HAL
open science

Etude théorique des propriétés photophysiques de complexes polypyridyles de ruthénium

Rémi E. Piau

To cite this version:

Rémi E. Piau. Etude théorique des propriétés photophysiques de complexes polypyridyles de ruthénium. Chimie théorique et/ou physique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2013. Français. NNT : . tel-00836051

HAL Id: tel-00836051

https://theses.hal.science/tel-00836051v1

Submitted on 20 Jun 2013

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.

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :
Rémi PIAU
le vendredi 24 mai 2013

Titre :

Étude théorique des propriétés photophysiques de complexes polypyridyles de ruthénium

---

École doctorale et discipline ou spécialité :
ED SDM : Physicochimie théorique - COP 01

Unité de recherche :
LCPQ-IRSAMC - Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques

Directeur(s) de Thèse :

Fabienne ALARY et Alain IGAU

Jury :
Xavier ASSFELD, Professeur, Université de Lorraine (rapporteur)
Chantal DANIEL, Directeur de Recherche CNRS, Université de Strasbourg (rapporteur)
Isabelle MALFANT, Professeur, Université Paul Sabatier de Toulouse (examinateur)
Karine MIQUEU, Chargée de Recherche CNRS, Université de Pau (examinateur)
Thierry Leininger, Professeur, Université Paul Sabatier de Toulouse (invité)
Fabienne ALARY, Professeur, Université Paul Sabatier de Toulouse
Alain Igau, Directeur de Recherche CNRS, Toulouse

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier les membres du jury pour avoir accepté de référer ces travaux : les rapporteurs Chantal Daniel et Xavier Assfeld, les examinateurs Karine Miqueu et Isabelle Malfant ainsi que Thierry Leininger, professeur invité. Merci pour vos conseils et vos questions qui ont suivi la présentation.

Je remercie tout particulièrement Fabienne Alary qui m'a soutenu pour poursuivre dans cette voie alors que la politique d'excellence du laboratoire ne permettait pas à de mauvais étudiants de faire une thèse. Merci donc, de m'avoir transmis autant que possible tes connaissances, ta combattivité et ton goût pour la recherche. Je pourrai largement écrire une autre thèse pour te remercier. J'espère que nous pourrons être amenés à retravailler ensemble.

Merci à Jean-Louis Heully sans qui rien de tout ça n'aurait été possible. Merci pour ta patience, tes nombreuses explications, ton aide pour la prise en main de nombreux codes et puis surtout pour nos discussions endiablées, ta gentillesse bourrue et tes coups de gueule.

Merci à Colin Marsden, dont la visite quotidienne était parfois un des rares contacts humains de la journée... et pour ton soutien pour mon départ en Erasmus à Sheffield. C'est en effet là bas que j'ai effectué mes premiers pas dans la recherche avec le professeur Patrick Fowler.

Je remercie très vivement Isabelle Dixon pour s'être intéressée à mes travaux tout au long de ma thèse et pour nos nombreux échanges scientifiques. Merci beaucoup Isabelle pour tes relectures « scanner » de mon manuscrit qui m'ont été très précieuses et pour ton soutien moral.

Merci à Martial Boggio-Pasqua pour son aide dans la quête des états de transition. Merci aussi pour tes conseils et ces quelques cours tennistiques !

Je traverse la route et je me rends maintenant au LCC pour remercier nos collaborateurs Alain Igau et Pierre Sutra. Merci à vous deux pour nos très nombreuses discussions et nos échanges et pour avoir essayé de me former aux manips en partant de zéro. Notre collaboration a été le moteur de cette thèse. Merci à Emilie Lebon pour toutes tes synthèses ! Quel talent !

Je remercie mes camarades Coco et Stevie pour nos nombreux afterwork au Dubliner, notre salon de décompression.

Merci au directeur de l'EDSDM, Michel Caffarel, pour ton soutien lorsque je souhaitais obtenir une bourse de thèse.

Merci à Soraya Berkouk, notre super secrétaire de l'EDSDM.

Je remercie aussi l'ensemble des enseignants avec qui j'ai pu travailler. Plus particulièrement, merci à Sophie Hoyau et Iker Del Rosal pour m'avoir aidé à prendre en main les TP.

Merci à Doud pour m'avoir appris à repasser une chemise la veille de ma présentation orale. Il n'est jamais trop tard pour apprendre, le tout c'est de le faire au bon moment.

Je salue mes collègues thésards du LCPQ Adrien et Manu, je vous souhaite de bien finir vos travaux. Et dans son ensemble je salue les membres du LCPQ et tous les gens de l'IRSAMC que j'ai pu rencontrés au fil des ans.

Je voudrais aussi remercier l'ensemble de mes amis, potes, camarades pour leur soutien moral, affectif et festif.

Lucie, je t'aime. Tout ça, c'est grâce à toi.

Pour finir, je remercie toute ma famille, de mes parents, mon frère, ma sœur, Mémé, mes oncles et tantes à mes cousins les plus éloignés. J'ai une pensée émue pour Mamie Rachel et nos parties de belote très matinales.

Sommaire

Sommaire **1**
Abréviations **7**
Glossaire **9**
Introduction **11**
Références bibliographiques 13
Chapitre 1 : Introduction à la photophysique des complexes polypyridyles de ruthénium **15**
1.1 Généralités sur l'état fondamental 15
1.2 Les états excités, diagramme de Perrin-Jablonski 17
1.3 Les spectres d'absorption 20
1.4 Orbitales moléculaires remarquables des états excités triplets relaxés 22
1.5 Les spectres d'émission 23
1.6 Les études électrochimiques 24
1.7 Classification des ligands 24
a) Les effets π-accepteurs primaires : influence sur la LUMO et sur le potentiel de réduction 25
b) Les effets π-accepteurs secondaires : influence sur la HOMO et sur le potentiel d'oxydation 26
c) Les effets π-donneurs 27
d) Les effets σ-donneurs 27
Références bibliographiques 29
Chapitre 2 : Théorie et méthodes **31**
2.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité 31
2.2 Choix des bases et du pseudo-potentiel relativiste 34
2.3 Choix de la fonctionnelle 35
2.4 Simulation des spectres d'absorption 36
2.5 Optimisation des états excités triplets 38
2.5.1 Généralités 38
2.5.2 Cas particulier : les états excités ^{3}MC 39
2.6 Calcul vertical de l'énergie d'émission 41
2.7 Les états de transition 41
2.8 Les modèles de solvatation 43
2.9 Simulation des spectres d'émission résolus en vibration (VRES) 45
2.10 Récapitulatif des paramètres énergétiques remarquables 49
2.11 Analyse Natural Bond Orbital (NBO) 51

2.11.1 Fondements 51
2.11.2 Utilisation de la NBO pour l'analyse de l'état fondamental et d'un état ^{3}MLCT du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 53
a) L'état fondamental 54
b) L'état ^{3}MLCT 58
2.12 Précisions sur les calculs et la présentation des résultats 61
Références bibliographiques 63
Chapitre 3 : Etude de systèmes $[Ru(tpy)(bpy)L]^{n+}$ (L= ligand phosphoré) 67
Introduction 67
3.1 Le complexe **1**, $[Ru(tpy)(bpy)PPh_2H)]^{2+}$ 69
3.1.1 Les données expérimentales 69
3.1.2 L'état fondamental 69
3.1.3 Calcul TDDFT du spectre d'absorption 71
3.1.4 Propriétés de luminescence 71
3.1.5 Analyse des SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT avec B3LYP et MPWB1K 74
3.1.6 Détermination d'un état ^{3}MC 74
3.1.7 Caractérisation de l'état de transition connectant l'état ^{3}MLCT à l'état ^{3}MC 77
3.2 Umpolung de la liaison P-H dans le complexe **1**, une liaison dangereuse 79
3.2.1 Introduction 79
3.2.2 Etude théorique du complexe **2**, $[Ru(tpy)(bpy)PPh_2]^+$ 81
a) L'état fondamental 81
b) Détermination du spectre d'absorption 82
c) Propriétés de l'état ^{3}LLCT 83
3.2.3 Etude théorique du complexe **3**, $[Ru(tpy)(bpy)PPh_2]^{3+}$ 85
a) L'état fondamental 85
b) Détermination du spectre d'absorption 87
c) L'état émissif : l'état ^{3}MLCT 88
3.3 Etude du complexe **4**, $[Ru(tpy)(bpy)P(O)Ph_2]^+$ 90
3.3.1 L'état fondamental 90
3.3.2 La nature de la liaison P-O 91
3.3.3 Spectre d'absorption 94
3.3.4 Les propriétés de luminescence du complexe **4** 95
a) Caractérisation de l'état émissif. Calcul ΔSCF 95
b) Détermination des VRES du complexe **4** à 77 K. Extension à l'étude d'un adduit avec une molécule de méthanol 97
3.3.5 Détermination d'un état ^{3}MC et de l'état de transition ^{3}MLCT → ^{3}MC 99

3.3.6 Comparaison des propriétés des ligands PPh_2H et $P(O)Ph_2^-$ 102
3.4 Etude théorique du complexe **5**, $[Ru(tpy)(bpy)PPh_2OH]^{2+}$ 103
3.4.1 Détermination de l'état fondamental et des états ^{3}MLCT et ^{3}MC 103
3.4.2 Modélisation de l'absorption et de l'émission du complexe **5** 106
3.4.3 Comparaison des diagrammes de Jablonski des complexes **1** et **5** 106
3.5 Etude théorique et expérimentale des propriétés photophysiques du complexe **6,** $[Ru(tpy)(bpy)P(OPh)_2O]^+$ 108
3.5.1 L'état fondamental 108
3.5.2 Propriétés photophysiques du complexe **6** 110
a) Spectre d'absorption 110
b) Propriétés d'émission 110
3.5.3 Comparaison des diagrammes de Jablonski des complexes **4** et **6** 113
3.6 Can a functionalized phosphine ligand promote room temperature luminescence of the $[Ru(tpy)(bpy)]^{2+}$ core ? 114
Conclusion 117
Références bibliographiques 119
Chapitre 4 : Etude de systèmes $[Ru(bpy)_2L_2]^{n+}$ (L = ligand phosphoré) 121
Introduction 121
4.1 Le complexe **8**, *cis*-$[Ru(bpy)_2(PPh_2H)_2]^{2+}$ 122
4.1.1 L'état fondamental 122
4.1.2 Spectre d'absorption du complexe **8** 124
4.1.3 Etude des propriétés de luminescence du complexe **8** 125
a) spectre d'émission expérimental 125
b) Recherche des états émissifs (dans le vide) 126
4.1.4 Détermination de l'état ^{3}MC (dans le vide) 129
4.2 Le complexe **8-trans**, *trans*-$[Ru(bpy)_2(PPh_2H)_2]^{2+}$ 131
4.2.1 L'état fondamental 131
4.2.2 Spectre d'absorption 132
4.2.3 L'état excité ^{3}MLCT 133
4.2.4 Détermination d'un état ^{3}MC 133
4.3 Détermination du spectre d'émission résolu en vibration du complexe **8** 135
4.4 Le complexe **9**, $[Ru(bpy)_2(P(O)Ph_2)(P(OH)Ph_2)]^+$ 137
4.4.1 L'état fondamental 137
4.4.2 Propriétés d'absorption du complexe **9** 140
4.4.3 Propriétés de luminescence du complexe **9** 141
4.4.4 Détermination de l'état ^{3}MC 143
4.5 Analyse des effets défavorisant la formation des isomères *trans*-$[Ru(bpy)_2L_2]^{2+}$ 145

4.5.1 Introduction 145
4.5.2 L'encombrement stérique 146
4.5.3 Déstabilisation de l'isomère *trans* par répulsion inter-hydrogènes 147
4.5.4 Déstabilisation de l'isomère *trans* par effet *trans* 148
4.5.5 Substitution des ligands bpy par des 2,2'-biphosphinine 148
Conclusion 150
Références bibliographiques 151
Chapitre 5 : Stabilisation de l'état ^{3}MLCT, influence de forts ligands π-accepteurs primaires 153
Chapitre 6 : Effets de la protonation sur les propriétés photophysiques des complexes $Ru(bpy)_2(CN)_2$ et $[Ru(bpy)(CN)_4]^{2-}$ 155
Préambule 155
Introduction 155
6.1 Le complexe $Ru(bpy)_2(CN)_2$ et ses dérivés protonés 157
6.1.1 Les données expérimentales 157
6.1.2 Les données théoriques 160
6.1.3 Géométries des états fondamentaux, des états ^{3}MLCT, ^{3}LC et ^{3}MC des complexes **10**, **11** et **12** 162
a) Etats fondamentaux 163
b) Etats ^{3}MLCT 165
c) Etats ^{3}LC 166
d) Etats ^{3}MC 167
6.1.4 Simulation des spectres d'absorption 168
6.1.5 Propriétés de luminescence des complexes **10**, **11** et **12** 169
a) Complexe **10** 171
b) Complexe **11** 173
c) Complexe **12** 175
6.1.6 Conclusion 177
6.2 Le complexe $[Ru(bpy)(CN)_4]^{2-}$ et ses dérivés protonés 178
6.2.1 Les données expérimentales 178
6.2.2 Géométries des états fondamentaux, des états ^{3}MLCT, ^{3}LC et ^{3}MC des complexes **13** à **21** 180
6.2.3 Energies des états 182
6.2.4 Propriétés photophysiques des complexes **13** à **21** 184
6.2.5 Détermination des VRES des complexes **16** à **21** et **13** à **15** 186
a) VRES des isomères **16**, **17** et **18** du complexe $[Ru(bpy)(CN)_2(CNH)_2]$ 186
b) VRES des isomères **19** et **20** du complexe $[Ru(bpy)(CN)(CNH)_3]^+$ 188

c) VRES du complexe **21**, $[Ru(bpy)(CNH)_4]^{2+}$ 189
d) Complexes **13**, **14** et **15** 190
Conclusion 191
Références bibliographiques 192
Conclusion générale 193
Annexes 196
A.1 : TDDFT du complexe **1** dans l'acétonitrile (COSMO) 196
A.2 : TDDFT du complexe **2** dans l'acétonitrile (COSMO) 198
A.3 : TDDFT du complexe **3** dans l'acétonitrile (COSMO) 200
A.4 : TDDFT du complexe **4** dans l'acétonitrile (COSMO) 202
A.5 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 des états ^{3}MLCT et ^{3}MC du complexe **4.CH$_3$OH** (CPCM, méthanol) 204
..... 204
..... 204
A.6 : TDDFT du complexe **6** dans l'acétonitrile (COSMO) 205
A.7 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 des états ^{3}MLCT et ^{3}MC du complexe **7**. Principales caractéristiques (CPCM, méthanol) 207
A.8 : TDDFT du complexe **8** dans l'acétonitrile (COSMO) 208
A.9 : TDDFT du complexe **9** dans l'acétonitrile (COSMO) 210
A.10 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 des états ^{3}MLCT$_{10\text{-}1}$ et ^{3}A-MLCT$_{10\text{-}2}$ du complexe **10** 212
A.11 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 des états ^{3}MLCT$_{11\text{-}1}$ et ^{3}MLCT$_{11\text{-}2}$ du complexe **11** 214
A.12 : HOMO/LUMO de l'EF et SOMO/SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT$_{12}$ du complexe **12** 215
A.13 : HOMO/LUMO de l'EF et SOMO/SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT du complexe **13** 217
A.14 : HOMO/LUMO de l'EF et SOMO/SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT du complexe **14** 217
A.15 : HOMO/LUMO de l'EF et SOMO/SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT du complexe **15** 218
A.16 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 des états ^{3}MLCT$_{16}$, ^{3}MC$_{16\text{-}1}$ et ^{3}MC$_{16\text{-}2}$ du complexe **16** 219
A.17 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT$_{17}$ du complexe **17** 220
A.18 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 des états ^{3}MLCT$_{18,}$ ^{3}LC$_{18}$, et ^{3}MC$_{18\text{-}1}$ du complexe **18** 220
A.19 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 des états ^{3}MLCT$_{19,}$ ^{3}MC$_{19\text{-}1}$ et ^{3}MC$_{19\text{-}2}$ du complexe **19** 221
A.20 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 des états ^{3}LC$_{20}$ et ^{3}MC$_{20\text{-}2}$ du complexe **20** 222
A.21 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 des états ^{3}LC$_{21}$ et ^{3}MC$_{21\text{-}2}$ du complexe **21** 223

Abréviations

Ligands :

abbpy : 5,5'-diaza-6,6'-dibora-2,2'-bipyridine

bp : 2,2'-biphosphinine

bpy : 2,2'-bipyridine

i-Pr : isopropyle

Mesdab : 1,4-dimésityl-1,4-diazabutadiène

Ph : phényle

pyrim : phénylpyridin-2-ylméthylène-amine

tpy : 2,2'; 6', 2"-terpyridine

Etats électroniques :

EF : état fondamental singulet couches fermées

ET, TS : Etat de Transition, Transition State

LC : Ligand Centered

LLCT : Ligand to Ligand Charge Transfer

MC : Metal Centered

MLCT : Metal to Ligand Charge Transfer

NBO :

NBO : Natural Bond Orbital

BD : bonding

LP : lone pair

NLMO : Naturally Localized Molecular Orbital

NPA : Natural Population Analysis

WBI : Wiberg Bond Index

Généralités :

CI : Conversion Interne

CIS : Conversion/Croisement Inter-Système

COSMO : COnductor-like Screening MOdel

CPCM : Conductor-like Polarizable Continuum Model

ΔSCF : calcul approximé de l'énergie d'émission d'un complexe correspondant à la différence d'énergie entre l'état excité triplet émissif considéré et l'énergie de l'état singulet à la même géométrie

DFT : Density Functional Theory

DS : Densité de spin

DSSC : Dye Sensitized Solar Cell

ECS : Electrode au Calomel Saturée, électrode en mercure en contact avec Hg_2Cl_2, en équilibre avec une solution KCl saturée

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

IRC : Intrinsic Reaction Coordinate

λ_{max} : longueur d'onde d'absorption maximale dans le visible

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

OM : Orbitale Moléculaire

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RX : diffraction des rayons X

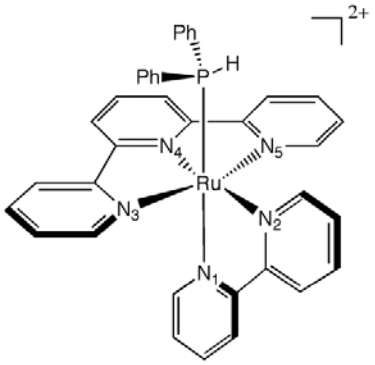
$<S^2>$: contamination de spin

SEP : Surface d'Energie Potentielle

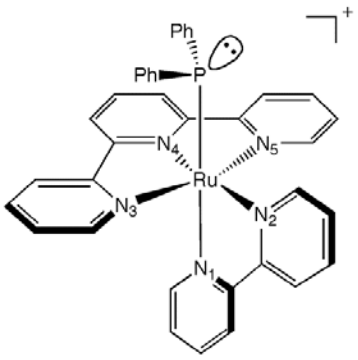
SOMO : Singly Occupied Molecular Orbital

VRES : Vibrationally Resolved Emission Spectra

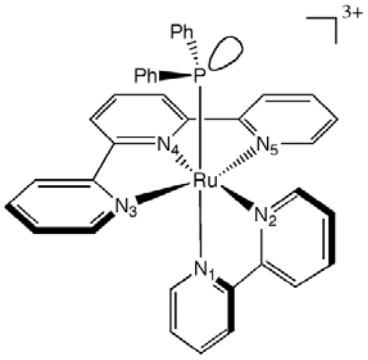
Glossaire



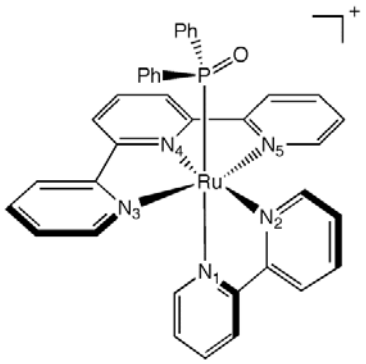
Complexe **1**



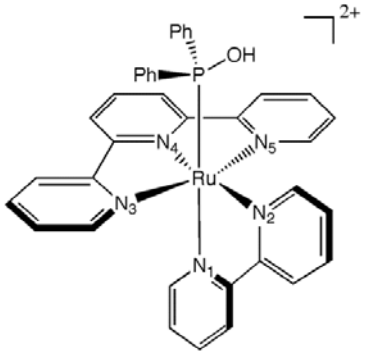
Complexe **2**



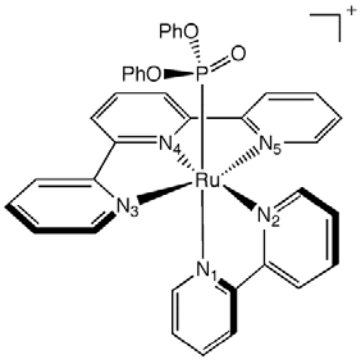
Complexe **3**



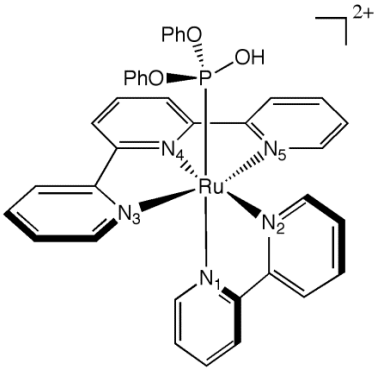
Complexe **4**



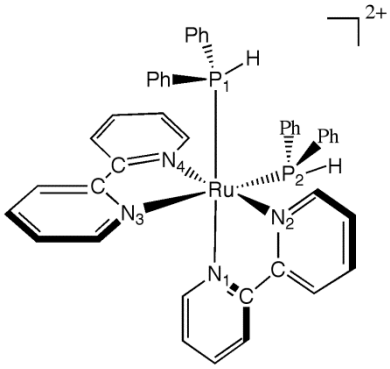
Complexe **5**



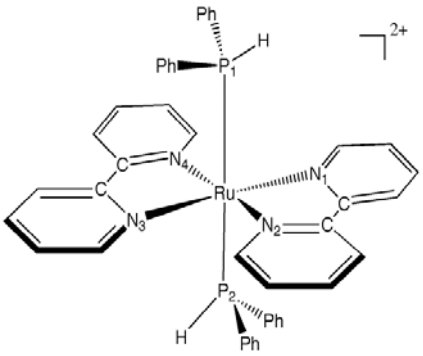
Complexe **6**



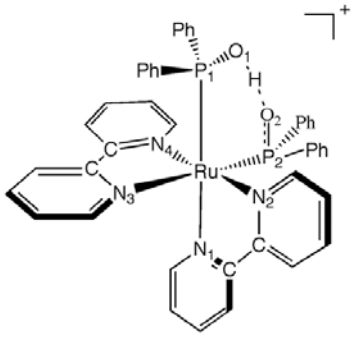
Complexe **7**



Complexe **8**

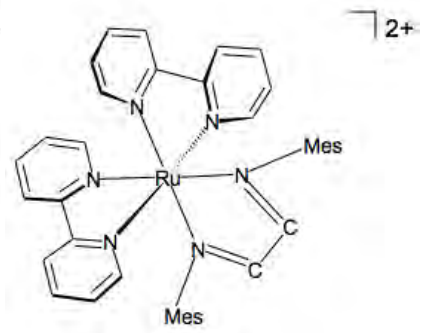


Complexe **8-trans**

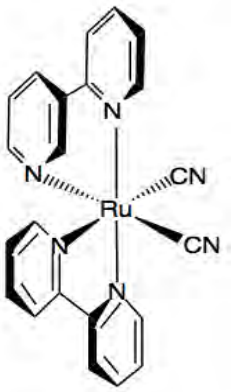


Complexe **9**

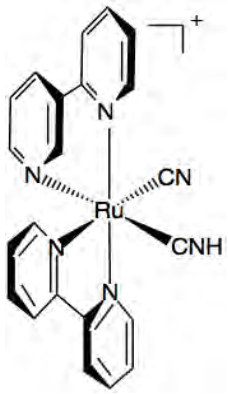
$[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$



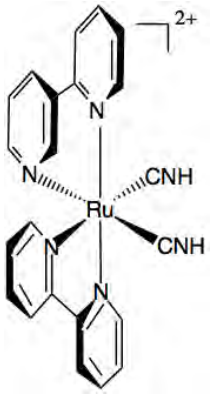
$[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$



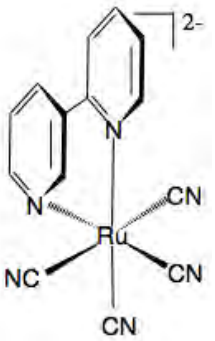
Complexe **10**



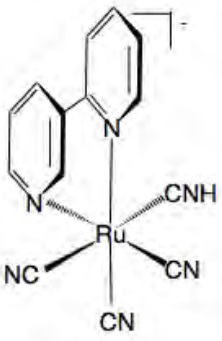
Complexe **11**



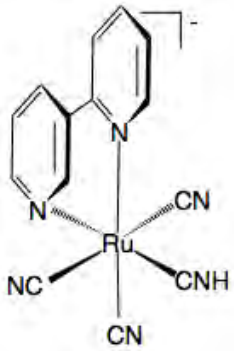
Complexe **12**



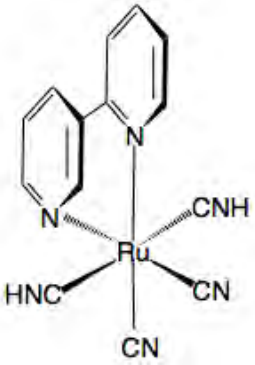
Complexe **13**



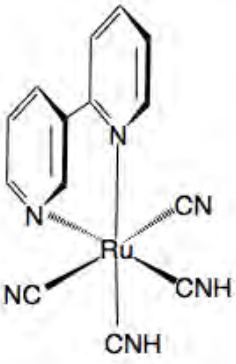
Complexe **14**



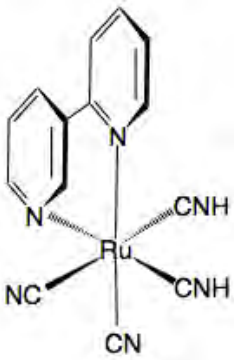
Complexe **15**



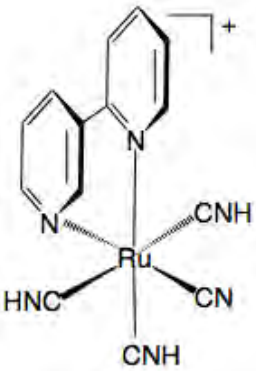
Complexe **16**



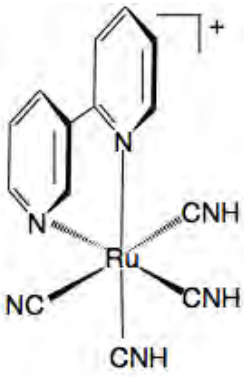
Complexe **17**



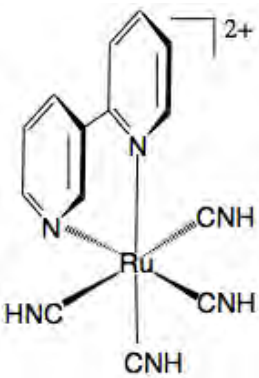
Complexe **18**



Complexe **19**



Complexe **20**



Complexe **21**

Introduction

Les propriétés photophysiques des complexes polypyridyles de ruthénium (II) sont d'un intérêt tout particulier pour les chimistes. Ces composés sont très prometteurs dans des domaines variés comme la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique, par exemple dans les Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC) [1, 2], ou encore dans le traitement de certains cancers par photothérapie [3, 4, 5]. Cependant, les mécanismes qui gouvernent le devenir des états excités formés par les transferts électroniques, la photostabilité ou encore les propriétés redox de ces complexes ne sont pas toujours très bien compris. Or, c'est justement cette compréhension qui permettrait d'optimiser les propriétés de ces complexes et de garantir un meilleur usage de celles-ci. Bien que les techniques modernes d'analyse expérimentale nous donnent accès à un certain niveau de rationalisation de leurs propriétés [6, 7, 8], il semble de plus en plus illusoire de vouloir se passer de la chimie théorique dès lors que l'on souhaite anticiper les performances de tels systèmes.

Le développement conjoint de la puissance computationnelle et des codes de calcul basés sur des méthodes issues de la mécanique quantique comme la théorie de la fonctionnelle de la densité laissent entrevoir la possibilité de créer un outil prédictif à l'attention des expérimentateurs. Imaginons qu'au lieu de multiplier les synthèses qui sont d'un coût et d'une empreinte écologique considérables, on puisse anticiper la cible recherchée par une détermination préalable de ses propriétés. Certes, nous n'en sommes pas à ce stade et la chimie théorique est loin d'être exempte de toute pollution mais il semble nécessaire de développer les collaborations entre théoriciens et expérimentateurs pour une ingénierie efficace.

Dans l'équipe « Photochimie Théorique et Computationnelle », nous travaillons en étroite collaboration avec l'équipe « Hétéroéléments et Métaux de Transition pour la Catalyse et le Transfert Électronique » dirigée par Alain Igau au Laboratoire de Chimie de Coordination-CNRS. Leurs travaux s'articulent notamment autour de la synthèse et l'étude des propriétés photophysiques de complexes polypyridyles de ruthénium à ligands phosphorés dont les meilleurs candidats peuvent ensuite être testés comme composants dans des DSSC.

Au cours de cette thèse, nous allons nous employer à montrer comment nous nous sommes appropriés les possibilités qu'offrent la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la DFT dépendante du temps (TDDFT) pour rationaliser les propriétés d'absorption et d'émission des complexes synthétisés par nos collaborateurs et de quelle manière nous

pensons pouvoir participer au développement d'un outil prédictif.

Cette thèse s'articule autour de six chapitres. Le premier chapitre a pour vocation d'introduire certaines généralités concernant les facteurs qui influent sur les propriétés photophysiques et électrochimiques des complexes polypyridyles de ruthénium. Dans le second chapitre, nous allons présenter les méthodes, les outils d'analyses et les techniques que nous avons employées pour décrire nos objets d'étude. Les quatre autres chapitres concernent nos résultats.

Dans le chapitre 3, nous discutons des propriétés photophysiques des complexes synthétisés à partir du fragment $[Ru(tpy)(bpy)]^{2+}$ auquel est coordonné un ligand phosphoré de type L ou L^-. Nous étendons nos études en projetant quelles pourraient être les modifications induites sur ces systèmes par des milieux acides ou basiques. Le chapitre se clôt par la publication reportant la synthèse du premier complexe de type $[Ru(tpy)(bpy)L]^{2+}$ (avec L = ligand phosphoré) luminescent à température ambiante et dans laquelle nous rationalisons cette propriété. Le quatrième chapitre est principalement axé sur l'étude des propriétés photophysiques de complexes de type *cis*-$[Ru(bpy)_2L_2]^{n+}$ (avec L = ligand phosphoré) que l'on conclut par une section traitant des effets pouvant favoriser la formation d'isomères *cis* plutôt que *trans* d'un point de vue purement thermodynamique. Dans le cinquième chapitre, nous présentons l'étude théorique et expérimentale des propriétés photophysiques et électrochimiques de complexes à squelette $[Ru(bpy)_2(LL')]^{n+}$, dans laquelle nous exploitons une stratégie de stabilisation de l'état émissif par le choix approprié du ligand LL' en tant qu'accepteur d'électron dans l'état ^{3}MLCT. Le sixième chapitre se base sur les nombreuses expériences réalisées sur les propriétés photophysiques des complexes $Ru(bpy)_2(CN)_2$ et $[Ru(bpy)(CN)_4]^{2-}$ lorsqu'on les place en milieu acide. Par un modèle basé sur la protonation explicite des ligands cyano, nous montrons de quelle manière il nous semble envisageable de réaliser de la spectroscopie d'absorption et d'émission *in silico*.

