oxydation totale (consommation de 2,4 électrons par mole de complexe initial environ), conduit à la formation du complexe tétranucléaire, $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy})_4(\text{X})_2]^{6+}$.

La réponse électrochimique de la solution oxydée de couleur rouge présente l'électroactivité caractéristique de ce complexe avec deux pics de réduction irréversibles successifs à $E_{\text{pc}} = 0,63$ et $0,23 \text{ V}$ et est proche de celle obtenue en milieu purement aqueux (Figure III-20c et f). L'équation 13 résume le mécanisme mis en jeu :



L'équation globale de formation du complexe tétranucléaire à partir du complexe de Mn^{II} peut donc s'écrire :



Le rendement de formation du complexe tétranucléaire a pu être estimé à 75 % grâce à sa bande caractéristique à 480 nm ($\epsilon \sim 17000 M^{-1}.cm^{-1}$) (Figure III-22b). La formation non quantitative de ce complexe est due à la libération d'un excès de protons (oxydation parasite de l'eau) ne pouvant pas tous être captés par les ligands terpy, ces protons contribuant à la dégradation des complexes initiaux de manganèse.

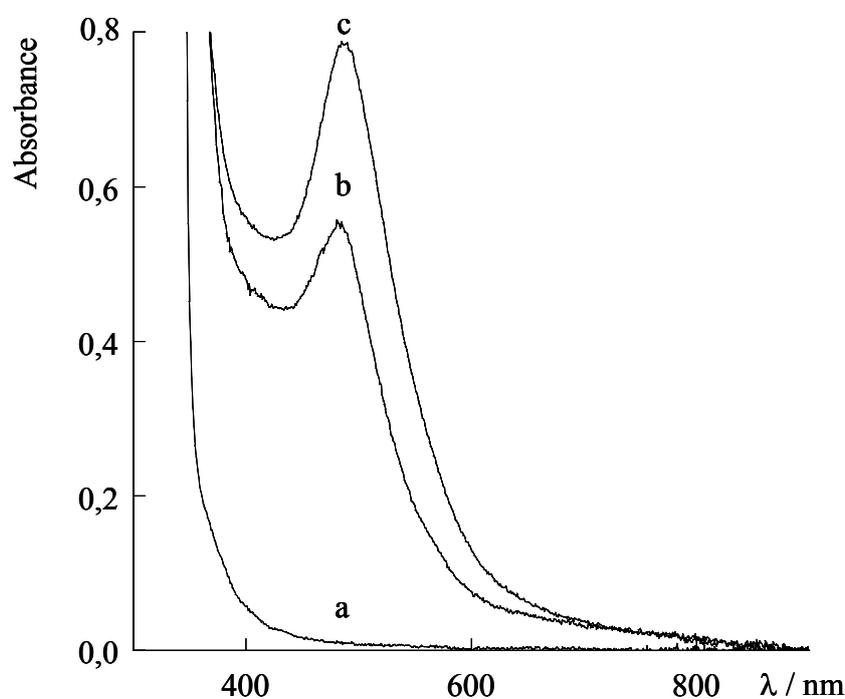


Figure III-22 : Suivi par UV-visible de l'oxydation d'une solution 1,95 mM de $[Mn^{II}(terpy)_2]^{2+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , 1 M H_2O (a) solution initiale, (b) après électrolyse exhaustive à 1,20 V (passage de 2,4 électrons par complexe initial) et (c) après oxydation exhaustive de la solution initiale en présence de base ($c = 0,95$ mM), $l = 1$ mm.

Il faut noter que la transformation de $[Mn^{II}(terpy)_2]^{2+}$ en complexe tétranucléaire (éq.14) est un processus globalement réversible puisqu'une réduction de la solution rouge à 0,50 V consomme deux électrons par molécule initiale et permet de restituer $[Mn^{II}(terpy)_2]^{2+}$ avec un rendement quantitatif (courbe de voltammétrie cyclique et spectre UV-visible identiques à ceux de la solution initiale).

Il n'est pas nécessaire d'ajouter 2 % d'eau pour obtenir le complexe tétranucléaire, $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy})_4(\text{X})_2]^{6+}$, un solvant non anhydre peut suffire à sa formation. Toutefois, dans un milieu contenant moins d'eau, le complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy})_2]^{3+}$ est plus stable et la durée de l'électrolyse doit être plus longue pour permettre la formation quantitative du complexe tétranucléaire. A la place d'une électrode de travail en carbone réticulé, nous avons utilisé une plaque de platine de plus faible surface, la durée de l'électrolyse passe alors d'environ 20 minutes à plusieurs heures.

La courbe de voltammétrie cyclique initiale est identique à celle en milieu strictement anhydre. Dans ces conditions, la réaction chimique suivant le transfert d'électron est moins rapide que dans le milieu contenant 2 % d'eau et ne peut être observée sur la courbe de voltammétrie cyclique (Figure III-23a). La courbe de voltammétrie cyclique (Figure III-23b) après oxydation exhaustive à 1,20 V (passage de deux électrons par complexe initial) est similaire à celle obtenue avec ajout d'eau (Figure III-20c), avec deux pics de réduction irréversible à $E_{\text{pc}} = 0,63$ et $0,23$ V. De plus, le tracé vers les potentiels plus négatifs montre les systèmes de réduction (vers $-0,70$ V) des protons complexés par les groupements terpy.

L'intensité de la bande à 480 nm sur le spectre UV-visible de la solution oxydée permet d'estimer un rendement de formation en complexe tétranucléaire de 75 %.

Dans la région UV, les bandes caractéristiques du ligand terpy protoné deux fois, terpyH_2^{2+} , à 327 et 287 nm (épaulements à 272 et 282 nm) sont observées (Figure III-24).

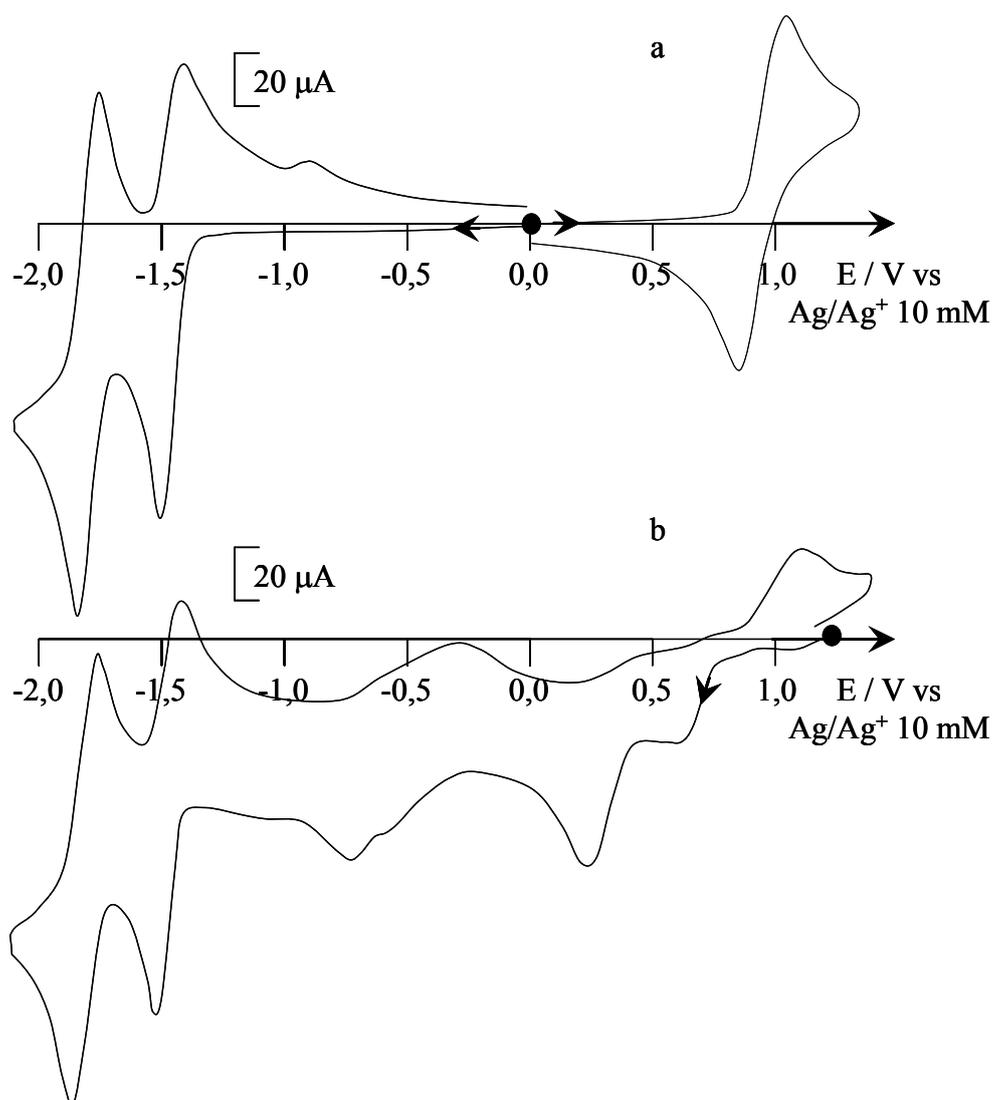
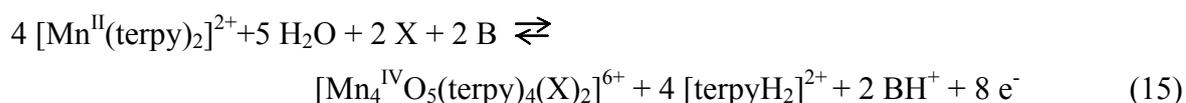


Figure III-23 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 2 mM de $[Mn^{II}(terpy)_2]^{2+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , sur électrode de Pt (diam. 5 mm), $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (a) solution initiale et (b) après électrolyse à 1,20 V et le passage de 2 électrons par molécule initiale.

Pour parvenir à générer quantitativement le complexe tétranucléaire, l'ajout de base dans le milieu est nécessaire pour complexer tous les protons libérés. C'est pourquoi un demi-équivalent molaire de lutidine (notée B) a été ajouté à la solution initiale (éq.15).



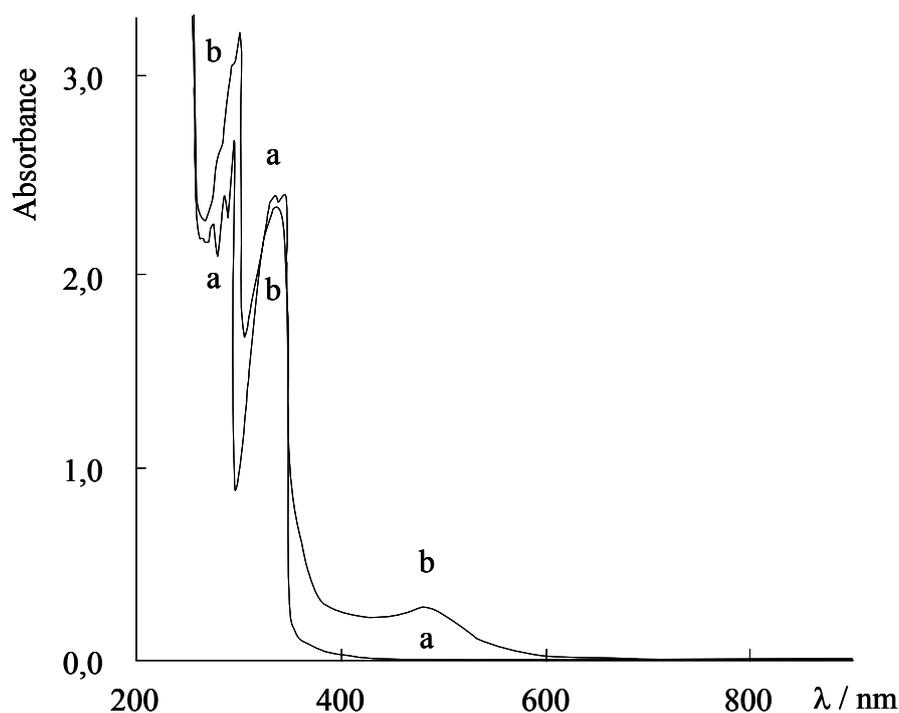


Figure III-24 : Spectres UV-visible d'une solution 1 mM de $[Mn^{II}(terpy)_2]^{2+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , (a) solution initiale et (b) après oxydation exhaustive de la solution à 1,20 V, $l = 1$ mm.

Après électrolyse exhaustive (consommation de 2 électrons), la formation quantitative du complexe tétranucléaire a pu être vérifiée par comparaison du spectre UV-visible de la solution oxydée (Figure III-22c) avec celui du complexe préparé par voie chimique.

La courbe de voltammétrie cyclique de la solution oxydée présente bien l'électroactivité du complexe tétranucléaire. Toutefois, le pic de réduction irréversible situé vers $-0,80$ V est plus intense car il correspond à la superposition de la réduction des protons liés à la terpy mais aussi à celle de la base (éq.15).

A partir de cette solution d'électrolyse, le complexe tétranucléaire a pu être précipité sous la forme $[Mn_4^{IV}O_5(terpy)_4(H_2O)_2](ClO_4)_6 \cdot 6H_2O ; 4(terpyH_2(ClO_4)_2)$ par addition à la solution d'électrolyse de dichlorométhane ou d'acétate d'éthyle, sachant que dans ces deux solvants la lutidine protonée est soluble. La redissolution de cette poudre dans l'acétonitrile conduit à une courbe de voltammétrie cyclique similaire à celle du complexe oxydé sans purification (Figure III-25). Seul le système irréversible de réduction de BH^+ n'est plus présent. De plus, l'analyse élémentaire du solide obtenu est en accord avec la présence d'un complexe tétranucléaire de manganèse et de quatre ligands terpy protonés deux fois tandis que

le spectre IR correspond à la superposition des bandes du complexe tétranucléaire et de terpyH_2^{2+} (cf. partie expérimentale).

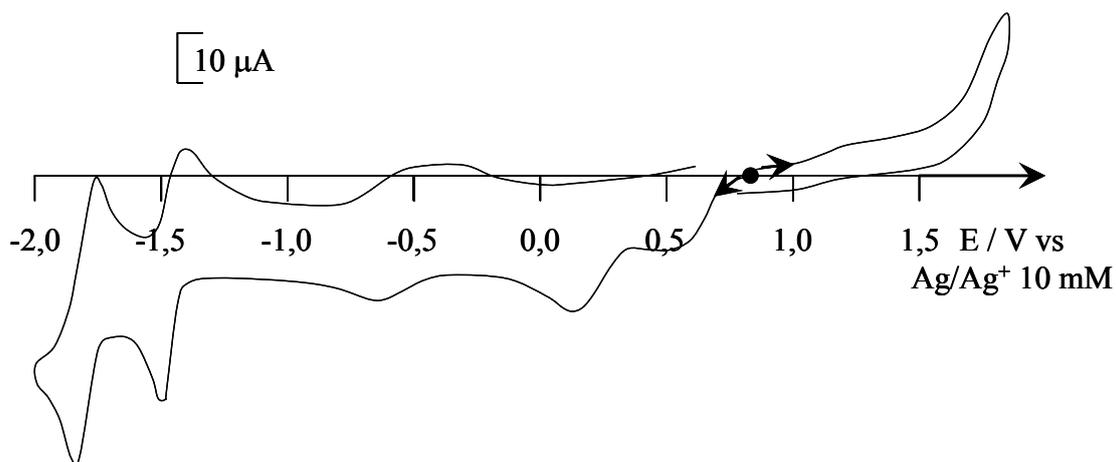


Figure III-25 : Courbe de voltammétrie cyclique d'une solution 0,4 mM de $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 4 $(\text{terpyH}_2(\text{ClO}_4)_2)$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 sur électrode de Pt (diam. 5 mm), $\nu = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

L'ensemble des différentes étapes rédox conduisant à l'espèce tétranucléaire est présenté sur le Schéma III-4.

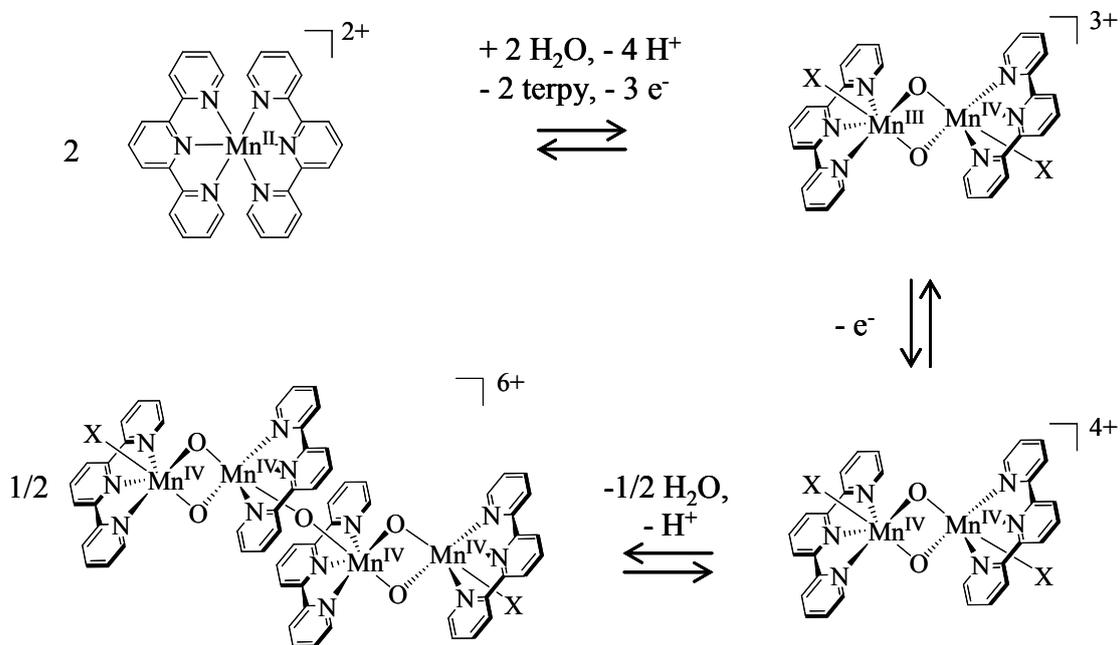


Schéma III-4 : Processus global de formation de $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{X})_2]^{3+}$ et $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy})_4(\text{X})_2]^{6+}$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ ou CH_3CN) par oxydation électrochimique de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$ dans CH_3CN .

IV.2.c Complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$.

Nous avons également mis en évidence que l'oxydation du complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$ conduit à la formation d'un complexe tétranucléaire du même type que celui obtenu avec le ligand terpy. Bien qu'un tel complexe n'ait jamais été isolé, la similitude des courbes de voltammétrie cyclique (Figure III-26) et des spectres d'absorption avec le complexe à ligand terpy sont en accord avec sa formation.

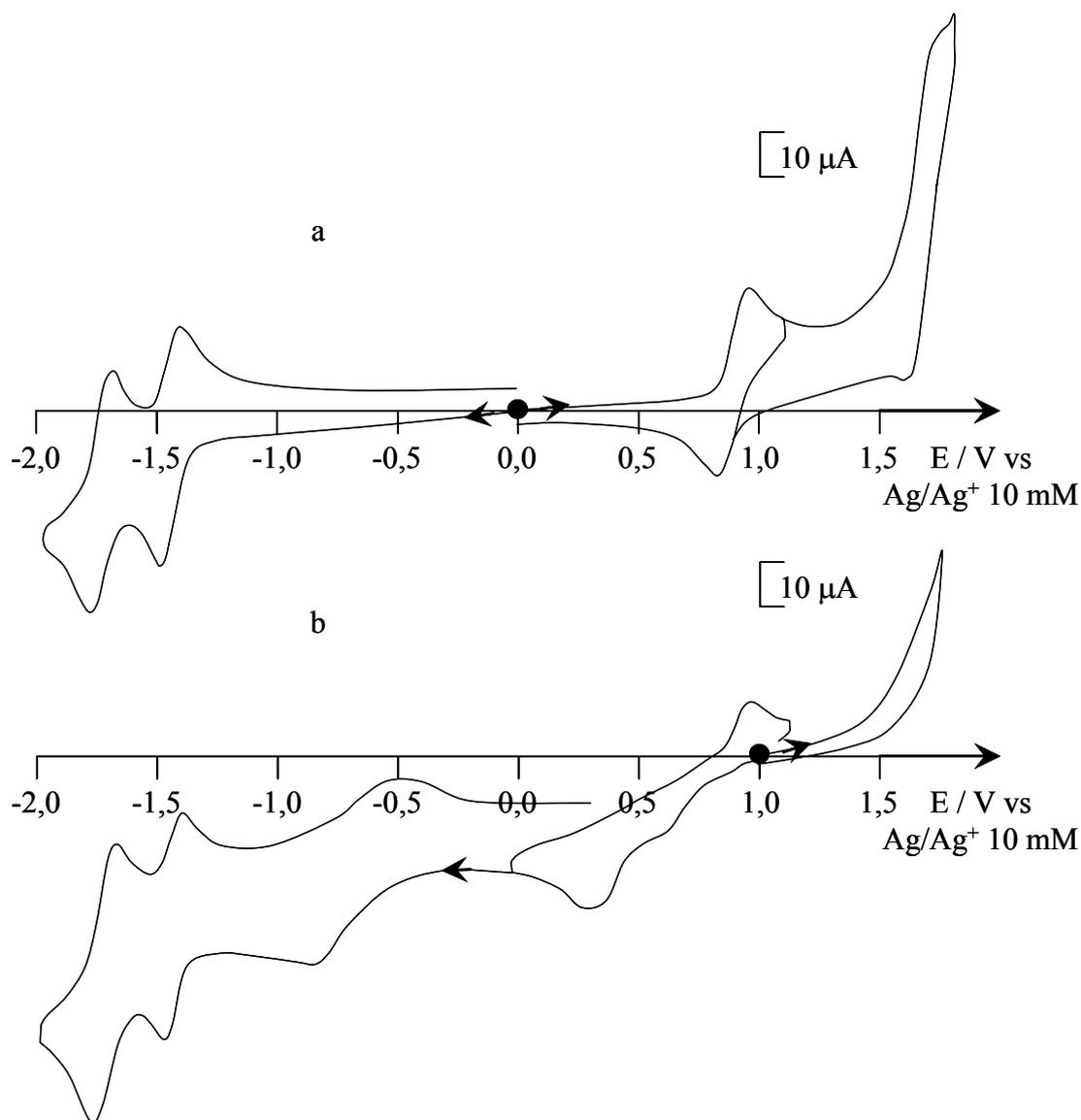


Figure III-26 : Courbes de voltammétrie cyclique dans CH_3CN , $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$, $0,78 \text{ mM H}_2\text{O}$ sur électrode de Pt (diam. 5 mm), $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, d'une solution $0,6 \text{ mM}$ de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$ (a) solution initiale, (b) après oxydation exhaustive à $1,20 \text{ V}$ en présence d'1/2 équivalent molaire de B.

Les conditions expérimentales pour obtenir quantitativement le complexe $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy-tolyl})_4(\text{X})_2]^{6+}$ sont proches de celles utilisées avec le ligand terpy.

L'électrolyse d'une solution de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$ réalisée dans CH_3CN contenant environ 0,1 % d'eau et un demi-équivalent molaire de base par complexe de Mn^{II} consomme 2 électrons, et la solution résultante, de couleur orange, présente une courbe de voltammétrie cyclique très proche de celle obtenue à partir du complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$, avec deux pics de réduction situés à 0,54 et 0,30 V (Figure III-26b).

Le spectre visible de la solution présente une bande à 470 nm ($\epsilon = 23000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), qui est moins bien définie que celle du composé à ligands terpy, ainsi qu'un épaulement à 683 nm ($\epsilon = 1000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

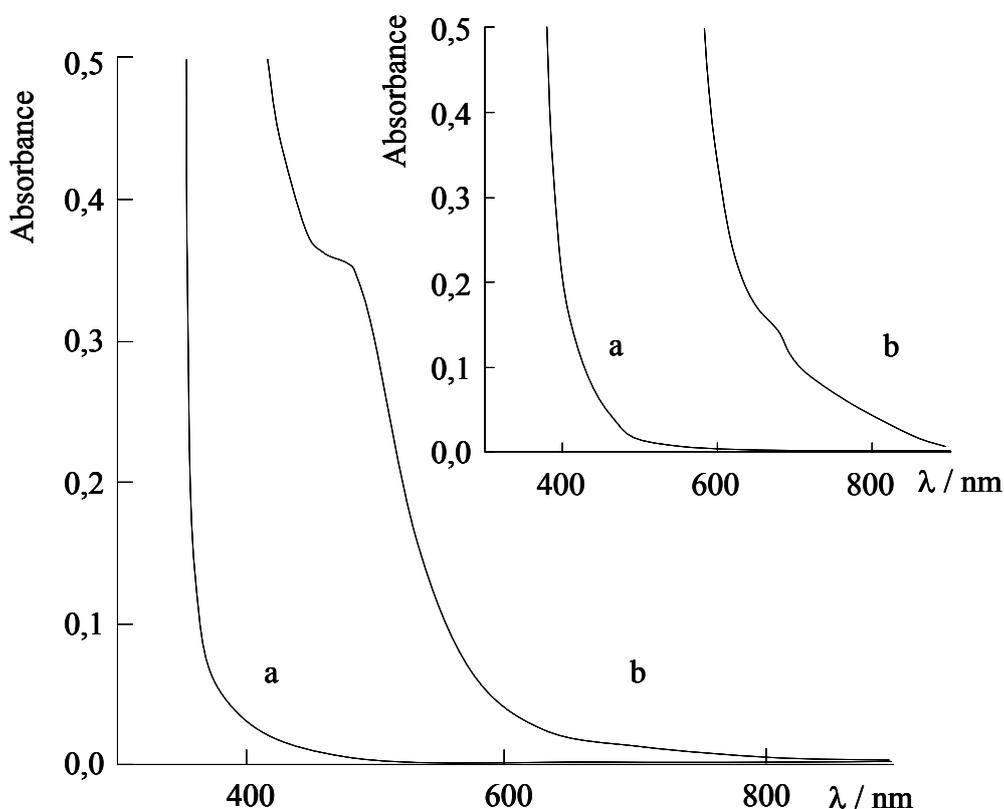


Figure III-27 : Spectres visibles d'une solution 0,6 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , 0,78 mM H_2O , (a) solution initiale et (b) après électrolyse à 1,20 V en présence d'1/2 équivalent molaire de base, formation de $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy-tolyl})_4(\text{X})_2]^{6+}$, $l = 1 \text{ mm}$, insert $l = 1 \text{ cm}$.

En ce qui concerne le complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{}^t\text{Bu}_3\text{-terpy})_2]^{2+}$, étant donné la grande stabilité des espèces $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{}^t\text{Bu}_3\text{-terpy})_2]^{3+}$ et $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{}^t\text{Bu}_3\text{-terpy})_2]^{4+}$, l'oxydation en milieu non anhydre n'a pas été étudiée.

Références bibliographiques du chapitre III.