Références bibliographiques

[1] B. O'Regan, M. Graëtzel, *Nature*, **1991**, *353*, 737.

[2] M. Graëtzel, *Nature*, **2001**, *414*, 338.

[3] M. J. Clarke, F. C. Zhu, D. R. Frasca, *Chem. Rev*., **1999**, *99*, 2511-2533.

[4] J. R. Durig, J. Danneman, W. D. Behnke, E. E. Mercer, *Chem. Biol. Interact.* **1976**, *13*, 287-294.

[5] O. Nováková, J. Kaspárková, O. Vrána, P. M. van Vliet, J. Reedijk, V. Brabec, *Biochemistry*, **1995**, *34*, 12369-12378.

[6] S. Verma, P. Kar, A. Das, D. K. Palit, H. N. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 611 – 619.

[7] H. N Ghosh, *J. Chem. Sci.*, **2007**, *119*, 205–215.

Chapitre 1 : Introduction à la photophysique des complexes polypyridyles de ruthénium

1.1 Généralités sur l'état fondamental

Le ruthénium est un métal de transition qui possède 44 électrons. Sa configuration électronique, qui constitue une des exceptions à la règle de Klechkowski dans sa colonne, est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^7$. Ce métal est connu pour former des complexes à 18 électrons. A l'état fondamental, dans de tels systèmes, le ruthénium se trouve généralement au degré d'oxydation +II. On parlera de complexe d^6. On distingue deux extrêmes pour ces complexes en termes de groupes ponctuels de symétrie (GPS). Ils peuvent par exemple être de symétrie octaédrique (O_h) mais aussi sans symétrie (C_1). La perte de symétrie d'un complexe de ruthénium implique de nombreuses modifications sur les orbitales moléculaires (OM) centrées sur le métal, qu'on représente sur la figure 1.1. Dans un complexe octaédrique $[RuL_6]^{n+}$ (avec L ligand de type σ) à 18 électrons, les OM d centrées sur le ruthénium sont communément regroupées sous l'appellation « bloc d ». Ce bloc d est constitué de trois OM

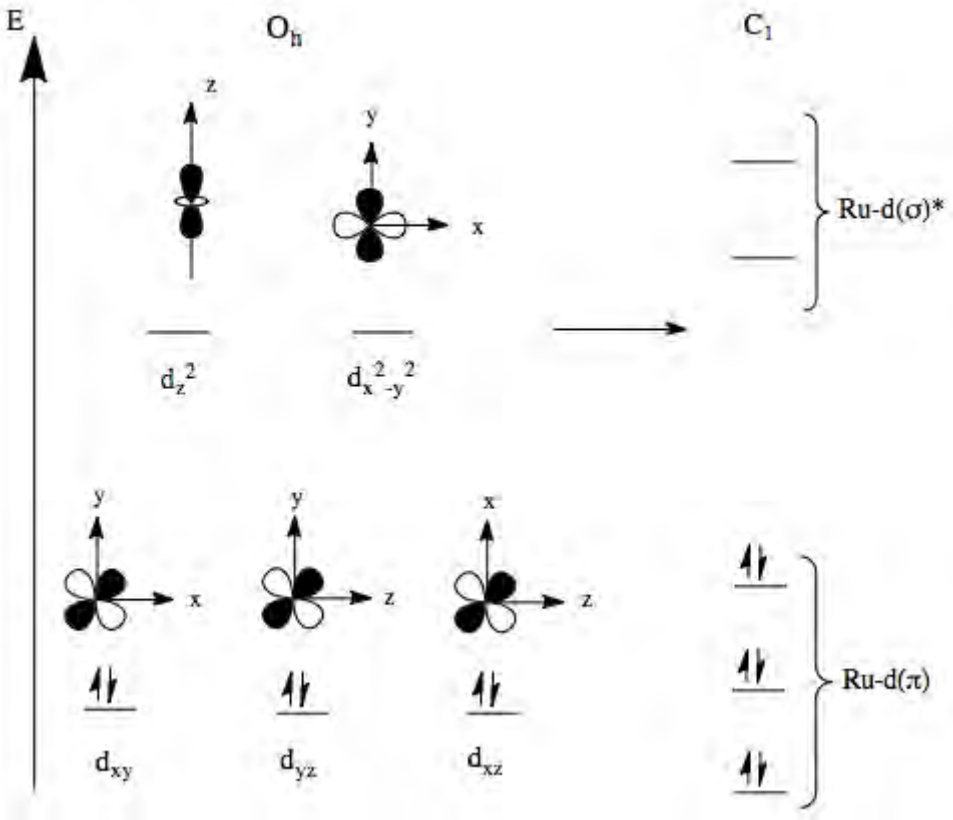


Figure 1.1 : les OM métalliques dans des complexes de ruthénium à 18 électrons possédant les GPS O_h et C_1

doublement occupées d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, non-liantes pour des raisons de symétrie et de deux OM antiliantes d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$. Ces cinq OM constituent l'ensemble t_{2g}-e_g. L'introduction d'un ligand de type π dans la sphère de coordination modifie sensiblement ce schéma.

Au cours de ces travaux, nous avons principalement étudié des complexes sans symétrie (ou possédant un GPS C_2 voire C_{2v}) et hétéroleptiques dans lesquels la dégénérescence de toutes ces OM est levée. Après la perte de la symétrie octaédrique, par exemple dans un complexe de type $[Ru(bpy)_2L_2]^{2+}$, on note Ru-d(π) les trois OM qui résultent des combinaisons linéaires des orbitales d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}. Elles sont doublement occupées et selon les cas, non-liantes ou éventuellement liantes. On note Ru-d(σ)*, les deux OM vides issues des anciennes orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$. Elles sont dans la plupart des cas antiliantes.

De manière générale, pour un complexe polypyridyle de ruthénium, homoleptique ou hétéroleptique, la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) est principalement portée par le métal et la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) par un ou plusieurs ligands polypyridyles [1]. Par exemple, le couple HOMO-LUMO associé à l'état fondamental couches fermées du complexe $[Ru(bpy)_2(PH_3)_2]^{2+}$, qui ne déroge pas à cette tendance, est représenté sur la figure 1.2. Ce complexe possède un GPS C_2. En conséquent, les deux ligands bpy sont équivalents et la LUMO, de type π*, est délocalisée sur ces deux ligands et possède une orientation qui la rend nettement non liante. La HOMO est centrée sur le métal et il s'agit d'une OM de type Ru-d(π).

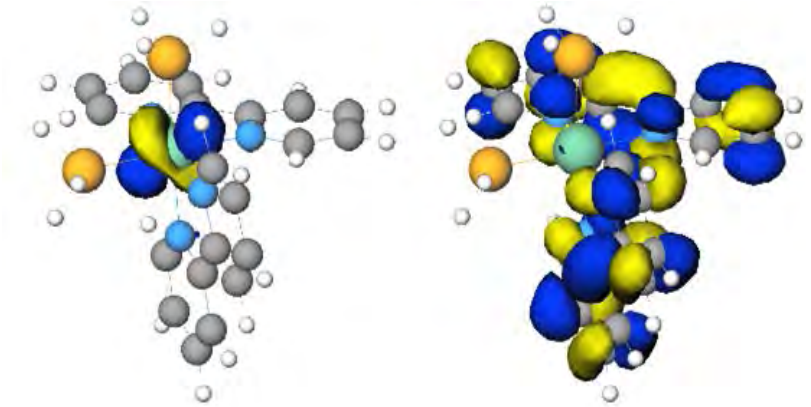


Figure 1.2 : HOMO et LUMO de l'état fondamental du complexe $[Ru(bpy)_2(PH_3)_2]^{2+}$

1.2 Les états excités, diagramme de Perrin-Jablonski

Le diagramme de Perrin-Jablonski est la représentation privilégiée qu'utilisent les photochimistes pour discuter du devenir d'un complexe après absorption d'un photon. Il permet de rassembler les différents états excités dans lesquels le complexe étudié peut se trouver, tout en présentant les voies de désactivation envisagées. L'axe des ordonnées correspond aux énergies par rapport à une référence qui est généralement choisie comme étant l'état fondamental du complexe. L'axe des abscisses est une coordonnée de réaction qui varie significativement selon la nature de l'état formé. On prend généralement une distance. Nous choisissons par exemple une liaison impliquant le métal et l'atome coordinant d'un ligand. On représente sur ce diagramme l'évolution de chaque état par sa courbe d'énergie potentielle que l'on nommera ensuite, par abus de langage, Surface d'Energie Potentielle (SEP). On attribue à chaque état sa multiplicité de spin. Ceci permet de placer les états les uns par rapport aux autres, chacun possédant des caractéristiques géométriques propres, et de percevoir de manière très commode les propriétés photophysiques d'un complexe donné. Les SEP sont représentées par des pointillés car nous ne connaissons pas leurs formes exactes. Les niveaux vibrationnels de chacune de ces SEP sont représentés par des traits pleins horizontaux.

Considérons un complexe de la famille de l'archétype $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ se trouvant initialement dans son état fondamental singulet couches fermées. L'absorption de photons entraîne des transitions électroniques qui forment des états excités singulets de différentes natures. Ces états sont nommés en fonction de l'OM d'où un électron est extrait et de celle de l'OM qui va le recevoir. Les transferts de charge se font généralement du métal vers le ligand (MLCT, Metal to Ligand Charge Transfer) [2] ou du ligand vers un autre ligand (LLCT, Ligand to Ligand Charge Transfer). Il peut également se former d'autres états excités, centrés sur le ligand (LC, Ligand Centered) ou encore centrés sur le métal (MC, Metal Centered) [3]. Après relaxation vibrationnelle en restant sur leurs SEP, ces états sont, pour la plupart, électroniquement chauds. S'ils ne se sont pas relaxés thermiquement, ils sont dits vibrationnellement chauds. Au cours des différents chocs intermoléculaires (avec les molécules de solvant, ou avec d'autres complexes), ces systèmes peuvent se désactiver thermiquement, de manière non radiative. Ils peuvent aussi passer sur la SEP d'un autre état excité singulet par conversion interne (CI), c'est à dire par recouvrement des fonctions d'ondes vibrationnelles de ces deux états et ainsi de suite jusqu'à atteindre l'état excité singulet le plus bas. D'après les règles de Kasha [4], c'est seulement à partir de cet état le plus bas que l'on peut observer de la luminescence. Si l'on considère que l'état excité singulet le plus bas est un

état ^{1}MLCT, le devenir d'un tel état, relaxé vibrationnellement et électroniquement, est représenté par le diagramme de Jablonski sur la figure 1.3.

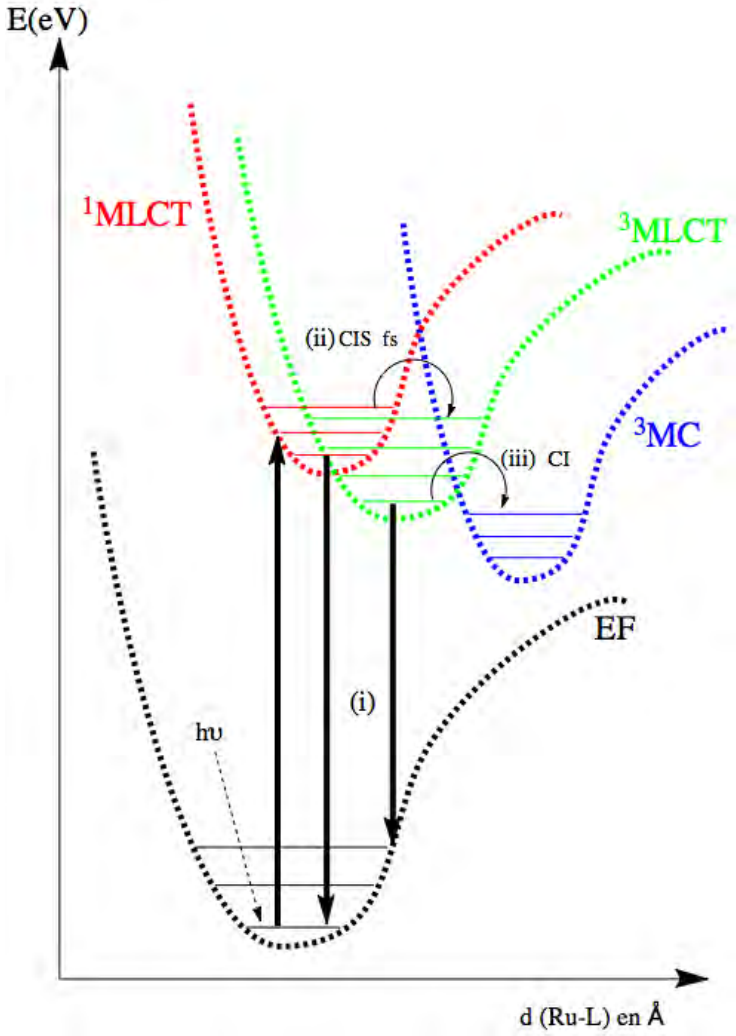


Figure 1.3 : diagramme de Perrin-Jablonski simplifié et adapté aux complexes polypyridyles de ruthénium

A partir de cet état ^{1}MLCT, le complexe peut :

(i) revenir à l'état fondamental en émettant un photon. On appelle cette émission de la fluorescence. L'électron se désexcite sans changer de spin.

(ii) passer dans un état excité triplet, par exemple un état ^{3}MLCT, ce qui correspond à une conversion inter système (CIS). Ce type de passage se produit par recouvrement des fonctions d'ondes vibrationnelles des deux états et nécessite l'existence d'un couplage spin-orbite.

L'état ^{3}MLCT formé par CIS depuis l'état ^{1}MLCT le plus stable n'est pas nécessairement l'état ^{3}MLCT le plus bas. Il peut aussi être vibrationnellement chaud. Par CI, il peut passer sur la

SEP d'un autre état excité triplet. Tout comme les états excités singulets, les états excités triplets peuvent se désactiver thermiquement au fil des collisions avec d'autres molécules.

Si l'on considère que l'état excité triplet émissif le plus bas est un état ^{3}MLCT, formé après relaxations électronique et vibrationnelle, cet état peut :

(i) revenir à l'état fondamental en émettant un photon. Cette émission est de la phosphorescence. Dans ce cas, le retour de l'électron vers l'état fondamental se fait avec un changement de son spin.

(ii) repasser sur la SEP d'un état excité singulet (CIS), s'il est vibrationnellement chaud.

(iii) passer sur la SEP d'un état ^{3}MC par CI.

Notons que les couplages spin-orbite sont faibles pour les états excités LC mais plus prononcés pour les états MLCT [5]. Nous avons présenté le diagramme de Jablonski pour un état ^{3}MLCT car pour la plupart des complexes polypyridyles de ruthénium étudiés expérimentalement, ce sont ces types d'états qui sont à l'origine de la phosphorescence observée, qu'elle se produise à température ambiante ou bien à de plus basses températures. La phosphorescence est un phénomène interdit par les règles de sélection portant sur la multiplicité de spin. Ce type de luminescence est rendu possible par couplage spin-orbite et correspond au retour radiatif d'un électron à l'état fondamental avec un changement de spin. Pour cette raison, il s'agit d'un phénomène lent et la durée de vie de la luminescence est généralement de l'ordre de la µs à 77 K [5]. A l'inverse, la fluorescence est un phénomène radiatif rapide car autorisé par les règles de spin, avec une durée de vie de l'ordre de la ns à 77 K [6].

Lorsque les états ^{3}MLCT, ^{3}LLCT ou ^{3}LC sont les états excités triplets les plus bas en énergie, ils sont généralement luminescents à température ambiante. Les états ^{3}MC sont des états non radiatifs car ils ne possèdent qu'une très faible composante singulet [7]. Ils se désactivent thermiquement ou encore par croisement de leurs SEP avec celle de l'état fondamental. Ainsi, si l'on souhaite synthétiser des complexes luminescents à température ambiante, on souhaite que les états ^{3}MC restent inaccessibles thermodynamiquement et cinétiquement à partir de l'état excité triplet émissif le plus bas en énergie. Ces états ^{3}MC agissent comme des piégeurs de luminescence. Par ailleurs, la formation de ces états entraîne une augmentation du volume de la sphère de coordination autour du métal qui peut provoquer une photodissociation. On peut employer cette propriété pour synthétiser de nouveaux

complexes par photoréactivité. Dans ce cas, la formation de l'état ^{3}MC est recherchée pour réaliser des réactions de substitution du ligand éjecté [8].

Nous allons à présent détailler les principales tendances rencontrées ainsi que les propriétés photophysiques qui ont été proposées pour les complexes polypyridyles de ruthénium et notamment pour l'archétype $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Dans ce domaine, les principales expériences reposent sur l'emploi de la spectroscopie d'absorption UV/visible, de la spectroscopie d'émission et la détermination des propriétés électrochimiques. Pour interpréter leurs observations, décrire les spectres d'absorption ou encore attribuer des caractéristiques aux états émissifs, les expérimentateurs se sont appuyés sur les développements théoriques proposés au cours du siècle dernier. La théorie du champ cristallin [9] permet de décrire la structure électronique des complexes de métaux de transition ou encore leurs propriétés magnétiques. L'emploi de cette théorie associée à celle des OM a donné naissance à la théorie du champ des ligands [10] qui permet en plus de déterminer les modes de coordination entre le métal et les ligands. C'est à partir de ces théories que les expérimentateurs ont attribué les bandes caractéristiques des spectres d'absorption des complexes de métaux de transition à certains transferts de charge. Ces attributions reposent sur la construction préalable des diagrammes d'OM ainsi que sur les règles de sélection spectroscopiques.

1.3 Les spectres d'absorption

Les études des propriétés d'absorption sont réalisées par spectroscopie UV-visible. Pour le complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, un des spectres obtenus expérimentalement est présenté sur la figure 1.4 [5].

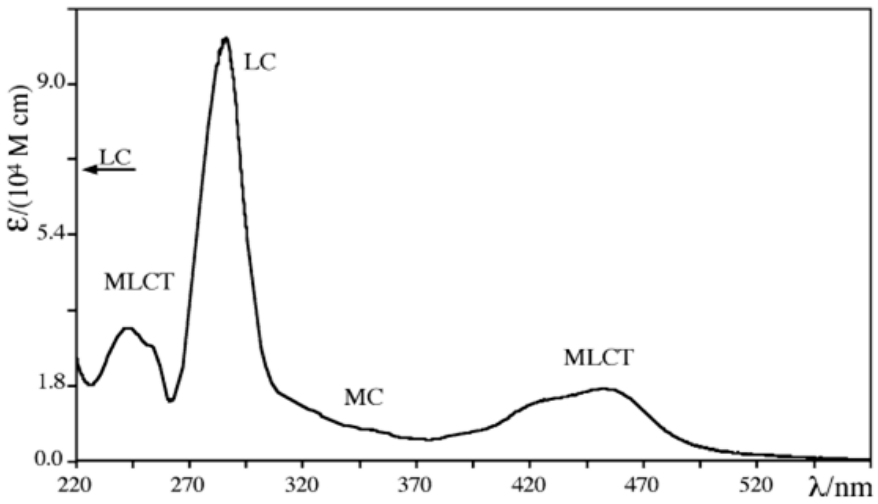


Figure 1.4 : spectre d'absorption du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ dans l'acétonitrile [5]

Sur les bases des outils théoriques évoqués précédemment, les expérimentateurs ont attribué les bandes d'absorption de la manière suivante : ^{1}MLCT entre 380 et 500 nm, ^{1}MC vers 350 nm, ^{1}LC vers 300 nm avec une grande intensité, ^{1}MLCT et ^{1}LC avant 300 nm. Les états excités formés par excitation directe sont majoritairement des singulets. Les transitions singulet-triplet sont interdites par la règle de sélection sur le spin. Dans les complexes de ruthénium, le couplage spin-orbite reste faible. Les contributions des transitions singulet-triplet aux spectres d'absorption restent donc marginales.

On peut illustrer la formation des états excités par le diagramme présenté sur la figure 1.5.

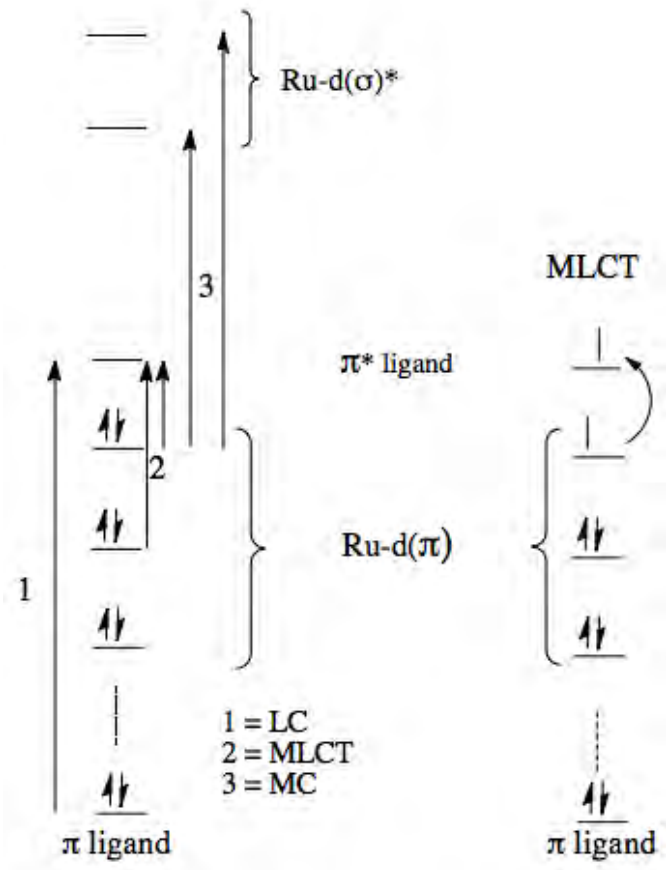


Figure 1.5 : diagramme électronique schématique des états excités d'un complexe polypyridyle de ruthénium

Contrairement aux états MLCT qui ont relativement tous la même géométrie, proche de celle de l'état fondamental, il est possible de former deux états ^{3}MC possédant des structures très distinctes. Malgré la levée de dégénérescence et le mélange des OM Ru-d(σ)* dans ces complexes, celles-ci conservent des orientations spécifiques. Généralement, l'une possède des contributions antiliantes avec deux atomes coordinants des ligands et l'autre en

possède quatre qui pointent sur les quatre autres atomes coordinant. Ainsi, dans le premier cas, l'état MC possède une géométrie où deux liaisons métal-ligand sont significativement élongées tandis que le second état MC en possède quatre. C'est pour cette raison que nous avons jugé utile de distinguer sur la figure 1.5 ces deux états MC.

1.4 Orbitales moléculaires remarquables des états excités triplets relaxés

Après relaxation électronique, relaxation vibrationnelle et conversion inter-système, différents états excités triplets peuvent être formés. L'OM dont part l'électron et l'OM qui l'accepte seront respectivement nommées SOMO et SOMO+1 (Single Occupied Molecular Orbital). La SOMO correspond au trou électronique et la SOMO+1 à la particule. Les états excités triplets sont décrits par trois microétats. Dans le cas d'un état MLCT, ces trois microétats ainsi que celui de l'état excité singulet sont présentés sur la figure 1.6.

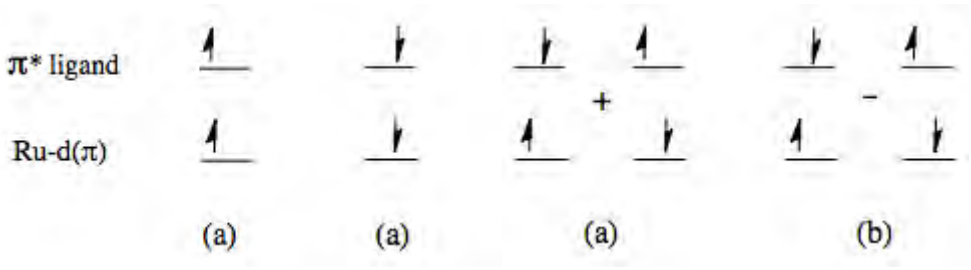


Figure 1.6 : les trois microétats de l'état ^{3}MLCT (a) et microétat de l'état ^{1}MLCT (b)

Pour représenter les couples SOMO/SOMO+1 propres à trois états MLCT, LC et MC, nous allons employer des exemples de nos résultats. Nous avons pu décrire ces trois types d'états excités sous leurs formes triplets relaxés et minima sur leurs SEP pour le complexe $[Ru(bpy)_2(CNH)_2]^{2+}$. Les couples SOMO/SOMO+1 impliqués dans leurs formations sont présentés sur la figure 1.7. L'état ^{3}MLCT possède une SOMO de type Ru-d(π) et une SOMO+1 de type π* centrée sur un ligand bpy. L'état excité ^{3}LC est bien centré sur un unique ligand bpy, avec une SOMO de type π et une SOMO+1 de type π* et l'état ^{3}MC possède un couple SOMO/SOMO+1 avec une SOMO de type Ru-d(π) et une SOMO+1 de type Ru-d(σ)*.

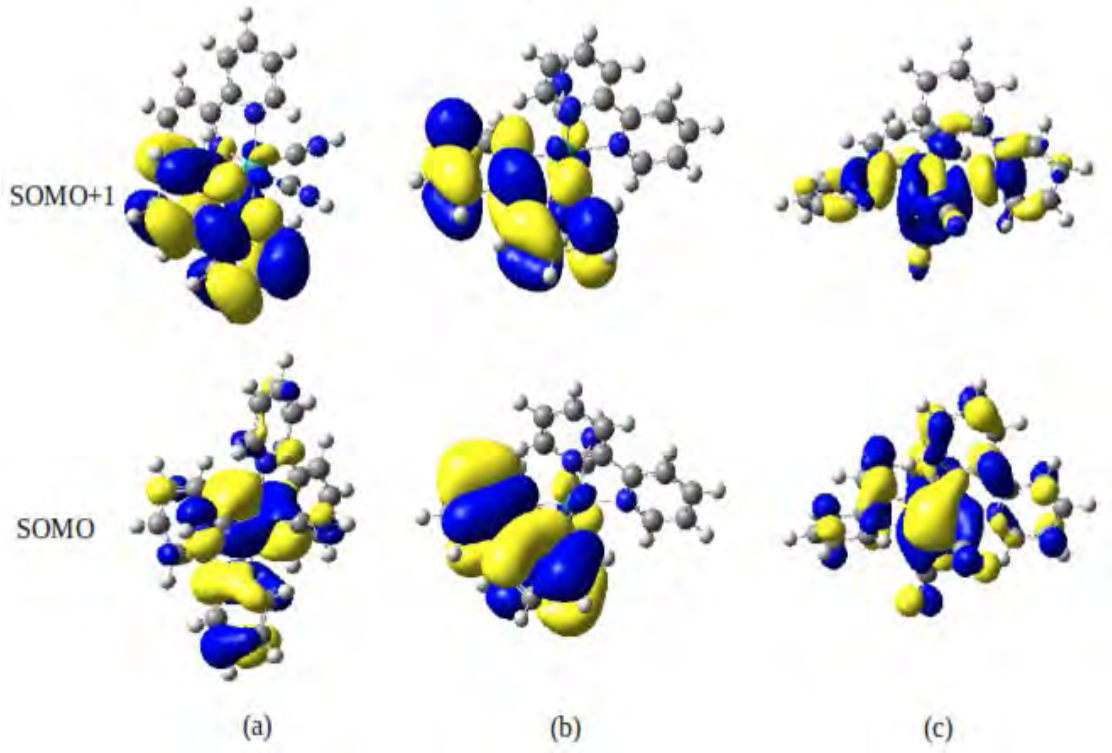


Figure 1.7 : couples SOMO/SOMO+1 associés aux états ^{3}MLCT (a), ^{3}LC (b) et ^{3}MC (c) du complexe $[Ru(bpy)_2(CNH)_2]^{2+}$

1.5 Les spectres d'émission

La photoluminescence peut être déclenchée à une longueur d'onde donnée ou par irradiation sous lumière blanche. Il s'ensuit le peuplement de différents états excités et après relaxation, les plus stables vont pouvoir réémettre un photon qui est ensuite détecté par le capteur du spectrophotomètre. L'ensemble des longueurs d'onde des photons émis composent le spectre d'émission. A notre connaissance, la luminescence se produit généralement depuis des états ^{3}MLCT, ^{3}LC ou encore ^{3}LLCT relaxés. Elle provient de la désactivation d'un électron depuis un des premiers états vibrationnels de l'état excité triplet d'un complexe vers un des états vibrationnels de l'EF. A température ambiante, les spectres d'émission ont généralement la forme d'une gaussienne car de nombreux niveaux vibrationnels sont peuplés ce qui conduit à une multitude de transitions tandis qu'à de plus basses températures (77 K), il n'est pas rare d'observer des spectres d'émission structurés possédant plusieurs bandes distinctes correspondant à des transitions bien spécifiques de ce système rigide.

Par ailleurs, les expérimentateurs ont accès à l'intensité et à la durée de vie de la luminescence grâce aux spectroscopies résolues en temps. La plupart des complexes sont

luminescents à 77 K mais plus rarement à 298 K. Généralement, à 298 K, la durée de vie de la phosphorescence est de l'ordre de la ns et à 77 K, de la µs. A une température donnée, la durée de vie peut être reliée à la proximité qu'il existe entre l'état émissif et l'état ^{3}MC. Plus ce dernier est accessible, plus la durée de vie de la luminescence diminue. Etant donné que l'on peuple plus de niveaux vibrationnels à 298 K qu'à 77 K, le passage de l'état émissif vers l'état ^{3}MC est facilité ce qui peut piéger toute luminescence.

1.6 Les études électrochimiques

Les études électrochimiques, notamment celles réalisées par voltamétrie cyclique, permettent de déterminer les potentiels d'oxydoréduction d'une espèce. Toujours en se basant sur les diagrammes d'OM, les expérimentateurs identifient les sites d'oxydation et de réduction d'un complexe. Par ailleurs, Koopmans (par la suite prix Nobel d'économie) a énoncé un théorème selon lequel l'énergie d'ionisation d'un complexe ou d'un atome est égale à l'énergie de l'orbitale atomique (OA) ou de l'OM dont on arrache un électron [11]. Il a montré que cette ionisation se produisait sur la HOMO. Par extension, on suppose que la première réduction entraîne l'occupation électronique de la LUMO. Pour le complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, en se référant au diagramme d'OM, les expérimentateurs ont donc attribué le premier potentiel d'oxydation à l'arrachement d'un électron depuis la HOMO métallique et le potentiel de première réduction, au dépôt d'un électron dans la LUMO de type π* centrée sur un ligand bpy [12]. Par analogie avec ce qui précède, les expérimentateurs proposent que ces mêmes orbitales frontières soient impliquées dans la formation de l'état excité le plus bas. Comme nous allons le voir, la détermination des potentiels redox constitue aussi une excellente sonde pour classifier la nature des ligands selon qu'ils soient accepteurs ou donneurs d'électron et pour comprendre de quelle manière ils vont moduler la position des OM Ru-d(π) et donc influer sur les propriétés photophysiques d'un complexe même s'ils restent spectateurs des transferts électroniques.

1.7 Classification des ligands

On définit généralement un ligand par son pouvoir π-accepteur, π-donneur ou encore σ-donneur. Les effets des ligands π-accepteurs sont de deux types. Les effets « primaires » sont propres aux ligands qui vont recevoir les électrons lors de la formation des états excités.

Dans notre cas, ce sont généralement les ligands polypyridyles. Les effets « secondaires », par exemple pour un complexe de type $[Ru(bpy)_2L_2]^{n+}$ sont dus aux ligands L. Ceux-ci ne participent pas directement aux transferts de charge mais agissent sur le bloc des OM Ru-d(π) et vont modifier les propriétés photophysiques des complexes. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux effets des ligands π-accepteurs primaires avant d'analyser les effets secondaires. Nous verrons ensuite les effets des ligands π-donneurs et pour finir, ceux des ligands σ-donneurs.

a) Les effets π-accepteurs primaires : influence sur la LUMO et sur le potentiel de réduction

Plus le potentiel d'oxydation d'un complexe polypyridyle de ruthénium est élevé, plus la HOMO de l'état fondamental est basse en énergie et plus il sera difficile d'en arracher un électron. Plus son potentiel de réduction est faible, plus sa LUMO est basse en énergie et plus il sera aisé de le réduire. Par exemple, le potentiel de première réduction du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ est égal à -1,33 V/ECS [13]. Celui du complexe $[Ru(tpy)_2]^{2+}$, qui se produit sur le ligand tpy est égal à -1,24 V/ECS [14]. Il est donc plus aisé de réduire le ligand tpy dans le complexe $[Ru(tpy)_2]^{2+}$ que le ligand bpy dans le complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Par extension, ces valeurs indiquent qu'au sein de ces complexes le ligand tpy est plus enclin à accepter un électron que le ligand bpy lors de la réduction. On dit que le ligand tpy est plus π-accepteur que le ligand bpy. Ceci signifie que la LUMO du ligand tpy est plus basse en énergie que celle du ligand bpy. En revanche, entre ces deux complexes, les potentiels d'oxydation sont quasi-identiques avec +1,26 V/ECS pour $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ [13] et +1,30 V/ECS pour $[Ru(tpy)_2]^{2+}$ [14]. On lie les valeurs des potentiels d'oxydoréduction aux énergies d'absorption ^{1}MLCT et d'émission étant donné que la première oxydation et la première réduction se produisent généralement sur les OM mises en jeu dans ces phénomènes. Ces deux complexes ont sensiblement les mêmes potentiels d'oxydation mais il est plus aisé de réduire le complexe $[Ru(tpy)_2]^{2+}$. En conséquence, ce dernier possède une énergie d'émission depuis l'état ^{3}MLCT et une énergie d'absorption des états ^{1}MLCT plus faibles [14, 15, 16] que celles du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ [5, 17]. Comme nous le verrons par la suite, dans les complexes à squelette $[Ru(tpy)(bpy)]^{2+}$, l'électron transféré lors de la formation d'un état ^{3}MLCT se localise systématiquement sur le ligand tpy ; c'est-à-dire le meilleur π-accepteur primaire.

b) Les effets π-accepteurs secondaires : influence sur la HOMO et sur le potentiel d'oxydation

Les trois complexes que nous venons d'évoquer ne possèdent que des ligands polypyridyles aux effets π-accepteurs primaires. Si l'on s'intéresse à présent à des complexes de type $[Ru(bpy)_2L_2]^{n+}$ et plus particulièrement aux effets π-accepteurs secondaires des ligands L, on peut mettre en évidence que plus un ligand L possède cette propriété, plus il va stabiliser le bloc des OM Ru-d(π) centrées sur le métal. Or, plus la HOMO métallique est stabilisée, plus le potentiel d'oxydation d'un complexe augmente et plus l'état émissif de type ^{3}MLCT possède une énergie d'émission élevée. Autrement dit, l'état ^{3}MLCT est déstabilisé.

L'interaction entre le métal et un ligand L π-accepteur secondaire se produit entre une OM Ru-d(π) et l'OM π* vacante la plus basse du ligand. Une interaction à deux fragments de ce type avec un ligand fictif formé de deux atomes X et Y est présentée sur la figure 1.9. Parmi les exemples que l'on peut citer, prenons ceux des complexes $Ru(bpy)_2Cl_2$ et $[Ru(bpy)_2(CO)_2]^{2+}$. Le premier a un potentiel d'oxydation égal à +0,35 V/ECS [18] et une longueur d'onde d'émission à 77 K observée à 705 nm [19] tandis que le second s'oxyde à +1,90 V/ECS et émet à 443 nm [20]. Le ligand CO est nettement plus π-accepteur que le ligand anionique Cl^-. On emploie donc ici un ligand π-accepteur secondaire lorsque l'on veut augmenter l'énergie d'un état ^{3}MLCT.

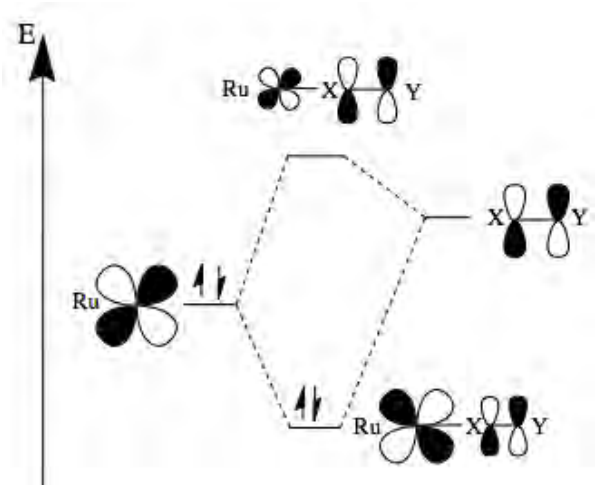


Figure 1.9 : diagramme d'interaction entre une OM Ru-d(π) et l'OM π* d'un ligand L de type π-accepteur secondaire

c) Les effets π-donneurs

Un ligand π-donneur va déstabiliser les OM Ru-d(π) et va diminuer le potentiel d'oxydation du complexe dont l'état émissif aura une énergie d'émission plus faible qu'avec un ligand π-accepteur. Le diagramme d'interaction entre l'OM π occupée d'un tel ligand et une OM Ru-d(π) est présenté sur la figure 1.10. On va utiliser ce type de ligand si l'on souhaite diminuer l'énergie de l'état ^{3}MLCT sans changer le ligand polypyridyle qui va accepter l'électron lors du transfert de charge. Il n'est pas toujours évident de déterminer si l'on doit dire qu'un ligand est plus π-accepteur qu'un autre plutôt que dire qu'il est moins π-donneur. En effet, les deux conduisent formellement à la même tendance, c'est-à-dire à la stabilisation des OM Ru-d(π). Pour compliquer le tout, comme nous le verrons, selon des schémas perturbatifs plus riches, il peut se produire des interactions entre une OM Ru-d(π) et à la fois l'OM π et l'OM π* d'un même ligand.

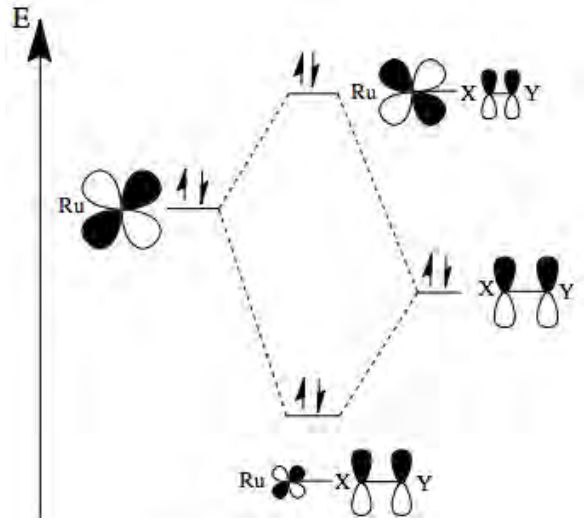


Figure 1.10 : diagramme d'interaction entre une OM Ru-d(π) et l'OM π d'un ligand L de type π-donneur

d) Les effets σ-donneurs

Lorsqu'un complexe n'est pas luminescent à température ambiante, on estime généralement que l'état ^{3}MLCT est moins stable thermodynamiquement que l'état ^{3}MC et que celui-ci désactive la luminescence. Comme nous l'avons vu précédemment, on peut le rendre luminescent en employant un ligand π-accepteur primaire qui va stabiliser l'état ^{3}MLCT mais

au risque de perdre en énergie d'émission. Il existe une alternative, qui semble plus prometteuse. La formation d'un état ^{3}MC implique le transfert d'un électron depuis une OM Ru-d(π) tout comme pour un état ^{3}MLCT. Etant donné que les ligands L π-accepteurs secondaires et π-donneurs agissent sur les OM Ru-d(π), ils stabilisent ou déstabilisent les états ^{3}MLCT et ^{3}MC d'un même ordre de grandeur puisque la formation de ces états implique généralement une même SOMO Ru-d(π).En revanche, dans un état ^{3}MC, l'électron est transféré vers une des deux OM Ru-d(σ)*. L'emploi d'un ligand L σ-donneur permet de les déstabiliser comme le montre la figure 1.11. En déstabilisant les OM Ru-d(σ)*, un ligand L σ-donneur déstabilise l'état ^{3}MC et peut favoriser la luminescence à température ambiante.

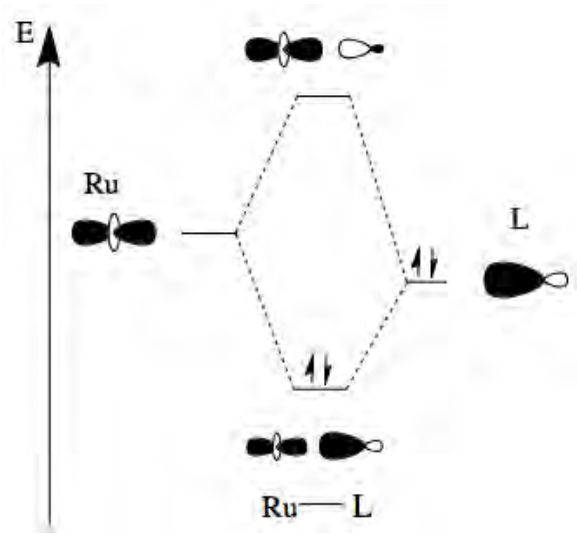


Figure 1.11 : diagramme d'interaction entre une OM Ru-d(σ)* et l'OM σ d'un ligand L de type σ-donneur

Nous allons à présent voir de quelle manière la DFT et la TDDFT nous permettent d'appréhender les propriétés photophysiques des complexes polypyridyles de ruthénium.

Références bibliographiques

[1] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Vonzelewsky, *Coord. Chem. Rev*., **1988**, *84*, 85-277.

[2] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev*., **1996**, *96*, 759.

[3] (a) H. F. Suen, S. W. Wilson, M. Pomerantz, J. L. Walsh, *Inorg. Chem*., **1989**, *28*, 786. (b) F. Alary, J-L. Heully, L. Bijeire, P. Vicendo, *Inorg. Chem*., **2007**, *46*, 3154.

[4] Kasha, M. *Discussions of the Faraday Society*, **1950**, *9*, 14-19.

[5] S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani, *Top. Curr. Chem*., **2007**, *280*, 117-214.

[6] W. R. Browne, C. G. Coates, C. Brady, P. Matousek, M. Towrie, S. W. Botchway, A. W. Parker, J. G. Vos, J. J. McGarvey, *J. Am. Chem. Soc*., **2003**, *125*, 1706.

[7] J-L. Heully, F. Alary, M. Boggio-Pasqua, *J. Chem. Phys*., **2009**, *131*, 184308.

[8] C.R. Hecker, P.E. Fanwick, D.R. McMillin, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 659.

[9] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, **1932**, *41*, 208-215.

[10] J. E. Huheey, E. A. Keiter, Chimie inorganique, *De Boeck Université*, **1998**.

[11] T. Koopmans, *Physica* (Elsevier), **1934**, *1*, issue 1-6, 104-113.

[12] (a) N. E. Tokel-Takvoryan, R.E. Hemingway, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc*., **1973**, *95*, 6582. (b) A. B. P. Lever, *Inorg. Chem*., **1990**, *29*, 1271-1285.

[13] (a) C. R. Bock, J. A. Connor, A. R. Gutierrez, T. J. Meyer, D. G. Whitten, B. P. Sullivan, J. K. Nagle, *J. Am. Chem. Soc*., **1979**, *101*, 4815; (b) A. Juris, F. Barigelletti, V. Balzani, P. Belser, A. Von Zelewsky, *Inorg. Chem*., **1985**, *24*, 1901.

[14] M. Beley, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, H Sugihara, F. Heisel, A. T. Miehé, *J. Chem. Soc*., *Dalton. Trans*., **1991**, 3157.

[15] M. L. Stone, G. A. Crosby, *Chem. Phys. Lett*., **1981**, *79*, 169.

[16] J. N. Onuchic, D. N. Beratan, *J. Am. Chem. Soc*., **1987**, *109*, 2381.

[17] (a) J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc*, **1971**, *93*, 2841; (b) R. W. Harrigan, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem*., **1973**, *59*, 3468.

[18] (a) R. J. Crutchley, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem*., **1982**, *21*, 2276; (b) M. A. Weiner, A. Basu, *Inorg. Chem*., **1980**, *19*, 2797.

[19] (a) J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Mol. Spectrosc*., **1968**, *26*, 72; D. M. Klassen, G. A. Crosby, *J. Chem. Phys*., **1968**, *48*, 1853.

[20] D.V. Pinnick, B. Durham, *Inorg. Chem*., **1984**, *23*, 1440.

Chapitre 2 : Théorie et méthodes

Dans le cadre de notre collaboration avec l'équipe « Hétéroéléments et Métaux de Transition pour la Catalyse et le Transfert Électronique » dirigée par Alain Igau du LCC, nous cherchons à rationaliser les propriétés photophysiques de nombreux complexes polypyridyles de ruthénium à ligands phosphorés comprenant entre trente et cent atomes. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et sa variante dépendante du temps (TDDFT) ont prouvé au cours des dernières années qu'elles étaient des méthodes robustes pour décrire les propriétés photophysiques de complexes polypyridyles de ruthénium [1-10]. La DFT permet notamment un bon compromis entre temps de calcul et précision des résultats ce qui nous a naturellement conduits à l'employer pour l'ensemble de nos études.

2.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Toute utilisation de la chimie quantique repose sur l'équation fondamentale posée par E. Schrödinger [11]. En théorie, la résolution de cette équation permettrait de déterminer la fonction d'onde Ψ et l'énergie E exactes d'une molécule dans un état électronique donné. Sous sa forme indépendante du temps, pour un état stationnaire, cette équation s'écrit:

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = E_{syst}\psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$$

où **r** et **R** sont des vecteurs qui représentent respectivement la position de chaque électron ($\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, …, $\mathbf{r}_n$) et de chaque noyau ($\mathbf{R}_1$, $\mathbf{R}_2$, …, $\mathbf{R}_N$) d'une molécule contenant donc n électrons et N noyaux. Ĥ est l'Hamiltonien du système et E_{syst} est l'énergie du système. Cet opérateur mathématique prend en compte la somme de toutes les interactions existant au sein d'une molécule. L'Hamiltonien moléculaire se décompose de la manière suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$$

avec $\hat{T}_N$ et $\hat{T}_e$ les énergies cinétiques des noyaux et des électrons, $\hat{V}_{NN}$ le terme d'interaction noyau-noyau, $\hat{V}_{ee}$ le terme d'interaction électron-électron et l'opérateur $\hat{V}_{Ne}$ l'énergie d'interaction entre les noyaux et les électrons. En unité atomique, on pose :

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^{N}\frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{A=1}^{N}\sum_{B>A}^{N}\frac{Z_A Z_B}{\boldsymbol{r}_{AB}} - \sum_{i=1}^{n}\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j>i}^{n}\frac{1}{\boldsymbol{r}_{ij}} - \sum_{A=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\frac{Z_A}{\boldsymbol{r}_{iA}}$$

avec Z_N le numéro atomique du noyau de l'atome N, $\mathbf{r}_{ij}$ la distance séparant deux électrons i et j, $\mathbf{r}_{iN}$, celle séparant un électron i d'un noyau N, $\mathbf{r}_{AB}$ la distance entre deux noyaux A et B et M_N la masse du noyau N. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer [12] et à une géométrie donnée, le second terme est constant. L'Hamiltonien ne dépend que du nombre d'électrons ainsi que de la charge et des positions des noyaux dont émerge le potentiel noyau-électron.

Contrairement aux méthodes de type Hartree-Fock pour lesquelles l'énergie d'un système est déterminée à partir de sa fonction d'onde, la DFT propose de s'appuyer uniquement sur la densité électronique. Les premiers modèles de théorie basés sur cette quantité ont été proposés dès les années 1920 par Thomas, Fermi et Dirac mais leurs tentatives ont conduits à des résultats mitigés [13]. Ces types de modèles ont donc été éclipsés par les succès rencontrés par la suite par les méthodes basées sur la fonction d'onde. Pourtant, de manière formelle, lorsque la taille du système augmente, une méthode ayant pour objet central la densité électronique plutôt que la fonction d'onde possède un atout considérable, le nombre de ses variables augmentant moins rapidement que celui de la fonction d'onde. Il a fallu attendre la DFT pour finalement obtenir le succès escompté. Cette théorie trouve ses fondements dans deux théorèmes établis par Hohenberg et Kohn qui ont montré que l'énergie de l'état d'un système peut être calculée à partir de la seule connaissance de sa densité électronique [14].

Le premier théorème est basé sur une démonstration par l'absurde et prouve que : « à une densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ donnée correspond un potentiel externe V_{ext} unique ». Pour un état donné, une densité électronique est associée à un potentiel externe unique. Ainsi, Wilson observa que [15] : (i) on obtient le nombre d'électrons en intégrant la densité électronique (ii) la position d'un noyau est définie par une zone dépourvue de densité électronique (iii) la taille de cette zone permet de remonter à la charge du noyau. Il en résulte qu'à partir de la connaissance de la densité électronique, on peut retrouver l'Hamiltonien et la fonction d'onde du système.

De manière analogue à la méthode Hartree-Fock, on peut, pour une densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ donnée, approcher l'énergie exacte E_0 de l'état du système par un principe variationnel :

$$\int \psi \hat{H} \psi d\boldsymbol{r} = E \geq E_0$$

Ainsi, plus on minimise l'énergie E, plus on s'approche de la solution exacte E_0 et plus on

approche la densité exacte de l'état. Le second théorème d'Hohenberg et Kohn a ainsi été posé : « Il existe une fonctionnelle universelle exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique, valide pour tout potentiel externe. Pour chaque potentiel externe particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité qui lui est associée correspond à la densité exacte de l'état fondamental. » [14].

En restant dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie est divisée en trois composantes qui sont l'énergie cinétique des électrons, l'interaction noyaux-électrons et la répulsion électron-électron. Cependant, la détermination de l'énergie cinétique dans un formalisme libre de toutes considérations orbitalaires n'a conduit qu'à des résultats insatisfaisants. Kohn et Sham ont proposé de réintroduire les orbitales pour parvenir à une meilleure description de l'énergie cinétique [16]. Dans ce formalisme, la fonctionnelle $E[\rho(\boldsymbol{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité se décompose de la manière suivante :

$$E[\rho(\boldsymbol{r})] = T[\rho(\boldsymbol{r})] + V[\rho(\boldsymbol{r})] + J[\rho(\boldsymbol{r})] + E_{xc}[\rho(\boldsymbol{r})]$$

avec $T[\rho(\boldsymbol{r})]$ l'énergie cinétique des électrons qui n'interagissent pas. $V[\rho(\boldsymbol{r})]$ est composé de l'énergie potentielle d'interaction électron-noyau et du potentiel de répulsion entre les noyaux. $J[\rho(\boldsymbol{r})]$ est la répulsion électronique qui englobe l'interaction coulombienne de la densité électronique. On l'exprime par :

$$J[\rho(\boldsymbol{r})] = \frac{1}{2}\iint \rho(\boldsymbol{r})\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\rho(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'$$

$E_{xc}[\rho(\boldsymbol{r})]$ est l'énergie d'échange corrélation. Ce terme prend en compte l'énergie cinétique des électrons interagissant, l'énergie d'échange et la corrélation dynamique du mouvement des électrons.

Ces éléments sont les piliers de la DFT qui jusqu'à ce point est une théorie exacte. Toutefois, nous ne sommes pas en mesure de connaître la forme exacte de la fonctionnelle d'échange-corrélation et c'est ce qui introduit une approximation dans la DFT. Aujourd'hui, les développements de la DFT reposent notamment autour de la recherche de fonctionnelles d'échange-corrélation [17] qui vont améliorer les résultats. On distingue quatre grandes familles de fonctionnelles.

Tout d'abord, on trouve les fonctionnelles basées sur l'approximation de la densité locale (LDA) dans lesquelles l'énergie d'échange-corrélation est exprimée comme l'intégrale d'une fonction de la densité électronique. Cette densité électronique est considérée comme constante autour du point considéré et définie comme un gaz uniforme d'électrons.

Contrairement aux fonctionnelles de type LDA qui supposent une densité électronique constante autour du point que l'on considère, les fonctionnelles basées sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) introduisent un gradient de la densité, c'est-à-dire l'analyse des fluctuations de la densité locale. On distingue parmi ces fonctionnelles celles de type semi-empiriques comme BLYP [18] ajustées de sorte à reproduire certains résultats expérimentaux et celles purement théoriques comme PBE [19].

Les fonctionnelles hybrides sont aujourd'hui largement utilisées par la communauté des chimistes et en particulier la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP [18, 20]. L'origine de ces fonctionnelles provient de l'idée de connexion adiabatique qui permet de lier l'énergie d'échange-corrélation à l'énergie cinétique négligée en considérant des électrons non-interagissant. Pour rectifier l'erreur induite par cette approximation, on fixe à l'aide d'un opérateur une échelle de répulsion inter-électron. Cette échelle est fixée entre 0 et 1. Ces chiffres indiquent respectivement une absence d'interaction inter-électron ou bien un système où les électrons sont totalement corrélés. On peut ainsi agir sur l'énergie de corrélation électronique. On peut améliorer les résultats en introduisant un certain pourcentage de l'échange non local Hartree-Fock pour décrire l'énergie d'échange.

Les fonctionnelles méta-GGA sont issues des trois types de fonctionnelles que nous venons de présenter auxquelles on ajoute en plus la dérivée seconde de la densité électronique. Elles sont de la forme $F(\rho, \Delta\rho, \Delta^2\rho, HF)$.

2.2 Choix des bases et du pseudo-potentiel relativiste

Au cours de nos travaux, nous avons employé des bases d'Ahlrichs double-ζ pour décrire les atomes d'hydrogène, triple-ζ pour les autres atomes, et pour tous, les fonctions de polarisation associées à ces bases [21]. Ce choix s'est imposé, après de nombreux tests sur $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ [22]. Ce sont des bases de type gaussiennes. On décompte plus de mille fonctions de bases pour décrire un complexe polypyridyle de ruthénium à 60 atomes. L'étude de systèmes comportant des éléments très riches en électrons comme le ruthénium peut prendre un temps considérable, même avec une méthode comme la DFT. Pour s'affranchir des électrons dont on considère qu'ils n'interagissent pas avec leur environnement, c'est-à-dire des électrons de cœur, on introduit des pseudo-potentiels. On diminue ainsi les temps de calculs et on introduit par la même la relativité scalaire. Ceci se fait à l'aide d'un potentiel effectif qui va interagir avec les électrons de valence. Le reste des électrons de l'atome

considéré est quant à lui traité par des bases « classiques ». On ne conserve donc que les électrons de valence qui vont former les liaisons chimiques. On distingue plusieurs types de pseudo-potentiels qui sont construits sur une même base théorique. Dans notre cas, nous utilisons des pseudo-potentiels de type « energy consistent » à petit cœur. Pour ceux-ci, l'information orbitalaire est ignorée et on cherche à reproduire un certain nombre d'observables comme par exemple les énergies des états de la partie basse du spectre atomique. Dans toute la suite de nos études, le ruthénium sera modélisé par un pseudo-potentiel à petit cœur de Stuttgart et les bases qui lui sont associées [23] que l'on augmente avec une fonction de polarisation f de coefficient 0,96 [24]. Ce pseudo-potentiel simule 28 électrons de cœur.

2.3 Choix de la fonctionnelle

Au début de notre collaboration, nous avons recherché une fonctionnelle adaptée pour décrire les propriétés de complexes polypyridyles de ruthénium à ligands phosphorés [25]. Nous nous sommes appuyés sur les données cristallographiques du complexe $[Ru(tpy)(bpy)P(i\text{-}Pr)_2H]^{2+}$ obtenues par nos collègues expérimentateurs. En employant les bases et le pseudo-potentiel exposés ci-dessus, nous avons testé plusieurs fonctionnelles en optimisant la structure de l'état fondamental du complexe $[Ru(tpy)(bpy)P(i\text{-}Pr)_2H]^{2+}$ et nous avons comparé les résultats obtenus aux données RX. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 2.1. La numérotation des atomes est la même que n'importe quel complexe reposant sur ce même fragment dans le glossaire.

Bond	B3LYP	BP86	PBE0	M06-L	MPWB1K	X-ray
Ru–P	2,416	2,397	2,369	2,353	2,347	2,314
$Ru–N_1$	2,156	2,122	2,121	2,134	2,119	2,134
$Ru–N_2$	2,137	2,117	2,108	2,138	2,103	2,106
$Ru–N_3$	2,109	2,083	2,078	2,101	2,082	2,075
$Ru–N_4$	1,984	1,970	1,963	1,976	1,966	1,950
$Ru–N_5$	2,111	2,085	2,080	2,101	2,080	2,074

Tableau 2.1 : comparaison entre la structure RX et les structures de l'EF du complexe $[Ru(tpy)(bpy)P(i\text{-}Pr)_2H]^{2+}$ optimisées en DFT avec différentes fonctionnelles (Gaussian 09 [26] et NWChem [27])

Nous avons aussi testé la méthode DFT-D [28] qui inclut une correction de la dispersion ce qui nous a paru adapté pour un ligand comme P(*i*-Pr)$_2$H pouvant entraîner un encombrement stérique. Pour ces calculs, nous avons pris les fonctionnelles B3LYP et PBE avec les bases d'Ahlrichs double-ζ (plus polarisation) pour les atomes d'hydrogène, de carbone, d'azote, de phosphore et TZVP pour l'atome de ruthénium. Les effets relativistes ont été traités par la méthode ZORA [29] et le programme ORCA [30]. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.2.

Bond	B3LYP^{a}	B3LYP^{a,b}	PBE^{a}	PBE-D^{a,b}	X-ray
Ru–P	2,400	2,330	2,370	2,325	2,314
Ru–N$_1$	2,146	2,124	2,109	2,096	2,134
Ru–N$_2$	2,130	2,121	2,109	2,103	2,106
Ru–N$_3$	2,111	2,097	2,080	2,071	2,075
Ru–N$_4$	1,989	1,984	1,970	1,967	1,950
Ru–N$_5$	2,114	2,096	2,082	2,071	2,074

Tableau 2.2 : comparaison entre la structure RX et les structures de l'EF du complexe [Ru(tpy)(bpy)P(*i*-Pr)$_2$H]$^{2+}$ optimisées en DFT et DFT-D avec différentes fonctionnelles. [a] *calculs avec tous les électrons et traitement des effets relativistes avec ZORA.* [b] *prise en compte de la dispersion empirique.*

Parmi les fonctionnelles testées en DFT, la fonctionnelle méta-GGA MPWB1K [31] est celle qui procure les résultats les plus satisfaisants. Elle est nettement plus appropriée que la fonctionnelle B3LYP pour ce type de systèmes. Notons que ces deux fonctionnelles ont tout de même tendance à surestimer les longueurs des liaisons Ru-P. Nous avons choisi de conserver la fonctionnelle d'échange-corrélation hybride MPWB1K pour l'ensemble de nos calculs en DFT. Pour cette fonctionnelle, 44% d'échange Hartree-Fock sont introduits. La fonctionnelle MPWB1K a été déterminée de sorte à reproduire des observables comme le potentiel d'ionisation ou encore l'affinité électronique ainsi que pour la description des forces de dispersion et des liaisons hydrogènes [31].

2.4 Simulation des spectres d'absorption

Les spectres d'absorption constituent un des pans principaux des propriétés photophysiques des complexes polypyridyles de ruthénium. Ils représentent une partie de la signature spectroscopique d'un complexe. Il est primordial de pouvoir les reproduire avec

précision pour décrire la nature des états excités responsables des bandes d'absorption observées mais aussi pour être informé de leurs positions relatives à une géométrie donnée.

A partir de la géométrie de l'état fondamental d'un complexe, nous modélisons son spectre d'absorption par un calcul TDDFT (Time-Dependent Density Functional Theory) [32, 33]. Les fondements théoriques de la TDDFT sont relativement compliqués. Il s'agit de l'analyse de la réponse linéaire de la densité de l'état fondamental d'un système à une perturbation dépendante du temps. On simule la photoexcitation et on analyse l'ensemble des transitions électroniques qui en résultent. Par ce calcul, on accède à l'énergie nécessaire pour entraîner chaque transition ainsi qu'à la force d'oscillateur qui lui est associée lorsqu'il s'agit d'une transition autorisée par les règles de sélection spectroscopique. On obtient donc l'intensité de ces transitions et il est possible de tracer les spectres d'absorption.

Les dérivées secondes, nécessaires à ce type de calcul, ne sont pas disponibles avec le programme NWChem 5.1 pour la fonctionnelle MPWB1K. Elles le sont avec le programme Gaussian 09 mais les résultats que nous avons obtenus en l'employant sont très insatisfaisants. En revanche, l'association de la fonctionnelle B3LYP et de la correction asymptotique de Casida-Salahub [34] disponible dans le programme NWChem 5.1 nous a permis d'obtenir un bon accord avec les spectres d'absorption expérimentaux. Cette correction permet de rectifier la décroissance trop rapide du potentiel d'échange-corrélation et améliore la description des transitions vers des états de Rydberg. En termes moléculaires, les transitions MLCT et LLCT sont effectivement mieux décrites en employant cette correction. Nous nous sommes systématiquement assurés que les OM impliquées dans ces transitions possèdent les mêmes positions relatives dans l'état fondamental avec ces deux fonctionnelles.

Dans certains cas, nous avons réalisé des calculs TDDFT à partir de l'état excité triplet le plus bas pour déterminer sa proximité avec d'autres états excités triplets et éventuellement chercher à optimiser l'un d'eux en DFT en imposant l'occupation des OM SOMO et SOMO+1 impliquées dans sa formation.

Nous avons aussi eu recours à la TDDFT dans l'approximation Tamm-Dancoff [35] qui permet de calculer des excitations négatives. De cette manière, on peut donc s'assurer qu'un état excité est bien le plus stable à sa géométrie et, si ce n'est pas le cas, d'optimiser l'état excité triplet le plus bas en imposant une occupation orbitalaire adaptée.

2.5 Optimisation des états excités triplets

2.5.1 Généralités

On peut appliquer l'Unrestricted-DFT (U-DFT) pour déterminer la structure des molécules dans l'état excité triplet le plus bas à une géométrie donnée [36]. Si un tel calcul est réalisé à partir de la géométrie de l'état fondamental d'un complexe polypyridyle de ruthénium, dans la très grande majorité des cas, il converge sur un état ^{3}MLCT. Dans les autres cas, il peut converger sur un état ^{3}MC et exceptionnellement, si les propriétés des différents ligands le permettent, sur un état ^{3}LC ou ^{3}LLCT. Dans la première partie, nous avons présenté les couples SOMO/SOMO+1 associés aux états ^{3}MLCT, ^{3}MC et ^{3}LC. Ainsi, l'analyse orbitalaire permet de visualiser la nature de l'OM d'où l'électron a été transféré et de l'OM qui accepte cet électron. Par ailleurs, les fichiers de sortie des codes de calcul indiquent les densités de spin (Mulliken et Löwdin) associées à chaque atome composant la molécule, c'est-à-dire la quantité d'électrons non appariés. La densité de spin d'un atome est égale à la différence entre le nombre d'électrons de spin α et le nombre d'électrons de spin β. On vérifie systématiquement ces densités de spin. Il arrive que la simple analyse visuelle des SOMO induise en erreur. Pour un EF singulet à couches fermées, tous les électrons sont appariés dans les OM. Dans les états excités triplets, un trou électronique se produit dans une OM ce qui crée une densité de spin égale à un, et l'électron transféré se localise dans une OM qui était vacante, pour une autre densité de spin égale à un. Pour les états excités triplets d'un complexe $[Ru(bpy)_2L_2]^{2+}$ sans symétrie, on s'attend à : (i) une densité de spin proche de un sur le ruthénium et de un sur un ligand bpy pour un état ^{3}MLCT ; (ii) une densité de spin proche de deux sur le métal pour un état ^{3}MC ; (iii) une densité de spin proche de deux sur un ligand bpy pour un état ^{3}LC ; (iv) une densité de spin proche de un sur chaque ligand impliqué dans la formation de l'état ^{3}LLCT.