- 1 Limburg, J.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, (119), 2761-2762.
- 2 Limburg, J.; Vrettos, J. S.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W., *Science*, **1999**, (283), 1524-1527.
- 3 Limburg, J.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, (297), 301-306.
- 4 Limburg, J.; Vrettos, J. S.; Chen, H.; de Paula, J. C.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, (123), 423-430.
- 5 Morrison, M. M.; Sawyer, D. T., *Inorg. Chem.*, **1978**, (17), 333-7.
- 6 Rao, J. M.; Hughes, M. C.; Macero, D. J., *Inorg. Chim. Acta*, **1976**, (18), 127-31.
- 7 Hughes, M. C.; Macero, D. J.; Rao, J. M., *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, (49), 241-5.
- 8 Baffert, C.; Collomb, M.-N.; Deronzier, A.; Pecaut, J.; Limburg, J.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W., *Inorg. Chem.*, **2002**, (41), 1404-1411.
- 9 Baffert, C.; Romain, S.; Richardot, A.; Lepretre, J.-C.; Lefebvre, B.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, (127), 13694-13704.
- 10 Chen, H.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, (126), 7345-7349.
- 11 Baffert, C.; Romero, I.; Pecaut, J.; Llobet, A.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N., *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, (357), 3430-3436.
- 12 Bhula, R.; Weatherburn, D. C., *Aust. J. Chem.*, **1991**, (44), 303-7.
- 13 Oshio, H.; Spiering, H.; Ksenofontov, V.; Renz, F.; Guetlich, P., *Inorg. Chem.*, **2001**, (40), 1143-1150.

- 14 Strinna Erre, L.; Micera, G.; Garribba, E.; Benyei, A. C., *New J. Chem.*, **2000**, (24), 725-728.
- 15 Chandra, S. K.; Basu, P.; Ray, D.; Pal, S.; Chakravorty, A., *Inorg. Chem.*, **1990**, (29), 2423-8.
- 16 Limburg, J.; Vrettos, J. S.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; De Paula, J. C.; Hassan, A.; Barra, A.-L.; Duboc-Toia, C.; Collomb, M.-N., *Inorg. Chem.*, **2001**, (40), 1698-1703.
- 17 Mantel, C.; Hassan, A. K.; Pecaut, J.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N.; Duboc-Toia, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, (125), 12337-12344.
- 18 Mantel, C.; Chen, H.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; Pecaut, J.; Collomb, M.-N.; Duboc, C., *Chem. Phys. Chem*, **2005**, (6), 541-546.
- 19 Pedersen, E.; Toftlund, H., *Inorg. Chem.*, **1974**, (13), 1603-12.
- 20 Hempel, J. C.; Morgan, L. O.; Lewis, W. B., *Inorg. Chem.*, **1970**, (9), 2064-72.
- 21 Weyhermuller, T.; Paine, T. K.; Bothe, E.; Bill, E.; Chaudhuri, P., *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, (337), 344-356.
- 22 Bera, M.; Biradha, K.; Ray, D., *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, (357), 3556-3562.
- 23 Pal, S.; Ghosh, P.; Chakravorty, A., *Inorg. Chem.*, **1985**, (24), 3704-6.
- 24 Philouze, C.; Blondin, G.; Girerd, J.-J.; Guilhem, J.; Pascard, C.; Lexa, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, (116), 8557-65.
- 25 Ritchie, C. D.; Sager, W. F., *Progr. Phys. Org. Chem. (Saul G. Cohen, Andrew Streitwieser, Jr., and Robert W. Taft, editors. Interscience)*, **1964**, (2), 323-400.
- 26 Dunand-Sauthier, M.-N. C.; Deronzier, A.; Piron, A.; Pradon, X.; Menage, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, (120), 5373-5380.

IV. Chapitre IV

**Etude des propriétés électrochimiques,
photophysiques et des transferts d'électron photoinduits
de systèmes comportant une unité ruthénium tris-
bipyridinique et d'une unité manganèse bis-
terpyridinique.**

I Introduction.

Si l'étude de systèmes mettant en jeu une unité $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ connectée à des complexes bipyridiniques de manganèse a fait l'objet de nombreux articles notamment par le groupe de Strying (voir chapitre I), il n'en est pas de même pour les systèmes présentant l'unité $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ liée de manière covalente à des complexes de manganèse en série terpyridinique. A ce jour, seuls deux exemples de tels composés ont été publiés.¹

Il s'agit d'un complexe trinucéaire, constitué d'un cœur mononucléaire $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$, et d'un complexe tétranucléaire comportant un cœur binucléaire $[\text{Mn}^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, ces deux sous-unités étant reliées de manière covalente à deux unités photosensibles $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Schéma IV-1).

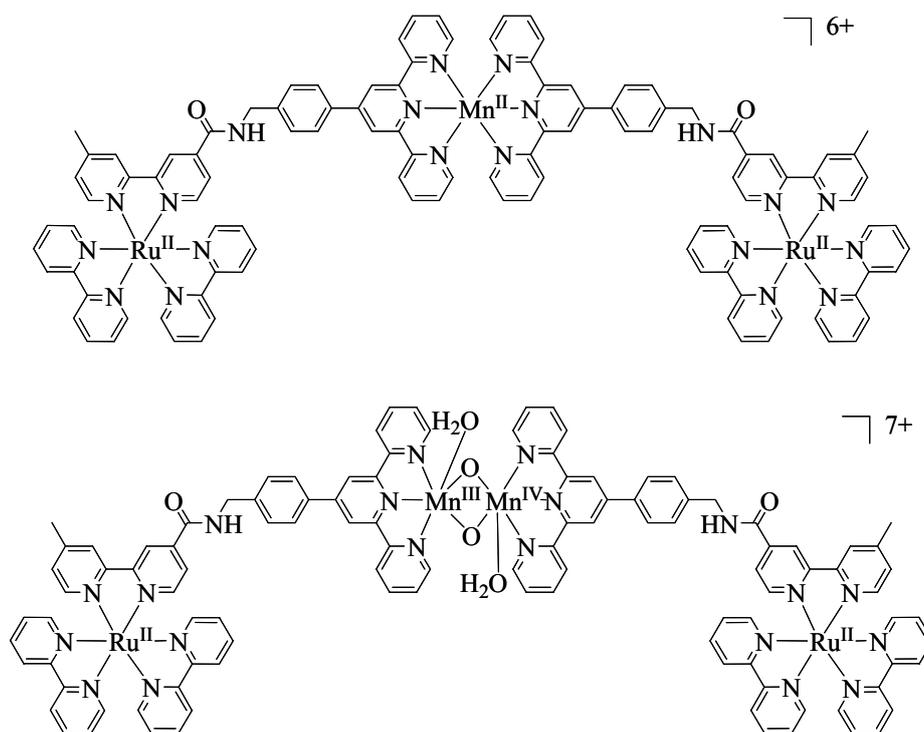


Schéma IV-1 : Complexes mono- et binucléaire de manganèse connectés à des unités $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ étudiés par Strying et coll.¹

Cependant, ces auteurs précisent que le complexe de Mn^{II} ne semble pas stable et qu'il se dissocie dans l'acétonitrile, tandis que le complexe à cœur binucléaire contient 60% d'impuretés au minimum.

La synthèse du ligand bpy-terpy ainsi que celle du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$ ont été publiées antérieurement à ce travail par le laboratoire². Le but de ce travail est de photogénérer des formes oxydées du complexe hétérobimétallique en présence d'un oxydant sacrificiel.

Avant d'effectuer cette étude, il est nécessaire de vérifier, d'une part que l'oxydation des complexes mononucléaires $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$ (L = terpy, terpy-tolyl et ^tBu₃-terpy) peut être réalisée par le complexe $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ photogénéré, et, d'autre part, que ces complexes affectent peu les propriétés photophysiques de l'entité $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Dans le chapitre précédent, l'examen des propriétés électrochimiques des complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$ a montré que pour les trois ligands, le potentiel d'oxydation du système Mn^{III}/Mn^{II} est inférieur à celui du couple $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($E_{1/2} = 0,97$ V), et donc que l'espèce photogénérée $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ doit être capable d'oxyder les complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$.

La première partie de ce chapitre consistera à examiner l'influence de la présence de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$ sur les propriétés de luminescence de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et à vérifier que la photogénération de Ru^{III} (à l'aide d'un oxydant sacrificiel) est très efficace en présence des complexes de Mn^{II}. Puis des oxydations photoinduites des complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$ en présence de 10 % de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et d'un accepteur d'électron seront conduites. Enfin, après avoir identifié les processus d'oxydation de ces mélanges, l'étude sera étendue au complexe hétérotrinucléaire de manganèse et de ruthénium.

II Etudes de solutions contenant les complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$.

II.1 Durée de vie de l'espèce $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en présence de complexes de manganèse $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$.

Avant de décrire les processus de transferts d'électrons entre l'espèce $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ photogénérée et les complexes de manganèse $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$, il est nécessaire d'étudier l'influence de la présence de ces complexes sur les propriétés photophysiques du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Il a déjà été montré que la présence des complexes tris-bipyridiniques de manganèse (II), $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_3]^{2+}$ (L = bpy et dmbpy) ont une influence sur les valeurs des durées de vie et des rendements quantiques de luminescence du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*}$.³

Le quenching de l'état excité de l'unité $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par les complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_3]^{2+}$ a été attribué à un processus de transfert d'énergie. Dans ce contexte, nous avons donc examiné les possibilités de quenching entre le $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et les complexes de Mn(II) à ligand terpyridine $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 .

Pour cela, après l'ajout de quantités croissantes de complexes de manganèse(II) (de 0 à 1,5 mM) à des solutions de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (0,02 mM), les durées de vie et les rendements quantiques des solutions ont été mesurés. Le Tableau IV-1 rassemble les résultats obtenus pour des mélanges contenant une concentration de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$ de 1,5 mM. On peut remarquer, d'une part, que les déclins de luminescence sont toujours monoexponentiels, montrant ainsi qu'un seul processus de désactivation est mis en jeu, et d'autre part, que les valeurs de τ et ϕ sont peu affectées par la présence de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$. Par exemple, pour le mélange $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$, mélange pour lequel la variation est la plus élevée, une décroissance de moins de 20% de τ est mesurée pour un rapport de concentrations $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{II}} = 200$.

Tableau IV-1 : Données photophysiques déterminées dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , en milieu désoxygéné, de solutions contenant $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$. Les valeurs de τ et ϕ ont été déterminées pour une concentration en $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$ de 1,5 mM.

Complexes	$\tau / \mu\text{s}$	ϕ	$k_q / \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$	1,06	0,0620	-
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$	0,92	0,0570	$5 \cdot 10^7$
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$	0,96	0,0595	$3 \cdot 10^7$
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{2+}$	0,98	0,0607	$1 \cdot 10^7$

Grâce à l'équation de Stern-Volmer (éq.1), nous avons pu, en étudiant la variation des durées de vie (ou des rendements quantiques) en fonction de la concentration en quenchneur ($[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$), déterminer les valeurs des constantes de désactivation (k_q) pour les trois complexes bis-terpyridiniques (Figure IV-1).

$$\tau_0 / \tau = \phi_0 / \phi = 1 + k_q \cdot \tau_0 \cdot [\text{Q}] \quad (1)$$

où τ_0 et ϕ_0 représentent respectivement la durée de vie et le rendement quantique de luminescence du complexe de ruthénium en absence de complexe de manganèse et [Q] la concentration en complexe de manganèse.

On peut remarquer que les valeurs de k_q mesurées sont du même ordre de grandeur que celles déterminées pour les complexes de manganèse tris-bipyridiniques et que ces valeurs sont très faibles (de 1.10^7 à $5.10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Ceci traduit le fait qu'une luminescence relativement importante est maintenue même en présence d'un fort excès de Mn^{II} .

Ce résultat est crucial puisque dans ces conditions, la formation photoinduite de Ru^{III} peut être envisagée. Comme dans le cas des ligands bipyridiniques, l'ajout d'un accepteur irréversible d'électron à une solution contenant $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et un complexe de manganèse $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$ devrait conduire, sous irradiation lumineuse, à une réaction préférentielle entre $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+*}$ et l'accepteur d'électron pour photogénérer Ru^{III} plutôt qu'à une réaction entre $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+*}$ et les complexes de Mn^{II} .

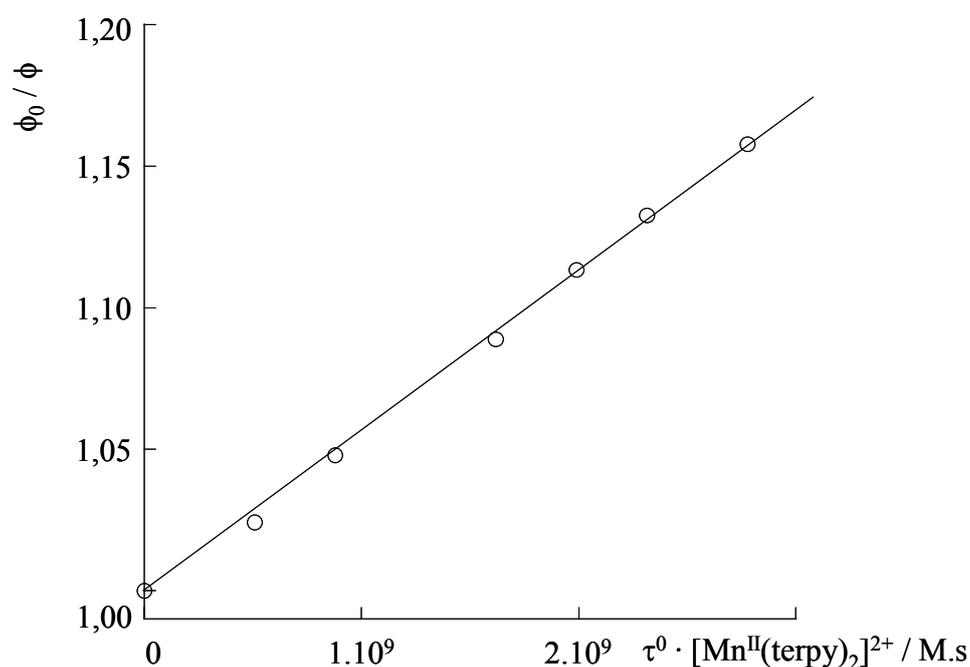
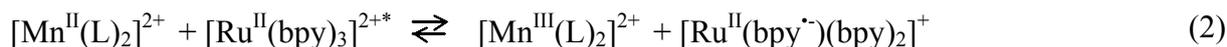


Figure IV-1 : Tracé de Stern-Volmer de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ en présence de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$ en milieu $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1\text{M Bu}_4\text{NClO}_4$.

Toutefois, il est important d'évaluer l'origine de l'extinction de luminescence de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+*}$ par les complexes de Mn^{II} . La décroissance de τ et ϕ peut être due à deux processus mettant en jeu soit un transfert d'énergie soit un transfert d'électron.

En ce qui concerne le processus rédox photoinduit, deux équilibres mettant en jeu l'état excité $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ peuvent être considérés (éqs.2 et 3).



Sachant que les valeurs de E° des systèmes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy}^{\cdot-})(\text{bpy})_2]^+$ et $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ sont égales respectivement à 0,46 V et -1,12 V et connaissant les valeurs de potentiels de réduction et d'oxydation des complexes de Mn^{II} (respectivement $\sim -1,60$ et $0,90$ V) (voir Chapitre III), on peut déterminer que la désactivation de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ ne peut pas s'effectuer par un phénomène de transfert d'électron. Dans le meilleur des cas, c'est-à-dire pour une différence de E° la plus faible (qui devrait être négative pour un processus thermodynamiquement favorisé), ΔE° est égal à + 0,36 V.

En conséquence, cette désactivation est effectuée par un processus de transfert d'énergie comme il a été démontré dans le cas des complexes en série bipyridinique³ (voir également chapitre II).

II.2 Transferts d'électrons photoinduits.

II.2.a Introduction.

La production de Ru^{III} , qui devrait permettre l'oxydation photoinduite des complexes de manganèse, s'effectue par une oxydation de $\text{Ru}^{\text{II}*}$ à l'aide d'un accepteur d'électron. Comme dans le chapitre II, nous avons utilisé le tétrafluoroborate de 4-bromophényl-diazonium (cf. Annexe). Dans un premier temps, nous avons vérifié que la présence de cet oxydant sacrificiel est responsable d'une importante extinction de luminescence de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ dans un mélange $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$. Comme attendu, compte tenu de la faible valeur de k_q mesurée pour $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$, et que le sel de diazonium interagit de manière privilégiée avec $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ ($k_q = 2.10^9 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$, cf. Annexe), les valeurs de τ et ϕ sont fortement diminuées en présence de ArN_2^+ (Figure IV-2).

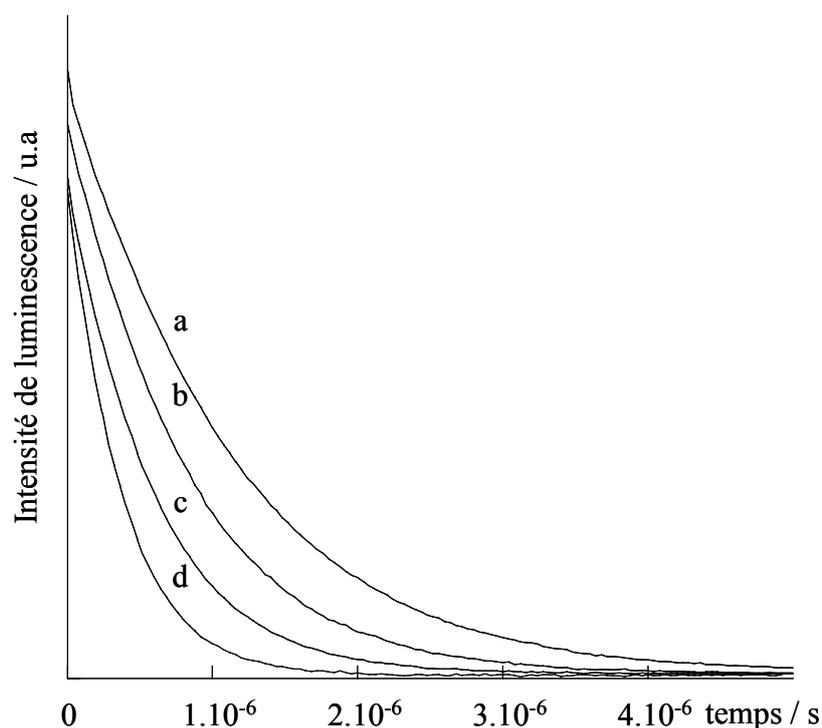


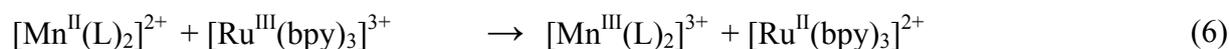
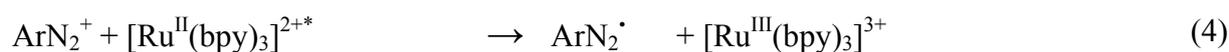
Figure IV-2 : Evolution des déclin de luminescence d'une solution contenant $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ (0,013 mM) et $[Mn^{II}(terpy)_2]^{2+}$ (1 mM) en fonction de la concentration en ArN_2^+ , (a) 0 mM, (b) 0,08 mM, (c) 0,2 mM et (d) 0,6 mM.

Dans ces conditions, une constante de désactivation de Ru^{II*} en présence de Mn^{II} et de sel de diazonium a été estimée par l'équation de Stern Volmer. Une valeur de $2.10^9 M^{-1}\cdot s^{-1}$ a été déterminée pour les trois complexes de Mn^{II} , démontrant que la photogénération de Ru^{III} via la réaction entre Ru^{II*} et ArN_2^+ n'est pas affectée par la présence des complexes $[Mn^{II}(L)_2]^{2+}$.

Ainsi, la photooxydation de $[Mn^{II}(L)_2]^{2+}$ pourra être envisagée via la formation de Ru^{III} produit sous irradiation lumineuse en présence du sel de diazonium.

II.2.b Photooxydation des complexes $[Mn^{II}(L)_2]^{2+}$.

Des solutions désoxygénées contenant les complexes de manganèse (0,2 mM) et le complexe de ruthénium (0,02 mM) en présence d'un excès du sel de diazonium (15 mM) dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , ont été irradiées en continu à l'aide d'une lampe mercure moyenne pression. Compte tenu des résultats obtenus précédemment, la formation successive de $[Mn^{III}(L)_2]^{3+}$ puis de $[Ru^{III}(bpy)_3]^{3+}$ est attendue (éqs.4-6).



Ces oxydations photoinduites ont été suivies par spectroscopie UV-visible. De plus, il est à noter que dans ces conditions expérimentales ($[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+} = 0,2 \text{ mM}$), la précipitation du complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{3+}$ n'est pas observée.

II.2.b.1 Photooxydation du complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{2+}$.

Avec le complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{2+}$, l'irradiation conduit à la formation de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{3+}$, caractérisée par une forte augmentation de l'absorbance vers 450 nm jusqu'à atteindre un maximum de 0,78 (comparé à 0,33 pour l'absorbance initiale) pour un temps d'irradiation de 8000 s (Figure IV-3).

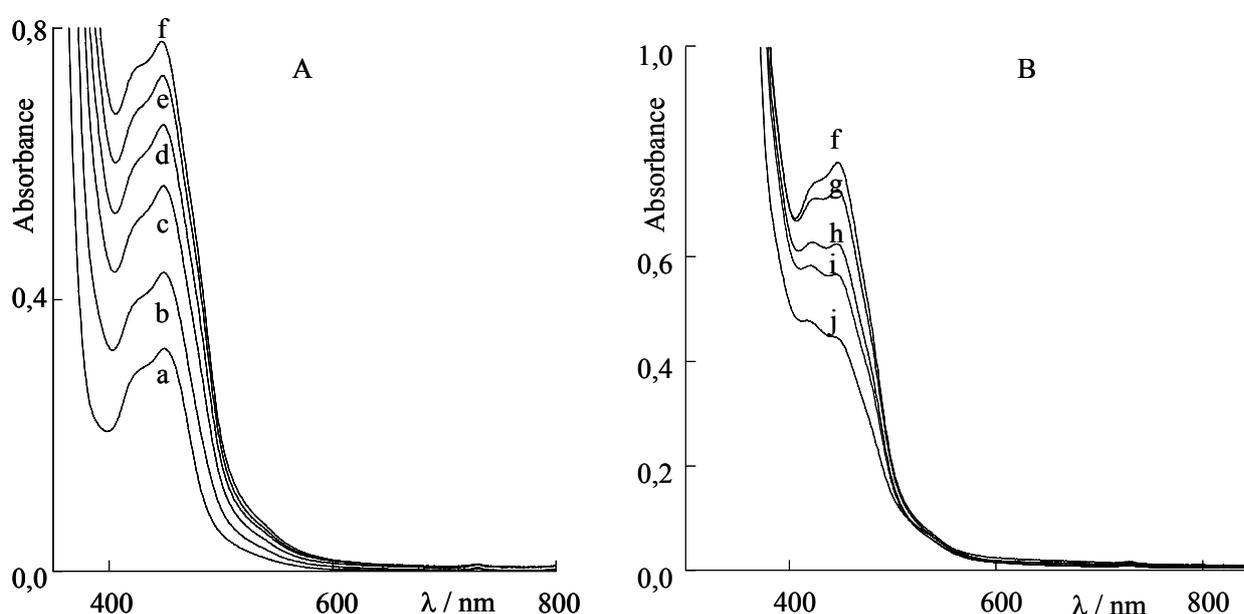


Figure IV-3 : Evolution au cours du temps d'irradiation des spectres d'absorption d'une solution contenant $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{2+}$ (0,216 mM) et $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (0,02 mM) dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , 15 mM ArN_2^+ , (A) première étape (a) solution initiale, après (b) 2000, (c) 3900, (d) 5300, (e) 6400 et (f) 8000 secondes d'irradiation, (B) seconde étape, après (f) 8000 (g) 10100, (h) 12300, (i) 14000, et (j) 21100 secondes d'irradiation, $l = 1 \text{ cm}$.

Le complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{3+}$ est généré avec un rendement maximum de 80 %. Ce rendement a pu être estimé par la soustraction du spectre de la solution initiale au spectre obtenu après 8000s d'irradiation (Figure IV-3, spectres (a) et (f)). Le spectre résultant présenté Figure IV-4 permet de confirmer la formation de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{3+}$.

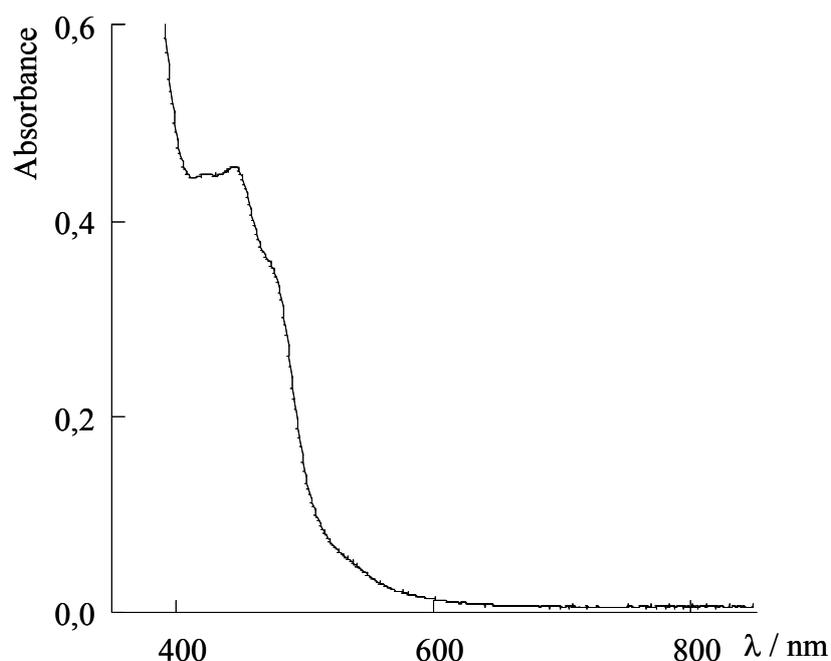


Figure IV-4 : spectre UV-visible obtenu après soustraction du spectre initial au spectre de la fin de la première étape d'irradiation (8000 secondes).

Compte tenu de la faible réactivité de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{3+}$ vis-à-vis de l'eau, nous avons pu suivre par électrochimie cette étape d'oxydation à l'extérieur de la boîte à gants, en effectuant l'irradiation à l'aide d'une lampe tungstène sur une cellule d'électrochimie (voir partie expérimentale). Même si les temps d'irradiation ne peuvent pas être comparés à ceux déterminés dans le dispositif classique, ce suivi permet clairement de vérifier cette étape d'oxydation.

Une méthode originale de mesure de l'efficacité du processus d'oxydation photoinduite a pu être mise au point en mesurant le potentiel à courant nul au cours de l'irradiation (Figure IV-5). La courbe obtenue, qui correspond exactement à celle d'un dosage potentiométrique par ajout d'un oxydant, illustre parfaitement que l'irradiation revient à additionner progressivement $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ à la solution.

Le potentiel aux temps longs tend vers la valeur de E° du système $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ (0,97 V), tandis qu'à la « demi-équivalence » ($t = 320$ s), on peut déterminer la valeur de E° du système $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{3+}/[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{2+}$: 0,74 V. On peut souligner que cette valeur est assez éloignée de celle déterminée par voie électrochimique. Cet écart est probablement dû à la très grande valeur de ΔE_p du système $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ observée par voltammétrie cyclique ($E_{1/2} = 0,85$ V, $\Delta E_p = 0,88$ V à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

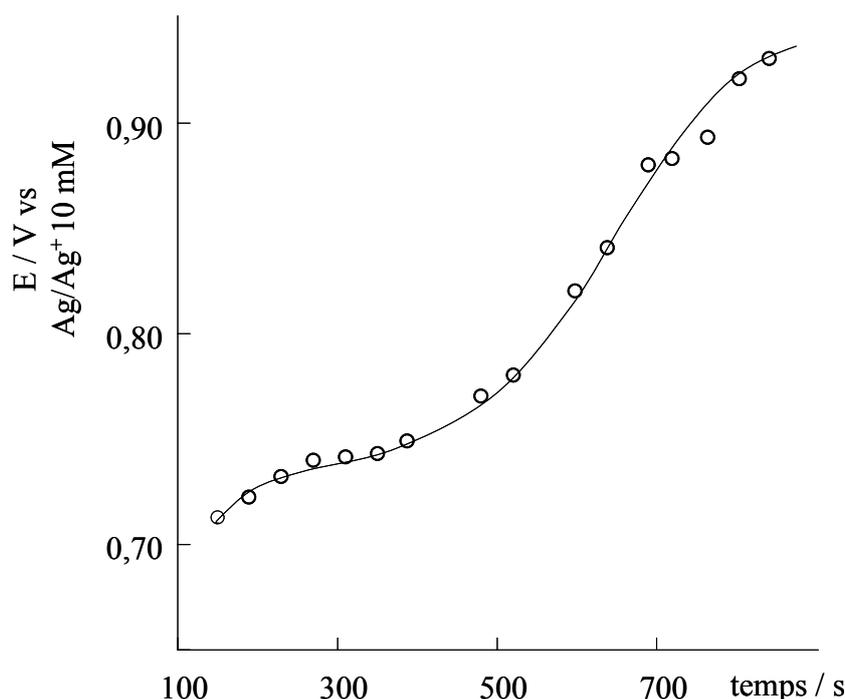


Figure IV-5 : Suivi au cours du temps d'irradiation du potentiel à l'abandon d'une solution 0,02 mM de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$, 0,216 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{2+}$ et 15 mM ArN_2^+ .

Si on poursuit l'irradiation, celle-ci conduit à l'oxydation de Ru^{II} en Ru^{III} . Cette transformation s'accompagne d'une diminution de l'absorbance à 450 nm puisque la bande caractéristique de Ru^{III} à cette longueur d'onde a une valeur de ϵ plus faible que celle de Ru^{II} ($\epsilon \text{ Ru}^{\text{III}} = 3000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $\epsilon \text{ Ru}^{\text{II}} = 15000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) (Figure IV-3B). Le spectre en fin d'irradiation correspond à la superposition des spectres des espèces $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{3+}$ et $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$.

Une manière de distinguer les deux étapes successives est de suivre l'évolution de l'absorbance à 450 nm en fonction du temps. La croissance et la décroissance de l'absorbance peuvent être simulées à partir des équations cinétiques théoriques (éqs.7-9).



Compte tenu que les irradiations sont effectuées en présence d'un excès de sel de diazonium et que Ru^{II} est régénéré durant la production de Mn^{III} , la formation de cette espèce obéit à une loi simple de croissance monoexponentielle avec :

$$v = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot [\text{ArN}_2^+] \cdot [\text{Ru}^{\text{II}}] \cdot [\text{Mn}^{\text{II}}] = - \frac{d[\text{Mn}^{\text{II}}]}{dt} = \frac{d[\text{Mn}^{\text{III}}]}{dt} \quad (10)$$

$$[\text{Mn}^{\text{III}}]_t = [\text{Mn}^{\text{II}}]_{t=0} \cdot (1 - \exp(-K_{\text{app}1} \cdot t)) \quad (11)$$

La première partie de la courbe a été simulée en utilisant les valeurs de ϵ des composés présents dans le milieu et une constante globale égale à $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a été déterminée.

Concernant la décroissance de l'absorbance, elle peut également être modélisée en considérant uniquement les étapes 7 et 8.

$$[\text{Ru}^{\text{II}}]_t = [\text{Ru}^{\text{II}}]_{t=0} \cdot \exp(-K_{\text{app}2} \cdot t) \quad (12)$$

Une valeur de $K_{\text{app}2}$ égale à $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a pu être estimée. Les courbes simulées tracées sur la Figure IV-6 permettent de vérifier que le modèle théorique utilisé est en parfaite adéquation avec les résultats expérimentaux.

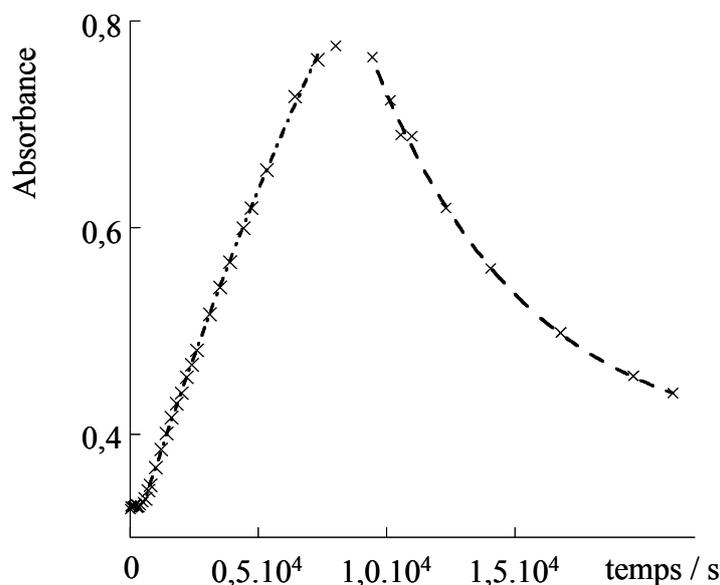


Figure IV-6 : Evolution de l'absorbance à $\lambda = 450 \text{ nm}$ au cours de l'irradiation d'une solution contenant $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{2+}$ (0,216 mM) et $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (0,02 mM) dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , 15 mM ArN_2^+ , (a) première étape de 0 à 8000 secondes, (b) seconde étape de 8000 à 21100 secondes, (traits pointillés) : courbes de lissage théoriques.

II.2.b.2 Photooxydation du complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$.

Avec le complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$, dans un premier temps, on observe une augmentation de l'absorbance dans la région des 450 nm, caractéristique de la formation de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{3+}$. Après 7400 secondes d'irradiation, l'absorption à 454 nm est maximale (Figure IV-7Ag).

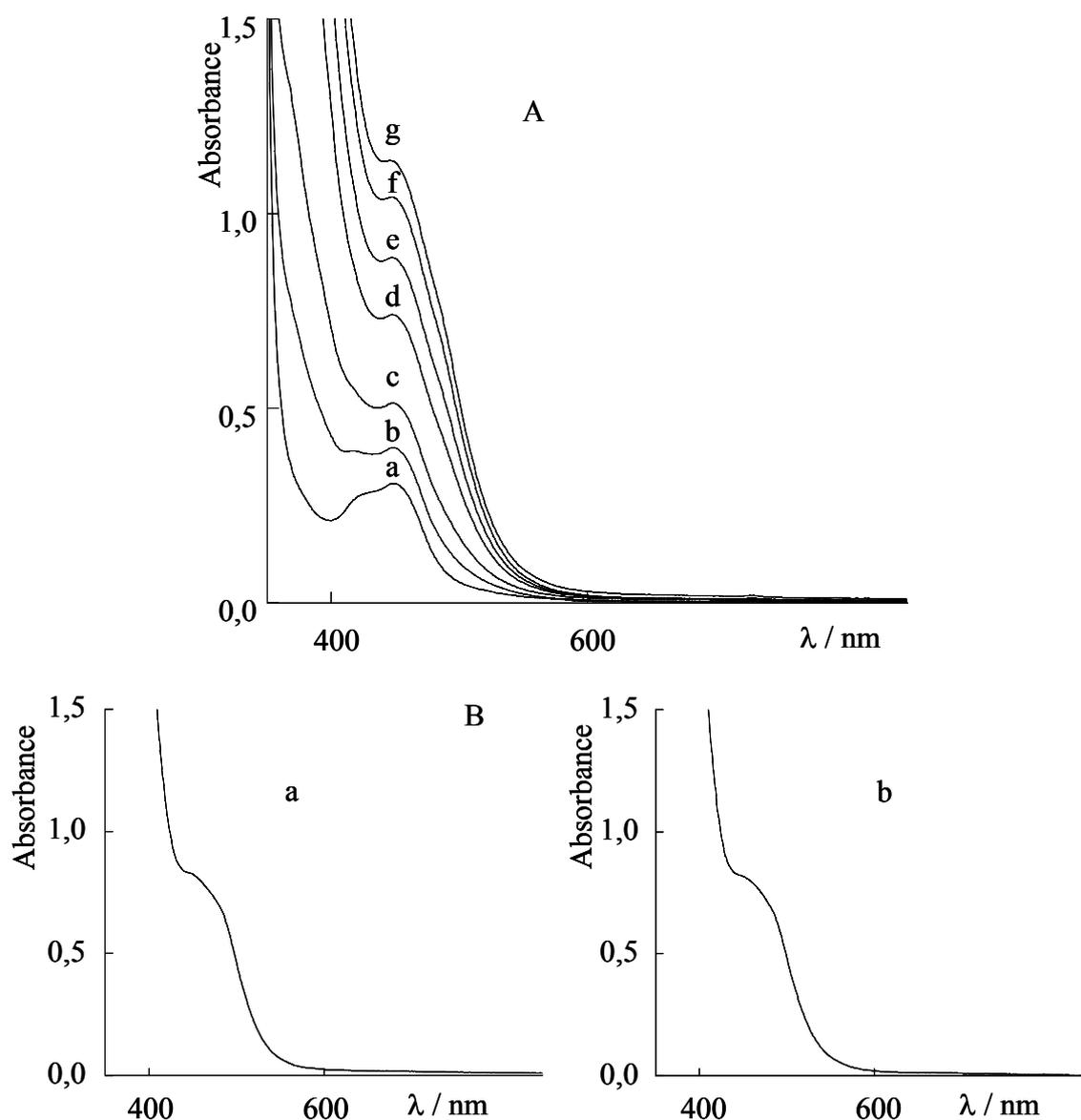


Figure IV-7 : (A) Evolution au cours du temps d'irradiation des spectres d'absorption d'une solution contenant $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$ (0,22 mM) et $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (0,02 mM) dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , 15 mM ArN_2^+ , (a) solution initiale, après (b) 500, (c) 1000, (d) 2000, (e) 3000, (f) 5000 et (g) 7400 secondes d'irradiation ($l = 1$ cm); (B) Comparaison des spectres visibles (a) obtenu après soustraction du spectre : Ag- Aa et (b) d'un complexe de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$ isolé à une concentration de 0,20 mM, $l = 1$ cm.

A ce stade de l'irradiation, le complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{3+}$ est quantitativement généré. Le rendement de cette première étape a pu être estimé par comparaison des spectres d'un complexe de Mn^{III} isolé et de celui obtenu par soustraction du spectre après 7400 secondes d'irradiation au spectre de la solution de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ initiale (Figure IV-7Ba).

Ici également, l'évolution de l'absorbance à 450 nm en fonction du temps d'irradiation a permis de déterminer la valeur de K_{app1} ($= 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) (Figure IV-8).

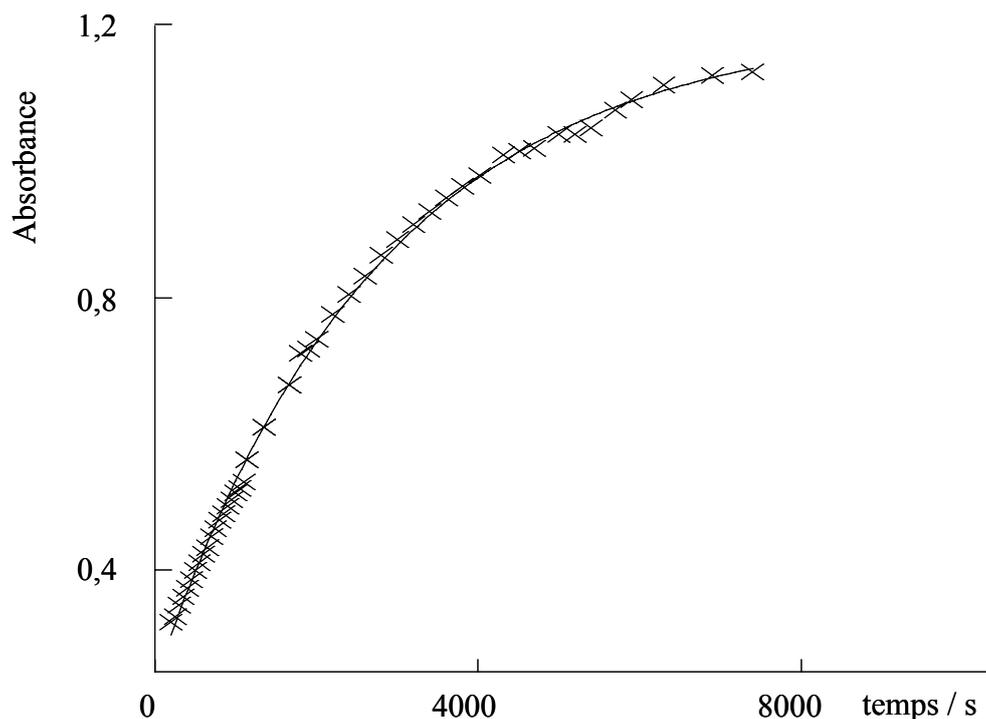


Figure IV-8 : Suivi à $\lambda = 450 \text{ nm}$ de l'irradiation d'une solution contenant $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$ (0,22 mM) et $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (0,02 mM) dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , 15 mM ArN_2^+ (première étape d'oxydation photoinduite, traits pleins = courbe de lissage théorique).

On peut remarquer que cette valeur de K_{app1} est plus élevée que celle déterminée pour le complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{2+}$ ($5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) montrant que la cinétique d'oxydation n'est pas liée aux valeurs de E° des systèmes rédox $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$. On peut suggérer que l'oxydation plus rapide de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$ est peut-être due à une plus facile accessibilité du centre métallique dans ce complexe. Pour $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{2+}$, la présence des six unités tBu contribue à un fort encombrement stérique et donc à une moindre accessibilité de Mn^{II} . Si l'irradiation est poursuivie, la bande à 454 nm décroît, attestant la formation du complexe $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$. Néanmoins, cette étape semble conduire à la dégradation partielle du Mn^{III} .

II.2.b.3 Photooxydation du complexe $[Mn^{II}(terpy)_2]^{2+}$.

Avec $[Mn^{II}(terpy)_2]^{2+}$, compte tenu de la faible stabilité dans le temps de l'espèce oxydée $[Mn^{III}(terpy)_2]^{3+}$ (cf. Chapitre III), sa formation devrait être parasitée par la formation de complexes polynucléaires à ponts oxo de Mn. Expérimentalement, l'irradiation de la solution de $[Mn^{II}(terpy)_2]^{2+}$ (0,22 mM) et $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ (0,02 mM) + 15 mM ArN_2^+ , conduit dans un premier temps à l'augmentation de l'absorbance vers 450 nm, puis dans un second temps à la décroissance de cette absorbance (Figure IV-9). Cette évolution semble être en accord avec la formation $[Mn^{III}(terpy)_2]^{3+}$, suivie de celle de $[Ru^{III}(bpy)_3]^{3+}$.

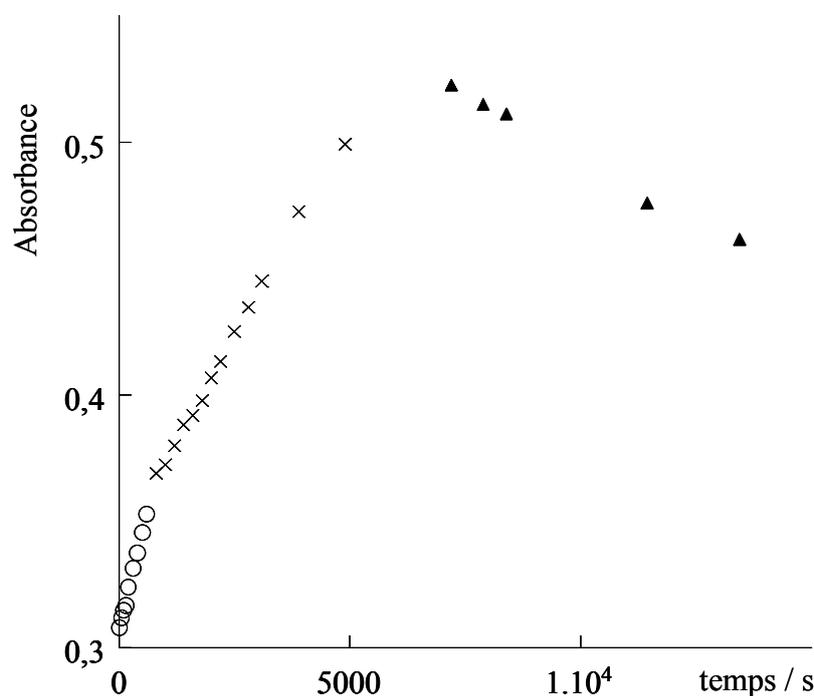


Figure IV-9 : Suivi à $\lambda = 450$ nm de l'irradiation d'une solution contenant $[Mn^{II}(terpy)_2]^{2+}$ (0,22 mM) et $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ (0,02 mM) dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , 15 mM ArN_2^+ .

Toutefois, l'examen de la courbe $Abs = f(t)$ montre que la croissance de l'absorbance s'effectue en deux temps ($0 < t_1 < 600$ s, $600 < t_2 < 6300$ s), indiquant que deux processus sont soit en compétition soit successifs. On remarque que le spectre d'absorption de la solution après 600 s auquel a été soustraite la contribution de Ru^{II} , correspond à celui de $[Mn^{III}(terpy)_2]^{3+}$ avec une bande large à 452 nm précédée d'un épaulement à 491 nm (Figure IV-10a). Un rendement de formation de Mn^{III} de 10 % a été estimé par spectrophotométrie.

En revanche, pour la solution après 6300 s d'irradiation, le spectre soustrait est totalement différent avec une bande intense à $\lambda = 480$ nm et une bande large centrée à 660 nm (Figure IV-10b).

Il paraît difficile de clairement identifier les espèces formées dans ces conditions. Toutefois il est probable, comme cela a été vu au cours de l'étude électrochimique, que cette irradiation conduise à un mélange du complexe binucléaire $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{X})_2]^{3+}$, caractérisé par une bande d'absorption à 660 nm, et tétranucléaire $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy})_4(\text{X})_2]^{6+}$, identifié par la bande à 480 nm.

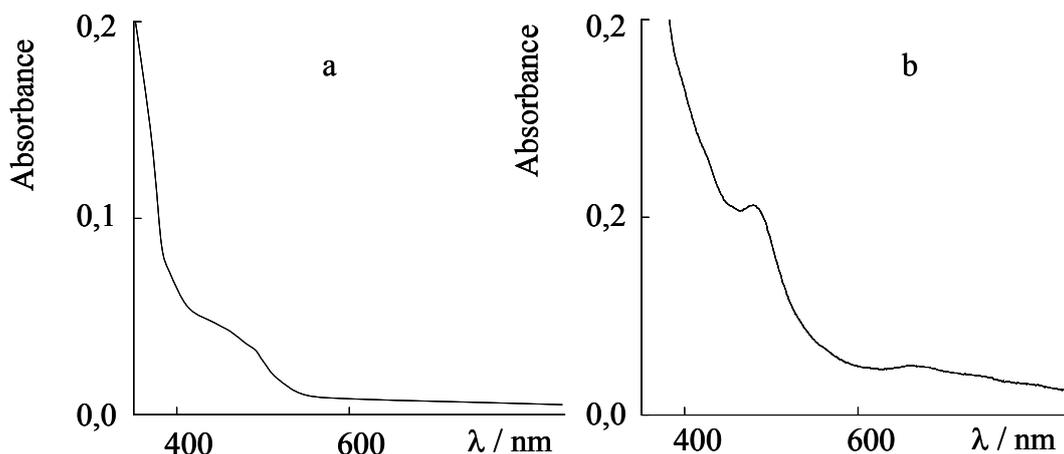
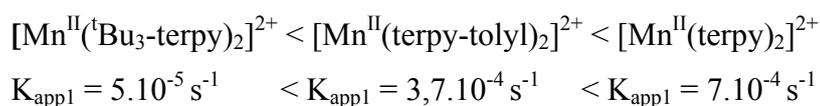


Figure IV-10 : Spectres visibles d'une solution contenant $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$ (0,22 mM) et $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (0,02 mM) oxydé par voie photochimique auxquels ont été soustraits les spectres initiaux du ruthénium dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , 15 mM ArN_2^+ (a) après 600 (b) après 6300 secondes d'irradiation, $l = 1$ cm.

II.2.c Conclusion.

Nous avons cependant tenté de quantifier la cinétique de formation de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy})_2]^{3+}$ (sur les temps courts) en calculant la valeur de K_{app1} pour $t < 600$ s. Une valeur de $7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a pu être estimée. On remarque que cette valeur est supérieure à celles déterminées pour $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tBu}_3\text{-terpy})_2]^{2+}$ et dans une moindre mesure pour $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$. A nouveau, on peut encore évoquer le fait que l'oxydation de Mn^{II} est conditionnée par l'accessibilité du centre métallique et donc par l'encombrement stérique des substituants du ligand terpyridine avec le classement suivant, selon la vitesse d'oxydation de Mn^{II} par Ru^{III} :



III Etude d'un complexe hétérotrinucléaire de ruthénium et de manganèse, $[Mn^{II}\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2](ClO_4)_6$.

III.1 Synthèse et caractérisations du complexe trinuéaire.

III.1.a Synthèse.

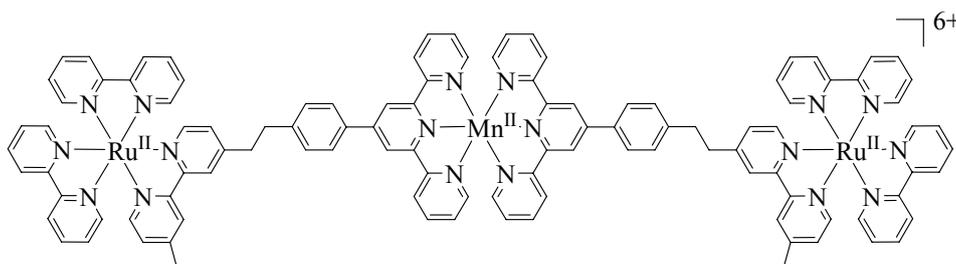


Schéma IV-3 : Représentation du complexe $[Mn^{II}\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2]^{6+}$.

Ce complexe a été synthétisé par addition de deux équivalents molaires de complexe précurseur $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ à une solution de $Mn^{II}(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ dans l'éthanol à reflux (éq.13).



Après retour à la température ambiante, le complexe précipite et est isolé avec un bon rendement (76 %, cf. Partie Expérimentale). Sa pureté a pu être mise en évidence par analyse élémentaire, spectroscopies UV-visible, RPE, IR, par spectrométrie de masse ainsi que par électrochimie.

III.1.b Caractérisations.

III.1.b.1 Spectroscopie UV-visible.

La structure de ce complexe trinuéaire correspond à l'association par liaisons covalentes de deux sous-unités $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ avec une sous-unité $[Mn^{II}(terpy-tolyl)_2]^{2+}$. Le spectre d'absorption de ce composé est en accord avec la superposition des absorbances des sous-unités ruthénium et manganèse dans leurs proportions respectives. Le Tableau IV-2 rassemble les données spectroscopiques du complexe $[Mn^{II}\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2]^{6+}$ mais aussi des complexes $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ et $[Mn^{II}(terpy-tolyl)_2]^{2+}$.

Tableau IV-2 : Bandes d'absorption dans CH_3CN , des complexes $[Mn(terpy-tolyl)_2]^{2+/3+}$, $[Ru(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+/3+}$ et $[Mn^{II}\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2]^{6+}$, ^a = épaulement.

Complexes	λ_{abs} / nm ($\epsilon / M^{-1} cm^{-1}$)
$[Mn^{II}(terpy-tolyl)_2]^{2+}$	275 (23100) 285 (24800) 319 (32600) 331 (31100)
$[Mn^{III}(terpy-tolyl)_2]^{3+}$	288 (49700) 320 (34000) 365 (16500) 445 (3745)
$[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$	253 ^a (52400) 286 (105500) 354 ^a (6400) 430 ^a (12000) 454 (14000)
$[Ru^{III}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{3+}$	426 (3070) 662 (650)
$[Mn^{II}\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2]^{6+}$	240 ^a (92600) 286 (236500) 321 ^a (82000) 430 ^a (27300) 454 (30800)

Dans le domaine du visible, le spectre d'absorption du complexe trinuéculaire est quasiment superposable à celui de $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ avec une bande de transfert de charge métal-ligand (MLCT) à 454 nm ($\epsilon = 30800 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) (Figure IV-11).

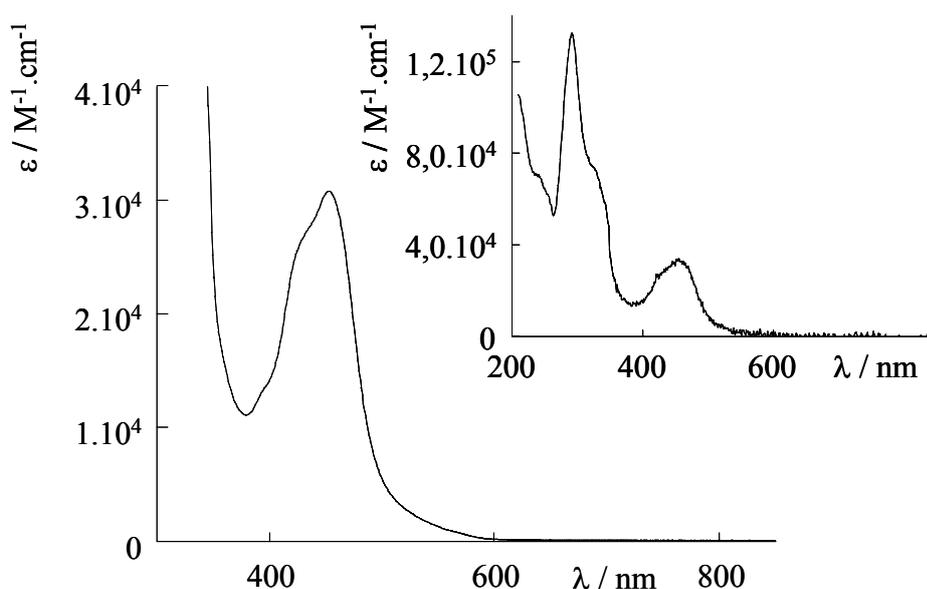


Figure IV-11 : Spectre d'absorption UV-visible d'une solution de $[Mn^{II}\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2]^{6+}$ dans CH_3CN .

La valeur du coefficient d'extinction molaire de cette bande est légèrement supérieure à deux fois celle de $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$, en accord avec une absorbance non nulle de la sous-unité Mn^{II} à cette longueur d'onde. La présence du manganèse est également mise en évidence de manière non ambiguë par l'absorbance à 286 nm.

En effet la valeur du coefficient d'extinction molaire à cette longueur d'onde ($\epsilon = 236500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) correspond bien à la somme des valeurs des ϵ des complexes non connectés $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$ et $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$ ($\epsilon = 2 \cdot 105500 + 24800$).

III.1.b.2 Spectroscopie RPE.

Le complexe trinucéaire possède LE signal caractéristique des complexes de manganèse (II) bis-terpyridiniques (Figure IV-12). Il est à noter que la présence des unités ruthénium n'affecte pas les propriétés électroniques de l'unité Mn^{II} puisque l'allure du spectre est similaire à celle de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$.