Comme nous travaillons en U-DFT, il est nécessaire de vérifier la validité de l'état obtenu en calculant ce qu'on appelle sa contamination de spin. La contamination de spin est calculée par la formule suivante, valable pour des calculs *ab initio*, indicative en DFT :

$$< S^2 >_{UHF} = < S^2 >_{exact} + N_\beta - \sum_{i,j}^{all} \left| < \psi_i^\alpha | \psi_j^\beta > \right|^2$$

avec N_β le nombre d'électrons β. Pour rendre compte de la contamination de spin d'un état excité triplet, nous donnerons $<S^2> = 2,x$ avec x qui est la contamination de spin.

Dans un traitement non restreint sur le spin, la contamination de spin survient par le traitement séparé des spin-orbitales α et β. Plus la contamination de spin est élevée, plus l'état caractérisé résulte d'un mélange de différents états électroniques. On souhaite donc obtenir une faible contamination de spin.

On s'assure systématiquement par un calcul de fréquences, réalisé dans l'approximation harmonique, que l'état étudié est bien un minimum sur sa SEP. Par défaut, ces calculs sont effectués à 298,15 K sous une pression de 1atm. En prenant en compte les vibrations, on accède à l'énergie de point zéro (ZPE) de l'état considéré. Cette correction inclut les effets des vibrations persistantes à 0 K.

2.5.2 Cas particulier : les états excités ^{3}MC

Lorsque l'on cherche à synthétiser des complexes luminescents à température ambiante que ce soit pour des garanties de photostabilité ou encore pour la conception de diodes électroluminescentes, les états ^{3}MC, notamment pour des complexes polypyridyles de ruthénium, sont des états parasites par excellence. Ils peuvent piéger la luminescence depuis les états émissifs mais ils peuvent aussi être photoréactifs. Il est à noter que l'on ne possède pas d'information expérimentale sur ces états et que seuls les calculs permettent de les étudier. Nous avons développé ces dernières années un réel savoir-faire quant à leur optimisation. Ce savoir-faire nous semble être un outil très puissant car en principe, il devrait permettre de limiter considérablement les synthèses en écartant ou en approuvant, *a priori*, tout composé dont on aura déterminé au préalable s'il possède les propriétés de luminescence requises à température ambiante.

Il est en théorie envisageable de déterminer six états ^{3}MC, où les SOMO peuvent être portées par une des trois OM Ru-d(π), et la SOMO+1 par une des deux OM Ru-d(σ)*. Les modifications géométriques impliquées par une SOMO centrée sur une OM de type Ru-d(π) ou l'autre sont relativement similaires. En revanche, les structures engendrées par des SOMO+1 centrées sur une des deux OM Ru-d(σ)* sont très différentes l'une de l'autre. L'optimisation d'un état en U-DFT se fait de manière variationnelle et le calcul converge généralement sur l'état le plus bas pour un groupe d'espace et de spin donnés. Mais lorsque deux états possèdent un même groupe d'espace et de spin mais des géométries très différentes, il est alors possible de converger sur chacun d'eux. Les quatre autres états ^{3}MC sont trop proches géométriquement des deux autres et on ne peut donc pas les caractériser. Il en est

souvent de même pour les états ^{3}MLCT qui sont structurellement très proches les uns des autres.

Dans la plupart des cas, on recherche un état ^{3}MC à partir de l'état ^{3}MLCT que l'on a caractérisé au préalable. Pour ce faire, deux techniques sont envisageables. La première consiste à imposer la localisation de la SOMO+1 sur une OM de type Ru-d(σ)*. Dans un état ^{3}MLCT d'un complexe de la forme $[Ru(bpy)_2L_2]^{2+}$, la SOMO+1 est généralement centrée sur un ou deux ligands bpy. On veut donc transférer l'électron depuis cette OM vers une OM Ru-d(σ)*. De cette manière, on conserve la nature Ru-d(π) de la SOMO, c'est-à-dire du trou électronique mais on change celle de la SOMO+1 qui devient centrée sur une OM Ru-d(σ)*. Un tel couple SOMO/SOMO+1 est caractéristique d'un état ^{3}MC. Par convention, le trou électronique se produit dans une spin-orbitale β et la particule peuple une spin-orbitale α. On repère dans l'état ^{3}MLCT les deux spin-orbitales α vacantes possédant le plus de caractère Ru-d(σ)*. On les trouve dans la plupart des cas entre une et quinze orbitales au dessus de la SOMO+1. Généralement, l'une d'elles possède deux contributions antiliantes et l'autre quatre. A l'aide de vecteurs orbitalaires propres à l'état ^{3}MLCT, on impose un échange (swap) électronique entre la SOMO+1 centrée sur le ligand bpy et l'une ou l'autre des OM Ru-d(σ)*. On optimise ensuite ce système sous contrainte. On lui impose de conserver ce nouveau couple SOMO/SOMO+1. Cette méthode fonctionne relativement bien mais il n'est pas évident de caractériser les deux états ^{3}MC. Dans de nombreux cas, on n'en caractérise qu'un seul.

La deuxième technique implique le même repérage des deux spin-orbitales α Ru-d(σ)* dans l'état ^{3}MLCT. Cette fois ci, on s'intéresse à leurs orientations. On souhaite déterminer quelles vont être les liaisons dont les longueurs vont augmenter significativement. Lorsque cette identification est réalisée, on modifie manuellement la géométrie de l'état ^{3}MLCT. Pour les deux états ^{3}MC envisageables, on construit deux géométries où, en accord avec les interactions antiliantes au sein des SOMO+1 que l'on souhaite obtenir à la fin, on élonge certaines liaisons métal-ligand. Ces élongations doivent être prononcées pour éviter le retour sur l'état ^{3}MLCT. Typiquement, pour un état ^{3}MLCT de départ possédant des longueurs de liaisons Ru-N_{bpy} comprises entre 2,00 et 2,10 Å, on peut les élonger jusqu'à 2,40 Å. Evidemment, si une SOMO+1 ne présente pas de contribution antiliante entre le métal et un atome Y, on laisse la liaison Ru-Y inchangée. A partir des deux nouvelles géométries construites, on optimise deux états triplets.

Si aucune de ces deux techniques ne permet de converger sur un état ^{3}MC, on peut les combiner. D'ailleurs, au fil du temps, nous avons de plus en plus eu recours directement à cette technique hybride.

2.6 Calcul vertical de l'énergie d'émission

A partir de la géométrie de l'état excité déterminé, qu'il soit de type ^{3}MLCT, ^{3}LC ou ^{3}LLCT, on peut approximer l'énergie d'émission par le calcul de l'émission verticale que l'on nomme aussi calcul ΔSCF. L'émission d'un photon est un phénomène très rapide qui correspond à la désactivation radiative d'un électron. On peut donc estimer que les noyaux sont immobiles durant ce laps de temps. En réalisant le calcul de la différence d'énergie entre l'état triplet émissif le plus bas et l'état singulet à la géométrie de ce triplet, on approxime l'énergie restituée par phosphorescence. Si l'on souhaite améliorer la modélisation de l'émission d'un complexe, il est possible de prendre en compte les contributions des vibrations. Nous discuterons de cette possibilité dans une prochaine sous-partie.

2.7 Les états de transition

Pour déterminer si un état ^{3}MC va pouvoir désactiver un état émissif tel qu'un état ^{3}MLCT, on peut en premier lieu considérer la différence d'énergie adiabatique qui les sépare. Cette donnée est purement thermodynamique. Elle indique la différence d'énergie électronique de ces deux états sur leurs SEP. Nous rappelons que l'erreur de la méthode DFT sur l'énergie électronique d'un état est d'environ 2-3 kcal/mol [44]. Ainsi, pour des différences d'énergies adiabatiques comprises environ entre – 6 kcal/mol et + 6 kcal/mol, il est délicat d'affirmer si oui ou non, l'état ^{3}MC va pouvoir piéger l'état émissif. Dans ces cas, on considère que l'information thermodynamique est insuffisante. En revanche, elle est suffisante si : (i) l'état ^{3}MLCT est environ plus stable de plus de 6 kcal/mol que l'état ^{3}MC, on peut présumer que le complexe sera luminescent à température ambiante (ii) l'état ^{3}MC est environ plus stable de 6 kcal/mol que l'état ^{3}MLCT, on peut présumer que le complexe ne sera pas luminescent à température ambiante. Toutefois, concernant cette dernière assertion, nous avons montré au cours de nos travaux [26] que l'aspect cinétique ne devait pas être négligé. On cherche donc à déterminer l'énergie de la barrière d'activation qui sépare l'état ^{3}MLCT de l'état ^{3}MC. Pour calculer cette barrière, il est nécessaire de déterminer l'état de transition qui

relie ces deux états. Il peut arriver qu'un état ^{3}MLCT soit nettement moins stable qu'un état ^{3}MC mais que la barrière associée à l'état de transition soit si importante qu'une fois cet état ^{3}MLCT formé, il ne peut pas être désactivé par l'état ^{3}MC.

La détermination d'un état de transition triplet (^{3}ET) n'est pas aisée. Pour ce faire, nous avons employé le programme Gaussian 09. Pour approximer la structure de l'état de transition permettant le passage d'un état A à un état B dans un complexe donné, on réalise une interpolation linéaire entre les géométries de ces deux états. Par exemple, la première géométrie est construite avec 90% de A et 10% de B, la seconde avec 80% de A et 20% de B et ainsi de suite jusqu'à 10% de A et 90% de B. On obtient par cette méthode une première approche, grossière, du passage structurel de l'état A à l'état B. On calcule ensuite l'énergie de chacune de ces géométries et on analyse les densités de spin qui leurs sont associées. On dessine ainsi un profil d'énergie de A vers B qui comporte idéalement un unique maximum sauf dans certains cas où le passage direct de A à B est très haut en énergie et où un troisième état doit être déterminé, voire un quatrième. Pour le passage d'un état ^{3}MLCT à un état ^{3}MC, on s'attend à avoir un état de transition qui aura plus ou moins une densité de spin sur le ruthénium égale à 1,5. Cependant, en accord avec le postulat de Hammond [37], l'état de transition peut très bien posséder un fort caractère MLCT ou un fort caractère MC et il n'est donc pas systématiquement centré entre les deux.

Si nous en restons au cas idéal, à partir de l'état le plus haut en énergie et présentant une densité de spin sur le métal comprise entre 1,2 et 1,7, on réalise un calcul de fréquences. A partir de ce calcul, on optimise l'état de transition en employant ces fréquences. Lorsque le calcul a convergé, on calcule de nouveau les fréquences associées à cet état. S'il s'agit bien d'un état de transition du premier ordre, il ne doit posséder qu'une unique fréquence imaginaire qui correspond à l'élongation des liaisons entraînant le passage de l'état ^{3}MLCT à l'état ^{3}MC. Si l'on rencontre des difficultés à converger sur un état de transition, il est aussi possible de geler ou de ne faire varier que certaines liaisons. On gèle les liaisons dont les longueurs restent similaires dans les deux états. Toutefois, comme nous le verrons par la suite, cette astuce peut induire en erreur car il arrive que l'état ^{3}ET possède des caractéristiques propres. Par exemple, une liaison Ru-N peut posséder une longueur proche dans les états ^{3}MLCT et ^{3}MC mais être significativement plus longue dans l'état de transition.

Tous les complexes que nous avons étudiés au cours de ces travaux sont luminescents à 77 K. Ceux qui le sont aussi à 298 K sont plus rares et ce sont ceux pour lesquels nous cherchons à rationaliser cette propriété par la détermination de l'état de transition reliant l'état

émissif et l'état ^{3}MC. Nous avons donc conservé les paramètres par défaut lors de tous nos calculs de fréquences pour étudier les propriétés photophysiques des complexes à 298 K.

Pour déterminer la barrière d'activation ^{3}MLCT→^{3}MC ou ^{3}MC→^{3}MLCT, on calcule la différence d'enthalpie libre de l'état ^{3}MC ou ^{3}MLCT avec l'état ^{3}ET. On accède à l'enthalpie libre des états par les équations suivantes dont les résultats sont données dans le fichier de sortie Gaussian lorsqu'on réalise un calcul de fréquence :

$E_0 = E_{élec}+ZPE$

$E = E_0 + E_{vib} +E_{trs} +E_{rot}$ avec E l'énergie totale du système

$H = E +RT$ avec H l'enthalpie du système

$G = H –TS$ avec G l'enthalpie libre de Gibbs et S l'entropie

Il ne reste donc plus qu'à soustraire l'enthalpie libre de l'état de départ à celle de l'état de transition pour obtenir l'énergie de la barrière d'activation à franchir pour accéder à l'état d'arrivée.

Si l'on veut être tout à fait certain que l'état de transition que l'on a déterminé est effectivement celui que l'on cherche, il est possible de réaliser un calcul Intrinsic Reaction Coordinate (IRC). Ce calcul consiste à se déplacer de part et d'autre de la barrière et d'analyser si chaque chemin converge bien vers les deux états à partir desquels on a optimisé l'état de transition. Ces calculs sont très chronophages. Nous les avons réalisés dans le cadre d'une publication.

2.8 Les modèles de solvatation

Par défaut, une optimisation de géométrie se fait dans le vide lorsque l'on emploie des logiciels comme Gaussian ou NWChem. Si on le souhaite, il est possible de modéliser les effets d'un solvant sur un soluté. On peut par exemple le traiter de manière explicite en construisant une cage complète de molécules de solvant autour du complexe étudié. Cette manière de procéder entraîne une augmentation considérable du temps de calcul. Il est possible de contourner ce problème en employant la méthode QM/MM (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics) [38] dans laquelle seule la molécule étudiée est traitée de manière quantique tandis que les molécules de solvant sont traitées de manière classique, ce qui allège les calculs. Nous n'avons cependant pas employé ces méthodes dans nos travaux.

Remarquons qu'il est aussi possible de ne traiter explicitement qu'une seule molécule de solvant. Par exemple, si on estime qu'un seul site d'un complexe sera susceptible de former une liaison hydrogène avec une molécule de solvant. En effet, les liaisons hydrogènes ne sont pas décrites par les modèles implicites. Nous avons donc eu recours à cette méthode dans un cas spécifique.

Nous avons plutôt opté pour les modèles de traitement implicite du solvant. Ces modèles ont un faible coût calculatoire en comparaison aux modèles explicites (ne faisant pas appel à la méthode QM/MM). Nous avons largement usité le modèle Conductor-like Screening Model (COSMO) de Klamt [39] implémenté dans NWChem ainsi que le modèle Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM) [40], implémenté dans Gaussian, qui conserve une grande partie du formalisme COSMO. COSMO se base initialement sur les conditions limites d'un conducteur idéal (constante diélectrique infinie) pour modéliser le solvant. Dans ce cas, le solvant est assimilé à un conducteur idéal qui masque la densité de charge du soluté. On utilise ensuite le facteur correctif aux charges apparentes f(ε) pour sortir du cas du conducteur idéal, calculer les vraies charges ponctuelles et obtenir une constante diélectrique finie :

$$f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + x}$$

Avec COSMO, x est fixé à 0,5 et dans CPCM, à 0. Le solvant est donc traité comme un continuum polarisable qui entoure le soluté piégé dans une cavité. Cette cavité est construite en prenant comme origines les atomes composant le soluté. Une sphère est ensuite construite autour de chaque atome et, de manière empirique, on lui affecte un rayon environ 20% plus grand que le rayon Van der Waals associé à la nature de l'atome considéré. Cette cavité est ensuite découpée en segments possédant une charge de surface constante. La précision du découpage va améliorer la description du solvant. Une fois les charges de la surface du solvant bien établies, le solvant polarise les charges du soluté et en retour, le soluté polarise les charges du solvant.

Bien que cela puisse sembler étrange pour conclure cette section, notons que l'auteur de COSMO considère que ce modèle, tout comme CPCM, est désuet et que pour accéder au sens physique d'un solvant, il serait beaucoup plus correct d'employer un modèle comme COSMO-RS (COSMO for Real Solvent) qui introduit des données thermo statistiques [41]. Un tel modèle prend en compte l'énergie de cavitation (ignorée dans le modèle COSMO),

c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour écarter des molécules de solvant et y placer une molécule. En effet, l'énergie de cavitation est dépendante de la nature du solvant. On comprend bien qu'une telle énergie est plus importante pour un solvant polaire protique que pour un solvant apolaire aprotique. Cette quantité d'énergie peut paraitre négligeable devant l'énergie électronique de l'état d'un complexe (quelques kcal/mol), mais elle peut devenir primordiale lorsque l'on compare des différences d'énergie entre deux états excités triplets ou plus particulièrement lorsque l'on travaille sur des isomérisations. Dans le futur, et tout d'abord par curiosité, nous pourrions être amenés à tester ce modèle.

2.9 Simulation des spectres d'émission résolus en vibration (VRES)

Lorsque nous déterminons une énergie d'émission à partir d'un calcul ΔSCF, on considère que l'état émissif est totalement relaxé sur sa SEP et qu'il n'y a aucun mouvement des noyaux durant la désactivation radiative de l'électron. De plus, la ZPE n'est pas prise en compte. Durant un transfert électronique très rapide, les noyaux restent immobiles. Ceci constitue l'approximation Franck-Condon classique. En réalité, après la transition électronique, les noyaux des complexes vibrent autour de leurs positions d'équilibre. Selon la température, la désactivation radiative se produit depuis un des premiers états vibrationnels de l'état excité vers les différents états vibrationnels de l'état fondamental. Le spectre d'émission global d'un échantillon va être composé de toutes ces transitions. La formulation quantique du principe de Franck-Condon est que l'intensité de la transition vibronique va être proportionnelle au carré de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'ondes vibrationnelles des deux états impliqués dans la transition et pour lesquels les moments dipolaires sont approximés comme étant identiques. On nomme cette intégrale de recouvrement le facteur de Franck-Condon. Outre la proportionnalité aux facteurs de Franck-Condon, l'intensité d'une transition dépend surtout des règles de sélection spectroscopique de spin, de celles de Laporte, ainsi que de l'importance du module des composantes du moment dipolaire de transition électrique entre l'état fondamental et l'état excité (absorption) ou entre l'état excité et l'état fondamental (émission).

Dans l'ensemble de nos travaux, nous ne considérons que des phénomènes de phosphorescence, interdits par le spin. Ceci ne présente pas de problème car nous ne discutons pas des intensités absolues des spectres obtenus. En revanche, nous nous intéressons à leur forme et celles-ci ne sont pas dépendantes du module du moment dipolaire de transition

électrique mais uniquement des vibrations. Nous fixons chaque composante de ce moment comme étant égale à un. Toutefois, si besoin était, nous pourrions calculer le couplage spin-orbite de l'état excité triplet pour obtenir son moment dipolaire et quantifier l'intensité des transitions.

Pour déterminer les VRES de nos systèmes, nous avons employé les programmes FCclasses [42] et Orca_asa [43] qui travaillent dans le cadre de l'approximation harmonique. Ces programmes sont conçus pour calculer les facteurs de Franck-Condon et donc les transitions vibroniques qui couplent un état initial à un état final. Nous avons calculé des VRES à partir de couples ^{3}MLCT/EF ou encore ^{3}LC/EF. Pour pouvoir procéder à de tels calculs, il est nécessaire de connaître : (i) les coordonnées cartésiennes de chaque atome et leur masse atomique (ii) la différence d'énergie adiabatique entre les deux états étudiés (iii) les fréquences qui leur sont associées (iv) les moments dipolaires de transition électrique.

En pratique, nous n'utilisons le programme FCclasses que pour déterminer les « déplacements chimiques adimensionnels ». Ces déplacements sont déterminés à partir des coordonnées cartésiennes et des fréquences de chaque état. Il s'agit de projeter la structure de l'état initial sur celle de l'état final en suivant les modes normaux. On emploie ensuite ces déplacements dans le fichier input du programme Orca_asa. On vérifie systématiquement que l'énergie de réorganisation calculée par ces programmes est proche de celle que l'on obtient en DFT en calculant la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état singulet à la géométrie de l'état excité triplet. On s'assure ainsi que l'on peut bien travailler dans le cadre de l'approximation harmonique. Si celle déterminée par le programme est absurde, il se peut que celui-ci ait rencontré des difficultés pour projeter la structure d'un état à l'autre avec des coordonnées cartésiennes. Pour palier ce problème, il est possible de passer en coordonnées internes. Une fois qu'un nouveau jeu de coordonnées est établi, les programmes calculent les facteurs de Franck-Condon à partir desquels il est possible de tracer les VRES.

Il est indéniable que le programme FCclasses prend en compte plus de paramètres que le programme Orca_asa mais il en résulte que les temps de calcul sont considérablement plus importants. En effet, contrairement à FCclasses, le programme Orca_asa travaille dans l'approximation parallèle dans laquelle les coordonnées des modes normaux de vibration Q_x de l'état initial sont considérés comme étant identiques aux coordonnées Q'_x de l'état final. Pour vérifier si nous pouvons travailler dans cette approximation, nous avons choisi de comparer les VRES obtenus par chacun de ces programmes. Nous avons optimisé et calculé les fréquences de l'état fondamental de symétrie D_3 ainsi que de l'état ^{3}MLCT de symétrie C_2 du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. A partir de ce couple, nous présentons les VRES obtenus sur la

figure 2.1. Comme nous pouvons le constater, ces deux spectres sont similaires. Cependant, sur un monoprocesseur, une dizaine de jours ont été nécessaires pour obtenir le VRES avec FCclasses contre quelques secondes avec Orca_asa. Pour ce type de système, il semble que le programme Orca_asa est amplement suffisant et que l'on peut travailler sans crainte dans l'approximation parallèle. Pour cette raison, nous n'utiliserons que celui-ci par la suite.

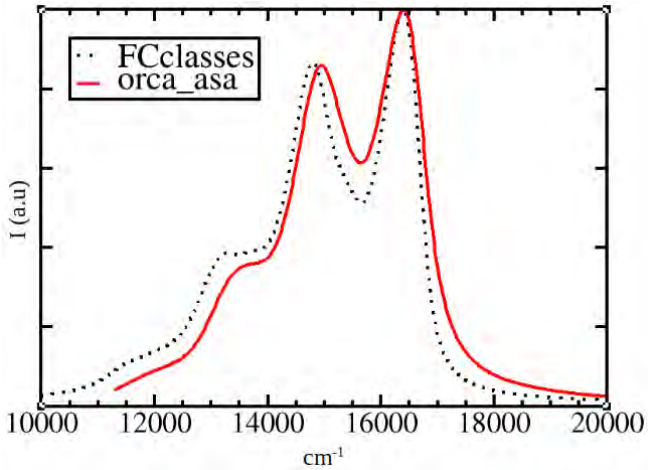


Figure 2.1 : VRES du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ obtenus avec Orca_asa et FCclasses

Nous avons employé Orca_asa dans sa version Independent Mode Displaced Harmonic Oscillators with Temperature (IMDHOT) qui s'appuie sur une distribution de Boltzmann pour simuler les effets de la température. On présente sur la figure 2.2 un exemple de spectre photoélectronique avec ses contributions liées à la température.

Dans la version IMDHOT, le programme continue de travailler dans l'approximation parallèle mais ne considère plus que la différence d'énergie entre les modes normaux Q_1 et Q_2 de l'état fondamental est la même que celle entre les modes normaux Q'_1 et Q'_2 de l'état excité. Comme nous allons le voir à travers l'exemple du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, il est ainsi possible de simuler les effets de la température de manière très satisfaisante. A partir du couple EF/^{3}MLCT déterminé précédemment pour ce complexe, nous avons tracé les VRES à 100 K, 170 K et 300 K. Ces VRES, présentés sur la figure 2.3, sont remarquables puisqu'ils reproduisent bien les spectres d'émission obtenus expérimentalement par Harrimann *et al* [44] à ces mêmes températures.

Lorsque la température augmente, il a été observé expérimentalement une perte de la structure du spectre d'émission. Cette déstructuration est bien modélisée par le calcul. Par ailleurs, les énergies obtenues sont proches des valeurs expérimentales. A 300 K, notre modélisation indique une légère structure résiduelle. Celle-ci n'est vraisemblablement pas détectable expérimentalement.

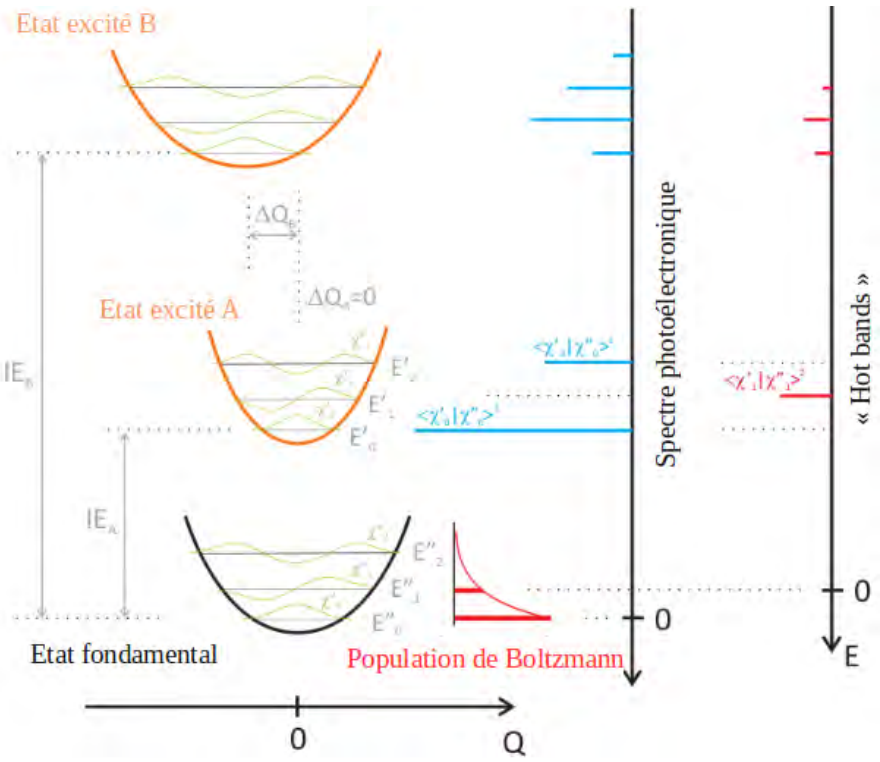


Figure 2.2 : contribution de la température à un spectre photoélectronique. Avec χ' et χ'' les fonctions d'ondes vibrationnelles, ΔQ le déplacement de la géométrie d'équilibre de l'état ciblé selon la coordonnée normale Q, <χ'|χ''> le facteur de Franck-Condon, E_i l'énergie des niveaux vibrationnels, IE la différence d'énergie adiabatique. Figure extraite de [45].

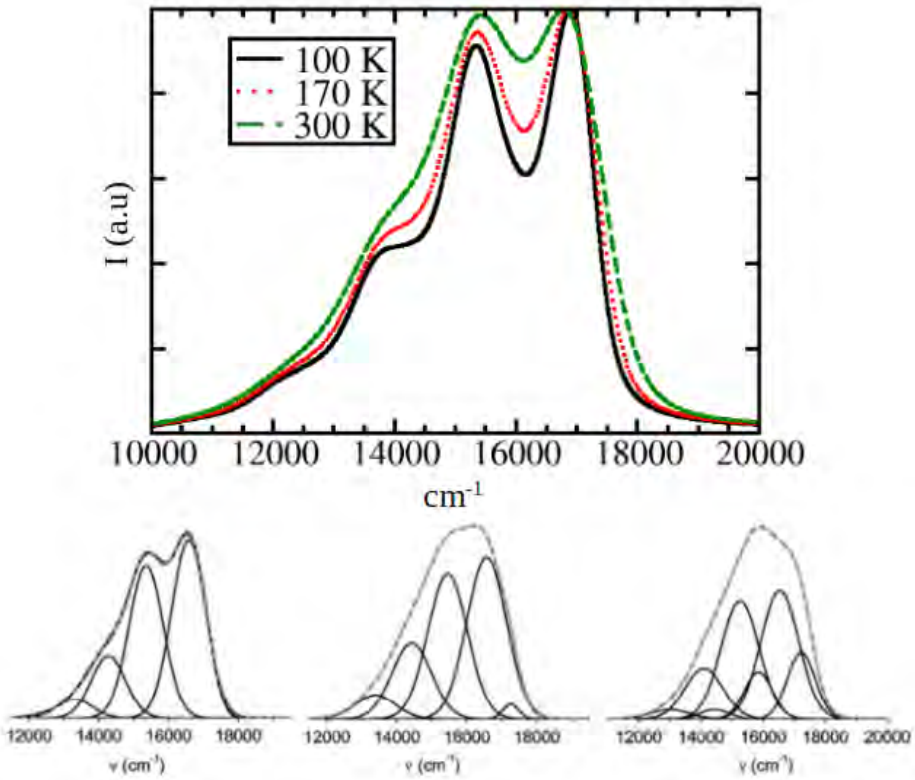


Figure 2.3 : comparaison entre les spectres d'émission expérimentaux du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ réalisés à 100 K, 170 K et 300 K [44] (en bas, de gauche à droite, enveloppe principale) et les VRES calculés à ces mêmes températures avec Orca_asa (en haut).

Au cours de nos travaux, nous avons systématiquement conservé les mêmes paramètres de demi-largeur de bande à mi-hauteur pour simuler les VRES (200 cm^{-1}).

Souhaitant tester la simulation de VRES pour un état de nature ^{3}LC, nous nous sommes intéressés au complexe $[Rh(bpy)_3]^{3+}$ qui possède un spectre d'émission très caractéristique [46, 47]. Nous avons donc optimisé et calculé les fréquences de l'état fondamental de symétrie D_3 et de l'état ^{3}LC de symétrie C_2 de ce complexe. Encore une fois la comparaison entre le VRES obtenu et le spectre d'émission expérimental présentée sur la figure 2.4 est très satisfaisante, que ce soit pour la forme ou les énergies des bandes calculées. Nous avons ajouté sur cette figure la différence d'énergie adiabatique E_{00} entre l'état ^{3}LC et l'état fondamental ainsi que l'énergie d'émission déterminée à partir de l'état ^{3}LC par un calcul ΔSCF. De cette manière, on remarque que le E_{00} ne contribue pas au VRES du complexe $[Rh(bpy)_3]^{3+}$ et que la modélisation de ce VRES permet d'améliorer l'accord théorie expérience sur l'énergie d'émission par rapport au calcul ΔSCF.

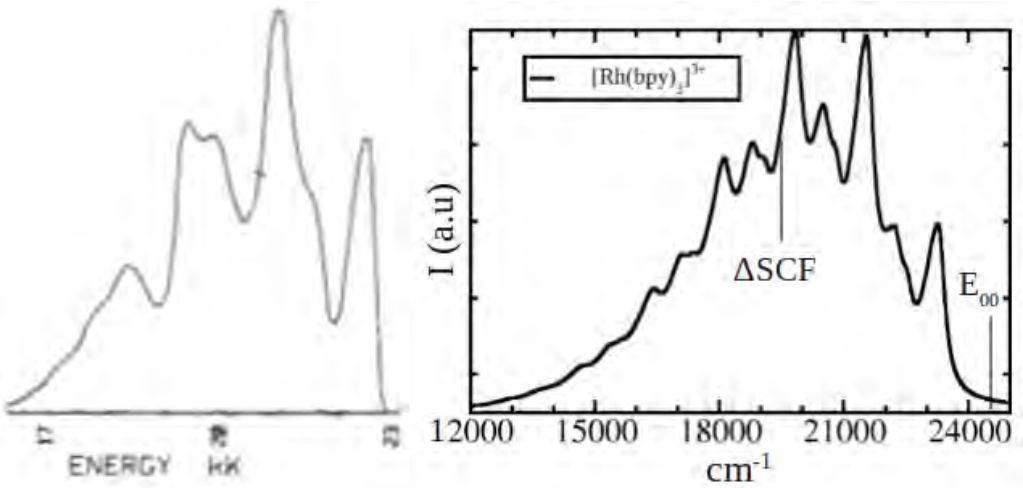


Figure 2.4 : spectre d'émission expérimental (à g.) et VRES calculé avec Orca_asa (à d.) du complexe $[Rh(bpy)_3]^{3+}$

2.10 Récapitulatif des paramètres énergétiques remarquables

Nous allons à présent récapituler les paramètres énergétiques remarquables, c'est-à-dire auxquels nous pouvons avoir accès par les calculs de type DFT et auxquels nous allons nous intéresser tout au long de ces travaux. Considérons que l'on a préalablement déterminé les minima de l'état fondamental, d'un état ^{3}MLCT et d'un état ^{3}MC. Nous avons représenté les SEP de ces états pour un complexe donné sur la figure 2.5. Les SEP sont en pointillés car

nous ne connaissons pas leurs formes exactes.

Les quantités d'énergie 1 et 2 correspondent respectivement à l'enthalpie libre nécessaire pour passer de l'état ^{3}MLCT à l'état ^{3}MC et inversement (en incluant la ZPE). On a accès à ces valeurs en déterminant l'état de transition qui relie l'état ^{3}MLCT à l'état ^{3}MC. Elles indiquent si les propriétés thermodynamiques et cinétiques de ce complexe sont telles que l'état ^{3}MC sera en mesure de désactiver ou non l'état ^{3}MLCT et donc de quencher la luminescence.

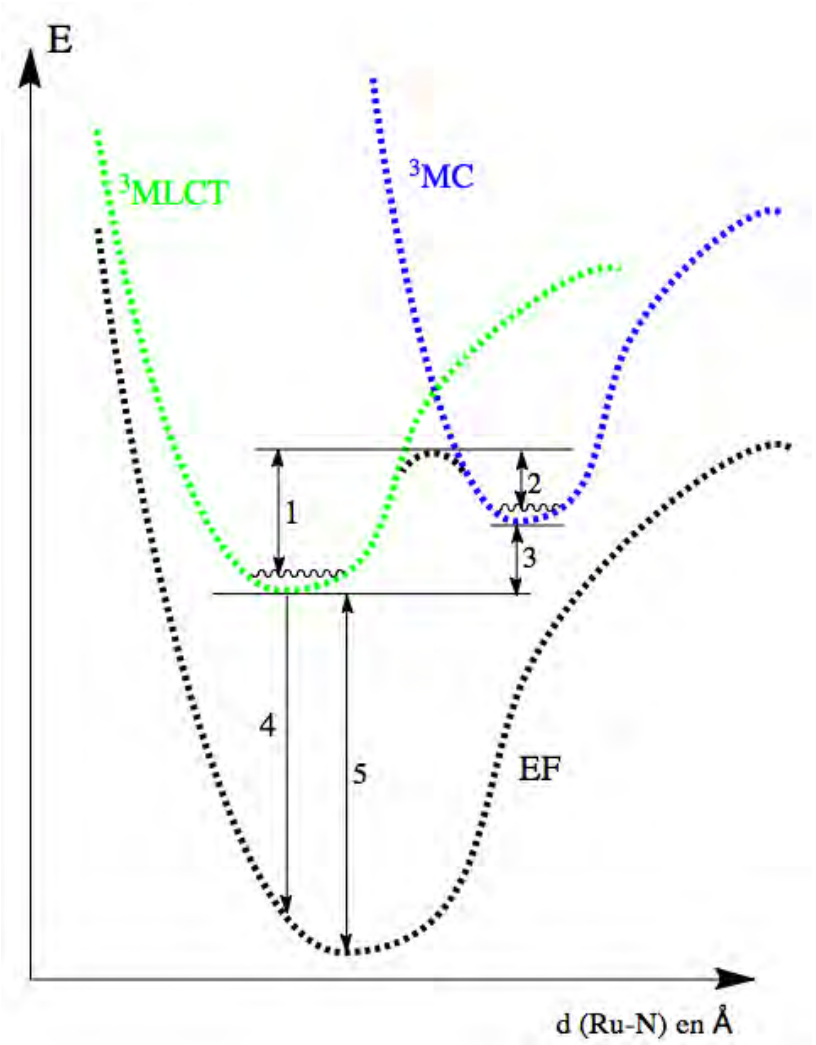


Figure 2.5 : paramètres énergétiques remarquables

La quantité d'énergie 3 correspond à la différence d'énergie adiabatique entre les états ^{3}MLCT et ^{3}MC et n'inclut pas la ZPE. C'est une donnée purement thermodynamique.

La quantité d'énergie 4 correspond au calcul ΔSCF de l'énergie d'émission depuis l'état ^{3}MLCT. Pour cela, on calcule l'énergie du singulet à la géométrie de l'état ^{3}MLCT qui est un minima. Pour finir, la différence d'énergie 5, que l'on notera E_{00}, est la différence

d'énergie adiabatique entre l'état ^{3}MLCT et l'état fondamental. Cette quantité est notamment nécessaire lorsque l'on souhaite déterminer des VRES avec les programmes FCclasses et Orca_asa.

2.11 Analyse Natural Bond Orbital (NBO)

2.11.1 Fondements

Dans le cadre de notre collaboration théorie/expérience, l'analyse NBO (Natural Bond Orbital) constitue un outil de choix [48]. D'une part, la NBO permet de traduire la fonction d'onde (ou la densité électronique) d'une molécule en termes de structure de Lewis. Or, la structure de Lewis reste le modèle de répartition électronique le plus courant dans la communauté des chimistes. Ainsi, cette approche renforce notre dialogue avec les expérimentateurs. D'autre part, la NBO est d'autant plus pertinente lorsqu'elle est employée pour décrire des systèmes d'une même famille. En l'occurrence, nous travaillons sur des composés qui possèdent de nombreux dénominateurs communs. Par cette analyse, nous obtenons entre autres des précisions sur les charges électroniques portées par chaque atome, sur les ordres et les natures des liaisons et nous pouvons systématiquement procéder à une analyse comparative des caractéristiques d'un état électronique à l'autre pour un complexe donné ou encore comparer différents complexes.

Dans le formalisme NBO, la densité électronique est décrite de la manière suivante : (i) paire d'électrons de cœur (CR) (ii) paire d'électrons non liants (lone pair, LP) et (iii) paire d'électrons liants (bonding, BD) où formellement, chaque atome impliqué dans la liaison fournit un électron. Ces deux derniers types de paires d'électrons constituent le squelette des structures de Lewis. Il est formé par un jeu complet de NBO orthonormales. Les NBO résiduelles, dites de type Non Lewis (NL), décrivent les effets de résonance liés à la délocalisation. Elles correspondent à l'écart qu'il existe, pour une molécule donnée, avec la description que donnerait la théorie de Lewis. Cet écart permet d'estimer la proximité qu'il existe entre la fonction d'onde et le modèle de Lewis associés au système étudié.

Les NBO sont tout d'abord formulées en termes de Natural Atomic Orbitals (NAO). Ces NAO constituent un jeu complet d'orbitales atomiques (AO) qui sont orthonormales et qui vont décrire les AO de chaque atome au sein d'une molécule. Si l'on considère un atome isolé, ces NAO sont équivalentes aux Atomic Natural Orbital (ANO). Mais si l'on s'intéresse à une molécule, les interactions entre différents atomes vont modifier les formes, les énergies

ainsi que l'occupation de ces orbitales. Ces dernières deviennent des NAO. Pour déterminer les NAO, considérons la matrice densité, que l'on peut scinder en blocs (ou éléments) diagonaux et extra-diagonaux :

$$P = \begin{matrix} P_A & P_{AB} & \cdots & P_{AN} \\ P_{BA} & P_B & \cdots & P_{BN} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{NA} & P_{NB} & \cdots & P_N \end{matrix}$$

Les éléments P_X résultent uniquement des orbitales d'un même atome, les P_{XY} de l'interaction entre deux orbitales portées par deux atomes différents. La diagonalisation de ces premiers blocs délivre un jeu de vecteurs propres associé à un jeu de valeurs propres. C'est ainsi que nous obtenons les NAO de chaque atome. Les NAO maintiennent l'orthogonalité entre celles qui sont intra atomique et celles qui sont inter atomiques.

Intrinsèquement aux NAO, il est possible de décrire une quantité électronique qui correspond à la population de chaque orbitale de chaque atome. L'analyse de la population naturelle d'un atome donné correspond à la somme de l'occupation de chacune des NAO portée par un atome. La charge naturelle de l'atome est donc égale à la différence entre la charge atomique de l'atome et sa population naturelle (ce que l'on appellera par la suite la charge NPA d'un atome). La charge NPA est un indice remarquable de par son indépendance vis-à-vis de la base atomique usitée et par la satisfaction systématique du principe de Pauli.

On définit ensuite les NAO de chaque atome selon qu'elles sont porteuses d'une paire libre, porteuses d'un électron célibataire permettant de former une liaison covalente ou encore inoccupées. Si l'on considère la matrice densité suivante $P^{(AB)}$:

$$P^{(AB)} = \begin{matrix} P_A & P_{AB} \\ P_{BA} & P_B \end{matrix}$$

La diagonalisation de cette matrice délivre un jeu d'orbitales propres obtenues à partir des NAO des atomes A et B. Ces orbitales correspondent soit : (i) à des paires libres localisées sur l'atome A ou B, (ii) à des orbitales décrivant la liaison A-B (iii) à un mélange entre ces deux dernières. Pour pouvoir isoler chacune d'elles, on définit une nouvelle matrice densité à partir de laquelle on obtient une description des orbitales de type Lewis et dont il résulte la description des NBO (BD ou LP) à partir de NAO. L'occupation de ces orbitales répond bien au principe d'exclusion de Pauli.

Dans les cas où nous sommes amenés à discuter des ordres de liaison, nous relevons l'indice de liaison de Wiberg (WBI). Cet indice est calculé en sommant le carré des éléments extra-diagonaux de la matrice densité. On nommera le WBI total d'un atome, la somme des WBI de l'atome considéré.

Au cours de cette thèse, nous avons largement étudié les Natural Localized Molecular Orbitals (NLMO) des complexes. Ces NLMO sont issues de l'analyse perturbative au second ordre qui décrit les interactions donneur-accepteur entre les NBO occupées et les NBO vides. Cette analyse permet d'évaluer l'énergie de stabilisation résultant du transfert d'une partie de la densité électronique d'une NBO de type « donneur » vers une NBO de type « accepteur ». Cette énergie s'exprime en kcal/mol. On interprète des délocalisations importantes (> 10 kcal/mol) comme étant des contributions significatives des structures de résonance. Les NLMO donnent donc une vision semi-localisée des NBO et sont particulièrement pertinentes pour élucider les caractéristiques de certaines liaisons comme leur délocalisation en direction des atomes environnants. Les NLMO sont le résultat de toutes les délocalisations depuis les NBO. Elles permettent de conserver la double occupation électronique et garantissent une équivalence avec les OM canoniques au sens du théorème de Fock. Elles sont donc tout à fait adaptées pour interpréter la fonction d'onde d'une molécule obtenue à partir de la DFT.

Tout ce qui a été énoncé ici pour des structures à couches fermées est aussi vrai pour des systèmes à couches ouvertes. La séparation entre les spin-orbitales α et β permet une analyse très fine faisant ressortir l'asymétrie qu'il existe par exemple dans les états triplets. L'utilisation de la NBO dépasse la théorie VSEPR comme nous le verrons dans certains cas. Lorsqu'on travaille en NBO ou en NLMO, il n'est pas rare de rencontrer des hybridations inhabituelles et pourtant tout aussi réalistes que celles proposées dans l'approximation VSEPR [49].

2.11.2 Utilisation de la NBO pour l'analyse de l'état fondamental et d'un état ^{3}MLCT du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

Pour nous familiariser avec la NBO dont nous faisons une utilisation intensive, nous présentons dans cette partie l'étude par l'analyse NBO de l'état fondamental de symétrie D_3 et de l'état ^{3}MLCT de symétrie C_2 du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Dans l'état ^{3}MLCT de symétrie D_3, l'électron est transféré depuis le métal sur les trois ligands bpy [24]. Il existe aussi un état ^{3}MLCT de symétrie C_2 dans lequel l'électron est transféré sur un unique ligand bpy. Nous ne

nous sommes intéressés qu'à ce second cas. Dans cette partie, nous allons montrer comment on peut employer la NBO pour analyser ces deux états et leurs différences. Le ligand bpy qui accepte l'électron dans l'état ^{3}MLCT va être au centre de notre étude. La numérotation des atomes de ce ligand bpy est donnée sur la figure 2.6.

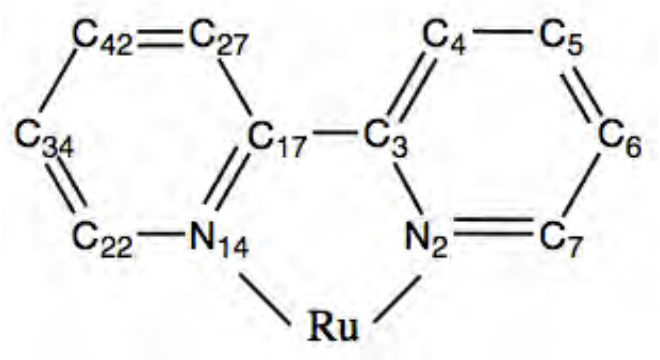


Figure 2.6 : numérotation des atomes du ligand bpy

a) L'état fondamental

Comme vu au 2.11.1, la description des liaisons de l'état d'un complexe peut se faire par analyse des NBO, qui sont des orbitales localisées, mais aussi par l'analyse des NLMO qui sont dites semi-localisées. Ci-dessous, nous comparons ces deux approches en ce qui concerne la description de la liaison inter pyridine C_3-C_{17} du ligand bpy dans l'état fondamental :

	NBO	NLMO
Occupation électronique de l'orbitale	(1,98)	(2,00)
Type d'orbitale	BD (1) C_3-C_{17}	98,8% BD (1) C_3-C_{17}
Répartition de la densité électronique :	50,0%-50,0%	49,4%-49,4%
Hybridation de chaque atome dans cette liaison :	$sp^{2,1}$-$sp^{2,1}$	$sp^{2,4}$-$sp^{2,4}$

La liaison C_3-C_{17} est la liaison inter-pyridines. L'analyse NBO la décrit comme une liaison de type liante (BD) contenant 1,98 électron. Cette densité électronique est répartie équitablement entre les deux atomes de carbone (50%-50%), et chacun de ces atomes est hydridé $sp^{2,1}$ dans cette liaison. La carence d'électron associée à cette NBO de type BD, c'est-à-dire la densité électronique « Non Lewis » est égale à 0,02 électron. Cette valeur est très faible, ce qui indique que cette liaison est très localisée. La description de cette liaison BD par une orbitale de type NLMO ne devrait donc pas trop différer. En effet, la NLMO BD (1) C_3-

C_{17} correspondante, peuplée selon le schéma de Lewis (avec 2,00 électrons par liaison) se voit affectée d'un coefficient de localisation proche de 100%. Là où réside tout l'intérêt de la NLMO, c'est qu'elle nous indique comment va se répartir la densité électronique manquante. Dans le cas de la NLMO BD (1) C_3-C_{17}, cette carence électronique est faible et nous ne la détaillerons pas. Disons qu'elle se délocalise très faiblement en direction de tous les atomes voisins. Cependant, remarquons que l'hybridation de cette liaison en NLMO est un peu différente de celle donnée par la NBO. A cette NBO BD (1) C_3-C_{17} correspond une NBO notée BD* (1) C_3-C_{17} qui est vide dans ce cas. Les BD* ne doivent pas être vues comme étant de simples orbitales antiliantes. En effet, pour étayer ce propos, nous allons citer Weinhold [50], qui discute de l'analyse NBO de la molécule diatomique HF et en particulier de la BD* H-F associée à cette liaison :

« Far from being 'anti' to bonding, this valence-shell NBO represents residual valence-shell combining power, the unused 'acceptor' capacity for additional bonding interactions with suitable L-type 'donor' orbitals of the intra- or intermolecular environment. However, as shown by its vanishing occupancy, such acceptor (Lewis acid) capacity remains unused in HF and ot her diatomics, so the importance of BD type NBO only becomes apparent in more complex species.»*

Les BD* sont donc définies comme des orbitales au potentiel accepteur. Et effectivement, l'importance de ces NBO BD* apparaît lorsque l'on étudie l'état fondamental du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et notamment pour la description des liaisons doubles. Par exemple, si nous nous intéressons à la liaison C_{27}-C_{42}, au cœur du cycle aromatique, deux descriptions s'offrent à nous (notons que notre version de NBO ne nous permettait pas d'obtenir les NLMO BD*) :

NBO	Liaison σ	NLMO
(1,98) BD (1) C_{27}-C_{42}		(2,00) 99,1% BD (1) C_{27}-C_{42}
50,7%-49,3%		50,3%-48,9%
$sp^{1,8}$-$sp^{1,9}$		$sp^{2,0}$-$sp^{2,1}$

De nouveau, on remarque que la description semi-délocalisée modifie légèrement l'hybridation des atomes au sein de la liaison. Cette liaison simple est très localisée et la description NLMO est très proche de la description NBO. En revanche, la liaison double se

forme par recouvrement entre les orbitales p de chaque atome de carbone et, comme en attestent les descriptions suivantes, elle se délocalise remarquablement :

NBO	Liaison π	NLMO
(1,61) BD (2) C_{27}-C_{42}		(2,00) 77,7% BD (2) C_{27}-C_{42}
52,7%-47,3%		43,1%-34,6%
p-p		p-p

Dans la description NLMO, 77,7% de deux électrons se trouvent localisés sur les atomes C_{27} et C_{42}. La densité électronique restante se délocalise vers les orbitales p des atomes suivants :

5,7% N_{14} / 8,4% C_{17}
3,6% C_{22} / 4,2% C_{34}

Soit 14,1% vers la liaison C_{17}-N_{14} et 7,8% vers la liaison C_{22}-C_{34}. Nous remarquons ici l'intérêt que présente la description NLMO. On peut quantifier et connaître vers quels types d'orbitales de quels atomes se délocalise la densité électronique manquante dans une orbitale donnée par rapport au schéma de Lewis. Dans ce cas-ci, on retrouve la conjugaison du système π d'un cycle aromatique. On peut faire les mêmes observations et analyses sur les liaisons N_{14}-C_{17} et C_{22}-C_{34}.

En NBO, les deux BD* associées à la BD (1) et BD (2) de la liaison C_{27}-C_{42} sont :

(0,01) BD* (1) C_{27}-C_{42}
(0,27) BD* (2) C_{27}-C_{42}

La NBO BD* (2) C_{27}-C_{42} est occupée par une densité électronique de 0,27 électron. Ceci est dû à la délocalisation des BD (2) associées aux liaisons π N_{14}-C_{17} et C_{22}-C_{34} vers cette orbitale. Tout comme les NLMO, les NBO BD* permettent elles aussi de décrire la conjugaison dans les systèmes aromatiques.

Pour analyser la délocalisation de la NBO BD (2) C_{27}-C_{42} vers les orbitales p des atomes voisins, il faut se référer à la section « Second order perturbation theory analysis of

Fock matrix in NBO basis » du fichier de sortie. Cette NBO est de type donneur. Les BD* des liaisons environnantes constituent des NBO de type « accepteur » :

Donneur	Accepteur	E_{stab} (kcal/mol)
BD (2) C_{27}-C_{42}	BD* (2) N_{14}-C_{17}	44,5
BD (2) C_{27}-C_{42}	BD* (2) C_{22}-C_{34}	22,9

Ces deux BD* (2) sont d'hybridation p. On retrouve bien la délocalisation aromatique de la BD (2) C_{27}-C_{42} vers les BD* des liaisons adjacentes. De la même manière, si nous avions analysé la liaison NBO BD (2) N_{14}-C_{17}, nous aurions constaté une délocalisation électronique vers la NBO BD* (2) C_{27}-C_{42} occupée par 0,27 électron. On rationalise ainsi sa population électronique. De manière quantitative, constatons que le ratio des E_{stab} est très proche du ratio entre les pourcentages de délocalisation de la NBO BD (2) C_{27}-C_{42} vers les liaisons C_{17}-N_{14} et C_{22}-C_{34} (22,91/44,54 = 0,51 est proche de 7,73/14,06 = 0,55). Cette perturbation du second ordre constitue l'élément de passage des NBO vers les NLMO. D'une manière analogue, pour d'autres complexes, on pourrait analyser la rétrodonation du métal vers certains ligands.

Les liaisons que nous venons de discuter ci-dessus sont de type covalentes et l'analyse NBO les traduit par des BD. En revanche, si l'on souhaite étudier des liaisons datives, comme celles du type Ru-N, il faut rechercher la paire libre d'un atome d'azote notée LP. Une fois encore nous allons juxtaposer les NBO et les NLMO correspondantes. Pour la liaison Ru-N_2 :

NBO	NLMO
(1,67) LP (1) N_2 $sp^{3,0}$	(2.000) 78,7% LP (1) N_2
avec 0,33 électrons de type non-Lewis	18,2% Ru $sd^{11,3}$
	78,7 % N_2 $sp^{2,9}$

Dans le formalisme NBO, on remarque que la paire libre de l'atome N_2 s'est délocalisée. La NLMO correspondante nous permet de constater que cette délocalisation se produit en grande partie en direction du ruthénium et précise la nature dative des liaisons Ru-N. L'orbitale hybride portée par le ruthénium et qui accepte cette densité électronique a une contribution d'une orbitale s non négligeable (1/11,3 = environ 10 %). Ceci permet de mieux comprendre ce qui vient lorsque l'on analyse les LP du ruthénium. En effet, les NBO auxquelles participent le ruthénium sont au nombre de six. Trois sont des LP d de type donneur et trois sont des LP*,

de type accepteur dont l'une d'elle est d'hybridation s. Ces NBO et les NLMO de type LP sont rassemblées ci-dessous :

NBO	NLMO
(1,94) LP (1) Ru d	(2,00) 97,1% LP (1) Ru d
(1,88) LP (2) Ru d	(2,00) 93,9% LP (2) Ru d
(1,88) LP (3) Ru d	(2,00) 93,9% LP (3) Ru d
(0,75) LP* (4) Ru d	
(0,75) LP* (5) Ru d	
(0,23) LP* (6) Ru s	

Le ruthénium conserve à peu près l'occupation électronique d^6 de son bloc orbitalaire NBO/NLMO d(π), constitué par les trois LP d. Ces trois LP sont des orbitales de type donneur. Les trois NBO LP* ont une occupation électronique non négligeable qui traduit bien leur caractère accepteur et celui donneur des NBO LP des atomes d'azote avec lesquels se forment des liaisons datives. La délocalisation des NLMO de type LP du métal se produit de manière uniforme vers toutes les orbitales p des atomes alentours C et N sans que les pourcentages ne dépassent 0,5%. Nous ne les avons donc pas précisés. Le ruthénium ne forme pas de liaison covalente avec les atomes.

b) L'état ^{3}MLCT

La SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT est présentée sur la figure 2.7. Elle est liante sur la liaison C_3-C_{17} et on s'attend à un raccourcissement de celle-ci par rapport à l'état fondamental.

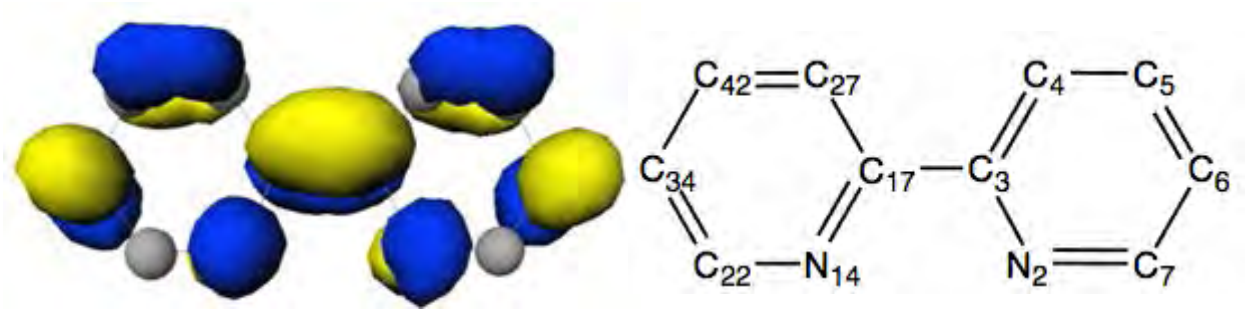


Figure 2.7 : SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT de symétrie C_2 du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

Nous avons rassemblé dans le tableau 2.1 certains paramètres géométriques et d'autres issus de l'analyse NBO de l'état fondamental et de l'état ^{3}MLCT. Les liaisons Ru-N_2 et C_3-C_{17} (appartenant au ligand bpy qui accepte l'électron dans le ^{3}MLCT) sont plus courtes dans l'état ^{3}MLCT que dans l'EF tandis que la liaison Ru-N_{12} reste quasiment inchangée (Ru-N d'une bpy spectatrice quant à la formation de l'état ^{3}MLCT). La perte de densité électronique sur le ruthénium entraîne une légère contraction de la sphère de coordination.

	d (Å)			Charge NPA				WBI			WBI tot	
	Ru-N_2	Ru-N_{12}	C_3-C_{17}	Ru	N_2	C_3	N_{12}	C_3-C_{17}	Ru-N_2	Ru-N_{12}	Ru	N_2
EF	2,065	2,065	1,464	0,53	-0,37	0,16	-0,37	1,06	0,41	0,41	2,98	3,41
^{3}MLCT	2,030	2,058	1,400	1,00	-0,47	0,10	-0,40	1,26	0,49	0,42	2,90	3,24

Tableau 2.1 : principales caractéristiques de l'état fondamental et de l'état ^{3}MLCT du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

Les charges NPA sur le ruthénium permettent de qualifier le degré d'oxydation du métal. Cette charge est dépendante des natures des liaisons Ru-L. Lorsque ces six liaisons sont des liaisons Ru-N datives, comme dans le complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ une valeur comprise entre +0,5 et +0,6 à l'EF correspond à un métal formellement au degré d'oxydation +II. Dans l'état ^{3}MLCT, bien que le métal a perdu un électron, la charge NPA sur le ruthénium n'augmente pas de un car la contraction de la sphère de coordination contribue à raugmenter la densité électronique sur le métal. Dans l'état ^{3}MLCT, la charge NPA sur le ruthénium est égale à +1,00 et correspond à un métal formellement au degré d'oxydation +III.

Dans l'EF, les charges NPA portées par les atomes d'azotes des ligands bpy sont égales à -0,37. On retrouve bien là le caractère électronégatif de ces atomes qui drainent la densité électronique de leurs voisins. Cette charge passe à -0,47 pour les atomes d'azotes appartenant au ligand bpy qui accepte l'électron dans l'état ^{3}MLCT. Elle varie nettement moins pour les atomes d'azotes des autres ligands bpy. Les atomes de carbone de la liaison centrale C_3-C_{17} ont une charge égale à +0,16 dans l'EF et à +0,10 dans l'état ^{3}MLCT, ce qui, encore une fois est en accord avec la nature de la SOMO+1.

Le dernier paramètre qui nous intéresse est l'indice de liaison de Wiberg (noté WBI). Il est calculé pour chaque liaison et le WBI total par atome est lui aussi déterminé par la somme de tous les WBI impliquant cet atome. De la même manière que pour les charges NPA, il est aisé de rationaliser les variations des WBI lors du passage de l'EF à l'état ^{3}MLCT. Par exemple, le WBI des liaisons σ C_3-C_{17} et Ru-N_2 augmentent en même temps que leurs

longueurs diminuent. Le WBI total du ruthénium baisse légèrement lui aussi, ce qui est cohérent avec sa perte de densité électronique. Remarquons qu'il ne faut pas chercher à comparer des WBI pour des liaisons différentes.

La description des NBO des états excités, comme celle des NLMO, se divise en deux sections correspondant aux spin-NBO α et β. Cette description rivalise tout à fait avec la description en NBO doublement occupées. Cependant, la tâche analytique est nécessairement plus ardue, d'une part car l'on double le nombre d'orbitales à analyser et d'autre part car ces deux parties sont souvent asymétriques. Mais cette description permet aussi de mettre le doigt sur certaines propriétés fines. Nous ne nous pencherons ici que sur les spin-NLMO décrivant la liaison C_3-C_{17} pour illustrer ce propos :

en spin-NLMO α		en spin-NLMO β	
(1,00)	98,8% BD (1) C_3-C_{17}	(1,00)	98,8% BD (1) C_3-C_{17}
	49,5% C_3 $sp^{2,1}$		49,5% C_3 $sp^{2,2}$
	49,5% C_{17} $sp^{2,1}$		49,5% C_{17} $sp^{2,2}$
(1,00)	93,1% BD (2) C_3-C_{17}		
	46,7% C_3 p		
	46,4% C_{17} p		
	1,3% C_4 p		
	1,5% C_5 p		
	1,2% C_{27} p		
	1,4% C_{42} p		

On remarque que la liaison simple reste très localisée et ne se conjugue donc pas significativement. Par contre, la formation de l'état ^{3}MLCT a entraîné la population de la spin-NLMO α BD (2) C_3-C_{17} qui est une liaison de type π (on rappelle que par convention le trou électronique se fait dans une spin-orbitale β et la particule occupe une spin-orbitale α). Elle traduit le raccourcissement de cette liaison dans l'état excité. Cette NLMO s'étend légèrement aux atomes voisins. Environ 50% de la densité électronique de un électron est localisée sur l'atome C_3 (hybridation p). Si l'on s'intéresse au cycle aromatique contenant cet atome, nous avons donc une densité électronique du système π proche de 6,5e. Ce cycle doit probablement perdre de son aromaticité, puisqu'il ne répond plus à la règle de Hückel 4n+2. Ceci signifie que les NLMO BD (2) de ce cycle comme la NLMO BD (2) C_{27}-C_{42} ne doivent

plus se délocaliser autant que dans l'état fondamental. Pour rappel, dans l'état fondamental cette NLMO BD (2) était localisée à 77,7%. Dans l'état ^{3}MLCT, les deux spin-NLMO α et β correspondantes affichent des taux de localisation respectivement égaux à 91,9% et 78,9%. Il semble donc qu'en β, la délocalisation est conservée, telle que dans l'EF. La demi-règle d'Hückel (ou règle d'Hückel 2n+1 appliquée à des spin-orbitales) y est conservée tandis que la spin-NLMO α se délocalise moins. Ceci est cohérent avec la densité électronique des spin-NLMO α du système π qui est proche de 3,5 électrons et qui ne respecte donc plus la demi-règle d'Hückel.