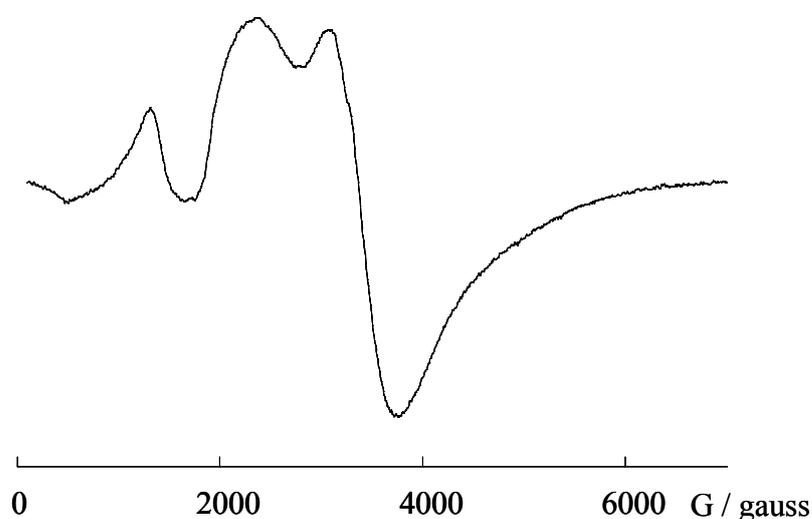


Figure IV-12 : Spectre RPE d'une solution 4 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 .

III.1.b.3 Spectrométrie de masse électrospray.

Le spectre de masse électrospray en mode positif du complexe trinucéaire présente les massifs moléculaires correspondant aux différentes espèces cationiques $[\text{M} - x \text{ClO}_4]^{x+}$, où M représente le complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2](\text{ClO}_4)_6$, pour $x = 2-6$ (Figure IV-13) (cf. Partie Expérimentale). On retrouve également les signaux caractéristiques de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$ et du complexe ayant perdu un complexe précurseur de ruthénium $[\text{M} - [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+} - 2 \text{ClO}_4]$. Leur présence est probablement due à une dégradation du complexe dans le canon lors de l'ionisation.

Toutes les simulations isotopiques de ces signaux sont en adéquation avec les massifs obtenus expérimentalement. Par exemple la Figure IV-14 montre les massifs moléculaires des espèces tri- et hexachargées (à $m/z = 730,38$ et $315,58$).

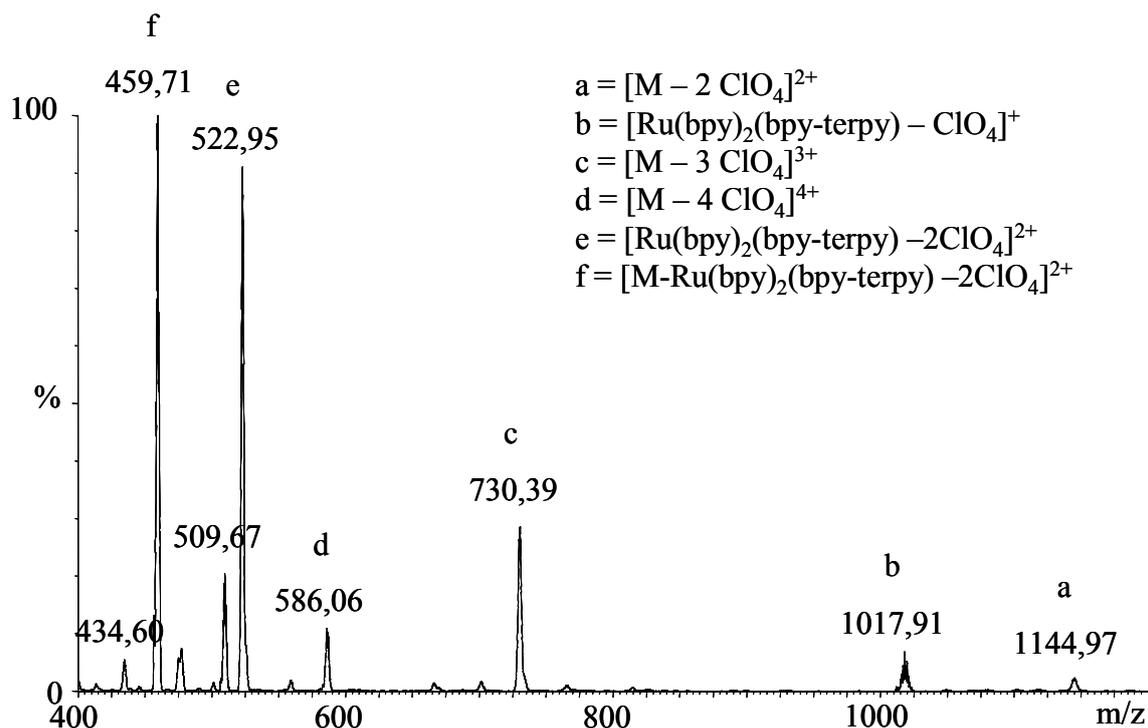


Figure IV-13 : Spectre de masse électrospray en mode positif d'une solution 0,4 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$ dans CH_3CN .

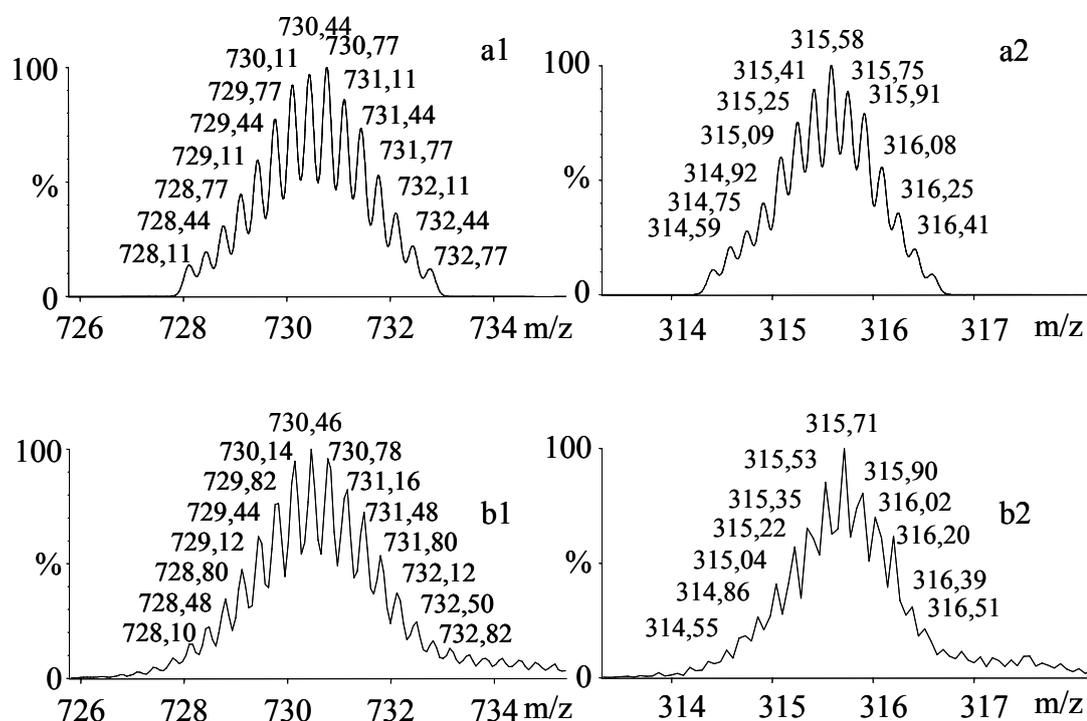


Figure IV-14 : Agrandissement des massifs moléculaires à $m/z = (1) 730,5$ ($[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2 - 3 \text{ClO}_4]^{3+}$) et $(2) 315,6$ ($[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2 - 6 \text{ClO}_4]^{6+}$) des spectres de masse électrospray (a) théoriques et (b) expérimentaux.

III.2 Propriétés électrochimiques du complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$.

Avant de présenter les propriétés électrochimiques de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$, l'examen du comportement électrochimique de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$ sera effectué. Les études ont été réalisées en milieu CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 . Le Tableau IV-3 rassemble les données électrochimiques de ces complexes, ainsi que celles du complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$.

Tableau IV-3 : Données électrochimiques des complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$ et $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, les potentiels sont donnés versus Ag/AgNO_3 10 mM.

Complexes ^{ref}	Processus d'oxydation		Processus de réduction				
	$E_{1/2}/\text{V}$ ($\Delta E_p/\text{mV}$)		$E_{1/2}/\text{V}$ ($\Delta E_p/\text{mV}$)				
	$\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$		1 ^{ère}	2 ^{ème}	3 ^{ème}	4 ^{ème}	5 ^{ème}
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+,2}$	0,93		-1,65	-1,86	-2,12	-2,36	-2,57
	(70)		(60)	(80)	(80)	(80)	(100)
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$	$\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$	$\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$	1 ^{ère}	2 ^{ème}	3 ^{ème}		
	0,91	1,63	-1,43	-1,70	-2,19		
	(80)	(100)	(80)	(120)	(180)		
$[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$	$\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}} +$		1 ^{ère}	2 ^{ème}	3 ^{ème}		
	$\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$	$\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$					
	0,92 ^a	1,64	-1,41	-1,66	-1,74		
	(60)	(60)	(60)	(80)	(160)		

^a les deux processus d'oxydation ne sont pas distinguables.

III.2.a Propriétés électrochimiques de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$.

La courbe de voltammétrie cyclique du complexe précurseur de ruthénium (Figure IV-15) présente en oxydation un système monoélectronique et réversible associé au couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ à $E_{1/2} = 0,93 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 70 \text{ mV}$) (éq.14).

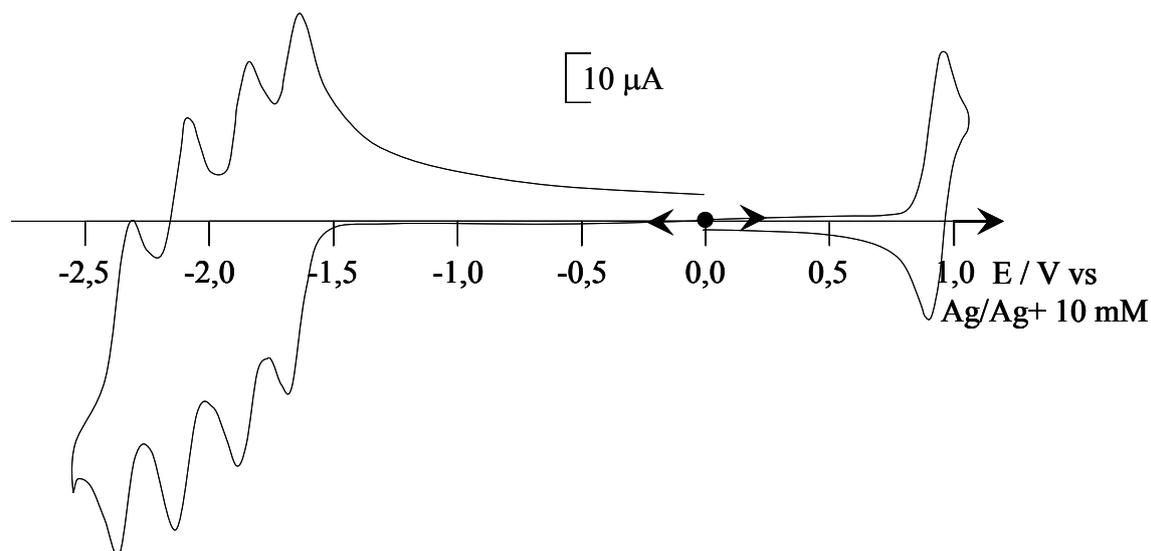
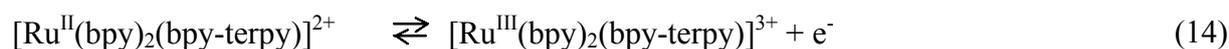
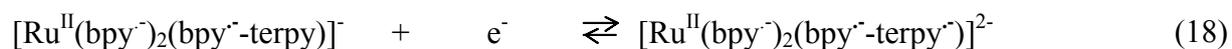
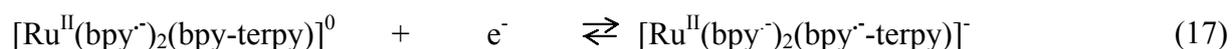
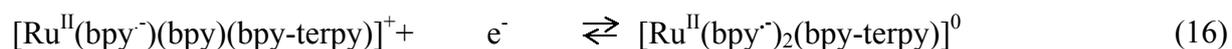
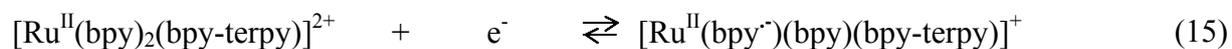


Figure IV-15 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,77 mM de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 sur électrode de Pt (diam. 5 mm), $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En réduction, quatre systèmes de pics réversibles sont observés (Figure IV-15). Ils correspondent à la réduction monoélectronique et successive des ligands. Les trois premiers systèmes sont associés aux bipyridines, le suivant à la terpyridine libre (éqs.15-18).



A des potentiels plus négatifs, on observe également le système associé à la deuxième réduction de la terpyridine libre dont l'allure est altérée par la proximité de la réduction du solvant (non montré, éq.19).⁴



L'oxydation à 1,10 V de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$ conduit au complexe où le ruthénium est au degré d'oxydation III après le passage d'un électron par molécule. Cette transformation est caractérisée par spectroscopies UV-visible (Figure IV-16) et RPE.

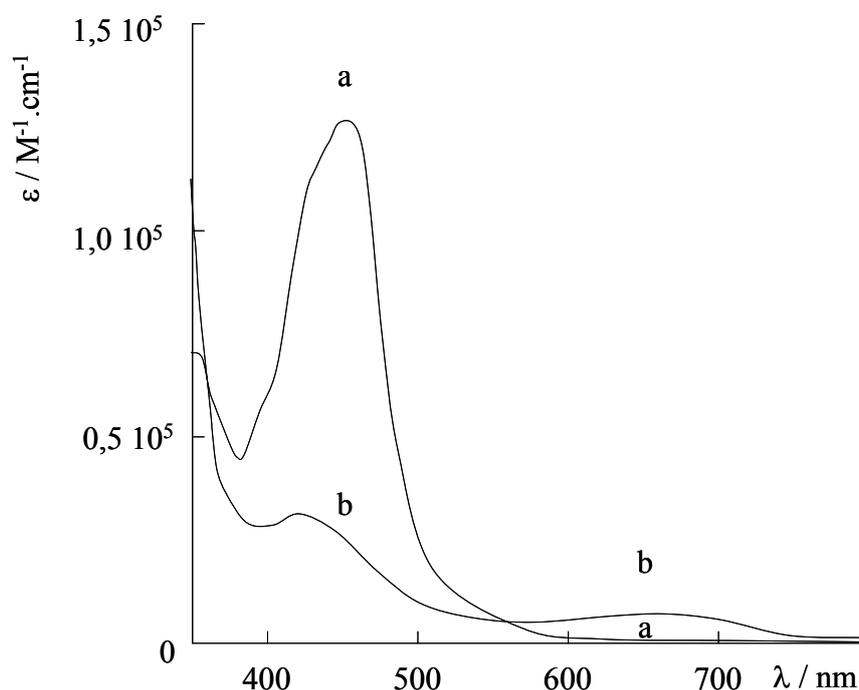


Figure IV-16 : Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 (a) solution initiale, (b) après oxydation exhaustive de la solution.

L'oxydation entraîne la disparition de la bande MLCT du Ru^{II} à 454 nm au profit de l'apparition de deux bandes moins intenses à $\lambda = 426 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3070 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 662 nm ($\epsilon = 650 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Par spectroscopie RPE, cette transformation est accompagnée de l'apparition d'un signal centré à $g = 2,7$, alors que le ruthénium (II) est silencieux. Un rendement quantitatif a pu être estimé pour la formation de l'espèce $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{3+}$ par comparaison des hauteurs de vague des tracés sur électrode tournante avant et après électrolyse. Il est important de préciser que dans ces conditions expérimentales, le complexe oxydé est stable à l'échelle de temps de l'électrolyse (quelques heures).

III.2.b Propriétés électrochimiques de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le comportement rédox des complexes de manganèse (II) bis-terpyridiniques dépend fortement du caractère anhydre du milieu. En ce qui concerne le complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$, son oxydation conduit quantitativement, soit au complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{3+}$ en milieu CH_3CN anhydre, soit au complexe $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy-tolyl})_4(\text{X})_2]^{6+}$ dans CH_3CN contenant de la base et une faible quantité d'eau. L'étude électrochimique du complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$ sera conduite dans ces deux milieux pour voir s'il est possible de former ces deux types d'espèces.

III.2.b.1 Etude en milieu CH_3CN anhydre.

En oxydation, la courbe de voltammétrie cyclique du complexe hétérotrinucléaire correspond exactement à la superposition de l'électroactivité des sous-unités $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$ et $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$, en tenant compte de leurs proportions respectives dans le complexe (deux pour un) (Figure IV-17).

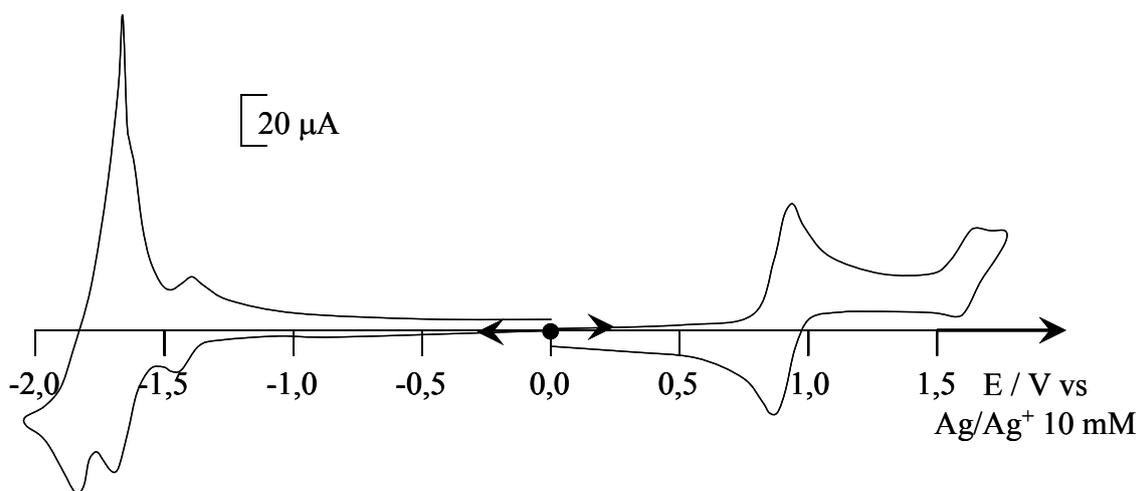
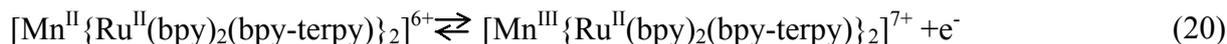


Figure IV-17 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,47 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 sur électrode de Pt (diam. 5 mm), $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

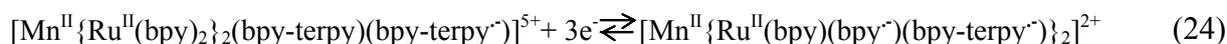
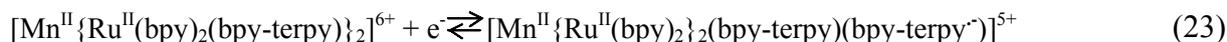
En effet, deux systèmes réversibles à $E_{1/2} = 0,92 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 60 \text{ mV}$) et à $E_{1/2} = 1,64 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 60 \text{ mV}$) sont observés. Le premier est associé à l'oxydation conjointe des sous-unités manganèse (Mn^{II} en Mn^{III}) et Ru (Ru^{II} en Ru^{III}) (éqs.20 et 21).

Le second système correspond à la deuxième oxydation monoélectronique et réversible de la sous unité manganèse (Mn^{III} en Mn^{IV}) (éq.22). Le fait que l'on ne puisse distinguer les deux processus d'oxydation à 0,92V est en accord avec une valeur de $\Delta E_{1/2}$ de 20 mV entre les couples Mn^{III}/Mn^{II} du complexe $[Mn^{II}(terpy-tolyl)_2]^{2+}$ ($E_{1/2} = 0,91$ V) et Ru^{III}/Ru^{II} du complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ ($E_{1/2} = 0,93$ V).



L'attribution de ces systèmes a été réalisée grâce à la comparaison avec les valeurs des potentiels des complexes parents $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ et $[Mn^{II}(terpy-tolyl)_2]^{2+}$.

En réduction, trois systèmes sont observés. Le premier est attribué à la première réduction d'un ligand terpyridine à $E_{1/2} = -1,41$ V ($\Delta E_p = 60$ mV) (éq.23). Le deuxième système ($E_{1/2} = -1,66$ V, $\Delta E_p = 80$ mV) est associé à la première réduction de la deuxième terpyridine ainsi qu'à la réduction d'une bipyridine par centre Ru^{II} (trois électrons échangés) (éq.24). Enfin, un troisième système ($E_{1/2} = -1,74$ V, $\Delta E_p = 160$ mV), fortement distordu suite à des phénomènes d'adsorption, correspond à la réduction de deux autres bipyridines (éq.25). C'est la comparaison des hauteurs de vague des tracés sur électrode tournante (Figure IV-18) qui a permis la détermination du nombre d'électrons échangés (1/3/2).



De plus, le tracé sur électrode à disque tournant (Figure IV-18) d'une solution 0,5 mM de complexe trinuécléaire (traits pleins) et d'une solution contenant le complexe $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)]^{2+}$ (traits pointillés) avec la même quantité de ruthénium (1 mM), a permis de montrer que la hauteur de la vague à 1,0 V correspond bien à l'oxydation conjointe des ruthénium (II) et du manganèse (II), la différence entre ces deux hauteurs correspondant à l'échange d'un électron supplémentaire.

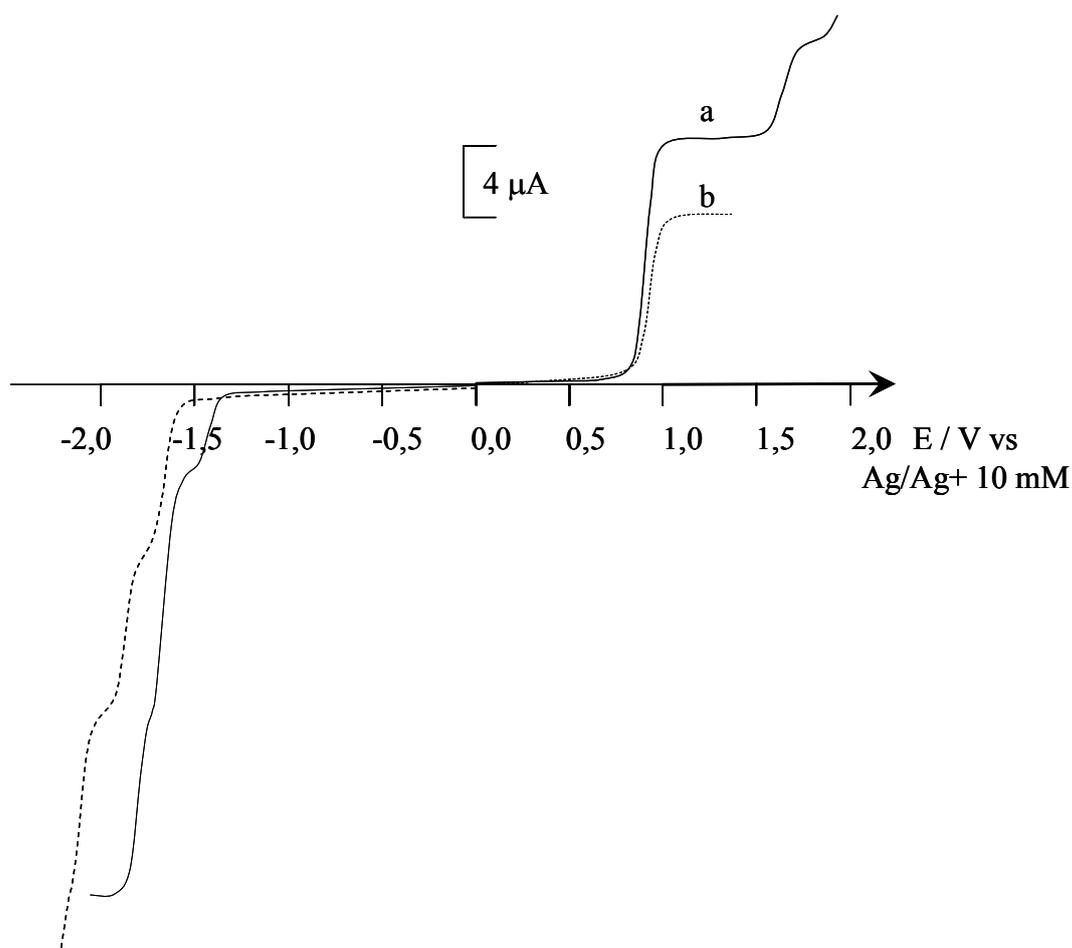


Figure IV-18 : Courbes de voltammétrie tracées sur électrode tournante de Pt ($\omega = 600 \text{ trs.min}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, diam. 2 mm), dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 d'une solution (a) 0,5 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$, (b) 1 mM de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$.

Compte tenu du fait que les deux premiers processus d'oxydation ne sont pas distinguables en électrochimie, les électrolyses ont dû être contrôlées par coulométrie. Par analogie avec le comportement électrochimique du complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$, les électrolyses devraient conduire avec des rendements relativement importants dans un premier temps à l'espèce $[\text{Mn}^{\text{III}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{7+}$ puis à l'espèce $[\text{Mn}^{\text{III}}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{9+}$.

Le suivi par spectrométrie UV-visible (Figure IV-19) d'une électrolyse à 1,10 V stoppée après le passage d'un électron par complexe. permet de vérifier que cette oxydation concerne la formation quantitative de $[\text{Mn}^{\text{III}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{7+}$ par une faible augmentation de l'absorbance vers 450 nm et une plus importante augmentation dans la région 300-400 nm (éq.23).

En effet, le complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{3+}$ présente deux bandes d'absorption intenses à 320 nm ($\epsilon = 34000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 365 nm ($\epsilon = 16500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et une bande moins intense à 445 nm ($\epsilon = 3745 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). La variation de l'absorbance observée entre 300 et 400 nm entre le spectre initial et le spectre obtenu après oxydation à un électron serait en accord avec la formation quasi-quantitative du complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{7+}$.

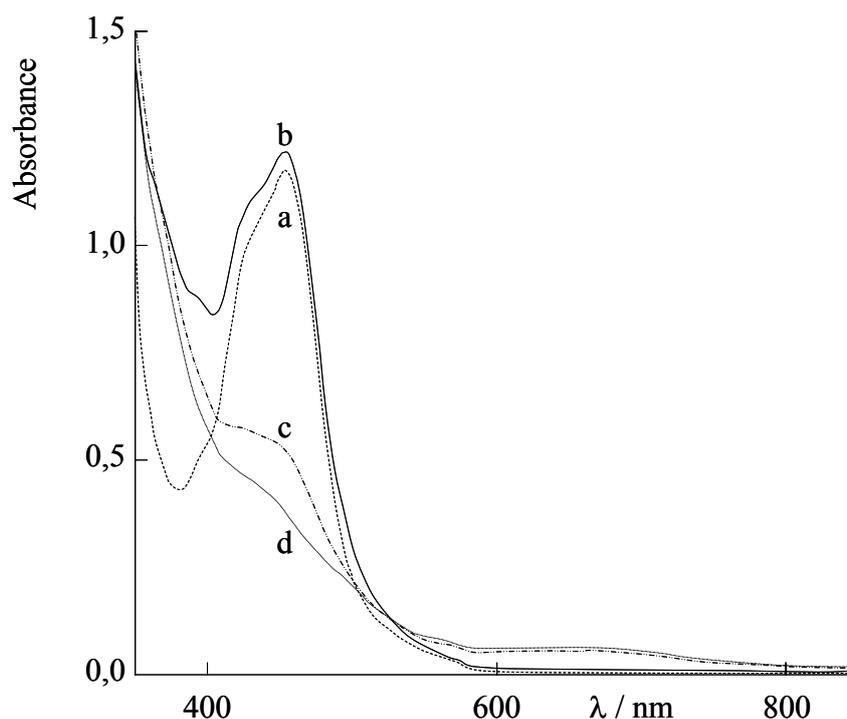


Figure IV-19 : Evolution au cours d'une électrolyse des spectres UV-Visible d'une solution 0,38 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , (a) solution initiale, (b) après électrolyse à 1,10 V et passage d'un électron, (c) après le passage de 3 électrons, (d) après oxydation quantitative du complexe à 1,70 V (consommation de 0,5 électron supplémentaire), $l = 1 \text{ mm}$.

Quant au suivi de l'électrolyse sur électrode tournante, il ne permet pas de confirmer le caractère quantitatif de cette étape puisque le système de réduction $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ est très proche du système $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ (Figure IV-20b).

Cette électrolyse a également été suivie par RPE. Le spectre initial (Figure IV-21a) présente un signal large, à six raies, centré à $g = 2,0$ caractéristique de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$. La transformation en Mn^{III} doit s'accompagner d'une extinction du signal RPE puisque cette espèce ne présente pas de signal.

Toutefois, comme évoqué dans le chapitre précédent, on peut noter la présence d'une autre espèce issue de l'oxydation. Il s'agit d'un complexe contenant un cœur binucléaire $Mn_2^{III,IV}O_2$. (Figure IV-21b).

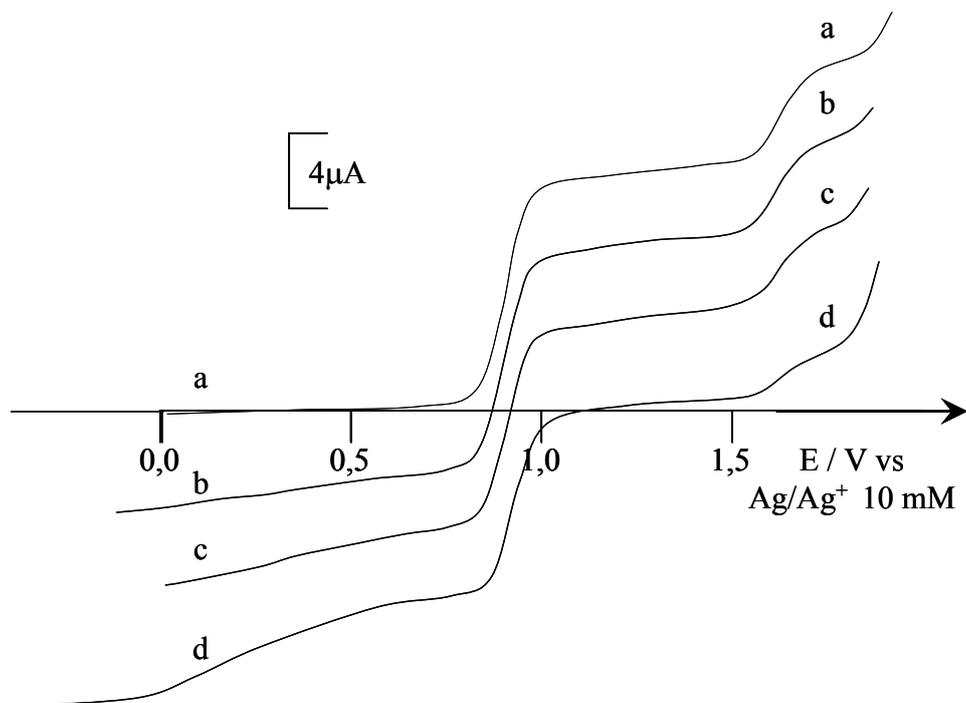


Figure IV-20 : Courbes de voltammétrie tracées sur électrode tournante de Pt ($\omega = 600 \text{ trs.min}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, diam. 2 mm), d'une solution 0,47 mM de $[Mn^{II}\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy\text{-}terpy)\}_2]^{6+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , (a) : solution initiale, (b) après électrolyse à 1,10 V et passage d'un électron (formation de $[Mn^{III}\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy\text{-}terpy)\}_2]^{7+}$), (c) après passage de deux électrons et (d) après passage de trois électrons (formation de $[Mn^{III}\{Ru^{III}(bpy)_2(bpy\text{-}terpy)\}_2]^{9+}$).

La quantité de ce complexe binucléaire, estimée par intégration du signal RPE, est de l'ordre de 10%. Cette faible concentration explique que cette espèce n'a pu être mise en évidence ni par spectroscopie UV-visible (valeur de ϵ trop faible), ni par électrochimie. En effet, le système de réduction du cœur binucléaire est irréversible et difficilement observable par un tracé sur électrode à disque tournant. Cependant, on peut noter que la courbe de voltampérométrie sur électrode tournante montre que l'amplitude du système redox Mn^{IV}/Mn^{III} semble très proche de celle observée pour la solution initiale. Ceci est en accord avec une réaction secondaire de formation de Mn^{III} de faible importance.

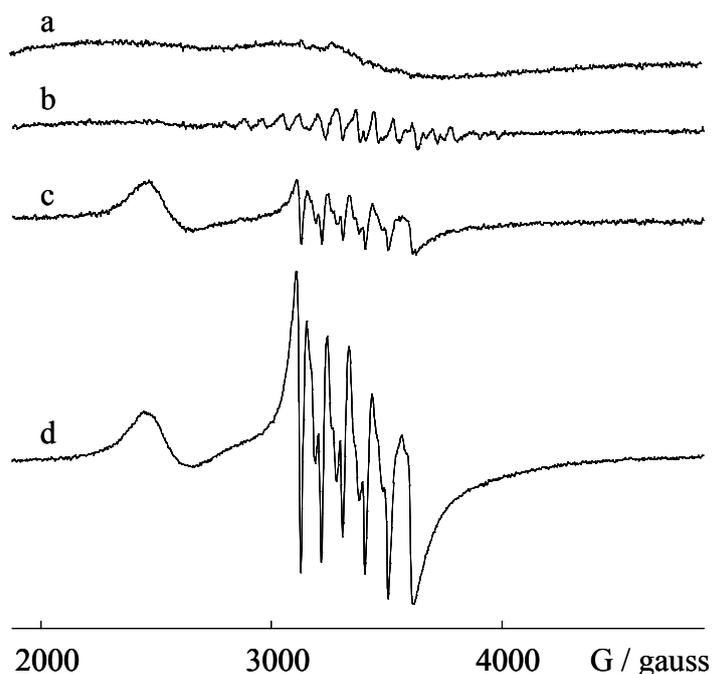


Figure IV-21 : Spectres RPE d'une solution 0,7 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$, dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , (a) solution initiale, (b) après électrolyse à 1,10 V et passage de 1 électron par complexe, (c) après passage de 2 électrons supplémentaires par complexe, (d) après oxydation quantitative du complexe à 1,70 V (0,5 électron supplémentaire).

La poursuite de cette oxydation à 1,10 V conduit à la formation de $[\text{Mn}^{\text{III}}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{9+}$ après le passage de deux électrons supplémentaires.

D'un point de vue spectroscopique cette oxydation se traduit, comme attendu, par l'apparition d'une bande large d'absorption à 662 nm et une diminution de l'absorbance vers 450 nm en accord avec la formation d'espèce Ru^{III} (Figure IV-19c). Cependant, cette décroissance n'est pas aussi intense que celle attendue. En effet, compte tenu de la valeur des coefficients d'absorption molaire de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{3+}$ et de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{3+}$ à cette longueur d'onde (3070 et 3745 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivement), l'absorbance finale attendue aurait dû être égale à environ 0,4 pour une concentration de 0,38 mM en complexe. Ce résultat montre donc que la formation de $[\text{Mn}^{\text{III}}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{9+}$ n'est pas quantitative. Compte tenu que nous ne connaissons pas les espèces formées en parallèle, nous ne pouvons pas, à partir de ces données spectroscopiques, déterminer le rendement de cette étape d'oxydation. L'analyse par spectroscopie RPE de cette solution (Figure IV-21c) montre l'apparition du signal à $g = 2,7$, associé à Ru^{III} . Un signal à six raies à $g = 2,0$ est également présent.

Il s'agit probablement de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$, dont la présence montre que l'électrolyse conduit en partie à la dégradation du complexe et/ou à la formation d'espèces à pont oxo.

Par ailleurs, au cours de la réaction d'oxydation du complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$, les tracés sur électrode tournante (Figure IV-20c), montrent que le complexe se dégrade progressivement. En effet, la hauteur de la vague $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ diminue au cours de cette étape d'oxydation, mais cette diminution n'est pas régulière en fonction du nombre de coulombs. Après le passage d'un électron supplémentaire (obtention de l'espèce $[\text{Mn}^{\text{III}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}]^{8+}$), la vague située à 1,64 V reste quasiment de même amplitude (de l'ordre de 85%). En revanche, si l'électrolyse est poursuivie en vue de la formation de $[\text{Mn}^{\text{III}}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{9+}$, on observe une forte diminution de la vague d'oxydation du système $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ qui, en fin d'électrolyse à 1,10V, ne représente que 50 % de la hauteur mesurée pour la solution initiale. Cette valeur nous donne une bonne estimation du rendement de cette étape.

De plus, on peut noter que le tracé sur électrode tournante, en plus des systèmes $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$, $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ et $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$, présente plusieurs systèmes de faibles amplitude entre 0 et 0,50 V. Compte tenu qu'en RPE aucun signal d'un complexe $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ n'est détecté, il est fort probable que ces vagues de réduction témoignent de la présence de complexes polynucléaires de Mn^{IV} (voir III.2.b.2). On peut en conclure qu'à cet état oxydé, le complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{9+}$ n'est pas parfaitement stable et conduit à la formation d'ions Mn^{2+} et de complexes polynucléaires de Mn^{IV} contenant un cœur tétranucléaire $\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_5$, la contribution relative de chacune de ces espèces restant difficile à quantifier.

Enfin, une électrolyse à 1,70 V ne permet pas d'obtenir le complexe sous la forme totalement oxydée, $[\text{Mn}^{\text{IV}}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{10+}$. Le complexe se transforme lors de cette étape comme on peut le voir par spectroscopie RPE (Figure IV-21d). L'amplitude du signal de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ à $g = 2,0$ augmente fortement, ce qui confirme la dégradation et/ou la transformation du complexe. Ceci est confirmé par un suivi par spectroscopie UV-visible puisque l'on devrait observer une augmentation de l'absorbance vers 450 nm ($\epsilon \text{Mn}^{\text{IV}} > \epsilon \text{Mn}^{\text{III}}$), et que l'on observe une diminution de l'absorbance dans cette région.

Si on effectue une électrolyse retour sur la solution totalement oxydée à $E = 0,10$ V, on parvient à réobtenir le complexe initial (après passage de 3,5 électrons) avec un rendement proche du quantitatif (95%). Cela montre que les processus de formation des ponts oxo sont des réactions chimiques réversibles.

L'examen des propriétés électrochimiques de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$ a permis de mettre en évidence la séquence réactionnelle : $\text{Mn}^{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{III}}$ puis $\text{Ru}^{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Ru}^{\text{III}}$ et que cette dernière étape conduit à l'évolution progressive du complexe (50%).

III.2.b.2 Etude en milieu CH_3CN non anhydre.

L'examen des propriétés électrochimiques des complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$ en milieu CH_3CN , anhydre ou non, nous a permis de mettre en évidence que les produits d'oxydation pouvaient être de deux formes : mononucléaires $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})_2]^{3+}$ ou polynucléaires $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{L})_4(\text{X})_2]^{6+}$ ($\text{L} = \text{terpy}, \text{terpy-tolyl}$). Dans le cas du complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$, en milieu anhydre, nous avons vu qu'en électrochimie, la première étape conduisait à l'oxydation de l'unité Mn^{II} en Mn^{III} .

Nous allons voir dans cette partie qu'en présence d'eau et de base (en suivant le même protocole que celui décrit dans le chapitre III), nous pouvons obtenir le complexe octanucléaire $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_4(\text{X})_2]^{14+}$ (Schéma IV-4).

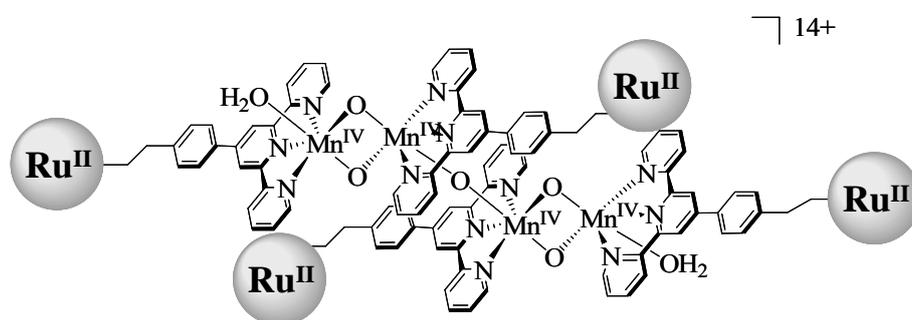
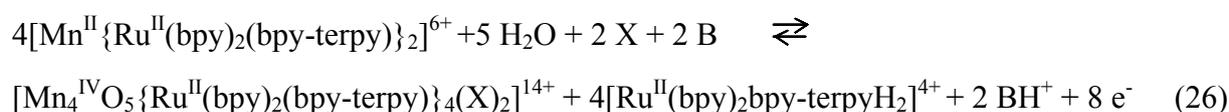


Schéma IV-4 : Représentation du complexe octanucléaire $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_4(\text{X})_2]^{14+}$.

De la même manière que précédemment, nous avons utilisé la 2,6-diméthylpyridine (B) pour complexer les protons libérés au cours de la formation du complexe tétranucléaire (éq.26).



Une électrolyse à 0,80 V d'une solution contenant $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$ en présence d'un demi-équivalent molaire de base et de 2,5 équivalents molaires d'eau conduit, après le passage de deux électrons, à la formation du complexe tétranucléaire (éq.26). La présence de cette espèce est confirmée par l'apparition, sur la courbe de voltammétrie cyclique (Figure IV-22a), de deux pics de réduction à 0,28 et 0,50 V. Ces valeurs de potentiels sont proches de celles obtenues pour le complexe $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy-tolyl})_4(\text{X})_2]^{6+}$ à partir de l'oxydation du complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$ (0,30 et 0,54 V respectivement) (cf. Chapitre III). On peut également observer le pic de réduction des protons complexés par la base et par les complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpyH}_2)]^{4+}$ vers -0,80 V.

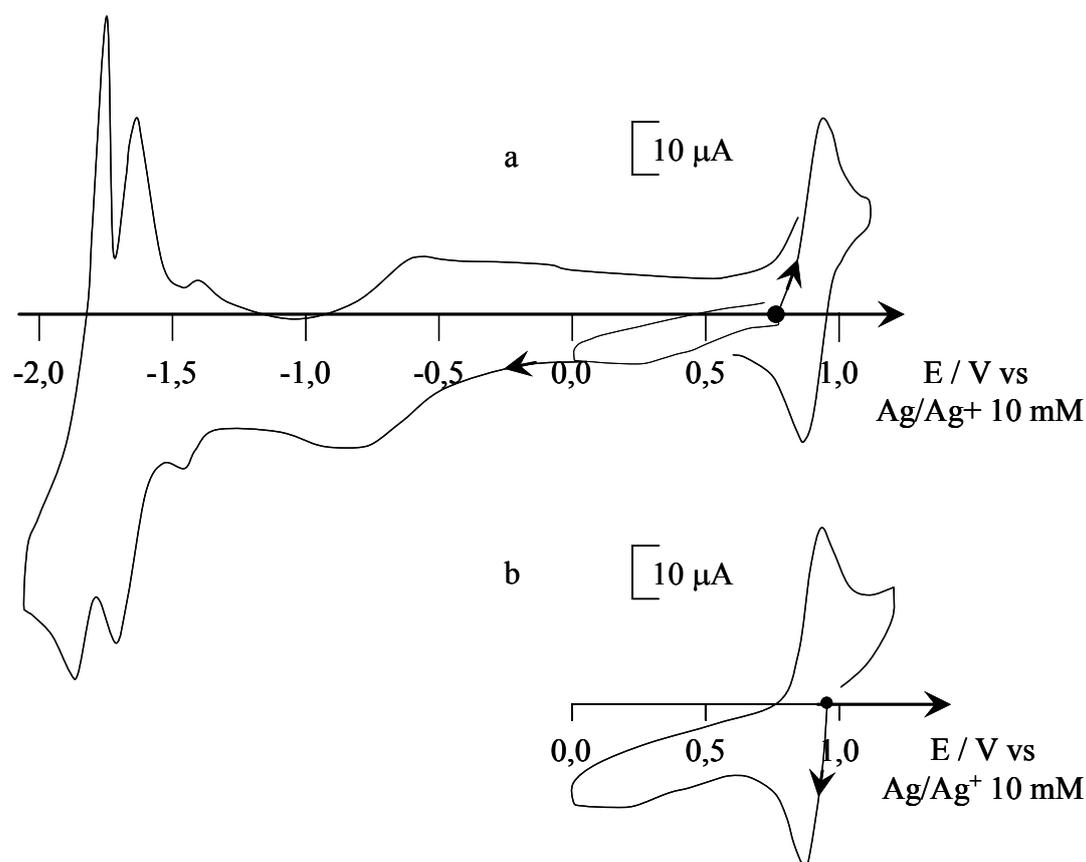


Figure IV-22 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 0,50 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$, 0,25 mM de lutidine et 1,2 mM H_2O dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 sur électrode de Pt (diam. 5 mm), $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ après électrolyse à 1,10 V et passage de (a) 2 électrons (b) 4 électrons par mole de complexe initial.

Le suivi par spectroscopie UV-visible montre une augmentation de l'absorbance dans la région 300-450 nm (Figure IV-23). On peut également observer qu'aucune bande n'apparaît dans la région 600-800 nm, ce qui confirme qu'aucun intermédiaire binucléaire di-

μ -oxo à valence mixte n'est formé. En effectuant la soustraction du spectre UV-visible de la solution oxydée à deux électrons à celui de la solution initiale, nous pouvons noter la présence d'une bande à 480 nm. L'allure de ce spectre est proche de celle du spectre du complexe $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy-tolyl})_4(\text{X})_2]^{6+}$. Si l'on se base sur la valeur du coefficient d'extinction molaire de ce composé à 470 nm ($\epsilon = 23000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), le rendement de formation du complexe octanucléaire serait d'environ 50 %.

Dans un second temps, en effectuant une électrolyse à 1,10 V, on parvient à générer le complexe sous la forme totalement oxydée, $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_4(\text{X})_2]^{18+}$, après le passage de deux électrons supplémentaires. Cette transformation s'accompagne en spectroscopie UV-visible par l'apparition des bandes caractéristiques de l'entité Ru^{III} (426 et 662 nm) et la disparition de la bande à 454 nm, associée à Ru^{II} (éq.27).

De plus, la courbe de voltammétrie cyclique résultante (Figure IV-22b) montre toujours la présence des pics de faible intensité, à 0,54 et 0,30 V correspondant à l'électroactivité de la sous-unité Mn_4O_5 . Néanmoins, étant donné la faible intensité de ces pics, il est difficile d'estimer le rendement de formation du complexe $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_4(\text{X})_2]^{18+}$.

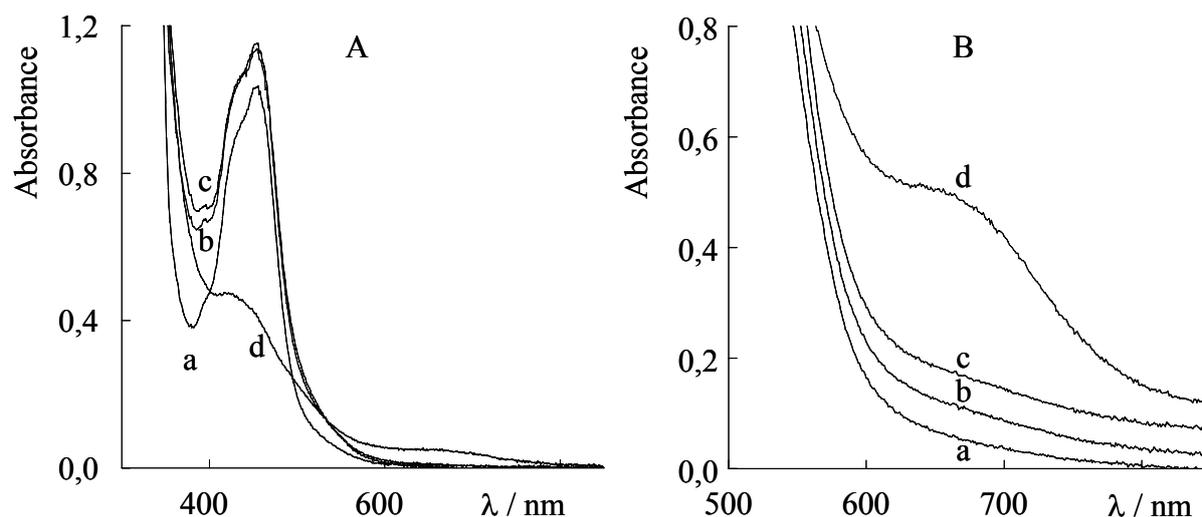
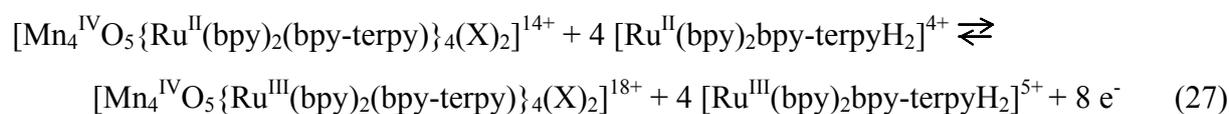


Figure IV-23 : Suivi par spectroscopie UV-visible de l'oxydation d'une solution contenant 0,50 mM de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$, 0,25 mM de lutidine dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , 1 mM H_2O , (a) solution initiale, (b) après passage d'1,5 électrons par complexe initial, (c) après passage de deux électrons et (d) après passage de quatre électrons, (A) $l = 1 \text{ mm}$, (B) $l = 1 \text{ cm}$.

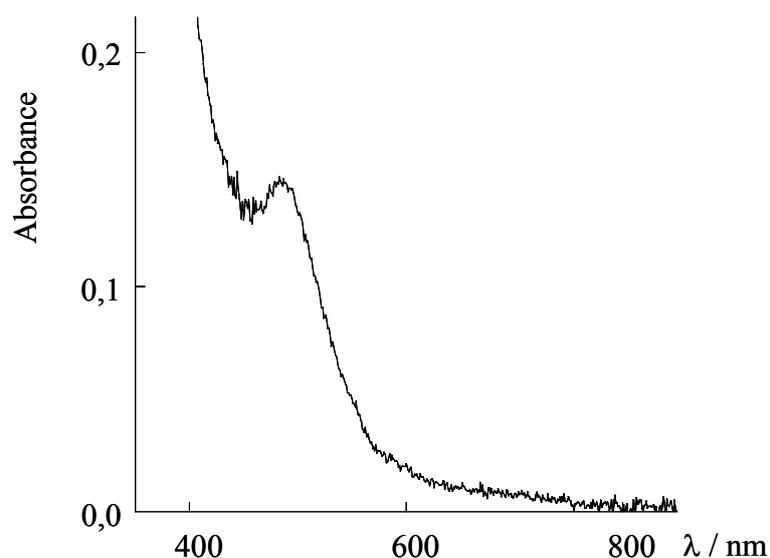


Figure IV-24 : Spectre UV-visible obtenu après soustraction du spectre de la fin de la première étape (après deux électrons) à celui de la solution initiale, $l = 1 \text{ cm}$.

III.3 Propriétés photophysiques du complexe trinuécléaire.

Avant de s'intéresser aux phénomènes de transferts d'électrons photoinduits, il est important d'examiner les propriétés de luminescence du complexe trinuécléaire mais aussi celles de son complexe précurseur, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$.

III.3.a Propriétés photophysiques de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$.

Les caractéristiques de luminescence du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$, τ et ϕ) sont similaires à celles de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ montrant que l'unité terpyridine affecte peu l'émission du cœur émetteur $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3^{2+}$ (Tableau IV-4).

Tableau IV-4 : Données photophysiques déterminées en milieu CH_3CN , $0,1 \text{ M}$ Bu_4NClO_4 , en milieu désoxygéné, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$ et de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$.

Complexes	$\lambda_{\text{émis}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s}$	ϕ	k_r / s^{-1}
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$	603	1,06	0,062	$5,8 \cdot 10^4$
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$	612	1,00	0,054	$5,4 \cdot 10^4$
$[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$	612	0,93	0,050	$5,4 \cdot 10^4$

III.3.b Propriétés photophysiques de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$.

L'énergie de l'état excité (estimée à partir du maximum de longueur d'onde d'émission) est la même pour le complexe trinuélaire que pour son complexe précurseur, tandis qu'on remarque que la présence de Mn^{II} contribue à une faible diminution des valeurs de τ et ϕ (Tableau IV-4).

A partir de la valeur de la constante radiative (k_r), déterminée par le rapport entre le rendement quantique et la durée de vie ($k_r = \phi / \tau$), on peut vérifier que le niveau d'énergie de l'état excité et la structure électronique de l'unité Ru^{II} ne sont pas affectés par la présence de l'unité Mn^{II} .

En ce qui concerne l'origine de cette faible extinction de luminescence, compte tenu que les valeurs de potentiels rédox de ce complexe sont très proches de celles des complexes parents $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})]^{2+}$ et $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$, les processus de transfert d'électron photoinduits peuvent être écartés. Cette extinction provient exclusivement d'un quenching par transfert d'énergie de même nature que celui détaillé dans le chapitre II.

Le quenching de l'unité ruthénium par le manganèse est très peu efficace. Le complexe trinuélaire conserve donc des propriétés de luminescence, avec des valeurs de τ et de ϕ suffisamment importantes pour pouvoir être engagé dans des processus d'oxydations photoinduites.

III.4 Transferts d'électrons photoinduits.

La photoproduction du Ru^{III} s'effectue en présence d'un accepteur d'électron. Pour les mêmes raisons qu'évoquées précédemment, nous avons choisi le tétrafluoroborate de 4-bromophényl diazonium. La valeur de la constante de quenching par le sel de diazonium du complexe trinuélaire est la même que celle obtenue pour le sel de ruthénium $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($k_q = 2.10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), montrant que la présence de la sous unité $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}$ n'affecte pas la photogénération du Ru^{III} au sein de l'édifice trinuélaire.

Des solutions désoxygénées contenant le complexe trinuélaire (0,05 mM), en présence d'un excès de sel de diazonium (15 mM) dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , ont été irradiées à l'aide d'une lampe mercure moyenne pression.

Dans un premier temps, on observe une augmentation de l'absorbance entre 300 et 450 nm (Figure IV-25A). Ce phénomène peut-être attribué à l'oxydation du Mn^{II} en Mn^{III} .