2.12 Précisions sur les calculs et la présentation des résultats

Sauf indications contraires : l'ensemble de nos calculs en DFT ont été réalisés avec la fonctionnelle MPWB1K, les bases d'Ahlrichs double-ζ sur H, triple-ζ sur les atomes de carbone, d'azote, de phosphore, d'oxygène et les fonctions de polarisation associées. Le ruthénium est traité par un pseudo potentiel de Stuttgart et les bases qui lui sont associées ainsi qu'une fonction de polarisation f avec un exposant égal à 0,96. Au cours de ces optimisations, nous avons employé le modèle CPCM et la constante diélectrique du méthanol (ε = 32,613) du programme Gaussian 09. Nous avons fait ce choix, car expérimentalement, les spectres d'émission des complexes polypyridyles de ruthénium à ligands phosphorés sont réalisés dans un mélange éthanol/méthanol à 77 K et dans l'acétonitrile à 298 K. Or, la constante diélectrique de l'acétonitrile est très similaire à celle du méthanol. Elle est égale à 35,688. Etant donné que tous ces complexes sont luminescents à 77 K mais pas toujours à 298 K, nous avons choisi de prendre le méthanol comme solvant de référence. De plus, d'après nos tests et de manière attendue, les résultats obtenus par nos calculs dans ces deux solvants sont quasiment identiques. Il aurait donc été très chronophage et peu enrichissant d'optimiser systématiquement toutes ces structures dans ces deux solvants.

Expérimentalement, les spectres d'absorption de ces mêmes complexes sont étudiés dans l'acétonitrile. Sauf indication contraire, nous avons calculé les spectres d'absorption en TDDFT (fonctionnelles B3LYP, correction Casida-Salahub) avec NWChem et la constante diélectrique de l'acétonitrile. Ces calculs sont réalisés avec 40 racines. Ceci est amplement suffisant pour étudier les bandes d'absorption de type ^{1}MLCT et les premières bandes de type ^{1}LC/^{1}LLCT mais ne permet pas toujours de retrouver les intensités relatives observées expérimentalement. On ne détermine généralement pas les bandes d'absorption se trouvant

entre 200 et 260 nm.

Les calculs NBO ont été réalisés avec le programme NWChem (NBO version 5.1).

Lorsque nous présentons sur une figure un couple d'orbitales HOMO/LUMO ou SOMO/SOMO+1 associé à un état donné, celles-ci sont systématiquement positionnées à gauche pour la HOMO/SOMO et à droite pour la LUMO/SOMO+1.

La HOMO des ligands bpy et tpy est une OM de type π*. Toutefois, nous la nommerons OM de type π pour éviter toute confusion avec leur LUMO qui est aussi de type π*.

Références bibliographiques

[1] C. Daul, E. J. Baerends, P. Vernooijs, *Inorg. Chem.,* **1994**, *33,* 3538-3543.

[2] C. Adamo, A di Matteo, V. Barone, *Adv. Quantum Chem*. **1999**, *36*, 4.

[3] J.-F. Guillemoles, V. Barone, L. Joubert, C. Adamo, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 11354-11360.

[4] J. M. Villegas, S. R. Stoyanov, W. Huang, L. L. Lockyear, J. H. Reibenspies, D. P. Rillema, *Inorg. Chem*., **2004**, *43*, 6383-6396.

[5] L. Fodor, G. Lendvay, A. Horvath, *J. Phys. Chem*., **2007**, *111*, 12891-12900.

[6] F. De Angelis, S. Fantacci, N. Evans, C. Klein, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, K. Kalyanasundaram, H. J. Bolink, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem*., **2007**, *46*, 5989-6001.

[7] D. Ambrosek, P.-F. Loos, X. Assfeld, C. Daniel, *J. Inorg. Biochem*., **2010**, *104*, 893-901.

[8] S. Fantacci, F. De Angelis, *Coord. Chem. Rev*., **2011**, *255*, 2704-2726.

[9] H. Kusama, H. Sugihara, K. Sayama, *J. Phys. Chem. C*., **2011**, *115*, 9267-9275.

[10] T. Österman, M. Abrahamsson, H.-C. Becker, L. Hammarström and P. Persson, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 1041-1050.

[11] E. Schrödinger, *Ann. Physik*, **1926**, *79*, 361.

[12] M. Born, J.M. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **1927**, *84*, 457.

[13] (a) L. H. Thomas, *Proc. Camb. Philos. Soc*., **1927**, *23*, 542. (b) E. Fermi, Rend. *Accad. Lincei*., **1927**, *6*, 602. (c) P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc*., **1930**, *26*, 376.

[14] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev*., **1964**, *136*, B864.

[15] (a) D. J. Tozer, N. C. Handy, W. H. Green, *Chem. Phys. Lett*., **1997**, *273*, 183-194. (b) A. Rich, N. Davidson, *Structural Chemistry and Molecular Biology*, eds. W. H. Freeman, San Francisco, **1968**, 753-760.

[16] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev*., **1965**, *140*, A1133.

[17] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev*., **2003**, *103*, 1793.

[18] (a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098. (b) T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*., **1988**, *37*, 785.

[19] J. B. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett*., **1996**, *77*, 3865.

[20] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem*., **1994**, *98*, 11623-11627.

[21] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys*., **1992**, *97*, 2571.

[22] J.-L. Heully, F. Alary and M. Boggio-Pasqua, *J. Chem. Phys*., **2009**, *131*, 184308.

[23] D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, **1990**, *77*, 123-141.

[24] F. Alary, J-L. Heully, L. Bijeire, P. Vicendo, *Inorg. Chem*., **2007**, *46*, 3154.

[25] E. Lebon, S. Bastin, P. Sutra, L. Vendier, R. E. Piau, I. M. Dixon, M. Boggio-Pasqua, F. Alary, J.-L. Heully, A. Igau and A. Juris, *Chem. Commun*., **2012**, *48*, 741–743.

[26] Gaussian 09, Revision B.01 by: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox *Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT* (2009).

[27] M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus, W. A. de Jong, *Comput. Phys. Commun*., **2010**, *181*, 1477.

[28] (a) X. Wu, M. C. Vargas, S. Nayak, V. Lotrich, G. Scoles, *J. Chem. Phys*., **2001**, *115*, 8748. (b) S. Grimme, *J. Comput. Chem*. **2006**, *27*, 1787.

[29] (a) E. van Lenthe, E.J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys*., **1993**, *99*, 4597. (b) E. van Lenthe, E.J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys*., **1994**, *101*, 9783. (c) E. van Lenthe, A. E. Ehlers and E.J. Baerends, *J. Chem. Phys*., **1999**, *110*, 8943.

[30] ORCA, *an ab initio, density functional and semiempirical program package*, written by F.Neese, with contributions from U. Becker, D. Ganyushin, D. Liakos, S. Kossmann, T. Petrenko, C. Riplinger, and F. Wenmohs, Version 2.6, Revision 71, Universität Bonn, **2008**.

[31] Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 6908-6918.

[32] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett*., **1984**, *52*, 997

[33] (a) E. K. U. Gross and W. Kohn, *Adv. Quant. Chem*., **1990**, *21*, 255. (b) M. Marques and E. Gross, *Ann. Rev. Phys. Chem*., **2004**, *55*, 997.

[34] M. E. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys*., **2000**, *113*, 8918-8935.

[35] (a) S. Hirata, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett*., **1999**, *314*, 291. (b) E. R. Davidson, *J.*

Comput. Phys., **1975**, *17*, 87.

[36] O. Gunnarson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B*, **1976**, *13*, 4274-4298.

[37] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc*., **1955**, *77*, 334-338.

[38] A. Warshel, M. Levitt, *J. Mol. Biol*., **1976**, *103*, 227-249.

[39] A. Klamt and G. Schüürmann, *J. Chem. Soc*., *Perkin Trans. 2*, **1993**, 799-805.

[40] (a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *112*, 1995. (b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comp. Chem*., **2003**, *24*, 669-681.

[41] (a) A. Klamt, *J. Phys. Chem*., **1995**, *99*, 2224. (b) A. Klamt, V. Jonas, T. Buerger, J. C. W. Lohrenz, *J. Phys. Chem*., **1998**, *102*, 5074-5085.

[42] (a) F. Santoro, R. Improta, A. Lami, J. Bloino, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 084509-(1-13). (b) F. Santoro, R. Improta, A. Lami, V.Barone, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 184102. (c) F. Santoro, R. Improta, A. Lami, J. Bloino, V. Barone, *J. Chem. Phys*., **2008**, *128*, 224311. (d) F. Santoro, V. Barone, *Int. J. Quantum. Chem*, **2009**, DOI:10.1002/qua.22197. (e) F. Santoro, "FCclasses, a Fortran 77 code » : visit http://village.ipcf.cnr.it.

[43] (a) Neese, F. ORCA – an *ab initio*, Density Functional and Semiempirical program package, Version 2.6. University of Bonn, **2008**. (b) Petrenko, T.; Neese, F., *J. Chem. Phys*., **2007**, *127*, 164319.

[44] A. Harriman and G. Izzet, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2007**, *9*, 944–948.

[45] V. Mozhayskiy, A. I. Krylov, *ezSpectrum v3.0 manual*, **2009**.

[46] D. W. H. Carstens, Ph.D. Thesis, University of New Mexico, **1968**.

[47] S. H. Peterson, J. N. Demas, *J. Am. Chem. Soc*., **1979**, 101:22, 6571-6577.

[48] *NBO 5.0.* E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison (**2001**).

[49] C. R. Landis and F. Weinhold, *J. Chem. Educ*. **2012**, *89*, 570−572.

[50] E. D. Glendening, C. R. Landis and F. Weinhold, *WIREs Comput. Mol. Sci*., **2012**, *2,* 1-42.

Chapitre 3 : Etude de systèmes $[Ru(tpy)(bpy)L]^{n+}$ (L= ligand phosphoré)

Introduction

Au milieu des années 2000, il n'existait dans la bibliographie qu'un seul exemple de complexe de type $[Ru(tpy)(bpy)PR_3]^{2+}$ [1]. Il avait été étudié dans le cadre d'une étude comparative des potentiels redox des complexes $[Ru(tpy)(dmbpy)L]^{n+}$ (avec dmbpy = 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine et L = CO, PPh_3, pyridine, Cl) dans laquelle les auteurs ont mis en évidence qu'il était possible de faire varier les potentiels d'oxydation entre 1,89 V/ECS (CO) et 0,75 V/ECS (Cl) en passant du ligand CO, PPh_3, pyridine au ligand Cl. Dans ce même ordre, il a été observé un effet bathochrome sur la bande d'absorption des ^{1}MLCT de 364 nm à 506 nm. Par un choix judicieux du sixième ligand, les auteurs ont montré que l'on pouvait faire varier avec une large amplitude les propriétés redox et photophysiques de complexes possédant un même squelette. Pour faire écho à cette étude, mais en ne ciblant que des complexes à ligands phosphorés, nos collaborateurs du LCC ont synthétisé différents complexes $[Ru(tpy)(bpy)PR_3]^{2+}$ (avec R = Ph, *i*-Pr, OMe, OEt, OPh). Ce faisant, ils ont montré que l'emploi de ligands phosphorés neutres, de manière plus prononcée que pour des ligands monodentes azotés neutres, permettait de faire varier les potentiels d'oxydation entre 1,32 V/ECS et 1,61 V/ECS et la bande d'absorption des ^{1}MLCT, entre 400 et 465 nm [2]. Depuis, l'intérêt pour les ligands phosphorés est complètement relancé. Les études spectroscopiques ont montré que tous ces complexes sont luminescents dans une matrice alcoolique rigide à 77 K. Cependant, aucun d'eux ne présente de luminescence à température ambiante, ce qui signifie qu'un état ^{3}MC désactive probablement l'état triplet émissif. Or, un complexe dont l'état ^{3}MC est facilement accessible est un complexe qui risque d'être instable dans le temps, de se dissocier ou éventuellement d'être photoréactif. Pour pouvoir prétendre à un emploi dans une cellule solaire de type DSSC, il est nécessaire que le complexe ne présente pas d'instabilité. Toutefois, encouragés par ces résultats et la certitude que les ligands phosphorés ont un potentiel méconnu, nos collaborateurs ont poursuivi leurs synthèses et notamment celles des complexes $[Ru(tpy)(bpy)PPh_2H]^{2+}$, $[Ru(tpy)(bpy)P(O)Ph_2]^{+}$ et $[Ru(tpy)(bpy)P(OPh)_2O]^{+}$.

Au cours de ce chapitre, nous allons tout d'abord étudier les propriétés photophysiques du complexe $[Ru(tpy)(bpy)PPh_2H]^{2+}$, en confrontant les résultats théoriques et expérimentaux.

De manière purement théorique, nous verrons ensuite comment évoluent les propriétés photophysiques de ce même complexe lorsque l'on arrache un proton ou un hydrure à l'atome de phosphore du ligand PPh_2H. Le ligand PPh_2H est un ligand de type L. A travers l'étude des complexes $[Ru(tpy)(bpy)P(O)Ph_2]^+$ et $[Ru(tpy)(bpy)P(OPh)_2O]^+$, nous étudierons ensuite les effets de la coordination d'un ligand de type L^- sur le fragment $[Ru(tpy)(bpy)]^{2+}$. Pour ces deux complexes, nous avons étudié les effets de la protonation du ligand phosphoré sur les propriétés d'absorption et d'émission. Pour finir, nous joignons une publication dans laquelle nous reportons la synthèse et l'étude théorique du premier complexe polypyridyle de ruthénium à ligand phosphoré neutre qui soit luminescent à température ambiante.

3.1 Le complexe **1**, $[Ru(tpy)(bpy)PPh_2H)]^{2+}$

3.1.1 Les données expérimentales

La coordination du ligand diphénylphosphine sur le fragment $[Ru(tpy)(bpy)]^{2+}$ conduit à la formation du complexe $[Ru(tpy)(bpy)PPh_2H]^{2+}$ que l'on nommera par la suite complexe **1**. Ce complexe évolue au cours du temps et il n'a pas été possible d'obtenir de mono cristaux. Toutefois, les spectres RMN qui ont été réalisés (RMN ^{13}C, ^{31}P, ^{1}H) ainsi que la spectrométrie de masse confirment sa formation. Son potentiel d'oxydation est égal à 1,40 V/ECS et son potentiel de réduction à -1,25 V/ECS. L'oxydation est métallique et la réduction se produit sur le ligand tpy [2]. Le ligand PPh_2H est neutre, de type L.

Le spectre d'absorption est caractérisé par des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ centrées sur les ligands bpy et tpy entre 220 nm et 350 nm ainsi que par une large bande centrée à 445 nm, attribuée aux transitions de type ^{1}MLCT. Ce complexe présente des propriétés de luminescence à 77 K avec une longueur d'onde d'émission centrée à 594 nm et une durée de vie de 6,3 µs. En accord avec les potentiels d'oxydation et de réduction, on suppose que l'état émissif est un état ^{3}MLCT. L'absence de luminescence à température ambiante indique qu'il existe probablement un état ^{3}MC thermodynamiquement plus stable que l'état ^{3}MLCT. Si nous prouvons que cet état ^{3}MC est accessible cinétiquement depuis l'état émissif à 298 K, on rationalisera l'absence de luminescence. Nous avons donc recherché les différents états qui régissent les propriétés photophysiques de ce complexe.

3.1.2 L'état fondamental

Nous avons tout d'abord optimisé la structure de l'état fondamental du complexe **1** dont les orbitales frontières sont représentées sur la figure 3.1.

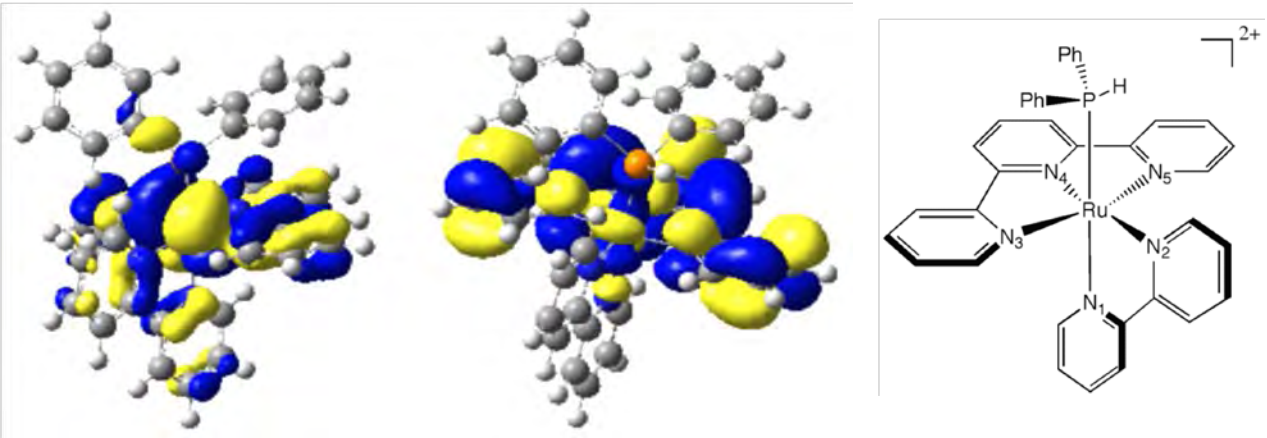


Figure 3.1 : HOMO et LUMO de l'état fondamental du complexe **1**

En accord avec les données électrochimiques, la HOMO est majoritairement centrée sur une OM de type Ru-d(π) et la LUMO est centrée sur une OM π* du ligand tpy.

Nous avons rassemblé dans le tableau 3.1 les principaux paramètres géométriques obtenus ainsi que les charges NPA et les WBI du ruthénium, de l'atome de phosphore et de certains atomes d'azote.

Distances en Å						WBI	WBI_{tot}			NPA			
Ru-P	Ru-N_1	Ru-N_2	Ru-N_3	Ru-N_4	Ru-N_5	Ru-P	Ru	P	N_4	Ru	P	N_1/N_3	N_4
2,334	2,089	2,102	2,089	1,972	2,081	0,59	3,09	3,72	3,47	0,33	0,86	-0,38	-0,33

Tableau 3.1 : principales caractéristiques de l'état fondamental du complexe **1**, WBI et NPA des atomes Ru et P

A l'état fondamental, les longueurs des liaisons Ru-N sont comprises entre 2,081 Å et 2,102 Å à l'exception de la liaison entre le métal et l'atome d'azote central du ligand tpy qui est égale à 1,972 Å. Ces longueurs sont comprises dans la gamme de valeurs que l'on obtient habituellement pour des liaisons Ru-N dans cette famille de complexes [3, 4].

Le WBI associé à la liaison Ru-P, dont la longueur est égale à 2,334 Å, est de 0,59. Un tel WBI est caractéristique d'une liaison Ru-P simple [5]. Nous avons étudié la nature de cette liaison via l'analyse NBO. Au sein de la NBO qui décrit la liaison Ru-P, l'hybridation est majoritairement d sur le ruthénium et sp^2 sur l'atome de phosphore. La répartition de la densité électronique des deux électrons impliqués dans la formation de cette liaison est de 32% sur le ruthénium et de 68% sur l'atome de phosphore. Cette valeur est à comparer à celle d'une liaison dative Ru-N où la densité électronique qui se délocalise depuis l'atome d'azote vers le ruthénium est généralement comprise entre 5% et 20% de deux électrons. Le WBI total du phosphore est égal à 3,72, et sa charge NPA à 0,86. Nous utiliserons par la suite ces valeurs comme références. L'atome de phosphore est lié à ses voisins par une liaison dative (P-Ru) et par trois liaisons covalentes, deux liaisons P-C et une liaison P-H dont les répartitions électroniques en NBO sont proches de 50 % sur un centre et 50 % sur l'autre.

La charge NPA sur le ruthénium est égale à 0,33 ce qui est caractéristique d'un métal au degré formel d'oxydation +II [5]. Cette charge est moindre que dans le complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (NPA = 0,53) puisque le ligand phosphoré est plus donneur que les ligands polypyridyles. Le WBI total du ruthénium est égal à 3,09, ce qui correspond bien à un ruthénium lié à six atomes par des liaisons datives (WBI Ru-N ≈ 0,4/0,5). Les charges NPA des atomes d'azote des ligands bpy et tpy sont toutes proches de -0,38 à l'exception de celle

de l'atome d'azote central du ligand tpy qui partage plus ses électrons avec le métal (-0,33) dont il est plus proche du fait de la contrainte stérique du ligand tridente.

3.1.3 Calcul TDDFT du spectre d'absorption

A partir de la géométrie de l'état fondamental, nous avons déterminé le spectre d'absorption de ce complexe par un calcul TDDFT (figure 3.2). On analyse ainsi les principales transitions composant le spectre d'absorption de ce système montrant que les transferts vers 400 nm se produisent majoritairement depuis des OM de type Ru-d(π) vers des OM de type π* du ligand tpy (annexe A.1). Ce spectre reproduit bien la bande des états ^{1}MLCT obtenue expérimentalement vers 445 nm (2,78 eV) avec une bande théorique centrée à 410 nm (3,02 eV). Les bandes comprises entre 250 et 350 nm sont principalement constituées de transitions ^{1}LLCT, d'états excités ^{1}LC et dans une moindre mesure de transitions ^{1}MLCT. Contrairement à ce qui est parfois proposé par les expérimentateurs quant à une faible contribution des états ^{1}MC aux spectres d'absorption de complexes polypyridyles de ruthénium entre 300 et 400 nm [6], nos résultats n'en donnent pas de trace.

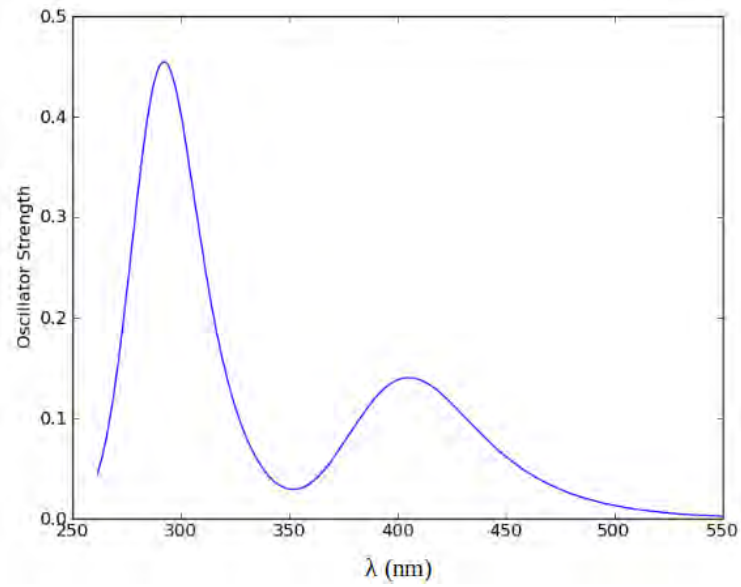


Figure 3.2 : spectre d'absorption du complexe **1** déterminé par TDDFT dans l'acétonitrile

3.1.4 Propriétés de luminescence

Nous avons optimisé à partir de la structure de l'état fondamental, un état excité triplet dont la contamination de spin est faible ($<S^2> = 2,018$). Le couple SOMO/SOMO+1 associé à cet état est présenté sur la figure 3.3 et correspond aux orbitales frontières de l'état

fondamental. La SOMO est majoritairement centrée sur le métal tandis que la SOMO+1 est principalement portée par le ligand tpy.

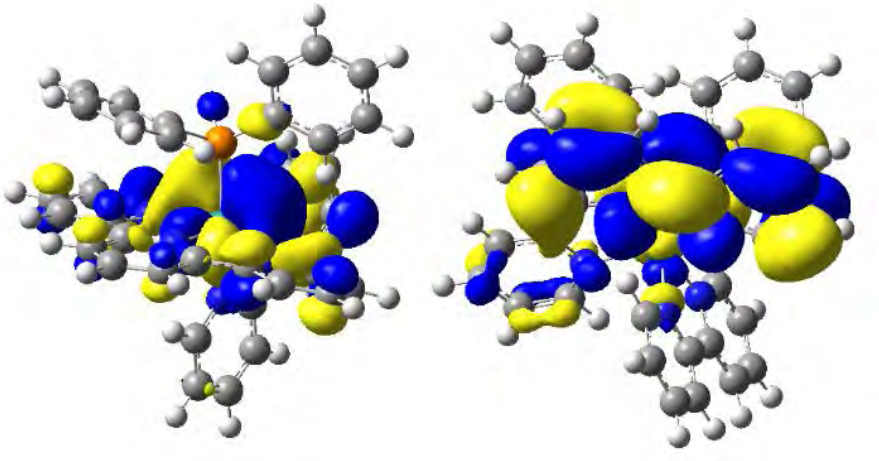


Figure 3.3 : SOMO et SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT du complexe **1**

Les densités de spin sur le ruthénium et sur le ligand tpy sont chacune proches de 1. Ces valeurs, associées à l'analyse du couple SOMO/SOMO+1, montrent qu'il s'agit d'un état ^{3}MLCT. On notera que la SOMO+1 n'est que très peu développée sur la partie du ligand tpy qui se situe proche de la liaison P-H de la phosphine. Nous reviendrons ensuite sur cette particularité.

Nous avons rassemblé dans le tableau 3.2 les principales caractéristiques géométriques de l'état ^{3}MLCT du complexe **1** ainsi que les charges NPA et les WBI impliquant le métal et l'atome central du ligand tpy auxquels on confronte les caractéristiques de l'état fondamental.

Etat	Distances en Å						WBI	WBI_{tot}		NPA		DS	
	Ru-P	Ru-N_1	Ru-N_2	Ru-N_3	Ru-N_4	Ru-N_5	Ru-P	Ru	N_5	Ru	N_5	Ru	tpy
EF	2,334	2,089	2,102	2,089	1,972	2,081	0,59	3,09	3,41	0,33	-0,37	--	--
^{3}MLCT	2,378	2,093	2,090	2,082	1,994	2,035	0,57	2,97	3,74	0,79	-0,45	0,95	1,01

Tableau 3.2 : principales caractéristiques de l'EF et de l'état ^{3}MLCT du complexe **1**

Entre l'état fondamental et l'état ^{3}MLCT, la structure reste globalement la même. La liaison Ru-P s'allonge de 0,04 Å. Le métal ayant perdu de la densité électronique dans cet état ^{3}MLCT, la répulsion électrostatique avec l'atome de phosphore, lui aussi chargé δ^+, augmente [7]. Le métal est aussi moins donneur d'électron et en conséquence le WBI total de l'atome N_4 diminue. Les liaisons Ru-N_1 et Ru-N_2 ne varient pas, le ligand bpy ne participe pas à ce transfert de charge. La liaison Ru-N_5 se raccourcit, en accord avec l'augmentation de

l'interaction électrostatique avec le métal. La charge NPA sur le ruthénium indique que celui-ci est formellement au degré d'oxydation +III ce qui est cohérent avec un état ^{3}MLCT [5].

A partir de cet état ^{3}MLCT, nous avons déterminé par un calcul ΔSCF une longueur d'onde d'émission égale à 698 nm (1,78 eV). Nous nous situons à 0,31 eV de la valeur expérimentale (spectre non structuré, émission centrée à 594 nm/2,09 eV). Pour s'assurer une fois de plus de notre choix de fonctionnelle, nous avons réoptimisé l'état ^{3}MLCT du complexe **1** avec la fonctionnelle B3LYP. L'énergie d'émission que l'on obtient par un calcul ΔSCF en l'employant est égale à 1,68 eV ce qui s'éloigne un peu plus de la valeur expérimentale.

Nous avons calculé le spectre d'émission résolu en vibration (VRES) à 77 K de ce complexe. Nous l'avons représenté sur la figure 3.4, où à titre de comparaison, on indique l'énergie d'émission obtenue par le calcul ΔSCF ainsi que de la différence d'énergie adiabatique E_{00}.

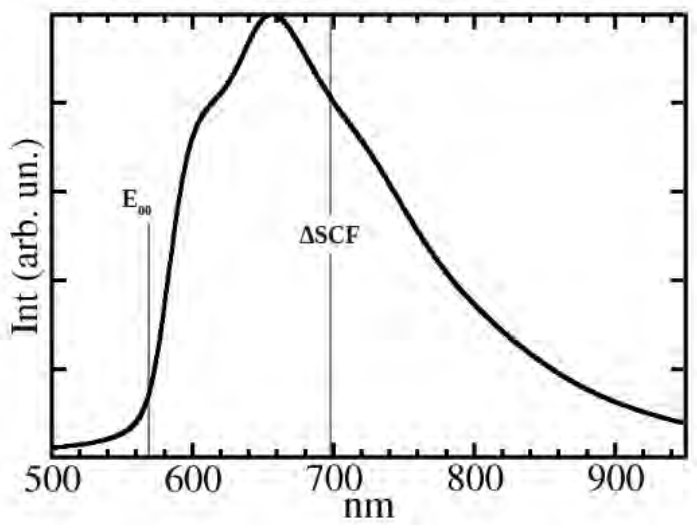


Figure 3.4 : simulation du VRES du complexe **1** à 77 K

Ce spectre n'est pas structuré et le maximum de la bande d'émission est centré à 656 nm (1,89 eV). L'accord théorie expérience est meilleur qu'avec le calcul ΔSCF. On obtient une longueur d'onde d'émission décalée vers le rouge de 0,2 eV par rapport à l'expérience, ce qui est dans la gamme de précision d'un calcul CASPT2 [8]. L'énergie E_{00} ne contribue pas au spectre final. La détermination du VRES permet donc d'améliorer la description de la longueur d'onde d'émission du complexe **1**.

3.1.5 Analyse des SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT avec B3LYP et MPWB1K

En accord avec la SOMO+1 obtenue avec la fonctionnelle MPWB1K, localisée sur les cycles impliquant les atomes N_4 et N_5, la longueur de la liaison Ru-N_3 ne varie pas à l'état excité. Usuellement, lorsqu'on détermine un état ^{3}MLCT (avec L = tpy) en employant la fonctionnelle B3LYP, la SOMO+1 est totalement délocalisée sur l'ensemble du ligand tpy et on constate un raccourcissement significatif des deux liaisons Ru-N_3 et Ru-N_5. C'est par exemple le cas pour l'état ^{3}MLCT du complexe $[Ru(tpy)_2]^{2+}$ [9]. Lorsque nous avons déterminé l'état ^{3}MLCT du complexe **1** avec la fonctionnelle B3LYP, nous avons aussi constaté que la SOMO+1 était délocalisée sur l'ensemble du ligand tpy.

Nous avons optimisé avec la fonctionnelle MPWB1K l'état ^{3}MLCT du complexe $[Ru(tpy)_2]^{2+}$. La SOMO+1 de cet état ^{3}MLCT présentée sur la figure 3.4 n'est aussi développée que sur seulement deux tiers du ligand tpy.

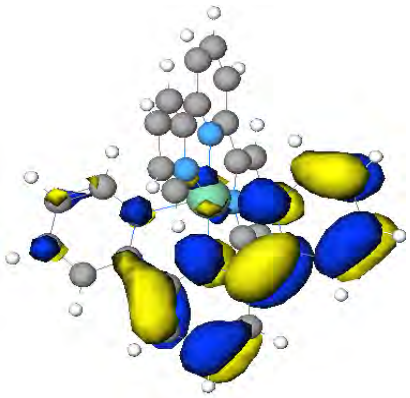


Figure 3.4 : SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT du complexe $[Ru(tpy)_2]^{2+}$

Nous n'avons à ce jour pas d'explication quant à cette tendance, qui n'a vraisemblablement de lien ni avec le ligand phosphoré ni avec un encombrement stérique, mais il nous a paru intéressant de la souligner.