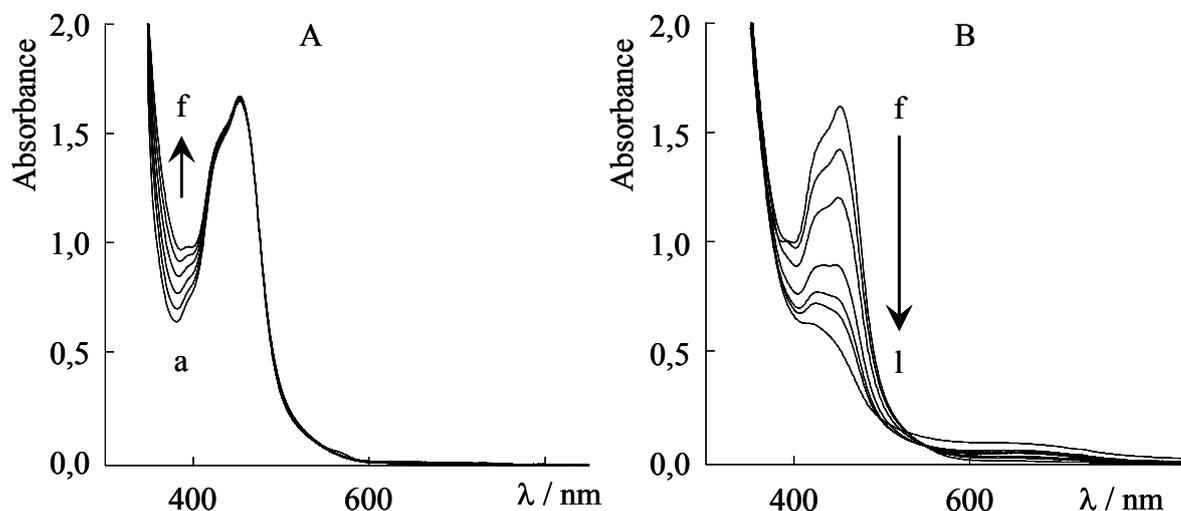


Figure IV-25 : Evolution des spectres d'absorption au cours du temps d'irradiation d'une solution $5,4 \cdot 10^{-5}$ M de complexe $[Mn^{II}\{Ru^{II}(bpy)_2(bpy-terpy)\}_2]^{6+}$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , 15 mM ArN_2^+ , (A) première étape : (a) solution initiale, (f) après 250 secondes d'irradiation, (B) seconde étape : (l) après 2070 secondes d'irradiation, $l = 1$ cm.

Comme évoqué préalablement, le rendement de cette étape est difficile à déterminer précisément, cependant la comparaison des intensités d'absorbance à 365 nm permet d'estimer un rendement de l'ordre de 60 %.

La seconde étape conduit à l'oxydation du Ru^{II} en Ru^{III} après 2000 secondes d'irradiation supplémentaires. Comme attendu, cette transformation s'accompagne de la disparition de la bande MLCT à 454 nm du Ru^{II} , ainsi que de l'apparition de deux nouvelles bandes, à 426 nm ($\epsilon = 3070 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 662 nm ($\epsilon = 650 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (Figure IV-25B).

Toutefois, il est important de préciser que ces photooxydations n'ont pas été suivies par spectroscopie RPE, ce qui ne nous a pas permis de vérifier que ces processus sont associés à des processus de dégradation ou de formation d'espèces oxo de plus haute nucléarité.

IV Conclusion.

La première partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude des propriétés photophysiques et photochimiques de solutions contenant un complexe de manganèse du type $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$, un complexe de ruthénium $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et un accepteur d'électron irréversible.

Comme l'avaient laissé prévoir les résultats électrochimiques, le ruthénium (III) est bien un bon oxydant des complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$. La formation des complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})_2]^{3+}$ est quasi-quantitative pour les complexes à ligands ^tBu₃-terpy et terpy-tolyl. Pour le complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$, la plus faible stabilité du complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy})_2]^{3+}$, comme déjà observé lors de l'étude électrochimique, conduit à la formation rapide de complexes à ponts oxo $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{X})_2]^{3+}$ et $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy})_4(\text{X})_2]^{6+}$.

Ce travail pourrait être poursuivi par une étude en présence de base, pour voir si l'on peut photogénérer quantitativement $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{L})_4(\text{X})_2]^{6+}$ (L = terpy ou terpy-tolyl).

La deuxième partie de ce chapitre concerne la synthèse et l'étude des propriétés physicochimiques d'un nouveau complexe hétérobimétallique $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$ associant une unité centrale du type Mn^{II} bis-terpyridine à deux unités photosensibles, Ru^{II} tris-bipyridine.

L'examen des propriétés électrochimiques de ce complexe a montré que deux types d'espèces pouvaient être obtenus par oxydation électrochimique selon le caractère anhydre ou non du milieu. En milieu strictement anhydre, la première étape d'oxydation conduit à l'oxydation monoélectronique du Mn^{II} en Mn^{III}, tandis qu'en présence d'une faible quantité d'eau et de base, le produit d'oxydation est un complexe tétranucléaire à ponts oxo, $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_4(\text{X})_2]^{14+}$.

Les transferts d'électrons photoinduits en milieu anhydre ont montré que la première étape de photooxydation conduisait à l'espèce $[\text{Mn}^{\text{III}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{7+}$ avec un rendement de l'ordre de 60 %.

Une extension de ce travail serait de réaliser l'irradiation en continu d'une solution de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2]^{6+}$ en présence d'eau et de base, pour voir s'il est possible de photogénérer le complexe tétranucléaire $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_4(\text{X})_2]^{14+}$.

Références bibliographiques du chapitre IV :

- 1 Wolpher, H.; Huang, P.; Borgstroem, M.; Bergquist, J.; Styring, S.; Sun, L.; Akermark, B., *Catal. Today*, **2004**, (98), 529-536.
- 2 Galland, B.; Limosin, D.; Laguitton-Pasquier, H.; Deronzier, A., *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, (5), 5-8.
- 3 Baffert, C.; Dumas, S.; Chauvin, J.; Lepretre, J.-C.; Collomb, M.-N.; Deronzier, A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, (7), 202-210.
- 4 Aihara, M.; Kishta, H.; Misumi, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1975**, (48), 680-3.

Conclusion générale.

Au cours de cette étude, nous sommes parvenus à synthétiser et caractériser le premier exemple de complexe superstructuré contenant un cœur di- μ -oxo de manganèse à valence mixte III,IV, associé à plusieurs centres photorédox de ruthénium grâce à l'utilisation de ligand tétradentate du type bis-bipyridine. L'irradiation, en présence d'un accepteur d'électron irréversible, tel que le 4-bromophényl diazonium, a permis de photoinduire l'oxydation de la sous-unité di- μ -oxo $Mn_2^{III,IV}$ en espèce $Mn_2^{IV,IV}$. De plus, nous avons pu montrer qu'une superstructure similaire à ponts di- μ -oxo $Mn_2^{III,IV}$ puis $Mn_2^{IV,IV}$ peut être obtenue in-situ par transformation électro- et photoinduite d'une simple unité Mn^{II} tris-bipyridine associée à des centres photosensibles de ruthénium par ces mêmes ligands tétradentates. Cette transformation dans l'acétonitrile est quasi-quantitative en présence d'une base telle que la 2,6-diméthyl-pyridine. Le processus global de l'oxydation photoinduite implique l'échange de quatre électrons pour conduire à l'entité binucléaire $Mn_2^{IV,IV}$.

En ce qui concerne une autre série de complexes superstructurés de manganèse et de ruthénium, en utilisant un ligand pentadentate dans lequel une unité 2,2' bipyridine est liée à une unité 2,2':6',2'' terpyridine (bpy-terpy), une étude préliminaire des sous-unités Mn^{II} bis-terpyridine a permis d'élucider leurs propriétés rédox. Il apparaît en effet que leur oxydation diffère de celle des complexes tris-bipyridiniques. La nature des espèces oxydées dépend du caractère anhydre du milieu. En milieu CH_3CN anhydre, les complexes $[Mn^{II}(L)_2]^{2+}$ ($L =$ terpy, terpy-tolyl et tBu_3 -terpy) s'oxydent en complexes de Mn^{III} correspondants qui sont stables et ont pu être caractérisés. Ces complexes subissent également une seconde oxydation conduisant à des composés de Mn^{IV} , cependant seul celui avec le ligand tBu_3 -terpy est suffisamment stable pour être caractérisé.

Dans un milieu contenant des quantités d'eau suffisante nous sommes parvenus à générer des espèces à plus haute nucléarité comme les complexes tétranucléaires $[Mn_4^{IV}O_5(L)_4(X)_2]^{6+}$ ($X = CH_3CN$ ou H_2O). Ce type de réactivité est conservé dans la superstructure correspondante synthétisée à partir du ligand pentadentate bpy-terpy. En particulier, nous avons réussi à photoinduire l'oxydation de centre Mn^{II} en Mn^{III} en présence su sel de diazonium.

La suite de ce travail consisterait à essayer d'une part d'isoler le complexe à ponts di- μ -oxo correspondant et, d'autre part, de photogénérer des espèces du type $Mn_4^{IV}O_5$ superstructuré, de manière à évaluer leur éventuelle activité vis-à-vis de l'oxydation catalytique de l'eau.

V. Partie expérimentale.

I Appareillage, solvants et réactifs.

I.1 Electrochimie.

I.1.a Solvants et électrolytes.

L'acétonitrile (produit Rathburn de qualité HPLC (grade S, $[H_2O] \leq 100$ ppm)) est utilisé sans purification préalable.

Les électrolytes tels que le Bu_4NClO_4 , le Bu_4NBF_4 , le Bu_4NPF_6 et le $Bu_4NCF_3CO_2$ (produits Fluka) sont stockés sous atmosphère inerte.

I.1.b Appareillage.

L'appareillage est constitué d'un ensemble potentiostat/galvanostat PAR 273 associé à un intégrateur PAR 179 et à un générateur de signaux PAR 175 équipé d'un enregistreur XY Sefram du type TGM 164.

Le système conventionnel à trois électrodes est utilisé pour l'enregistrement des courbes de voltammétrie cyclique et linéaire et pour les électrolyses exhaustives à potentiel contrôlé.

Les études dans l'acétonitrile sont conduites dans une boîte à gants (BAG) de type Jaram sous atmosphère contrôlée d'argon ($O_2 < 5$ ppm).

L'électrode de référence est le système Ag/Ag^+ constitué d'un fil d'argent plongé dans une solution de $AgNO_3$ 10 mM dans $CH_3CN + 0,1$ M Bu_4NClO_4 . Les valeurs de potentiels mesurées peuvent être converties par rapport à ENH en ajoutant 0,548 V ou par rapport à ECS en ajoutant 0,298 V.¹

Les électrodes de travail utilisées pour tracer les courbes de voltammétrie cyclique sont des disques de platine ou de carbone vitreux (respectivement 0,19 et 0,07 cm^2). Pour les courbes de voltammétrie linéaire, on utilise une électrode Tacussel EDI à disque tournant de platine de 0,03 cm^2 . Les électrodes de platine sont polies avec une préparation diamantée de 2 μm (Mecaprex Presi). Les électrolyses exhaustives sont conduites à l'aide d'une plaque de platine de grande surface (5 cm^2) ou sur feutre de carbone vitreux réticulé 60 ppi (The electrosynthesis Co. Inc.) (1 cm^3).

Les études sont réalisées dans des cellules électrochimiques Metrohm EA de 2, 5 ou 10 mL.

I.2 Spectroscopies.

I.2.a RMN.

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil Brücker AC 250 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm). Les déplacements chimiques des solvants deutérés donnés dans la littérature ont été pris comme référence.²

I.2.b Spectrométrie de masse.

Les expériences de spectrométrie de masse (ESI-MS) ont été réalisées au Centre de Recherche du Service de Santé des Armées « Emile Pardé », Grenoble. Le spectromètre de masse est un Micromass Quattro. Les tensions de cône et de capillaire ont été optimisées selon les échantillons. Les complexes en solution dans l'acétonitrile ou dans un mélange acétonitrile / eau ont été injectés à une vitesse de l'ordre de 5 à 10 microlitres par minute. Les concentrations des solutions injectées sont de l'ordre du milligramme de produit par millilitre.

I.2.c Mesure de distance intermétallique.

Pour les complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}]$, les distances intermétalliques $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ ont été estimées par modélisation moléculaire dynamique (à $T = 500\text{K}$) grâce à Insight II (2000) / discover et un champ de force ESFF.

I.2.d Analyses élémentaires.

Elles ont été effectuées au service central d'analyse du CNRS à Vernaison.

I.2.e Diffraction des rayons X.

Les études cristallographiques ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Inorganique du Centre d'Etude Nucléaire de Grenoble. L'appareil utilisé est un diffractomètre Brücker SMART. Les calculs ont été effectués à l'aide du programme SHELXTL.³

I.2.f Spectroscopie d'absorption IR-TF.

Les spectres IR ont été tracés sur un spectromètre Perkin Elmer Spectrum GX. Ils ont été enregistrés à partir d'échantillons solides à environ 1 % en masse dans une pastille de KBr et ont été traités à l'aide du logiciel Spectrum version 2.00.

I.2.g Spectroscopie d'absorption UV-Visible.

Les spectres d'absorption UV-visible ont été réalisés sur un spectromètre Varian Cary 50 lorsque les mesures étaient faites en BAG et sur des spectromètres Varian Cary 100 et 300 lorsque les mesures étaient effectuées à l'extérieur de la BAG.

I.2.h Spectroscopie RPE.

Les spectres RPE en bande X (9,41 GHz) ont été effectués sur un spectromètre Brücker ESP 300E. Sauf précisions contraires, les conditions sont les suivantes : température = 100 K, puissance de l'onde incidente = 20 mW, fréquence de modulation = 100 KHz, amplitude de modulation = 1,97 G.

I.3 Photophysique.

Toutes les mesures d'émission ont été réalisées dans l'acétonitrile avec des solutions désoxygénées préparées en BAG. Les solutions de complexe sont introduites dans des cuves de quartz de parcours optique 1 cm et la concentration en complexe est telle qu'une absorbance de 0,2 est mesurée vers 450 nm. Puis les cuves sont fermées hermétiquement avec des bouchons septa.

I.3.a Appareillage.

Les spectres d'émission de luminescence ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrofluorimètre QUANTA SE-900M (Photon Technology International) en utilisant comme source d'excitation une lampe à arc Xénon. La longueur d'onde d'excitation désirée est sélectionnée par un monochromateur. Les spectres d'émission ont été enregistrés entre 500 et 850 nm et corrigés de la réponse du photomultiplicateur.

Les déclins d'émission de luminescence ont été obtenus après irradiation à $\lambda = 337$ nm en utilisant un laser pulsé à l'azote (Optilas VSL-337ND) avec une durée de pulse de 4 nanosecondes. L'enregistrement du déclin est fait à $\lambda = 650$ nm en utilisant un monochromateur et un photomultiplicateur (Hamamatsu R928) couplés à un oscilloscope ultra-rapide (Tektronix TDS-520A). Les déclins d'émission enregistrés sur l'oscilloscope sont ensuite traités avec le logiciel IGOR.Pro.

I.3.b Détermination expérimentale des durées de vie et rendements quantiques de luminescence.

D'une manière générale, le rendement quantique de luminescence (Φ_L) d'un soluté est déterminé par la comparaison de son intensité d'émission avec celle d'un composé standard de rendement quantique connu. Dans notre cas, c'est le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ qui fait office de composé de référence ($\Phi_L^{\text{Ref}} = 0,062$ pour $\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$).⁴

L'expression générale permettant le calcul du rendement quantique est :

$$\Phi_L = \frac{I_L}{I_{Lref}} \frac{(1 - 10^{-Aref})}{(1 - 10^{-A})} \frac{(n)^2}{(n_{ref})^2} \Phi_{Lref} \quad (1)$$

où l'indice et l'exposant « ref » se rapportent au produit de référence,

I_L est l'intensité de luminescence d'un composé à une longueur d'onde donnée quantifiée par la mesure de l'aire sous les spectres d'émission de luminescence,

n est l'indice de réfraction de la solution à la longueur d'onde d'émission,

et A est la valeur de l'absorbance.

Ce calcul impose que les spectres d'émission de luminescence de tous les composés soient enregistrés exactement dans les mêmes conditions expérimentales (absorbance du même ordre de grandeur, même longueur d'onde d'excitation, même puissance du faisceau lumineux).

Tous les déclin d'émission ont pu être lissés par des fonctions mono- ou bi-exponentielles. La bonne adéquation entre le déclin expérimental et le lissage a été vérifié par la méthode des résidus.

I.4 Photochimie.

Les irradiations ont été conduites à l'aide d'une lampe Mercure moyenne pression (Oriol 66901, 250 Watts), la distance lampe-échantillon étant fixée à 30 cm. Les rayonnements infrarouge et UV sont coupés à l'aide d'une cuve à eau. Puis à l'aide d'un filtre, d'un diaphragme et d'une lentille convergente, le faisceau est focalisé sur la cuve. La puissance reçue par l'échantillon, maintenu sous agitation durant l'irradiation, est de l'ordre de 2 milliwatt à 454 nm.

Les solutions ont été préparées en boîte à gants. Pour les complexes polynucléaires, les concentrations sont comprises entre $2 \cdot 10^{-5}$ et $5 \cdot 10^{-4}$ M; pour les solutions contenant un mélange $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ /complexes de manganèse, les concentrations respectives sont de l'ordre de 10^{-4} M et 10^{-3} M.

Ces expériences ont été conduites en présence de Bu_4NClO_4 (0,1 M), et d'un excès de 4-bromophényl diazonium (= ArN_2^+ , sel de diazonium, synthétisé selon⁵ ($1,5 \cdot 10^{-2}$ M). Ainsi, la concentration en accepteur d'électron a pu être considérée comme constante au cours des irradiations. Le suivi par spectroscopie UV-visible a été réalisé sur des spectromètres Varian Cary 100 et 300.

Pour les expériences d'irradiation suivies par électrochimie, la cellule contenant la solution et les électrodes est préparée préalablement en BAG. La cellule électrochimique est à double enveloppe permettant par un circuit d'eau de maintenir la solution à température ambiante. L'irradiation est effectuée à l'aide d'une lampe Xénon 250 Watts fixée sous la cellule d'électrochimie.

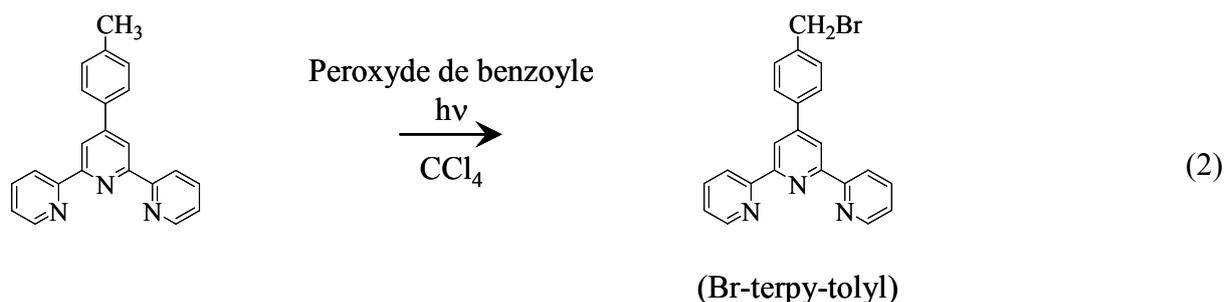
II Synthèse et caractérisations des ligands et des complexes.

II.1 Synthèse des ligands.

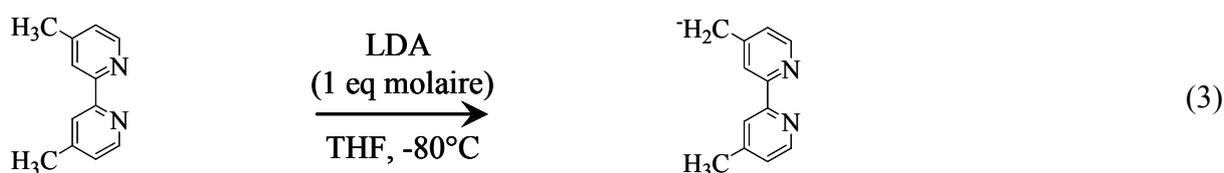
Les ligands bpy (= 2,2'-bipyridine), dmbpy (= 4, 4'-diméthyl-2,2'-bipyridine), terpy (2,2':6',2''-terpyridine), terpy-tolyl (4'-(4-méthylphényl)-2,2':6',2''-terpyridine), et ^tBu₃-terpy (4,4',4-tri-*tert*-butyl-2,2':6',2''-terpyridine) sont des produits commerciaux et ont été utilisés sans autre purification.

Les ligands L_n (n = 2, 4, 6) ont été synthétisés selon un protocole décrit dans la littérature.⁶⁻⁸

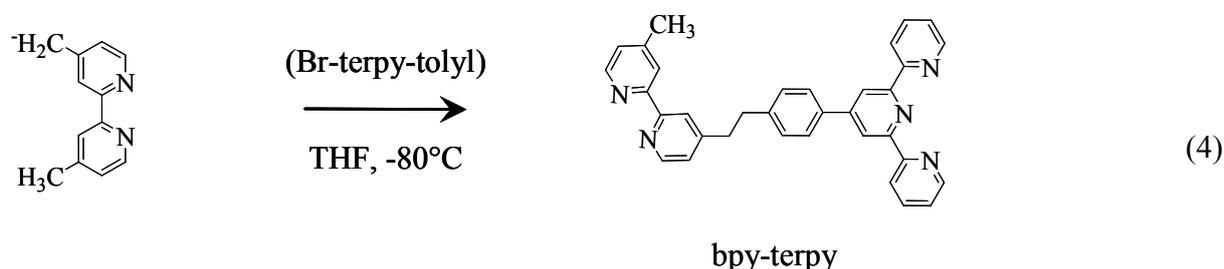
Le ligand bpy-terpy a été synthétisé selon un protocole expérimental mis au point au laboratoire.⁹ Cette synthèse repose sur la préparation préalable du dérivé bromé du ligand terpy-tolyl en milieu CCl_4 sous irradiation lumineuse et à reflux, grâce à un suivi par RMN ¹H permettant de vérifier la transformation ($\delta \text{CH}_3 = 3,1$ ppm), ($\delta \text{CH}_2 = 5,2$ ppm) (éq. 2). Après une à deux heures la réaction est stoppée. Après refroidissement, le solvant est éliminé sous pression réduite. Le solide est ensuite repris par l'éther éthylique, ce qui permet de recueillir le dérivé bromé. Il est à noter que cette manipulation a donné des rendements difficilement reproductibles compris entre 20 et 50 %.



A partir de ce dérivé bromé le ligand bpy-terpy a pu être préparé. Cette synthèse requiert la préparation in situ de la forme anionique de la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (dmbpy) en ajoutant un équivalent molaire de LDA (lithium diisopropyl amine) à -80°C (éq.3).



Puis, l'addition du dérivé bromé permet de former le ligand attendu (éq.4). Cette réaction est mise en évidence par la disparition de la couleur intense de la forme anionique de la dmbpy. Le ligand est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant un éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (% CH_3OH : 0-15%). Bien que des problèmes de reproductibilité de manipulation aient été rencontrés, le rendement en ligand est de l'ordre de 30%.



II.2 Synthèse des complexes.

Les complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{dmbpy})_4]^{3+}$ ont été synthétisés selon un protocole décrit dans la littérature.¹⁰

Les complexes synthétisés sous forme perchlorate sont potentiellement explosifs : ils doivent être manipulés avec précaution.

II.2.a Complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$.

A 1,06 mmol (0,248 g) de terpyridine dissous dans 50 mL d'éthanol, est additionnée 0,439 mmol (0,159 g) de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en solution dans 5 mL d'éthanol. La solution est portée à reflux pendant une heure. La formation du complexe est visualisée par l'apparition d'une couleur jaune. Après refroidissement, un précipité jaune se forme qui est récupéré par filtration, rincé à l'éthanol et à l'éther diéthylique puis séché sous vide (0,26 g, rendement 82%).

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Mn}_1\text{Cl}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (738,39 g.mol⁻¹).

Théorique C, 48,79 ; H, 3,28 ; N, 11,38

Mesurée C, 48,74 ; H, 2,98 ; N, 11,33

ESI-MS: m/z (%) : 619,91 (10) $[\text{M}-\text{ClO}_4]^+$, 260,61 (100) $[\text{M}-2\text{ClO}_4]^{2+}$.

II.2.b Complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{}^t\text{Bu}_3\text{-terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$.

A 0,53 mmol (0,213 g) de ${}^t\text{Bu}_3\text{-terpy}$ dissous dans 50 mL d'éthanol, est additionnée 0,265 mmol (0,096 g) de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en solution dans 5 mL d'éthanol. La solution, qui prend une coloration jaune orange, est portée à reflux pendant une heure puis, après retour à température ambiante, évaporée à sec. Le solide est dissous dans le dichlorométhane, lavé trois fois à l'eau, séché sur sulfate de sodium anhydre, évaporé à sec, repris dans un minimum d'acétonitrile et précipité à l'éther éthylique. Le produit est récupéré par filtration puis séché sous vide (0,227 g, rendement 81%).

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{N}_6\text{Mn}_1\text{Cl}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1093,04 g.mol⁻¹).

Théorique C, 59,34 ; H, 6,82 ; N, 7,69

Mesurée C, 59,20 ; H, 6,72 ; N, 7,77

ESI-MS: m/z (%) : 956,34 (12) $[\text{M}-\text{ClO}_4]^+$, 428,74 (100) $[\text{M}-2\text{ClO}_4]^{2+}$.

II.2.c Complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2](\text{ClO}_4)_2$.

A 1,3 mmol (0,43 g) de terpy-tolyl dissous dans 50 mL d'éthanol, est additionnée 0,555 mmol (0,201 g) de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en solution dans 5 mL d'éthanol. La solution est portée à reflux pendant une heure. La formation du complexe est visualisée par l'apparition d'une couleur jaune. Après refroidissement, un précipité jaune se forme qui est récupéré par filtration, rincé à l'éthanol et à l'éther diéthylique puis séché sous vide (0,32 g, rendement 64%)

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{Mn}_1\text{Cl}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($936,65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Théorique C, 56,42 ; H, 4,09 ; N, 8,97

Mesurée C, 56,79 ; H, 3,85 ; N, 9,03

ESI-MS: m/z (%) : 800,05 (8) $[\text{M}-\text{ClO}_4]^+$, 350,71 (100) $[\text{M}-2\text{ClO}_4]^{2+}$.

II.2.d Complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2](\text{ClO}_4)_3$.

Ce complexe est préparé par voie électrochimique à partir de $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2](\text{ClO}_4)_2$ en milieu acétonitrile, 0,1 M Bu_4NClO_4 dans la boîte à gants. Une solution de 20 mg du complexe de Mn^{II} dans 20 mL de solvant est oxydée à 1,30 V sur plaque de platine. Un précipité orange apparaît dès le début de l'électrolyse, et, après le passage de 2 coulombs (1 électron), la solution est filtrée, puis le solide est lavé successivement avec une solution contenant CH_3CN , 0,1M Bu_4NClO_4 , puis au dichlorométhane, et enfin à l'éther éthylique. Après séchage, on obtient 21 mg de composé (rdt > 95%). Un protocole équivalent a également été employé pour obtenir le sel de tétrafluoroborate de ce complexe ($[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy-tolyl})_2](\text{BF}_4)_3$) en utilisant le Bu_4NBF_4 comme électrolyte. C'est à partir de ce complexe qu'ont pu être obtenus des monocristaux qui ont été analysés par diffraction des rayons X. La cristallisation a été effectuée par diffusion lente de dichlorométhane dans une solution d'acétonitrile contenant le complexe.

Les cristaux ont également pu être obtenus par électrocristallisation dans une cellule électrochimique à trois compartiments (anodique, intermédiaire et cathodique) séparés par deux frittés. Les compartiments intermédiaire et cathodique contiennent une solution de CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 , et le compartiment anodique 20 mL d'une solution de complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy-tolyl})_2]^{2+}(\text{ClO}_4)_2$ dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 ($c = 1,1 \text{ mM}$). Deux fils de platine constituent les électrodes. L'électrocristallisation s'effectue en imposant un courant constant de $4 \mu\text{A}$ pendant six jours.

Analyse élémentaire pour $C_{44}H_{34}N_6Mn_1B_3F_{12}, 2CH_3CN$ ($1044,24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Théorique C, 55,16 ; H 3,86 ; N, 10,72

Mesurée C, 54,95 ; H 3,85 ; N, 10,60

ESI-MS: m/z (%) : 898,91 (1) $[M-1ClO_4]^+$, 400,11 (8) $[M-2ClO_4]^{2+}$, 233,84 (71) $[M-3ClO_4]^{3+}$.

II.2.e Complexe $[Mn^{IV}O_5(terpy)_4(H_2O)_2](ClO_4)_6$.

II.2.e.1 Synthèse par voie chimique.

A 0,63 mmol (0,147 g) de terpyridine en solution dans 110 mL d'acétonitrile, est ajoutée 0,60 mmol (0,119 g) de $MnCl_2\cdot 4H_2O$ en solution dans 130 mL d'eau. La solution est agitée 10 minutes dans un bain de glace, puis 1,63 mmol (1 g) d'oxone en solution dans 20 mL d'eau sont ajoutées goutte à goutte au mélange. Immédiatement la solution prend une teinte verte puis rouge très foncée. Le pH est ajusté à 2 par ajout d'acide nitrique 0,1 M. Puis environ 6 g de $NaClO_4$ sont ajoutés à la solution. Après évaporation lente de la solution (une semaine environ à température ambiante), des cristaux noirs apparaissent, qui sont ensuite récupérés par filtration, lavés avec de faibles quantités d'eau froide puis séchés à l'air (0,130 g, rendement 44%).

Principales bandes IR en cm^{-1} (dans KBr), $\nu = 3418$ (vs), 1599 (m), 1573 (w), 1503 (w), 1476 (m), 1448 (m), 1326 (w), 1246 (w), 1087 (vs), 1026 (m), 858 (w), 831(w), 776 (m), 694 (m), 690 (s), 658 (vw), 626 (m), 514 (w).

Analyse élémentaire pour $C_{60}H_{48}N_{12}Mn_4Cl_6O_{31},6 H_2O$ ($1969,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Théorique C, 36,51 ; H, 3,06 ; N, 8,52

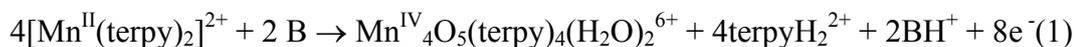
Mesurée C, 36,35 ; H, 3,06 ; N, 8,47

II.2.e.2 Synthèse par voie électrochimique.

Le complexe tétranucléaire a également été synthétisé par voie électrochimique. Le solide obtenu contient dans ce cas quatre équivalents de terpy protonée deux fois, $[terpyH_2](ClO_4)_2$.

A une solution de $[Mn^{II}(terpy)_2](ClO_4)_2$ (0,076 mmol ; 0,0548 g) dans 18 mL de CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 est ajoutée 0,038 mmol de base (2,6-diméthyl-pyridine, notée B). La solution est électrolysée à 1,30 V vs Ag/Ag^+ 10 mM. Après le passage de deux électrons par complexe initial, la solution devenue rouge intense est concentrée sous pression réduite, et

le produit est précipité par addition d'environ 20 mL de dichlorométhane (qui permet d'éliminer la 2,6-diméthyl-pyridine protonée, soluble dans CH₂Cl₂). Le solide est récupéré par filtration. Il faut noter que dans ces conditions expérimentales, le produit isolé contient pour un équivalent de complexe tétranucléaire, quatre équivalents de ligand deux fois protoné selon l'équation 1 :



Analyse élémentaire pour C₆₀H₄₈N₁₂Mn₄Cl₆O₃₁, 4 C₁₅H₁₃N₃Cl₂O₈, 6 H₂O (3710,4 g.mol⁻¹).

Théorique C, 38,84 ; H, 3,04 ; N, 9,06

Mesurée C, 38,96 ; H, 3,05 ; N, 8,83

ESI-MS: m/z : 524,01 [M-3ClO₄]³⁺, 1728,51 [M-1ClO₄-2H₂O]⁺, 814,95 [M-2ClO₄-2H₂O]²⁺, 510,35 [M-3ClO₄-2H₂O]³⁺, 357,51 [M-4ClO₄-2H₂O]⁴⁺.

Principales bandes IR en cm⁻¹ (dans KBr) : le spectre IR présente les mêmes bandes que celui préparé par voie chimique, avec, en plus, les bandes attribuées à la terpy protonée à : ν = 1533 (s), 1294 (m), 922 (m).

L'analyse par spectrophotométrie UV-visible a montré qu'une même valeur de ε à 480 nm (17000 M⁻¹.cm⁻¹) est obtenue pour les produits synthétisés selon ces deux protocoles opératoires.

II.2.f Complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)](\text{ClO}_4)_2$.

A 0,49 mmol (0,178 g) de L_2 en solution dans 100 mL d'éthanol, est ajoutée 0,44 mmol (0,230 g) de $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ en solution dans 20 mL d'éthanol. La solution est portée à reflux trois heures. Initialement violette, la solution devient orange foncé. Après refroidissement, 15 mL d'une solution aqueuse saturée de NaClO_4 est ajoutée, conduisant à l'apparition d'un solide orange. Puis la solution est concentrée sous pression réduite de manière à éliminer la totalité de l'éthanol. Le produit est ensuite extrait trois fois par 20 mL de dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium anhydre et enfin évaporée à sec. Le produit est purifié sur colonne de silice (éluant : $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$; 90/10, concentrations croissantes en NaClO_4 : de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ à $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) (0,157 g, rendement 40%)

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{Ru}_1\text{Cl}_2\text{O}_8 (\text{H}_2\text{O})_4 (1050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$.

Théorique C, 50,28 ; H, 4,41 ; N, 10,67

Mesurée C, 50,32 ; H, 4,32 ; N, 10,44

La pureté du produit est vérifiée par ^1H RMN particulièrement en examinant les intégrales relatives des deux groupements CH_2 et CH_3 du complexe. En effet, la présence du ruthénium conduit à une augmentation des valeurs de déplacement chimique de ces deux groupements. En conséquence, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}_2](\text{ClO}_4)_2$ présente deux signaux distincts de même intégrale pour les deux CH_3 (Figure V-1).

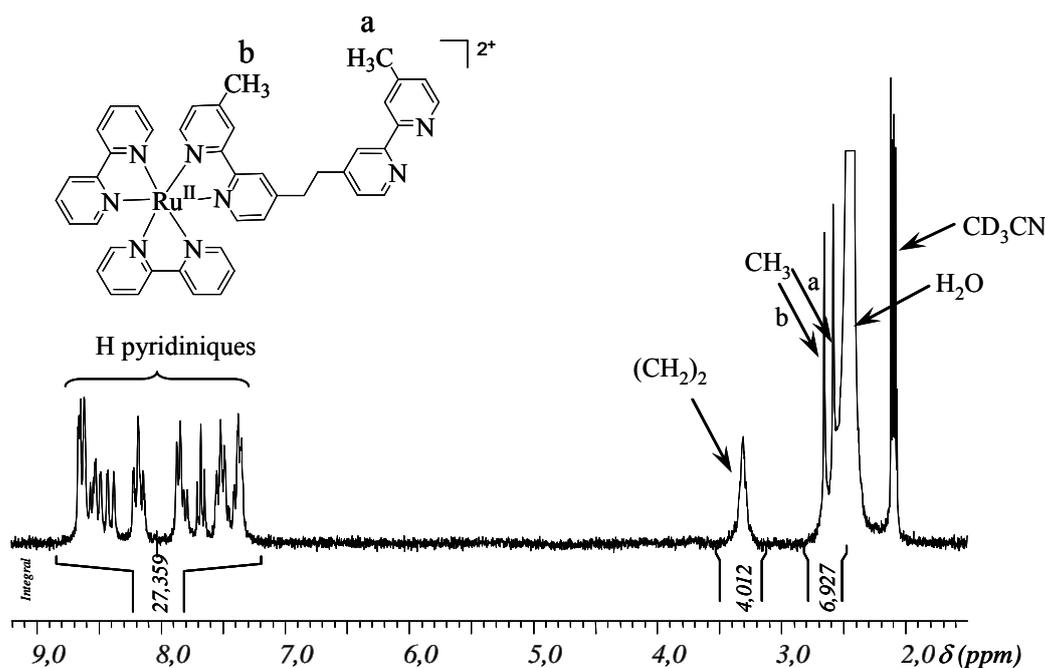


Figure V-1 : Spectre ^1H RMN de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}_2](\text{ClO}_4)_2$ dans CD_3CN .

II.2.g Complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_6)](\text{ClO}_4)_2$.

A 0,948 mmol (0,4 g) de L_6 en solution dans 100 mL d'éthanol, est ajoutée 0,853 mmol (0,375 g) de $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ en solution dans 20 mL d'éthanol. La solution est portée à reflux pendant trois heures. Après refroidissement et addition d'une solution saturée de NaClO_4 , la solution est concentrée sous pression réduite et extraite à l'aide de trois fois 20 mL de dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium anhydre, évaporée à sec. Le produit est purifié sur colonne de silice (éluant: $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$; 90/10, concentrations croissantes en NaClO_4 : de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ à $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) (0,411 g, rendement 47%). La pureté de ce composé a été vérifiée par analyse élémentaire et ^1H RMN (Figure V-2).

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{Ru}_1\text{Cl}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ ($1070 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Théorique C 53,82 ; H 4,71 ; N 10,46

Mesurée C 53,91; H 4,67 ; N 10,32

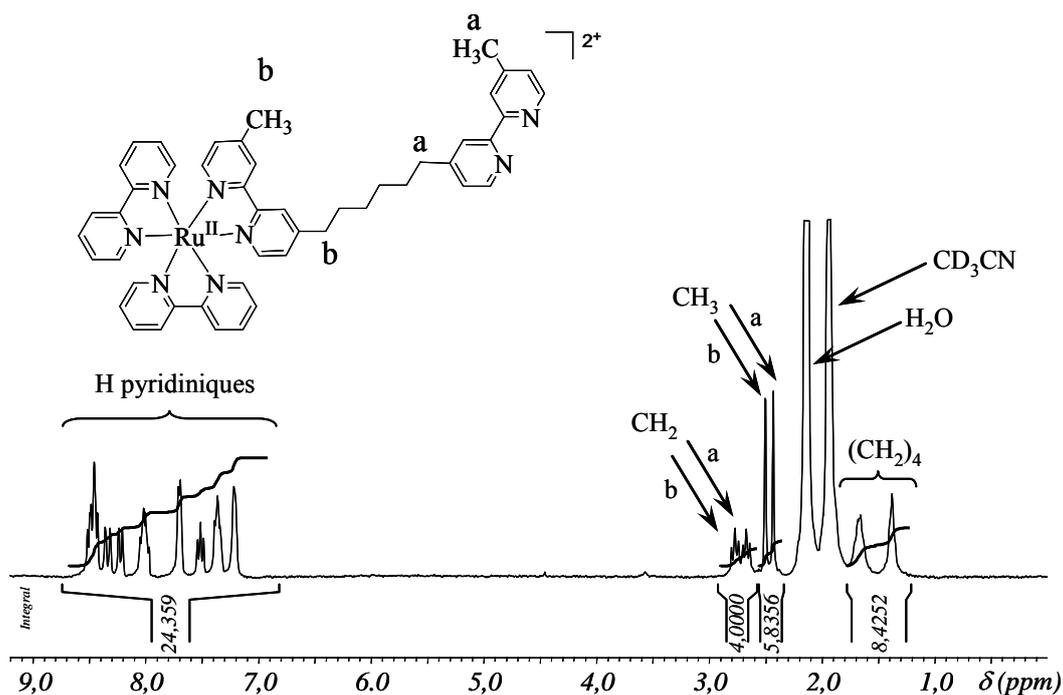


Figure V-2 : Spectre ^1H RMN de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}_6](\text{ClO}_4)_2$ dans CD_3CN .

II.2.h Complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_4)](\text{ClO}_4)_2$.

A 0,688 mmol (0,271 g) de L_4 en solution dans 100 mL d'éthanol, est ajoutée 0,625 mmol (0,325 g) de $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ en solution dans 20 mL d'éthanol. La solution est portée à reflux durant trois heures. Après refroidissement, une solution saturée de NaClO_4 est ajoutée, la solution est concentrée sous pression réduite, extraite par trois fois 20 mL de dichlorométhane, lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium anhydre, évaporée à sec.

Le produit est purifié sur colonne de silice (éluant : $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$; 90/10, concentrations croissantes en NaClO_4 : de $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ à $6 \cdot 10^{-3}\text{M}$) (0,218 g, rendement 38%). La pureté de ce composé a été vérifiée par analyse élémentaire et ^1H RMN.

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{Ru}_1\text{Cl}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_3$ ($1060\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Théorique C, 52,07 ; H, 4,56 ; N, 10,57

Mesurée C, 52,11 ; H, 4,63 ; N, 10,45

RMN ^1H (CD_3CN) δ/TMS (ppm): 8,5-7,0 (massif) 28H (pyridinique) ; 2,83 (2 triplets) 4H ($\text{CH}_2\text{-pyr}$) ; 1,73 (multiplet) 4H (CH_2) ; 2,48 et 2,51 (2 singulets) 6H (CH_3).

II.2.i Complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)\}_3](\text{ClO}_4)_8$.

A 0,206 mmol (0,202 g) de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)](\text{ClO}_4)_2$ en solution dans 170 mL d'éthanol est ajouté exactement 1/3 d'équivalent molaire de $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0689 mmol, 0,024 g). La solution est portée à reflux pendant trois heures. La solution est ramenée à température ambiante permettant la précipitation du composé attendu. Après filtration et lavage à l'éthanol froid puis à l'éther éthylique, le produit est séché sous vide. On obtient 0,1375 g de produit (rendement 60%) dont la pureté est confirmée par analyse élémentaire et par spectrométrie de masse électrospray. Ici, compte tenu que le Mn^{II} est paramagnétique, aucune analyse par ^1H RMN n'a été effectuée sur ce composé comme pour ses analogues (avec L_4 et L_6).

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{132}\text{H}_{114}\text{N}_{24}\text{Mn}_1\text{Ru}_3\text{Cl}_8\text{O}_{32} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($3334,35\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Théorique C, 47,55 ; H, 3,93 ; N, 10,08

Mesurée C, 47,62 ; H, 3,93 ; N, 10,07

ESI-MS: m/z (%) : 1495,67 (2) $[\text{M}-2\text{ClO}_4]^{2+}$, 964,28 (8) $[\text{M}-3\text{ClO}_4]^{3+}$, 879,17 (20) $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{L}_2)(\text{ClO}_4)]^+$, 698,58 (1) $[\text{M}-4\text{ClO}_4]^{4+}$, 637,95 (45) $[\text{M}-\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)-5\text{ClO}_4]^{3+}$, 538,86 (29) $[\text{M}-5\text{ClO}_4]^{5+}$, 453,57 (69) $[\text{M}-\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)-6\text{ClO}_4]^{4+}$, 390,18 (100) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)]^{2+}$, 342,93 (44) $[\text{M}-\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)-7\text{ClO}_4]^{5+}$.

II.2.j Complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_4)\}_3](\text{ClO}_4)_8$.

Un protocole équivalent à la préparation de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)\}_3](\text{ClO}_4)_8$ a été suivi. A 0,2296 mmol (0,231 g) de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}_4](\text{ClO}_4)_2$ est ajoutée 0,0765 mmol (0,027g) de $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La solution est portée à reflux pendant trois heures. Après refroidissement, la solution est filtrée, le solide est rincé à l'éthanol et à l'éther éthylique, puis séché sous vide (0,1367 g, rendement 52%).

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{138}\text{H}_{126}\text{N}_{24}\text{Mn}_1\text{Ru}_3\text{Cl}_8\text{O}_{32} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (3418,51 g.mol⁻¹).

Théorique C, 48,49 ; H, 4,18 ; N, 9,83

Mesurée C, 48,63 ; H, 4,15 ; N, 9,78

ESI-MS: m/z (%) : 1537,73 (2) $[\text{M}-2\text{ClO}_4]^{2+}$, 1034,77 (5) $[\text{M}-\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_4)-4\text{ClO}_4]^{2+}$, 992,22 (8) $[\text{M}-3\text{ClO}_4]^{3+}$, 907,25 (8) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_4)(\text{ClO}_4)]^+$, 719,50 (23) $[\text{M}-4\text{ClO}_4]^{4+}$, 656,74 (20) $[\text{M}-\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_4)-5\text{ClO}_4]^{3+}$, 555,57 (76) $[\text{M}-5\text{ClO}_4]^{5+}$, 467,58 (92) $[\text{M}-\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_4)-6\text{ClO}_4]^{4+}$, 404,18 (100) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_4)]^{2+}$, 354,35 (90) $[\text{M}-\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_4)-7\text{ClO}_4]^{5+}$.

II.2.k Complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_6)\}_3](\text{ClO}_4)_8$.

Un protocole équivalent à la préparation de $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)\}_3](\text{ClO}_4)_8$ a été suivi. A 0,28 mmol (0,29 g) de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}_6](\text{ClO}_4)_2$ est ajoutée 0,0935 mmol (0,0338 g) de $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La solution est portée à reflux pendant trois heures. Après refroidissement, la solution est filtrée, le complexe est rincé à l'éthanol et à l'éther éthylique, puis séché sous vide (0,223 g, rendement 69%).

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{144}\text{H}_{138}\text{N}_{24}\text{Mn}_1\text{Ru}_3\text{Cl}_8\text{O}_{32} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (3466,64 g.mol⁻¹).

Théorique C, 49,63 ; H, 4,39 ; N, 9,65

Mesurée C, 49,78 ; H, 4,31 ; N, 9,69

ESI-MS: m/z (%) : 1579,66 (3) $[\text{M}-2\text{ClO}_4]^{2+}$, 1020,22 (8) $[\text{M}-3\text{ClO}_4]^{3+}$, 740,53 (18) $[\text{M}-4\text{ClO}_4]^{4+}$, 675,27 (23) $[\text{M}-\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_6)-5\text{ClO}_4]^{3+}$, 572,44 (53) $[\text{M}-5\text{ClO}_4]^{5+}$, 481,58 (75) $[\text{M}-\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_6)-6\text{ClO}_4]^{4+}$, 418,19 (69) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_6)]^{2+}$, 365,52 (100) $[\text{M}-\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_6)-7\text{ClO}_4]^{5+}$.

II.2.1 Complexe $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)\}_4](\text{ClO}_4)_{11}$

A 0,0395 mmol (0,0401 g) de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}_2](\text{ClO}_4)_2$ en solution dans 5 mL d'acétonitrile, est ajoutée 0,01977 mmol (0,007g) de $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A cette solution initialement orange sont ajoutées 9,9 μmol de base (=2,6-diméthyl-pyridine) puis 14,8 μmol d'hydroperoxyde de *tert*butyle dilué dans l'acétonitrile. Dès l'addition, la solution prend une teinte marron foncé caractéristique de la formation du complexe binucléaire. Un suivi par spectrophotométrie visible (à $\lambda = 680 \text{ nm}$) permet de vérifier le caractère quantitatif de la réaction après une heure. L'acétonitrile de la solution est ensuite éliminé sous pression réduite, conduisant à la précipitation du produit. Le solide ainsi obtenu est filtré et lavé plusieurs fois à l'eau froide. Enfin, après séchage sous vide, 0,0376g de produit est obtenu, (rendement 84%). La pureté de ce composé est vérifiée par spectrométries UV-visible et IR ainsi que par analyse élémentaire.

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{176}\text{H}_{152}\text{N}_{32}\text{Mn}_2\text{Ru}_4\text{Cl}_{11}\text{O}_{46} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (4571,4 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Théorique C, 46,23 ; H, 3,88 ; N, 9,80

Mesurée C, 46,53 ; H, 3,98 ; N, 9,54

ESI-MS: m/z (%) : 2077,45 (51) $[\text{M}-2\text{ClO}_4]^{2+}$, 1351,91 (10) $[\text{M}-3\text{ClO}_4]^{3+}$, 1025,83 (20) $[\text{M}-5\text{ClO}_4-\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)]^{3+}$, 989,23 (72) $[\text{M}-4\text{ClO}_4]^{4+}$, 879,08 (15) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)-\text{ClO}_4]^+$, 771,27 (49) $[\text{M}-5\text{ClO}_4]^{5+}$, 744,55 (60) $[\text{M}-6\text{ClO}_4-\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)]^{4+}$, 626,39 (36) $[\text{M}-6\text{ClO}_4]^{6+}$, 575,9 (35) $[\text{M}-7\text{ClO}_4-\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)]^{5+}$, 522,72 (89) $[\text{M}-7\text{ClO}_4]^{7+}$, 463 (26) $[\text{M}-8\text{ClO}_4-\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)]^{6+}$, 389,76 (100) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}_2)-2\text{ClO}_4]^{2+}$.

Principales bandes IR en cm^{-1} (dans KBr), $\nu =$ 3401 (vs), 1615 (s), 1557 (m), 1483 (m), 1463 (s), 1444 (s), 1419 (s), 1310 (m), 1271 (w), 1243 (m), 1078 (vs), 831 (m), 762 (s), 729 (m), 689 (m), 668 (vw), 658 (vw), 622 (s), 544 (w), 418 (w).

II.2.m Complexe $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}_4)\}_4](\text{ClO}_4)_{11}$.

Un protocole équivalent à la préparation de $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}_2)_4](\text{ClO}_4)_{11}$ a été suivi. A 0,0854 mmol (0,0859 g) de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}_4](\text{ClO}_4)_2$ en solution dans 5 mL d'acétonitrile, sont ajoutées successivement 0,0427 mmol (0,0155 g) de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 16 μmol de base puis 32 μmol d'hydroperoxyde de *tert*butyle dilué dans l'acétonitrile. Après purification, 0,0894 g de produit est obtenu (rendement 91%). La pureté de ce composé est vérifiée par spectrométries UV-visible et IR et par analyse élémentaire.

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{184}\text{H}_{168}\text{N}_{32}\text{Mn}_2\text{Ru}_4\text{Cl}_{11}\text{O}_{46} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (4611,75 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Théorique C, 47,92 ; H, 4,02 ; N, 9,72

Mesurée C, 47,65 ; H, 3,77 ; N, 9,52

ESI-MS: m/z (%) : 2133,63 (15) $[M-2ClO_4]^{2+}$, 1389,58 (12) $[M-3ClO_4]^{3+}$, 1054,20 (8) $[M-5ClO_4-Ru(bpy)_2(L_4)]^{3+}$, 1017,23 (30) $[M-4ClO_4]^{4+}$, 907,09 (10) $[Ru(bpy)_2(L_4)-ClO_4]^+$, 793,78 (70) $[M-5ClO_4]^{5+}$, 765,44 (95) $[M-6ClO_4-Ru(bpy)_2(L_4)]^{4+}$, 644,96 (70) $[M-6ClO_4]^{6+}$, 592,66 (22) $[M-7ClO_4-Ru(bpy)_2(L_4)]^{5+}$, 538,66 (100) $[M-7ClO_4]^{7+}$, 477,42 (62) $[M-8ClO_4-Ru(bpy)_2(L_4)]^{6+}$, 403,91 (73) $[Ru(bpy)_2(L_4)-2ClO_4]^{2+}$.

Principales bandes IR en cm^{-1} (dans KBr), $\nu = 3434$ (vs), 1615 (s), 1552 (m), 1482 (m), 1463 (s), 1444 (s), 1419 (s), 1311 (m), 1271 (w), 1243 (m), 1088 (vs), 929 (w), 832 (m), 762 (s), 728 (m), 684 (m), 668 (vw), 658 (vw), 620 (s), 535 (w), 419 (w).

II.2.n Complexe $[Mn_2^{III,IV}O_2\{Ru^{II}(bpy)_2(L_6)\}_4](ClO_4)_{11}$.

Un protocole équivalent à la préparation de $[Mn_2^{III,IV}O_2(Ru^{II}(bpy)_2L_2)_4](ClO_4)_{11}$ a été suivi. A 0,049 mmol (0,0524 g) de $[Ru(bpy)_2L_6](ClO_4)_2$ en solution dans 5 mL d'acétonitrile, sont ajoutées successivement 0,0245 mmol (0,0089 g) de $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 9,15 μ mol de base puis 18,3 μ mol d'hydroperoxyde de *tert*butyle dilué dans l'acétonitrile. Après purification 0,047 g de produits sont obtenus (rendement 80%). La pureté de ce composé est vérifiée par spectrométries UV visible et IR et par analyse élémentaire.

Analyse élémentaire pour $C_{192}H_{184}N_{32}Mn_2Ru_4Cl_{11}O_{46} \cdot 2H_2O$ ($4615,87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Théorique C, 49,96 ; H, 4,10 ; N, 9,71

Mesurée C, 50,06 ; H, 4,25 ; N, 9,62

ESI-MS: m/z (%) : 2191,01 (80) $[M-2ClO_4]^{2+}$, 1427,29 (21) $[M-3ClO_4]^{3+}$, 1045,27 (25) $[M-4ClO_4]^{4+}$, 935,16 (10) $[Ru(bpy)_2(L_6)-ClO_4]^+$, 817,54 (28) $[M-5ClO_4]^{5+}$, 786,65 (21) $[M-6ClO_4-Ru(bpy)_2(L_6)]^{4+}$, 609,34 (30) $[M-7ClO_4-Ru(bpy)_2(L_6)]^{5+}$, 491,89 (42) $[M-8ClO_4-Ru(bpy)_2(L_6)]^{6+}$, 417,89 (100) $[Ru(bpy)_2(L_6)-2ClO_4]^{2+}$.

Principales bandes IR en cm^{-1} (dans KBr), $\nu = 3437$ (vs), 1615 (s), 1555 (m), 1483 (m), 1463 (s), 1445 (s), 1421 (s), 1311 (m), 1271 (w), 1243 (m), 1085 (vs), 929 (w), 832 (m), 763 (s), 730 (m), 688 (m), 668 (vw), 658 (vw), 621 (s), 539 (w), 420 (w).

II.2.o Complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})](\text{ClO}_4)_2$.

A 0,28 mmol (0,142 g) de ligand bpy-terpy en solution dans 100 mL d'éthanol, est ajoutée 0,25 mmol (0,130 g) de $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ en solution dans 20 mL d'éthanol. La solution résultante est portée à reflux durant deux heures. Il faut préciser que contrairement aux expériences menées avec le ligand Ln (trois heures à reflux), la poursuite de la réaction sur des temps plus longs conduit à une dégradation progressive du complexe. Alors, bien que la solution présente une légère persistance de la coloration violette caractéristique de $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$, la réaction est stoppée par un retour à température ambiante. 20 mL d'une solution aqueuse saturée de NaClO_4 sont ajoutés, conduisant à l'apparition d'un précipité orange. La solution est ensuite concentrée sous pression réduite pour éliminer la totalité de l'éthanol. Après extraction avec trois fois 20 mL de dichlorométhane, un lavage à l'eau et un séchage sur sulfate de sodium anhydre, la solution organique est évaporée à sec. Le produit est purifié sur colonne de silice (éluant : $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$; 90/10, concentrations croissantes en NaClO_4 : de $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ à $6 \cdot 10^{-3}\text{M}$) permettant d'obtenir 0,140 g de produit (rendement 50%). Le spectre ^1H RMN (Figure V-3) et l'analyse élémentaire de ce composé ont permis de vérifier sa pureté.