3.1.6 Détermination d'un état ^{3}MC

Pour rationaliser l'absence de luminescence de ce complexe à température ambiante, nous avons entrepris la recherche d'états ^{3}MC. Nous avons ainsi pu déterminer un état ^{3}MC qui est un minimum sur sa SEP et dont la contamination de spin est faible ($\langle S^2 \rangle$ = 2,013). Dans le tableau 3.3, nous comparons les principales caractéristiques de cet état ^{3}MC à celles obtenues pour l'état ^{3}MLCT. La formation de cet état ^{3}MC s'accompagne d'une élongation des liaisons Ru-N_{tpy} qui se traduit par exemple par une diminution du WBI total du ruthénium ou

encore de l'atome N_5. Les autres liaisons métal-ligand restent globalement les mêmes que dans l'état fondamental. Cet état possède une densité de spin sur le métal qui est proche de 2. On remarque, malgré l'absence de transfert de charge vers le ligand tpy, que la charge NPA sur l'atome N_5 reste proche de celle qu'il porte dans l'état ^{3}MLCT. Ceci s'explique par l'élongation de la liaison Ru-N_5. L'hétéroatome étant plus éloigné du centre métallique, la densité électronique reste plus localisée sur l'atome d'azote, lui conférant une charge NPA (-0,43) plus négative que dans l'état fondamental (-0,37).

Etat	Distances en Å						WBI	WBI_{tot}		NPA		DS	
	Ru-P	Ru-N_1	Ru-N_2	Ru-N_3	Ru-N_4	Ru-N_5	Ru-P	Ru	N_5	Ru	N_5	Ru	tpy
^{3}MLCT	2,378	2,093	2,090	2,082	1,994	2,035	0,57	2,97	3,24	0,79	-0,45	0,95	1,01
^{3}MC	2,340	2,088	2,109	2,286	2,268	2,388	0,58	2,13	3,15	0,77	-0,43	1,81	0,18

Tableau 3.3 : principales caractéristiques de l'état ^{3}MLCT et de l'état ^{3}MC du complexe **1**

Les SOMO et SOMO+1 de cet état excité, toutes deux centrées sur le métal, sont représentées sur la figure 3.6.

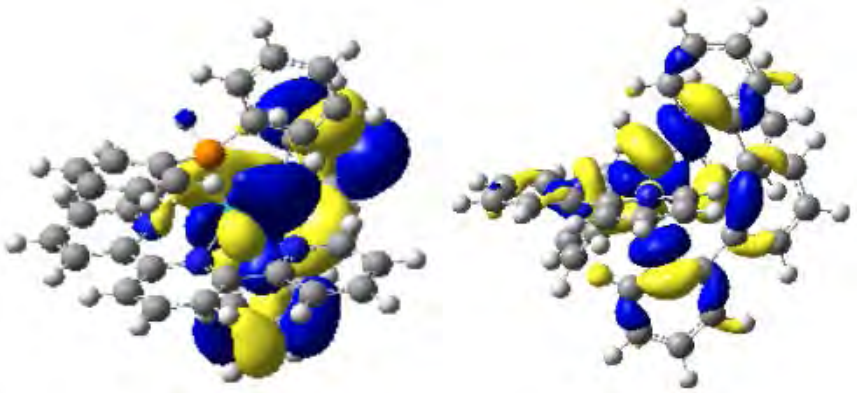


Figure 3.6 : SOMO et SOMO+1 de l'état ^{3}MC du complexe **1**

Le trou se produit dans une SOMO Ru-d(π) et l'électron est accepté par une SOMO+1 de type Ru-d(σ)*. Cette SOMO+1 est antiliante en direction des deux atomes N_{tpy} axiaux, N_3 et N_5. En réponse à l'occupation de cette SOMO+1 antiliante, le ligand tpy s'éloigne. L'atome central n'a d'autre choix que de s'éloigner lui aussi.

Si on se réfère à la charge NPA, de manière surprenante, le métal serait formellement au degré d'oxydation +III comme dans l'état ^{3}MLCT. Or, dans un état ^{3}MC, le métal conserve tous ses électrons et devrait donc être au degré d'oxydation +II. Nous sommes systématiquement confrontés à cette ambiguïté lors de l'étude des états ^{3}MC. Il est possible que la charge NPA ne soit pas adaptée pour discuter du degré d'oxydation d'un métal dans un

état triplet qui possède une sphère de coordination étirée. Toutefois, nous trouvons que cette valeur est plutôt cohérente. En effet, dans un tel état, les distances Ru-N_{tpy} se trouvent significativement augmentées. On constate logiquement via l'analyse NBO que les atomes d'azote qui se situent à grande distance du métal partagent moins de densité électronique avec celui-ci que dans l'état fondamental ou que dans l'état ^{3}MLCT. C'est pour cette raison que la charge NPA du ruthénium est similaire à celle qu'il porte dans l'état ^{3}MLCT. Certes, il conserve ses électrons mais les atomes donneurs l'environnant se font plus rares. Le métal est donc bien formellement au degré d'oxydation +II.

Nous n'avons pas pu déterminer d'état ^{3}MC où la liaison Ru-P augmente significativement. Nous ne nous y attendions pas particulièrement mais il est vrai que la phosphine étant un ligand plus donneur que les ligands azotés, on peut envisager que la formation d'un état ^{3}MC est plus aisée si elle implique une élongation des liaisons Ru-N plutôt que Ru-P.

L'état ^{3}MC est thermodynamiquement plus stable de 6,29 kcal/mol que l'état ^{3}MLCT. Ayant accès à l'expérience, nous sommes d'ores et déjà sûrs que c'est cet état ^{3}MC qui piège la luminescence. Toutefois, si nous ne connaissions pas les résultats expérimentaux, une différence thermodynamique de cet ordre devrait être prise avec précaution. Par exemple, pour le complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, Alary *et al.* ont déterminé l'état ^{3}MLCT émissif ainsi qu'un état ^{3}MC [10]. Pour ce complexe, l'état ^{3}MC est thermodynamiquement plus stable de 3 kcal/mol que l'état ^{3}MLCT. L'état de transition reliant l'état ^{3}MLCT et l'état ^{3}MC du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ n'a pas été déterminé et si l'on n'avait pas accès à l'expérience, ces résultats pourraient laisser croire qu'il n'est pas luminescent à température ambiante. Or, nous savons qu'il l'est fortement [11]. Donc, même si pour le complexe **1** la différence d'énergie thermodynamique entre l'état ^{3}MLCT et l'état ^{3}MC de 6,3 kcal /mol semble corroborer les résultats expérimentaux, nous avons choisi d'approfondir cette étude en caractérisant l'état de transition ^{3}MLCT → ^{3}MC. De plus, une telle détermination permet : (i) d'obtenir des informations sur la nature électronique et géométrique d'un tel état de transition ; (ii) de s'assurer que c'est bien cet état ^{3}MC qui piège la luminescence et non pas un autre qui nous aurait échappé ; (iii) de mettre à l'épreuve la fonctionnelle MPWB1K ; (iv) d'augmenter notre capital compétences-techniques en vue d'une utilisation totalement prédictive.

3.1.7 Caractérisation de l'état de transition connectant l'état ^{3}MLCT à l'état ^{3}MC

Nous avons réalisé plusieurs interpolations linéaires entre l'état ^{3}MLCT et l'état ^{3}MC et nous avons suivi la procédure que nous avons détaillée dans le paragraphe 2.7 pour optimiser l'état de transition triplet qui les relie. Cet état possède une contamination de spin égale à 2,027. L'état ^{3}ET que nous avons caractérisé possède une fréquence imaginaire égale à -961 cm^{-1}. En toute cohérence, cette fréquence est une vibration d'élongation des liaisons Ru-N_{tpy}.

Nous avons rassemblé dans le tableau 3.4 les principales caractéristiques de l'état ^{3}ET que l'on confronte à celles des états ^{3}MLCT et ^{3}MC.

Etat	Distances en Å						WBI		WBI_{tot}	NPA	DS	
	Ru-P	Ru-N_1	Ru-N_2	Ru-N_3	Ru-N_4	Ru-N_5	Ru-P	Ru-N_1	Ru	Ru	Ru	tpy
^{3}MLCT	2,378	2,093	2,090	2,082	1,994	2,035	0,57	0,33	2,97	0,79	0,95	1,01
^{3}ET	2,358	2,152	2,089	2,135	2,032	2,106	0,55	0,26	2,70	0,72	1,26	0,70
^{3}MC	2,340	2,088	2,109	2,286	2,268	2,388	0,58	0,33	2,13	0,77	1,81	0,18

Tableau 3.4 : principales caractéristiques des états ^{3}MLCT, ^{3}ET et ^{3}MC du complexe **1**

La densité de spin sur le ruthénium est égale à 1,26 et la densité de spin sur l'ensemble du ligand tpy est proche de 0,7. Ces valeurs sont bien intermédiaires entres celles de l'état ^{3}MLCT et de l'état ^{3}MC. On remarque que ces densités de spin, tout comme les longueurs de liaison Ru-N de cet état de transition, sont plus proches de celles de l'état ^{3}MLCT que de celles de l'état ^{3}MC. Ceci implique que le passage de l'état émissif vers l'état ^{3}MC ne nécessite pas de modifications géométriques très importantes. On peut penser que le passage ^{3}MLCT → ^{3}MC en est facilité. Notons toutefois que l'état de transition possède une caractéristique qui lui est bien propre. Tandis que la liaison Ru-N_1 du ligand bpy est proche de 2,09 Å dans les états ^{3}MLCT et ^{3}MC, elle est contre-intuitivement allongée à 2,15 Å dans l'état de transition. Le passage ^{3}MLCT → ^{3}MC se produit de manière non linéaire et nous avons évidemment eu beaucoup de difficultés à déterminer cet état de transition avec la méthode d'interpolation linéaire. En accord avec cette tendance, le WBI de la liaison Ru-N_1 passe de 0,33 dans l'état ^{3}MLCT à 0,26 dans l'état ^{3}ET avant de revenir à 0,33 dans l'état ^{3}MC. On peut penser que l'étape déterminante pour le passage d'un état à l'autre, la clé en quelque sorte, consiste en cette augmentation de la sphère de coordination au niveau de la liaison Ru-N_1.

Le couple SOMO/SOMO+1 associé à cet état ^{3}ET est présenté sur la figure 3.7. Ces deux SOMO sont bien constituées par un trou qui se produit dans une OM de type Ru-d(π) et

une particule qui peuple une SOMO+1 formée par la combinaison entre une OM π* du ligand tpy et une OM de type Ru-d(σ)*. Par ailleurs, ces SOMO donnent une image en accord avec les densités de spin que nous avons obtenues pour cet état ^{3}ET.

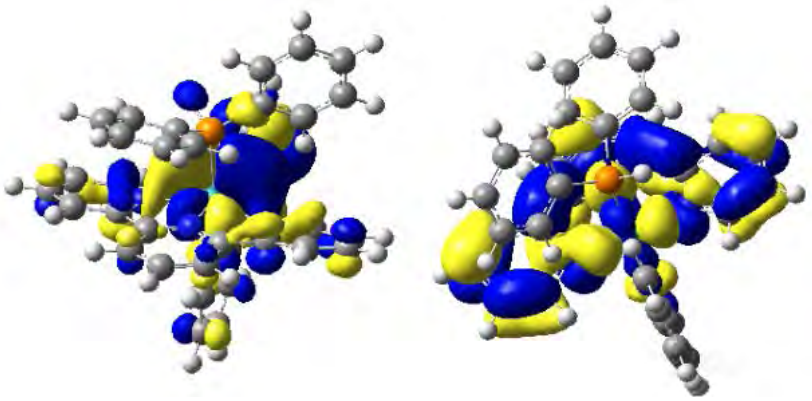


Figure 3.7 : SOMO et SOMO+1 de l'état ^{3}ET du complexe **1**

Nous avons établi sur la figure 3.8, le profil d'enthalpie libre du passage de l'état ^{3}MLCT à l'état ^{3}MC à 298,15 K. Nous avons représenté ce profil en pointillés car nous n'avons pas réalisé les IRC. Seuls 1,15 kcal/mol sont nécessaires pour passer de l'état ^{3}MLCT à l'état ^{3}MC tandis que pour effectuer le retour, il faut 8,98 kcal/mol. Une fois l'état ^{3}MC formé, il n'existe aucune possibilité pour que ce complexe soit luminescent. Le passage étant aisé depuis l'état émissif et irréversible, on rationalise l'absence de luminescence à température ambiante. En revanche, en solution gelée à 77 K, le système est bien plus rigide et l'énergie thermique de la molécule est faible. La désactivation de l'état ^{3}MLCT par l'état ^{3}MC se produit donc plus difficilement et on observe de la luminescence.

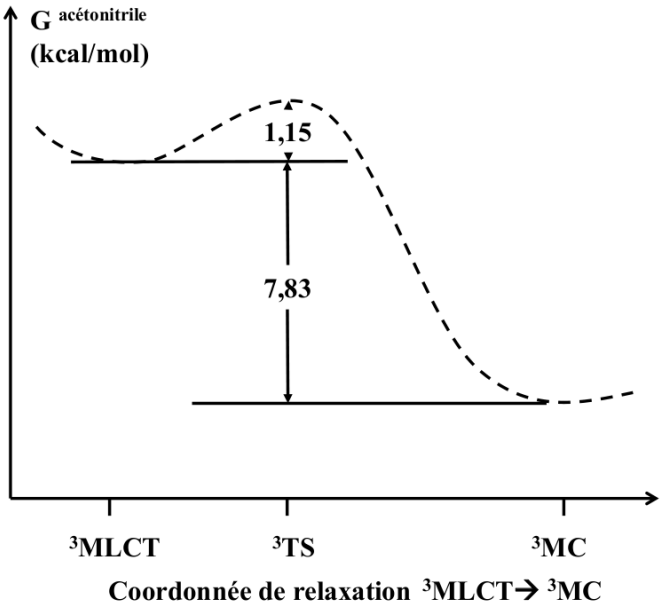


Figure 3.8 : profil énergétique de la désactivation de l'état ^{3}MLCT par l'état ^{3}MC du complexe **1** (acétonitrile, 298,15 K)

3.2 Umpolung de la liaison P-H dans le complexe **1**, une liaison dangereuse

3.2.1 Introduction

On peut envisager la réactivité du complexe **1** en se basant sur les propriétés d'umpolung de la liaison P-H. Le phénomène d'umpolung est une inversion de la polarité d'une liaison chimique. C'est une propriété « exotique » à laquelle on peut accéder par un choix judicieux de solvant (acide ou basique) ou de catalyseur. On peut ainsi s'orienter vers certaines réactions secondaires. Un exemple d'umpolung de liaison est celui de la liaison CO [12, 13]. Si on applique ce concept à la liaison P-H, on peut formellement la décrire comme étant $P^{\delta+}$-$H^{\delta-}$ ou $P^{\delta-}$-$H^{\delta+}$. Les exemples de complexes métalliques à ligand phosphénium R_2P^+ [14, 15, 16] et à ligand phosphure R_2P^- [5] sont rares.

Les expérimentateurs du LCC ont cherché à synthétiser deux nouveaux complexes issus du complexe **1**. Ils ont supposé que l'emploi d'une base forte (type NaH) devrait permettre d'arracher un proton à la diphénylphosphine coordinée et de former le complexe **2**, $[Ru(tpy)(bpy)PPh_2]^+$ selon la réaction présentée sur la figure 3.9. A l'inverse, l'emploi d'un acide fort (type CF_3SO_3H) permettrait d'arracher un hydrure et de former le complexe **3**, $[Ru(tpy)(bpy)PPh_2]^{3+}$. Dans le premier cas, ceci revient à coordonner un ligand de type phosphure au fragment métallique et dans l'autre, un ligand de type cation phosphénium.

Ces réactions représentent un véritable challenge. En effet, réussir de telles synthèses offrirait la possibilité de réaliser une multitude de réactions à partir de ces espèces, qui pourraient être employées comme précurseurs pour fonctionnaliser ultérieurement le centre phosphoré. Le complexe **2** serait particulièrement nucléophile et le complexe **3**, très électrophile. Jusqu'à présent, il n'a jamais été possible d'obtenir de cristaux des complexes **2** et **3** qui sont trop réactifs pour être isolés [17]. Cependant, à l'issue des deux types de manipulations réalisées, les milieux réactionnels ont été étudiés par RMN ^1H et ^{31}P dans

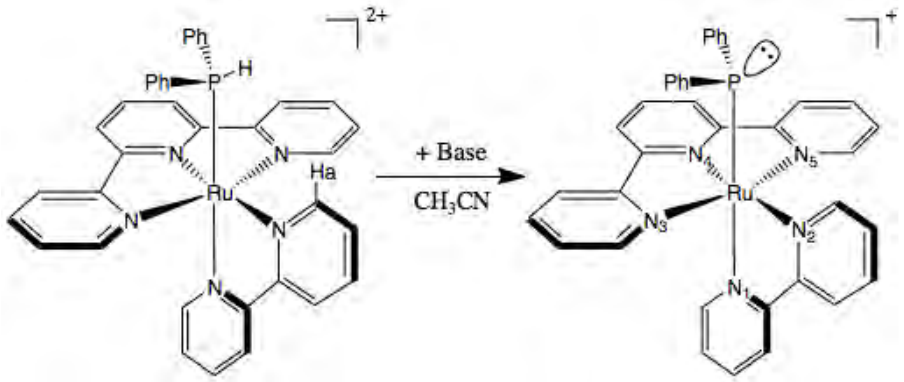


Figure 3.9 : Synthèse du complexe **2** à partir du complexe **1**

l'acétone-d_6.

Les principaux résultats des études RMN du complexe **1** sont les suivants :

- En RMN ^{31}P, le déplacement chimique est égal à 32,9 ppm. Il se présente sous la forme d'un doublet par couplage avec le proton, avec une constante de couplage $^{1}J_{PH}$ égale à 364,5 Hz.
- En RMN ^{1}H, on retrouve cette même constante de couplage pour le proton porté par le phosphore. Celui-ci résonne sous la forme d'un doublet centré à 6,94 ppm.

L'autre déplacement chimique remarquable est celui du proton H_a du ligand bpy (fig. 3.9), qui se distingue car il pointe vers le ligand phosphoré. Il s'agit d'un proton aromatique qui, par définition, est déjà déblindé. La distance calculée entre ce proton H_a et l'atome de phosphore, est de 2,72 Å. La proximité du ligand phosphoré avec le proton H_a le déblinde encore davantage. Cet effet a été observé par différentes équipes d'expérimentateurs [1, 18]. Les modifications de son déplacement chimique permettent de l'utiliser comme une sonde, notamment pour s'assurer qu'une réaction chimique a bien eu lieu (substitution de ligand). Dans le complexe **1**, le déplacement chimique du proton H_a est égal à 9,62 ppm.

En RMN du phosphore ^{31}P du complexe **2**, l'atome de phosphore résonne sous la forme d'un singulet à 36,5 ppm. Il ne couple donc plus avec un autre atome actif en RMN ce qui confirme la déprotonation de la phosphine secondaire. Par ailleurs, le déplacement chimique du proton H_a est égal à 11,03 ppm. Celui-ci est donc fortement déblindé en comparaison à la valeur obtenue avant la réaction. D'après nos calculs, dans le complexe **2**, la distance P-H_a est égale à 2,58 Å contre 2,72 Å dans le complexe **1**. On peut penser que c'est cette proximité avec le phosphore qui déblinde un peu plus le proton H_a. Curieusement, ce signal centré à 11,03 ppm se présente sous la forme d'un doublet dédoublé avec les constantes de couplage suivantes : $^{3}J_{HH}$ = 5,4 Hz et $^{4}J_{HP}$ = 9,7 Hz tandis qu'il n'a été observé qu'un doublet lorsque le ligand phosphoré était protoné.

Le potentiel d'oxydation du complexe **2** est égal à +0,89 V/ECS. Ceci nous indique que le ligand phosphoré est bien anionique [1].

Formellement, le ligand PPh_2^- est un ligand de type L^-. Il possède donc une paire d'électrons libres et la liaison formée avec le métal est du même type que dans le complexe **1**. De même, le ligand formé par perte de l'hydrure est un phosphénium L^+ qui possède une orbitale vacante localisée sur l'atome de phosphore. Nous avons proposé sur la figure 3.10 une

description des liaisons Ru-P pour ces trois complexes. A la différence des complexes **1** et **2**, il est probable que le métal puisse exercer une rétrodonation conséquente vers l'OM vacante du ligand phosphoré dans le complexe **3**. On s'attend donc à ce que la liaison Ru-P soit significativement plus courte dans ce composé que dans les complexes **1** et **2**.

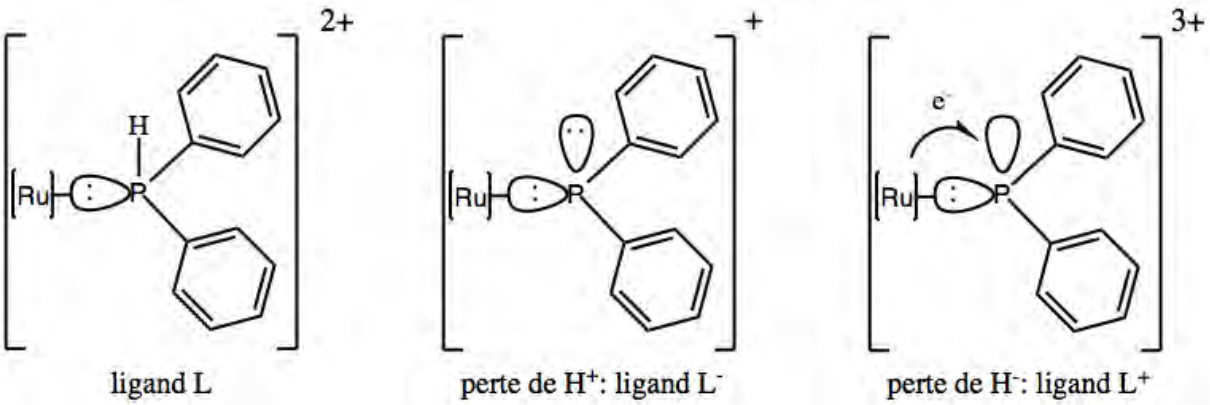


Figure 3.10 : description des liaisons Ru-P dans les complexes **1**, **2** et **3**

Nous allons présenter les principaux résultats théoriques que nous avons obtenu pour les complexes **2** et **3**.

3.2.2 Etude théorique du complexe **2**, $[Ru(tpy)(bpy)PPh_2]^+$

a) L'état fondamental

Nous avons rassemblé dans le tableau 3.5, les principaux paramètres géométriques de l'état fondamental du complexe **2** et nous les comparons à ceux obtenus pour l'état fondamental du complexe **1** dont on se servira comme référence.

	Distances en Å						WBI	WBI_{tot}		NPA	
Etat	Ru-P	$Ru-N_1$	$Ru-N_2$	$Ru-N_3$	$Ru-N_4$	$Ru-N_5$	Ru-P	Ru	P	Ru	P
EF 1	2,334	2,089	2,102	2,089	1,972	2,081	0,59	3,09	3,72	0,33	0,86
EF 2	2,414	2,105	2,110	2,072	1,955	2,079	0,60	3,17	3,00	0,35	0,33

Tableau 3.5 : principales caractéristiques des états fondamentaux des complexes **1** (EF1) et **2** (EF2)

Du point de vue géométrique, les deux complexes ne présentent pas de disparité marquante quant aux liaisons Ru-N. En revanche, la liaison Ru-P s'allonge lorsque l'atome de phosphore est déprotoné. Cette tendance est certainement due à l'encombrement de la paire

libre d'électrons. Le WBI total de l'atome de phosphore diminue nettement dans le complexe **2**. Il est égal à 3,00 ce qui est cohérent avec sa moindre valence. Le ligand phosphure conserve ainsi un doublet d'électrons non liant et en conséquence, la charge NPA de l'atome de phosphore passe de 0,86 dans le complexe **1** à 0,33 dans le complexe **2**. La paire d'électrons non liants est très localisée sur l'atome de phosphore (la NLMO correspondante ne se délocalise pas). Le mode de coordination de la liaison Ru-P que nous avions envisagé sur la figure 3.10 nous semble être le bon. Les propriétés électroniques du ruthénium restent les mêmes ainsi que le WBI qui lui est associé. Les charges NPA du ruthénium indiquent qu'il se trouve formellement au degré d'oxydation +II dans chaque système.

Le couple HOMO/LUMO de l'état fondamental du complexe **2** est représenté sur la figure 3.11. La LUMO reste centrée le ligand tpy mais contrairement au complexe **1**, la HOMO est principalement portée par le ligand phosphure. Plus précisément, le doublet non liant de l'atome de phosphore est le principal constituant de la HOMO. On s'attend donc à ce que l'état excité triplet émissif le plus bas soit de type ^{3}LLCT.

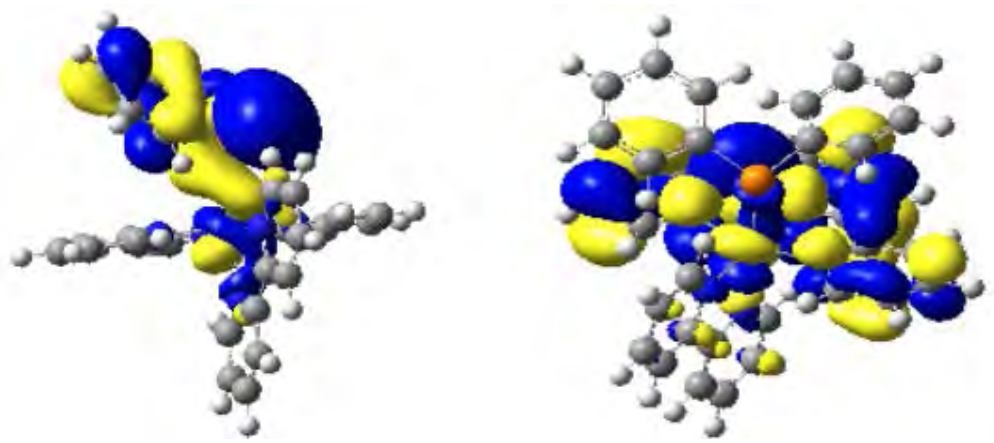


Figure 3.11 : HOMO et LUMO de l'état fondamental du complexe **2**

b) Détermination du spectre d'absorption

Le spectre d'absorption que nous avons obtenu par TDDFT est présenté sur la figure 3.12. Nous avons regroupé en annexe A.2 les principales transitions qui composent ce spectre ainsi que les OM qu'elles impliquent. Les contributions entre 500 nm et 700 nm correspondent à des transitions de type ^{1}LLCT et ^{1}MLCT. De manière générale, contrairement au complexe **1**, il n'y a pas de nette séparation entre la zone des transferts de type ^{1}MLCT et ceux de type ^{1}LLCT/^{1}LC. On a plutôt des transferts de type ^{1}MLCT/^{1}LLCT (métal → bpy, métal → tpy, phosphure → bpy et phosphure → tpy) entre 350 nm et 500 nm. Entre 300 nm et

350 nm, les transitions sont composées d'états ^{1}MLCT/^{1}LC/^{1}LLCT avec les états excités ^{1}LC centrés sur le ligand PPh_2^-. Dans le cas des états excités ^{1}LC, ce sont les phényles du ligand phosphoré qui récupèrent la densité électronique transférée par l'atome de phosphore. Ce complexe possède une signature spectrale qui tranche avec le spectre d'absorption obtenu pour le complexe **1** (fig. 3.2). L'extension de l'absorption vers le rouge par rapport au complexe **1** est en bon accord avec l'observation expérimentale d'une coloration marron foncé pour une solution du complexe **2** dans l'acétonitrile [17].

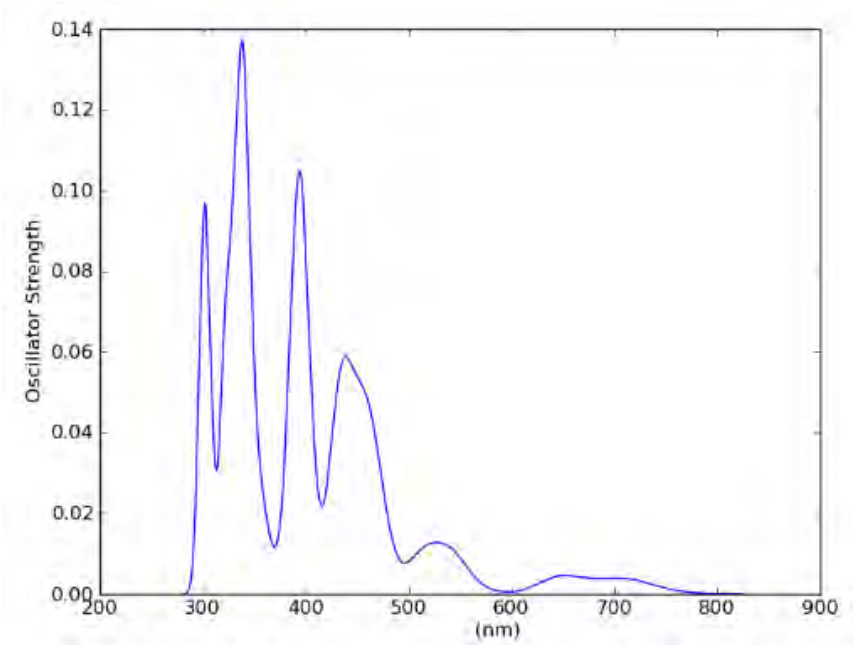


Figure 3.12 : spectre d'absorption du complexe **2** calculé dans l'acétonitrile

c) Propriétés de l'état ^{3}LLCT

Nous avons par la suite recherché la nature de l'état excité triplet le plus bas. Les principales caractéristiques de cet état (comparées à celles obtenues dans l'état fondamental) ainsi que les densités de spin qui lui sont associées, sont rassemblées dans le tableau 3.6. Cet état excité triplet est bien un minimum dont la contamination de spin est faible ($<S^2>$ = 2,038). Les densités de spin que nous avons relevées sont plutôt inhabituelles en comparaison des résultats que nous avions obtenus jusqu'à présent. En effet, celles-ci sont portées principalement par les ligands tpy et phosphure (*ca* 0,98 et 0,76). Une densité de spin égale à 0,27 est portée par le ruthénium. Il ne s'agit donc pas d'un état ^{3}MLCT. Toutefois, ce résultat était relativement attendu étant donné que les orbitales frontières de l'état fondamental sont

portées uniquement par les ligands.

Etat	Distances en Å				WBI	WBI_{tot}		NPA		DS		
	Ru-P	Ru-N_3	Ru-N_4	Ru-N_5	Ru-P	Ru	P	Ru	P	Ru	tpy	PR_2
EF	2,414	2,072	1,955	2,079	0,60	3,17	3,00	0,35	0,33	---	---	---
^{3}LLCT	2,273	2,095	1,973	2,074	0,70	3,10	2,99	0,36	0,89	0,27	0,97	0,76

Tableau 3.6 : principales caractéristiques de l'EF et de l'état ^{3}LLCT du complexe **2**

Les OM SOMO/SOMO+1 associées à cet état excité triplet sont présentées sur la figure 3.13.