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{54}\text{H}_{43}\text{N}_9\text{Ru}_1\text{Cl}_2\text{O}_8$ ($1117,95\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Théorique C, 58,01 ; H, 3,88 ; N, 11,28

Mesurée C, 58,19 ; H, 3,99 ; N, 11,36

ESI-MS: m/z (%) : 1017,90 (33) $[\text{M}-\text{ClO}_4]^+$, 459,65 (100) $[\text{M}-2\text{ClO}_4]^{2+}$.

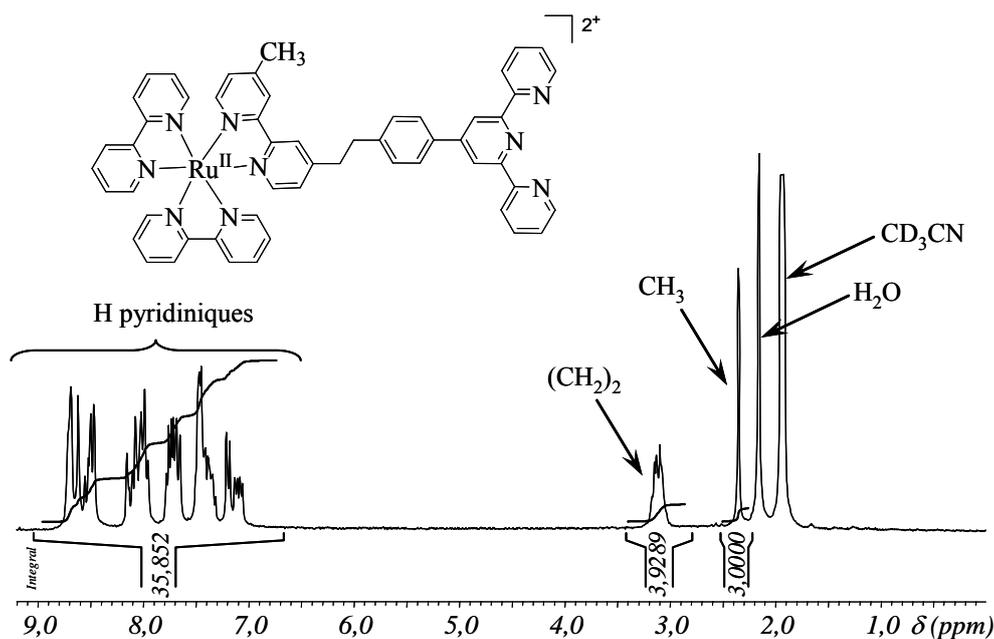


Figure V-3 : Spectre ^1H RMN de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{bpy-terpy}](\text{ClO}_4)_2$ dans CD_3CN .

II.2.p Complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})\}_2](\text{ClO}_4)_6$.

A 0,11 mmol (0,123 g) de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})](\text{ClO}_4)_2$ en solution dans 120 mL d'éthanol est ajouté exactement 0,5 équivalent molaire de $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,055 mmol, 0,02 g). La solution est portée à reflux durant trois heures. Après retour à température ambiante, un solide orange se forme. Après filtration, rinçage à l'éthanol et à l'éther éthylique, le solide orange est séché sous vide (0,107 g, rendement 76%).

Analyse élémentaire pour $\text{C}_{108}\text{H}_{86}\text{N}_{18}\text{Mn}_1\text{Ru}_2\text{Cl}_6\text{O}_{24} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($2543,79 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Théorique C, 50,99 ; H, 3,64 ; N, 9,91

Mesurée C, 51,07 ; H, 3,53 ; N, 9,88

ESI-MS: m/z (%) : 1145,48 (2) $[\text{M}-2\text{ClO}_4]^{2+}$, 1017,53 (7) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})-\text{ClO}_4]^+$, 730,72 (30) $[\text{M}-3\text{ClO}_4]^{3+}$, 523,39 (92) $[\text{M}-4\text{ClO}_4]^{4+}$, 459,71 (100) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy-terpy})-2\text{ClO}_4]^{2+}$, 398,53 $[\text{M}-5\text{ClO}_4]^{5+}$, 315,71 $[\text{M}-6\text{ClO}_4]^{6+}$.

Références bibliographiques de la Partie Expérimentale.

- 1 Pavlishchuk, V. V.; Addison, A. W., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, (298), 97-102.
- 2 Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A., *J. Org. Chem.*, **1997**, (62), 7512-7515.
- 3 Sheldrick, G. M. *SHELXTL version 5.1. An integrated system for solving, refining and displaying crystal structures from diffraction data*; Siemens Analytical X-ray Instruments: Madison, 1990.
- 4 Caspar, J. V.; Meyer, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, (105), 5583-90.
- 5 Cano-Yelo, H.; Deronzier, A., *J. Chem. Soc., Faraday trans.*, **1984**, (80), 3011-19.
- 6 Elliott, C. M.; Freitag, R. A.; Blaney, D. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, (107), 4647-55.
- 7 Ferrere, S.; Elliott, C. M., *Inorg. Chem.*, **1995**, (34), 5818-24.
- 8 Collomb, M.-N.; Deronzier, A.; Gorgy, K.; Lepretre, J.-C., *New J. Chem.*, **2000**, (24), 455-461.
- 9 Galland, B.; Limosin, D.; Laguitton-Pasquier, H.; Deronzier, A., *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, (5), 5-8.
- 10 Collomb Dunand-Sauthier, M.-N.; Deronzier, A., *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, (428), 65-71.

VI. Annexes

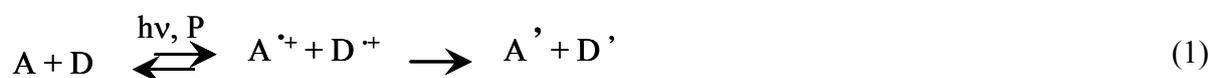
I Liste des abréviations utilisées.

ArN ₂ ⁺	4-bromophényl diazonium
bpy	2,2'-bipyridine
CH ₂ Cl ₂	dichlorométhane
CH ₃ CN	acétonitrile
dmbpy	4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine
ENH	Electrode normale à hydrogène
ESI	electrospray ionisation
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure
E _{1/2}	Potentiel de demi-vague ((E _p _a +E _p _c)/2)
IR	Infrarouge
M	mol L ⁻¹
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
phen	1,10-phenanthroline
PS I et PS II	Photosystème I et II
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
RX	Rayons X
terpy	2,2':6',2''-terpyridine
^t Bu ₃ -terpy	4,4',4-tri- <i>tert</i> -buthyl-2,2':6',2''-terpyridine
Terpy-tolyl	4'-(4-méthylphényl)-2,2':6',2''-terpyridine
UV	Ultra-Violet
Å	Ångstrom (10 ⁻¹⁰ m)
ε	Coefficient d'extinction molaire
λ	Longueur d'onde
Bandes IR	
w	Peu intense
m	Intensité moyenne
s	Intense
vs	Très intense

II Principe de la photocatalyse rédox et rappel des propriétés du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

II.1 Généralités sur la catalyse rédox photoinduite.

La catalyse rédox photoinduite peut se définir comme une réaction rédox induite par l'absorption de la lumière par un photosensibilisateur rédox présent en quantité catalytique. Le principe est schématisé par l'équation 1 où A (accepteur d'électron) est réduit irréversiblement en A', tandis que D (donneur d'électron) est oxydé irréversiblement en D'. P représente le photosensibilisateur.



P est chargé d'absorber la lumière et d'utiliser cette énergie pour effectuer les transferts d'électrons impliqués dans la réaction rédox. Il n'est pas consommé puisqu'il a une fonction catalytique, la réaction s'effectue par l'intermédiaire de cycles photocatalytiques. Deux types de cycles sont possibles (Schéma VI-1) : soit un cycle oxydant, pour lequel le photosensibilisateur à l'état excité est oxydé par A et sera ensuite réduit par D, soit un cycle réducteur où le photosensibilisateur à l'état excité, va être réduit par D puis, dans une deuxième étape, sera oxydé par A.

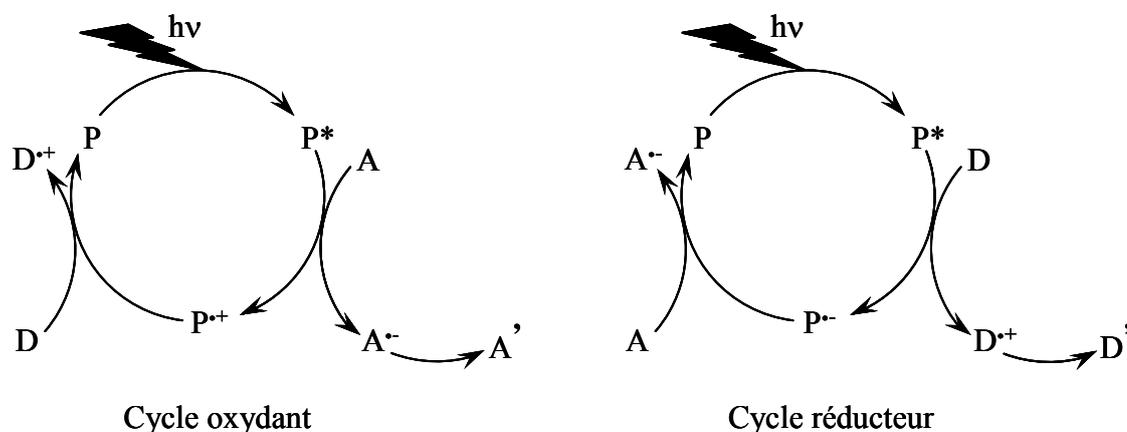


Schéma VI-1 : Principe des cycles oxydant et réducteur.

Dans notre travail, nous utiliserons un cycle oxydant, de manière à ce que le photosensibilisateur (un complexe de ruthénium trisbipyridiniques) puisse oxyder les complexes de manganèse (D) en présence d'un accepteur d'électron (A), sous l'action de la lumière.

II.2 Le complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ comme photosensibilisateur.

Il existe de nombreux photosensibilisateurs rédox, parmi ceux-ci, les porphyrines et les complexes polypyridiniques de ruthénium sont les plus utilisés. Notre choix s'est porté sur ce dernier car ces complexes présentent une absorbance dans le visible sur une relative grande gamme de longueur d'onde et la durée de vie de leur état excité est élevée (de l'ordre de la microseconde). Ceci permet d'envisager des réactions bimoléculaires à partir de cet état excité, notamment de transfert d'électron, comme cela est nécessaire pour la réalisation d'un cycle rédox catalytique. Enfin, le complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ possède une très bonne solubilité dans les solvants polaires courants.

II.2.a Caractéristiques photophysiques générales des complexes du type $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Les caractéristiques photophysiques et notamment la nature des états excités des complexes Ru^{II} trisbipyridiniques sont typiques de celles des complexes de coordination à base de métaux de configuration d^6 et coordonnés à des ligands aromatiques du type bipyridine. Les ligands bipyridine étant des ligands à champ fort, ces complexes possèdent un état fondamental bas spin ($S = 0$). Le terme spectroscopique associé à l'état fondamental est noté $^1A_{1g}$. Les états excités sont principalement des états de transfert de charge métal-ligand (MLCT), $d\pi(\text{M}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$, et des états localisés sur les ligands ($\pi\pi^*$).

Le spectre d'absorption dans la région visible du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Figure VI-1a) est constitué principalement d'une bande intense ($\epsilon = 13000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), située à 452 nm, associée à une transition électronique permise de l'état fondamental vers le premier état excité $^1\text{MLCT}^{1,2}$. Les bandes situées dans le domaine de l'UV, localisées à 185, 208 et 285 nm sont, quant à elles, attribuables aux transitions électroniques d'absorption des états excités $\pi\text{-}\pi^*$ centrés sur les ligands.

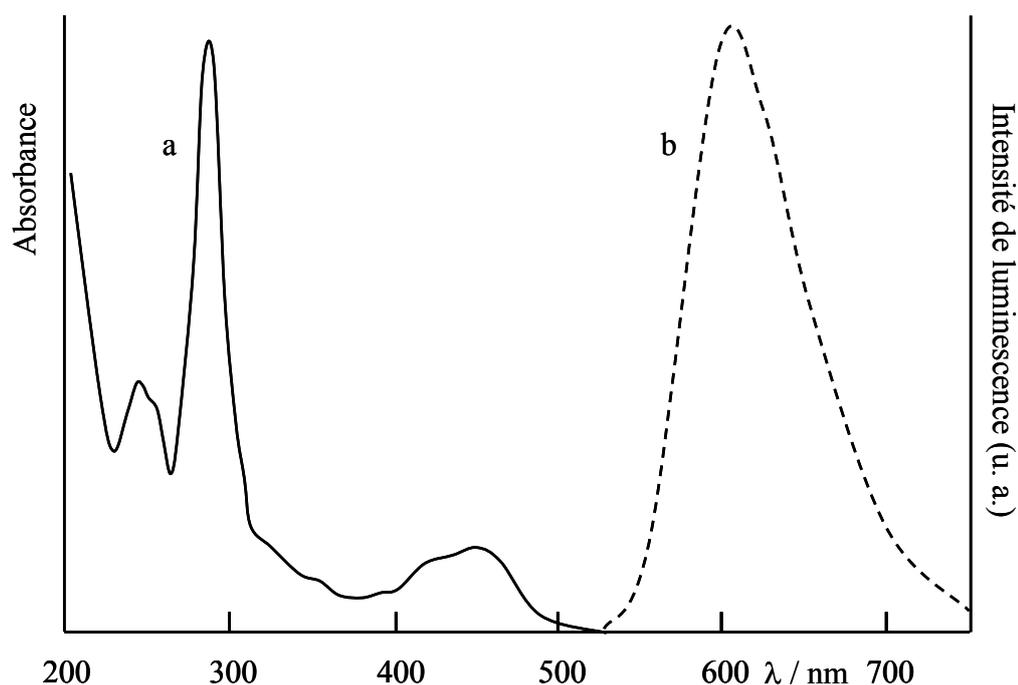


Figure VI-1 : Spectres (a) d'absorption et (b) d'émission ($\lambda_{ex} = 452 \text{ nm}$) du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans CH_3CN à 25°C .

Concernant le spectre d'émission du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$, il présente une bande large vers 600 nm (Figure VI-1b). Des études menées sur la dépendance de la durée de vie de l'émission et de son rendement quantique avec la température, ont montré que la luminescence provient en fait de trois états excités d'énergie proche en équilibre thermique.³ Ces trois états du type MLCT sont issus d'un mélange par couplage spin-orbite entre des états singulet $^1\text{MLCT}$ et triplets $^3\text{MLCT}$, le caractère triplet étant fortement prononcé ($\geq 90 \%$).

Ces trois états excités, notés A_2 , E et A_1 sont peuplés très rapidement ($\tau < 1 \text{ ps}$), à partir de l'état $^1\text{MLCT}$ par conversion intersystème avec une efficacité proche de l'unité. Ils sont tous peuplés à température ambiante et sont donc vus comme un unique état moyen, caractérisé par un rendement quantique ϕ et une durée de vie d'émission τ (Schéma VI-2).

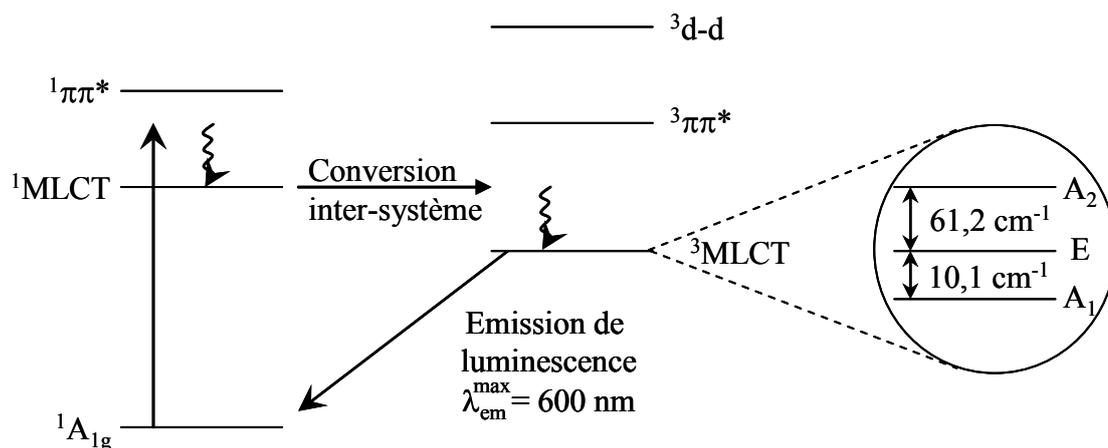
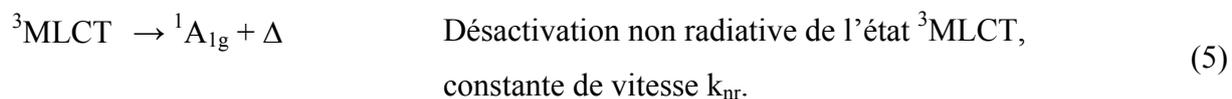
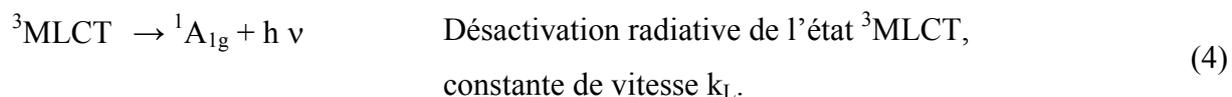
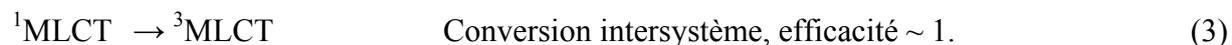
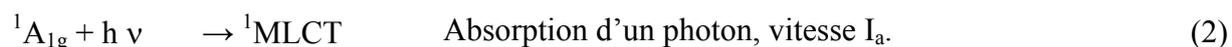


Schéma VI-2 : Diagramme d'énergie de l'état fondamental ($^1A_{1g}$) et des états excités impliqués dans l'émission du complexe $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$.

Les divers processus photophysiques élémentaires impliquant les états excités des complexes de ruthénium II sont rassemblés dans le schéma cinétique suivant (éqs. 2 à 5).



L'équation décrivant la disparition de l'état excité émissif 3MLCT en fonction du temps s'écrit :

$$\frac{d[^3MLCT]}{dt} = -(k_L + k_{nr})[^3MLCT] \quad (6)$$

La résolution de cette équation conduit à l'expression :

$$[^3MLCT](t) = A e^{-(k_L + k_{nr})t} \quad (7)$$

La constante $\tau = 1 / (k_L + k_{nr})$ définit la durée de vie de l'état excité $^3\text{MLCT}$.

L'expression de la concentration en $^3\text{MLCT}$ à l'état stationnaire s'écrit :

$$[^3\text{MLCT}] = \frac{I_a}{k_L + k_{nr}} \quad (8)$$

Le rendement quantique de luminescence d'un état excité est défini comme le rapport entre le nombre de photons émis par cet état et le nombre de photons initialement absorbé (éq. 9).

$$\phi_L = \frac{k_L [^3\text{MLCT}]}{I_a} = \frac{k_L}{k_L + k_{nr}} \quad (9)$$

La présence dans la solution d'un extingueur de l'émission (Q) conduit à un processus de désactivation de l'état $^3\text{MLCT}$ supplémentaire :



L'expression de la durée de vie τ et du rendement quantique ϕ devient alors (éqs 11 et 12):

$$\tau_q = 1 / (k_L + k_{nr} + k_q [\text{Q}]) \quad (11)$$

$$\phi_q = k_L / (k_L + k_{nr} + k_q [\text{Q}]) \quad (12)$$

La présence d'un extingueur Q (que nous nommerons par la suite **quencheur**) conduit à une diminution du rendement quantique de luminescence et de la durée de vie de l'état émissif. Par la suite, nous parlerons de **quenching** de la luminescence.

La forte absorbance du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans le visible et le peuplement très efficace d'un état $^3\text{MLCT}$, avec une longue durée de vie suite à l'irradiation, font que ce complexe est prioritairement choisi comme photosensibilisateur. Il faut également noter ses caractéristiques électrochimiques particulières.

II.2.b Caractéristiques électrochimiques du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*}$.

L'état excité $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ s'oxyde et se réduit réversiblement¹ et les potentiels standards des couples $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ et $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ peuvent être estimés par différence entre l'énergie de l'état excité $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ (déterminée par la longueur d'onde d'émission du complexe: $\lambda_{\text{em}} = 603 \text{ nm}$ soit $2,10 \text{ eV}$) et les potentiels standards des deux couples $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ déterminés par voltammétrie cyclique dans CH_3CN (Figure VI-2).

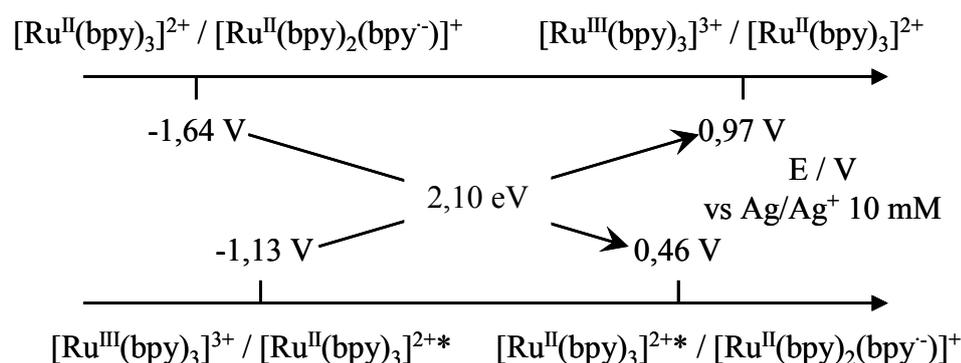


Figure VI-2 : Modifications des propriétés redox dans CH_3N de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ induites par l'absorption d'un photon.

Ces potentiels indiquent que l'état excité est à la fois un bon oxydant et un bon réducteur, ce qui en fait un composé privilégié pour la photocatalyse redox.

II.3 Photoproduction de l'espèce $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$, choix de l'accepteur d'électron.

La production de l'unité Ru^{III} en solution, qui permettra par la suite, l'oxydation des complexes de manganèse, s'effectue par une désactivation oxydante de l'état excité $\text{Ru}^{\text{II}*}$ par un accepteur d'électron A (éq.13).



Pour que cette désactivation par transfert électronique ait lieu, il faut qu'elle soit thermodynamiquement favorisée, c'est-à-dire que $E^\circ \text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}*} < E^\circ \text{A}/\text{A}^{\cdot-}$. Compte-tenu que l'ensemble des complexes étudiés présentent une émission à $\lambda = 612 \pm 1 \text{ nm}$ et que l'oxydation électrochimique de Ru^{II} en Ru^{III} est observée à $0,90 \pm 0,01 \text{ V}$, la valeur du E° du

système $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}*}$ est égale à -1,13 V. En conséquence, la valeur de E° du couple $A/A^{\bullet-}$ devra être comprise entre -1,13 et 0,90 V.

De manière à éviter la réaction retour (éq.6b), le système rédox $A/A^{\bullet-}$ devra être totalement irréversible. En effet, si $A^{\bullet-}$ issu de la réduction de A lors de la désactivation subit une réaction chimique très rapide et irréversible conduisant à un composé A', celle-ci peut concurrencer la réaction retour.

De plus, l'accepteur d'électron doit répondre à d'autres spécificités: ses produits de réduction ne doivent pas être oxydables par Ru^{III} , et il faut que cet accepteur soit transparent à la lumière visible pour que la totalité des photons interagissent avec Ru^{II} .

Parmi les rares composés répondant à ces critères, le laboratoire travaille depuis plusieurs années avec des sels de diazonium aromatiques et plus particulièrement ceux du benzène para-substitué (Schéma VI-3) dont la stabilité dans le temps est très bonne dans les solvants organiques.

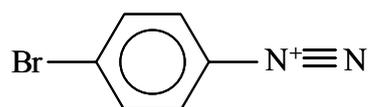


Schéma VI-3 : Représentation du 4-bromophényl diazonium (ArN_2^+).

Il a été démontré que la réduction des sels de diazonium (noté ArN_2^+) conduit à leur décomposition d'après le mécanisme réactionnel suivant (éqs.14 à 16)⁴:



ArN_2^+ se réduit de manière irréversible à $E_{\text{pc}} = -0,40$ V. Il est à noter qu'au cours de sa réduction, le sel de diazonium conduit à un film électrodéposé de polyphénylène, qui modifie l'état de surface de l'électrode jusqu'à parfois, la passivation de celle-ci, empêchant toute autre observation (Figure VI-3).^{5,6}

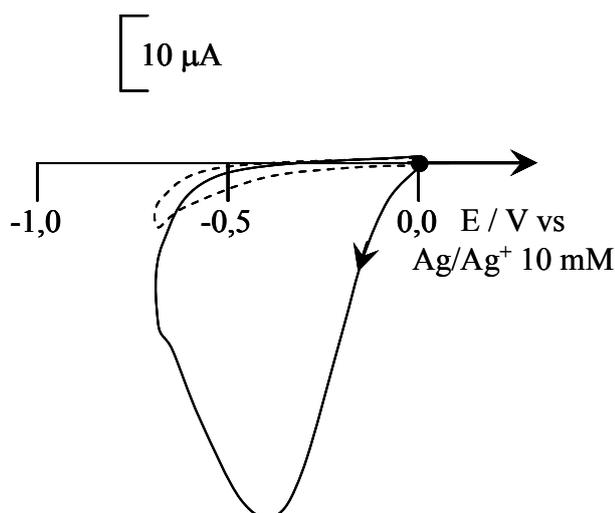


Figure VI-3 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution 3,5 mM de ArN_2^+ (traits pleins), premier cycle et (traits pointillés) second cycle, dans CH_3CN , 0,1 M Bu_4NClO_4 sur électrode de platine (diamètre = 5 mm), $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En présence du sel de diazonium, la durée de vie et le rendement quantique de luminescence de $\text{Ru}^{\text{II}*}$ sont fortement diminués (éq.10).



Grace à l'équation de Stern-Volmer (éq.11), la constante de transfert d'électron k_q , entre le complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et ArN_2^+ , peut être déduite.

$$\tau_0 / \tau = \phi_0 / \phi = 1 + k_q \tau_0 [\text{ArN}_2^+] \quad (18)$$

Où τ_0 (ou ϕ_0) et τ (ou ϕ) représentent la durée de vie (ou le rendement quantique) du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ respectivement en absence ou en présence de quencheur Q.

Avec le sel de 4-bromophényl diazonium (Schéma VI-3) la valeur de k_q est égale à $2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, ce qui traduit un quenching efficace. Sous irradiation continu, le complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ peut ainsi être quantitativement photogénéré et le rendement quantique de la réaction 10 a été estimé à 0,34.⁴

Dans le cas de nos expériences, le sel de diazonium ArN_2^+ est donc ajouté à la solution à photooxyder, de manière à oxyder les complexes de Manganèse par l'intermédiaire de l'espèce $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ photogénérée.

Références bibliographiques des Annexes

- 1 Sutin, N.; Creutz, C., *Adv. Chem. Ser.*, **1978**, (168), 1-27.
- 2 Hager, G. D.; Crosby, G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, (97), 7031-7.
- 3 Kober, E. M.; Meyer, T. J., *Inorg. Chem.*, **1982**, (21), 3967-77.
- 4 Cano-Yelo, H.; Deronzier, A., *J. Chem. Soc., Faraday trans.*, **1984**, (80), 3011-19.
- 5 Andrieux, C. P.; Pinson, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, (125), 14801-14806.
- 6 Adenier, A.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I., *Chem. of Mat.*, **2006**, (18), 2021-2029.