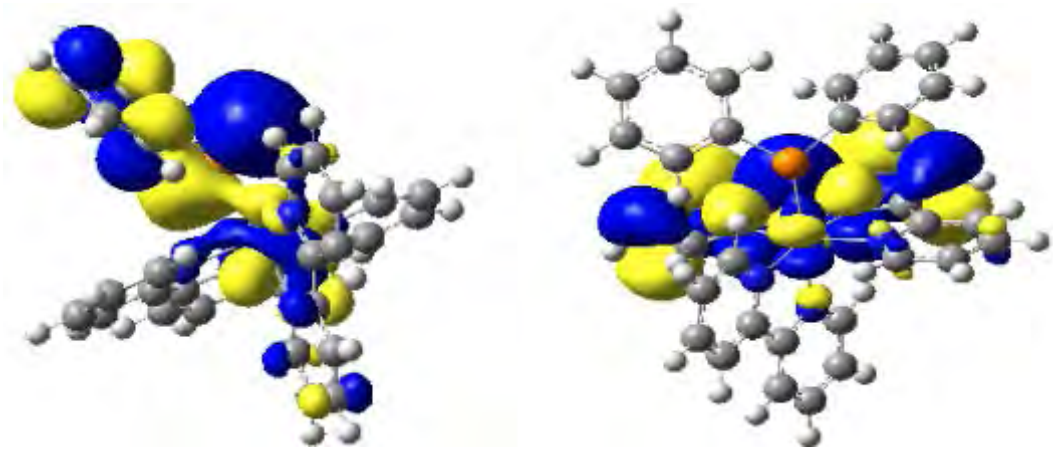


Figure 3.13 : SOMO et SOMO+1 de l'état ^{3}LLCT du complexe **2**

Ce couple correspond aux orbitales frontières de l'état fondamental. La SOMO est majoritairement centrée sur le ligand phosphoré avec une contribution portée par le ruthénium. La SOMO+1 est centrée sur le ligand tpy. Il s'agit donc d'un état de type ^{3}LLCT où l'électron est transféré depuis le ligand phosphure, et principalement depuis la paire libre de l'atome de phosphore, vers une OM π^* du ligand tpy. On remarque d'ailleurs que la charge NPA sur le ruthénium ne varie pas entre l'état excité et l'état fondamental et que celui-ci reste formellement au degré d'oxydation +II. En revanche, la charge NPA de l'atome de phosphore passe de 0,33 à 0,89, ce qui est en accord avec la perte de densité électronique sur ce site. La principale variation géométrique que l'on constate entre l'état fondamental et l'état ^{3}LLCT concerne la liaison Ru-P. Elle se raccourcit de 2,414 Å à 2,273 Å. Ceci s'explique par la dépopulation de la paire libre de l'atome de phosphore. Celle-ci n'étant plus pleine, le ruthénium peut rétrodonner de la densité électronique vers le ligand phosphoré. On étudie cet effet à l'aide des spin-orbitales β (puisque le trou s'est fait dans une OM de ce type) de type NLMO dans l'analyse NBO. Plus particulièrement, on s'intéresse aux NLMO du bloc des Ru-

d(π). Ainsi, on constate que la densité électronique de l'une de ces NLMO du ruthénium se délocalise à hauteur de 15% vers la spin-NLMO β portée par l'atome de phosphore et d'où l'électron a été transféré. A l'état fondamental, la densité électronique du métal ne se délocalise pas vers le ligand phosphoré. On assiste donc à un raccourcissement de la liaison Ru-P dont la longueur se situe entre liaison simple et liaison double dans l'état ^{3}LLCT. Remarquons que de manière surprenante, alors que le métal rétrodonne de la densité électronique vers l'atome de phosphore, la charge NPA sur le ruthénium reste inchangée par rapport à l'état fondamental. Ceci est dû à une augmentation de la délocalisation des électrons des atomes d'azote vers le métal dans l'état ^{3}LLCT bien que cet effet ne se dénote pas sur les longueurs des liaisons Ru-N. Dans l'état ^{3}LLCT, le mode de coordination de la liaison Ru-P est différent de celui de l'état fondamental. On le décrit par la figure 3.14 qui s'approche de celle que l'on a envisagée pour la description de la liaison Ru-P dans l'état fondamental du complexe **3**.

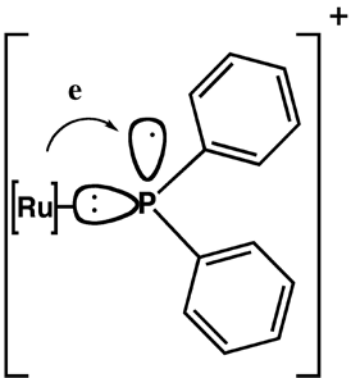


Figure 3.14 : la liaison Ru-P dans l'état ^{3}LLCT du complexe **2**

Le calcul Δ-SCF réalisé à partir de l'état ^{3}LLCT nous indique que la différence d'énergie entre cet état et le singulet couches fermées à la même géométrie n'est égale qu'à 0,5 eV. Ce complexe devrait donc émettre aux alentours de 2460 nm.

3.2.3 Etude théorique du complexe **3**, $[Ru(tpy)(bpy)PPh_2]^{3+}$

a) L'état fondamental

Nous confrontons dans le tableau 3.7 les principales caractéristiques obtenues pour les états fondamentaux des complexes **1** et **3**. La principale différence réside encore dans la longueur de liaison Ru-P. Lorsque l'on arrache un hydrure au ligand PPh_2H dans le complexe **1**, la liaison Ru-P passe de 2,334 Å à 2,189 Å tandis que les liaisons Ru-N ne varient pas ou peu. Comme nous l'avons proposé auparavant, ce raccourcissement provient de la possibilité

qu'a le métal de rétrodonner de la densité électronique vers l'OM vacante localisée sur l'atome de phosphore. On vérifie notre postulat à l'aide de l'analyse NBO. Comme pour l'état ^{3}LLCT du complexe **2**, l'analyse des NLMO doublement occupées de type Ru-d(π) montre que l'une d'elles se délocalise à hauteur de 17% (cette fois ci de deux électrons) vers une orbitale d'hybridation p portée par l'atome de phosphore. Cette rétrodonation vient compléter la formation d'une liaison Ru-P de type dative, analogue aux deux cas précédents. L'indice WBI de la liaison Ru-P passe de 0,59 à 0,94 ce qui témoigne de l'évolution de la nature de cette liaison, et le WBI total du ruthénium augmente lui aussi. Il ressort de la longueur de la liaison Ru-P ainsi que de l'analyse des NLMO, que la liaison Ru-P est une liaison double, formée par une liaison σ où l'atome de phosphore est le donneur, et par une liaison π, où le ruthénium est le donneur. Le centre métallique reste formellement au degré d'oxydation +II. En revanche, la charge NPA de l'atome de phosphore passe de 0,86 à 1,32, ce qui est cohérent avec la perte de l'électron qui était impliqué dans la liaison covalente avec l'atome d'hydrogène.

	Distances en Å						WBI	WBI_{tot}		NPA	
Etat	Ru-P	Ru-N_1	Ru-N_2	Ru-N_3	Ru-N_4	Ru-N_5	Ru-P	Ru	P	Ru	P
EF 1	2,334	2,089	2,102	2,089	1,972	2,081	0,59	3,09	3,72	0,33	0,86
EF 3	2,189	2,101	2,103	2,075	1,982	2,099	0,94	3,41	3,64	0,34	1,32

Tableau 3.7 : principales caractéristiques des états fondamentaux des complexes **1** et **3**

Les orbitales frontières de l'état fondamental sont constituées par le couple HOMO/LUMO présenté sur la figure 3.15, qui se distingue des couples obtenus dans les états fondamentaux des complexes **1** et **2**.

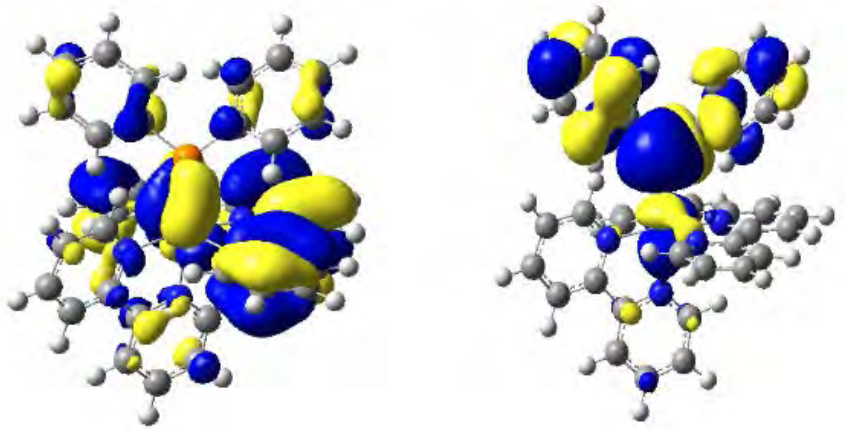


Figure 3.15 : HOMO et LUMO de l'état fondamental du complexe **3**

En effet, la HOMO possède un fort caractère métallique mais aussi des contributions significatives d'une OM π du ligand tpy, car l'OM Ru-d(π) est fortement stabilisée par le ligand Ph_2P^+ ce qui augmente son recouvrement avec une OM π du ligand tpy. D'autre part, le ligand cation phosphénium est très π-accepteur. La LUMO est centrée sur le ligand phosphoré et non pas portée par le ligand tpy comme dans les deux complexes précédents. Nous pouvons nous interroger sur la nature qu'aura l'état excité triplet émissif le plus bas, ^{3}MLCT ou ^{3}LLCT ?

b) Détermination du spectre d'absorption

Nous avons déterminé le spectre d'absorption du complexe **3** par un calcul TDDFT (figure 3.16). Les transitions qui le composent sont regroupées en annexe A.3. La bande centrée à 450 nm est constituée à la fois par des transitions de type ^{1}MLCT mais aussi et surtout par des ^{1}LLCT faisant intervenir le ligand Ph_2P^+. La bande centrée à 400 nm est principalement formée de transitions ^{1}LC impliquant le phosphénium. Pour finir, précisons que la bande centrée à 300 nm est quant à elle constituée par tous types de transitions (^{1}MLCT, ^{1}LLCT, ^{1}LC). Sur l'ensemble du spectre, le ligand phosphénium joue un rôle très important et possède des propriétés acceptrices qui reléguerait presque les ligands polypyridyles au rôle de spectateurs.

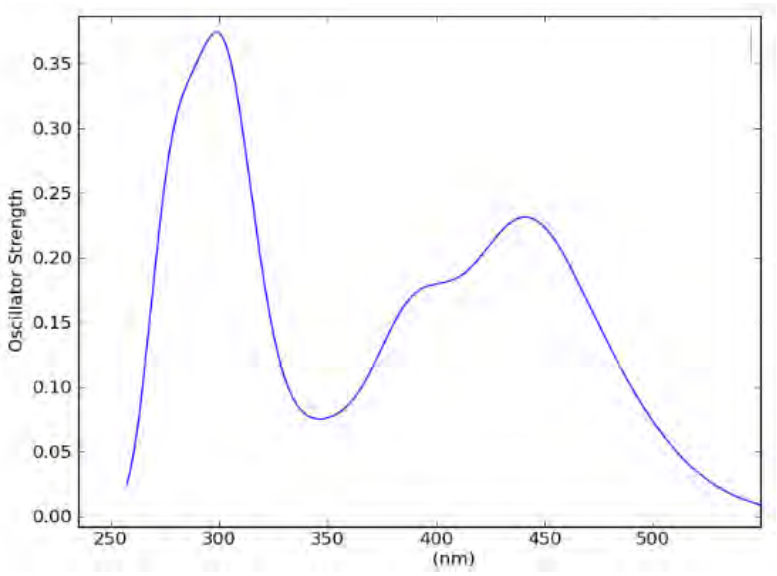


Figure 3.16 : spectre d'absorption du complexe **3** dans l'acétonitrile (TDDFT)

c) L'état émissif : l'état ^{3}MLCT

Nous avons caractérisé un état excité triplet dont les principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau 3.8 et comparées à celles de l'état fondamental.

	Distances en Å						WBI	WBI_{tot}		NPA		DS	
Etat	Ru-P	Ru-N_1	Ru-N_2	Ru-N_3	Ru-N_4	Ru-N_5	Ru-P	Ru	P	Ru	P	Ru	PR_2
EF	2,189	2,101	2,103	2,075	1,982	2,099	0,94	3,41	3,64	0,34	1,32	---	---
^{3}MLCT	2,403	2,079	2,063	2,070	2,011	2,063	0,54	2,95	2,98	0,80	0,86	1,00	0,91

Tableau 3.8 : principales caractéristiques de l'EF et de l'état ^{3}MLCT du complexe **3**

L'état triplet possède une faible contamination de spin ($<S^2> = 2,022$). Les densités de spin portées par le ruthénium et par le ligand Ph_2P^+ sont respectivement égales à 1,00 et 0,91 (0,75 sur l'atome de phosphore et 0,16 sur les phényles).

Le couple SOMO/SOMO+1 associé à cet état excité, présenté sur la figure 3.17, indique que le trou se produit dans une SOMO de type Ru-d(π), ce qui confère la densité de spin au métal, et la particule est acceptée par le ligand phosphoré. On constate par ailleurs que le passage de l'état fondamental à cet état excité entraîne une augmentation de la charge NPA du ruthénium (de 0,34 à 0,80). Il est formellement au degré d'oxydation +III. Dans le même temps, la charge NPA portée par l'atome de phosphore diminue (de 1,32 à 0,86). La densité électronique augmente sur ce site à l'état excité triplet. Nous pouvons sans ambigüité attribuer un caractère ^{3}MLCT à cet état où, pour une fois, dans un composé de type $[Ru(tpy)(bpy)L]^{n+}$, le ligand tpy n'est pas le ligand qui accepte électron.

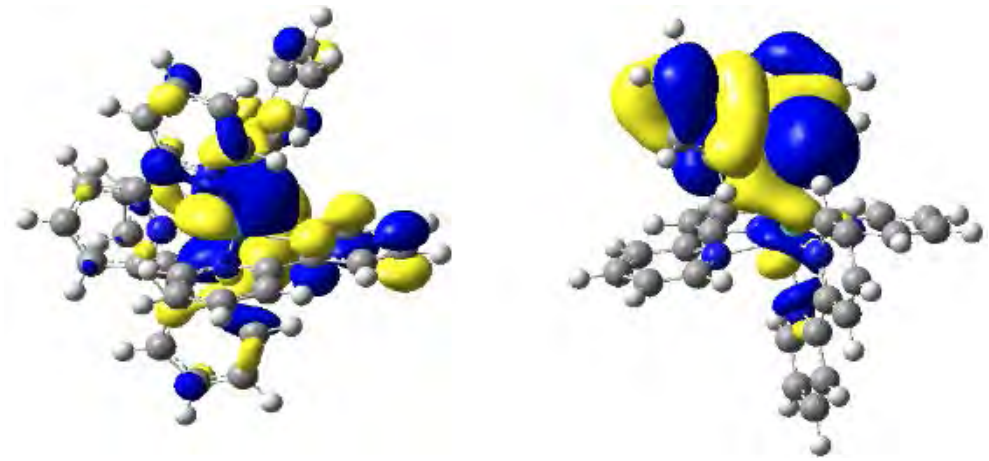


Figure 3.17 : SOMO et SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT du complexe **3**

La perte de densité électronique sur le centre métallique diminue la répulsion électrostatique avec les ligands polypyridyles et les liaisons Ru-N raccourcissent. En revanche, la liaison Ru-P s'allonge considérablement entre l'état fondamental et l'état ^{3}MLCT, passant de 2,189 Å à 2,403 Å. Le WBI associé à cette liaison diminue lui aussi, de 0,94 à 0,54, en accord avec l'augmentation de la longueur de cette liaison. De fait, les WBI totaux du métal et de l'atome de phosphore diminuent eux aussi d'un ordre de grandeur similaire. La liaison Ru-P devient une liaison simple à l'état excité. L'analyse des NLMO de type Ru-d(π) indique qu'aucune d'elles n'exerce de rétrodonation vers le phosphénium. La dépopulation d'une des OM Ru-d(π) lors de la formation de l'état ^{3}MLCT ne permet plus au métal de rétrodonner de la densité électronique au ligand phosphoré, qui en acceptant l'électron acquiert un caractère radicalaire. On définit cette liaison Ru-P, dative, sans rétrodonation, par la figure 3.18.

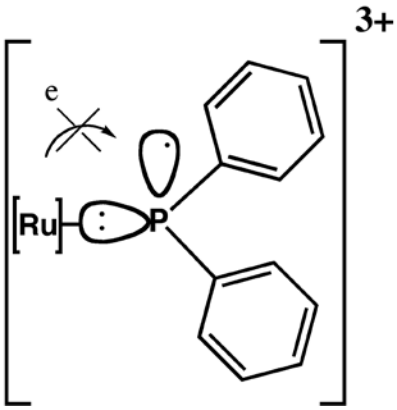


Figure 3.18 : la liaison Ru-P dans l'état ^{3}MLCT du complexe **3**

Cet état ^{3}MLCT est remarquable par sa proximité énergétique avec l'état fondamental. En effet, la différence d'énergie adiabatique entre ces deux états est seulement de 0,67 eV (15,45 kcal/mol). Le calcul ΔSCF réalisé à partir de cet état ^{3}MLCT indique que seul 0,04 eV (0,91 kcal/mol) le sépare de la SEP de l'état fondamental à sa géométrie. On ne peut donc pas espérer observer de la luminescence à partir de ce complexe. Il est même très probable que sa formation ne soit que de très courte durée et qu'il soit désactivé par CIS lorsque que sa fonction d'onde vibrationnelle de l'état ^{3}MLCT se recouvre avec celle de l'état fondamental.

A travers cette étude, nous avons mis en évidence à quel point une variation minime de la nature du ligand phosphoré entraîne des modifications radicales sur la nature des états excités et les propriétés que l'on peut en attendre. Le complexe **2** a servi par la suite à la synthèse de nouveaux complexes et notamment celle du complexe **4**, $[Ru(tpy)(bpy)P(O)Ph_2]^+$ dont nous avons étudié les propriétés photophysiques théoriques.

3.3 Etude du complexe **4**, $[Ru(tpy)(bpy)P(O)Ph_2]^+$

3.3.1 L'état fondamental

En employant le complexe **2** comme précurseur, nos collaborateurs ont synthétisé le complexe **4** selon la réaction présentée sur la figure 3.19 [17]. Ce sont les données RMN ^1H, ^{13}C et ^{31}P qui ont permis de s'assurer de la formation de ce complexe. Le potentiel d'oxydation du complexe **4** est égal à +0,94 V/ECS ce qui est en accord avec la coordination d'un ligand anionique sur le fragment métallique.

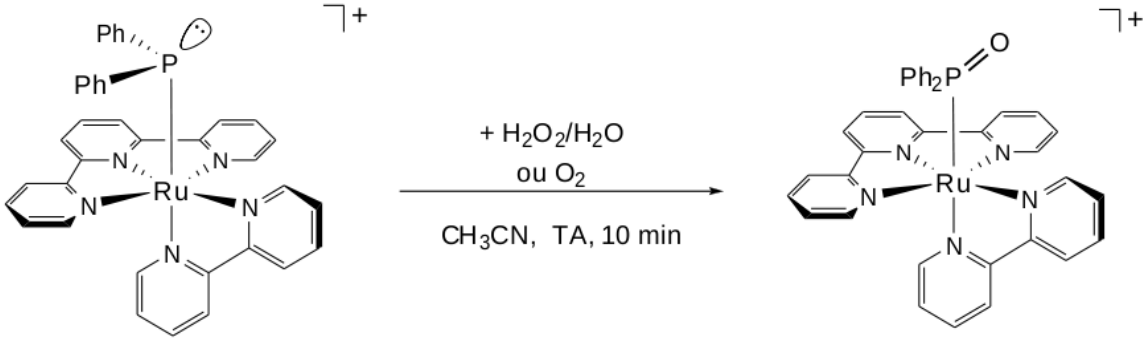


Figure 3.19 : Synthèse du complexe **4** (à d.) à partir du complexe **2** (à g.)

Nous avons optimisé la géométrie de l'état fondamental du complexe **4** dont nous avons rassemblé les principales caractéristiques dans le tableau 3.9. Les liaisons Ru-N se situent dans la gamme de longueurs que l'on rencontre usuellement pour ce type de complexes. La liaison Ru-P est simple et sa longueur, proche de celle rencontrée dans le complexe **1**, est égale à 2,329 Å. D'après l'analyse NBO, la répartition des deux électrons dans cette liaison dative où l'atome de phosphore est le donneur, est de 39% sur le ruthénium et 61% sur l'atome de phosphore. La liaison se forme par recouvrement entre une NBO d'hybridation d sur le métal et une NBO d'hybridation $sp^{2,6}$ sur l'atome de phosphore.

	Distances en Å							WBI_{tot}	NPA		
	Ru-P	Ru-N_1	Ru-N_2	Ru-N_3	Ru-N_4	Ru-N_5	P-O	Ru	Ru	O	P
EF	2,329	2,123	2,110	2,074	1,960	2,070	1,536	3,17	0,30	-1,22	1,55

Tableau 3.9 : principales caractéristiques de l'état fondamental du complexe **4**

En comparaison au complexe **1** (NPA Ru = 0,33), la charge NPA du ruthénium diminue légèrement dans le complexe **4** et on peut penser que le ligand $P(O)Ph_2^-$ a un pouvoir donneur global plus important que le ligand PPh_2H. Le métal est formellement au degré

d'oxydation +II. La charge NPA de l'atome de phosphore est égale à 1,55. Pour comparaison, cette charge NPA est égale à 0,33 dans l'état fondamental du complexe **2**. La présence de l'atome d'oxygène fortement électro attracteur est responsable de cette augmentation. D'ailleurs, la charge NPA de l'atome d'oxygène est égale à -1,22 ce qui correspond exactement à la différence de charge NPA de l'atome de phosphore entre le complexe **2** et le complexe **4**. Nous avons rassemblé le couple HOMO-LUMO sur la figure 3.20. La HOMO est majoritairement centrée sur le métal et la LUMO est centrée sur le ligand tpy. Ce couple d'orbitales frontières est analogue à celui que nous avons rencontré dans l'état fondamental du complexe **1**. On peut ainsi s'attendre à ce que l'état excité triplet émissif le plus bas soit de type ^{3}MLCT.

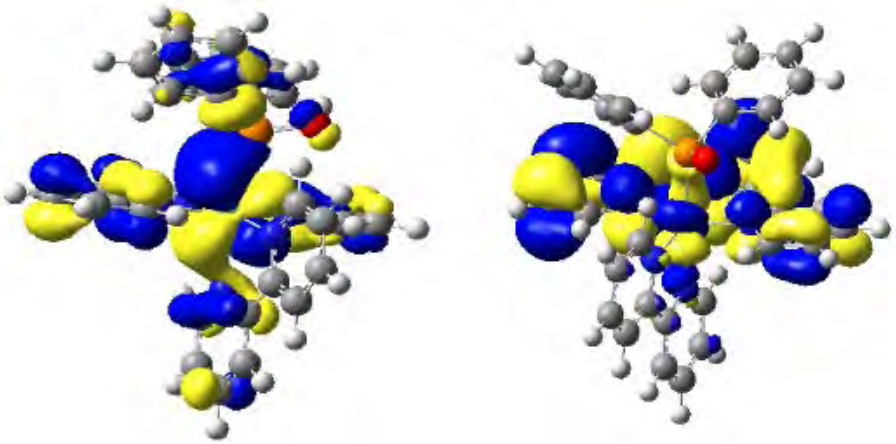


Figure 3.20 : HOMO et LUMO de l'état fondamental du complexe **4**

La longueur de la liaison P-O est égale à 1,536 Å. La longueur de cette liaison est semblable à celle d'une liaison P-O double [19]. Mais quelle est sa nature ? De manière générale, il apparaît que les liaisons faisant intervenir des atomes autres que le carbone ou l'azote doivent être analysées sans se restreindre au formalisme « classique ». Comme nous allons le voir, la description de la nature de la liaison P-O dans le complexe **4** n'est pas évidente.

3.3.2 La nature de la liaison P-O

La synthèse du complexe **4** nous a amenés à étudier la nature de la liaison P-O dans ce complexe ainsi que sa nature dans des oxydes de phosphines comme $O{=}PPh_2H$ et $O{=}PMe_3$. Dans l'oxyde de diphénylphosphine, l'atome d'hydrogène remplace le fragment métallique. La nature de la liaison P-O dans des ligands de type $X_3P{=}O$ a été notamment discutée par

Lyssenko *et al.* et trois modèles ont été proposés [20]. Ces trois modèles sont présentés sur la figure 3.21, qui est extraite de leur étude. Les auteurs ont procédé à l'analyse de la fonction ELF [21] à partir de la géométrie de ce ligand, déterminée par diffraction des RX. Ils ont conclu que le modèle (b) était le plus adapté. Dans ce cas, la liaison simple est une liaison covalente et la deuxième liaison est formée par une interaction de type hyper conjugaison entre les trois paires libres de l'atome d'oxygène avec les orbitales σ* des liaisons P-X. Nous avons voulu déterminer si l'analyse NBO nous permettait de retrouver l'un de ces trois modèles.

A number of models were proposed for the description of the P–O bond in $X_3P{=}O$ compounds. In these models, the P–O bond is described as (*a*) one σ dative bond with additional backdonation of the oxygen's electron lone pair (Lp) to an appropriate antibonding orbital of the X_3P moiety [Figure 1(*a*)],[2] (*b*) one σ-bond of the exchange type ($X_3P^+{-}O^-$) with negative hyperconjugation between the π-type Lp orbitals of oxygen and antibonding σ bonds of the X–P bonds [Figure 1(*b*)],[1(*b*),(*c*)] or (*c*) three 'banana' bonds (Ω-bonds)[3] [Figure 1(*c*)]. It should be noted that these different models were obtained using the same level of theory applying different methods of orbital localization.[1(*d*),4]

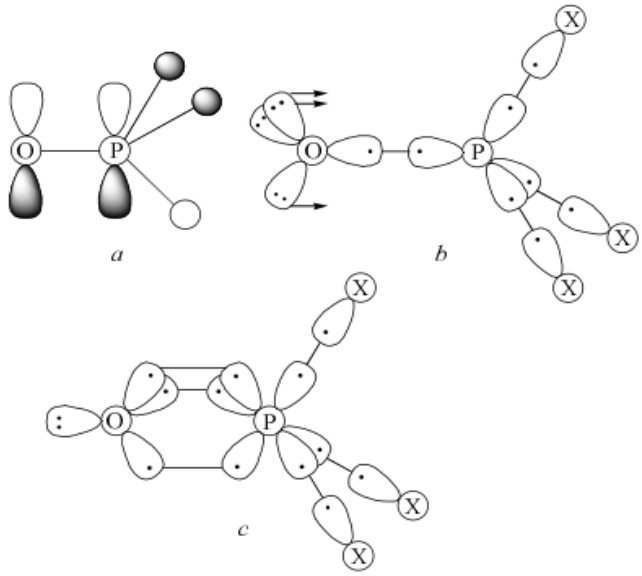


Figure 3.21 : description (a), (b) et (c) de la liaison P=O dans un ligand $X_3P{=}O$ [19]

Nous avons optimisé les états fondamentaux singulets couches fermées des oxydes $O{=}PPh_2H$ et $O{=}PMe_3$. Dans ces molécules, les longueurs des liaisons P=O sont respectivement égales à 1,489 Å et à 1,491 Å. Elles se comparent bien aux valeurs usuellement rencontrées pour des doubles liaisons P=O. On remarque cependant que ces

doubles liaisons sont plus courtes que la liaison phosphore-oxygène dans le complexe **4** (*ca*. 1,536 Å).

Nous avons réalisé l'étude NBO de ces deux molécules ainsi que celle du ligand phosphoré au sein du complexe **4**. Si on se concentre uniquement sur la liaison P-O, les résultats sont les suivants : (i) en ce qui concerne la liaison simple, elle est dans les trois cas formée par deux orbitales d'hybridation sp^2. L'oxygène est δ^- et le phosphore est δ^+. Ceci élimine le modèle (c). (ii) trois paires libres (NBO LP) sont « localisées » sur l'oxygène, l'une possède une hybridation $sp^{0,5}$ et les deux autres sont de type p. Or, seules ces deux dernières se délocalisent et non pas les trois comme dans le modèle (b), et ce, même pour la molécule $O{=}PMe_3$ qui est pourtant de symétrie C_{3v}. En effet, lorsque l'on compare l'occupation électronique de ces trois NBO LP, il apparaît que la première n'a rien perdu de ses deux électrons. En revanche les deux autres ont perdu une quantité proche de « 0,2 électron ». Par ailleurs, dans le complexe **4**, l'analyse de la section « Second order perturbation theory analysis of Fock matrix in NBO basis » ainsi que l'analyse des NLMO traduisent cette délocalisation. Celle-ci se produit en direction des liaisons : (i) σ* P-C / P-C / P-H dans $O{=}PPh_2H$; (ii) σ* P-C / P-C / P-C dans le ligand $O{=}PMe_3$; (iii) σ* P-C / P-C / P-Ru.

Pour plus de précisions, si l'on considère par exemple l'oxyde $O{=}PPh_2H$, on trouve les délocalisations suivantes :

Donneur	Accepteur	E_{stab} (kcal/mol)
LP (2) O24	BD*(1) C 1- P23	9.8
LP (3) O24	BD*(1) C 1- P23	16.5
LP (3) O24	BD*(1) P23- H25	21.5
LP (2) O24	BD*(1) P23- H25	3.6
LP (2) O24	BD*(1) C12- P23	25.3

On constate que la délocalisation des deux paires libres d'hybridation p de l'atome d'oxygène procurent des énergies de stabilisation égales à chaque NBO BD* des liaisons $P\text{-}C_{Ph}$ et P-H (25-26 kcal/mol par BD*). C'est à partir de ces valeurs que l'on estime que l'orientation spécifique de ces deux paires libres permet une hyper conjugaison équilibrée avec trois NBO BD* et ceci, dans les trois cas étudiés.

Nous sommes donc plus en accord avec le modèle (b) qu'avec les modèles (a) et (c), bien que nous estimons que seules deux paires libres de l'oxygène et non pas trois sont à l'origine de la formation de la double liaison. La longueur de la liaison P=O dans le complexe

4 est régie par la quantité électronique qui se délocalise de l'atome d'oxygène vers l'atome de phosphore. Effectivement, cette délocalisation est plus importante sans métal, ce qui explique les liaisons P=O plus courtes dans les oxydes de phosphine.

3.3.3 Spectre d'absorption

Nous disposons du spectre d'absorption expérimental de ce complexe qui a été réalisé dans l'acétonitrile [17]. Nous le présentons sur la figure 3.23.

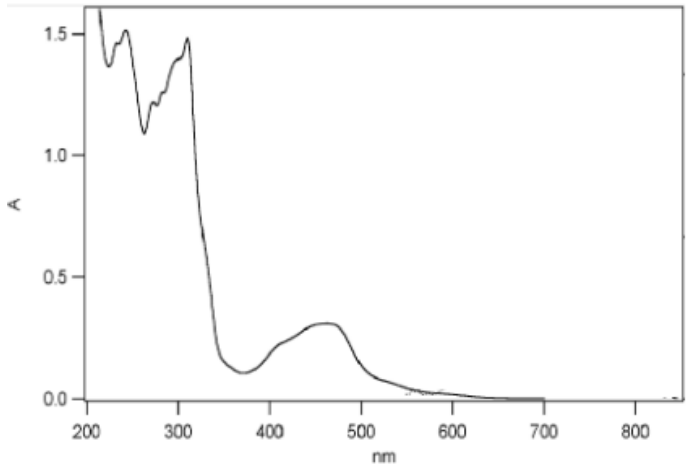


Figure 3.23 : spectre d'absorption expérimental du complexe **4** dans l'acétonitrile

Il est constitué d'une large bande entre 400 et 500 nm que les expérimentateurs attribuent aux transitions de type ^{1}MLCT ainsi que d'une bande d'intensité plus importante aux alentours de 300 nm attribuée aux transitions ^{1}LC et ^{1}LLCT. Le spectre d'absorption simulé par TDDFT est présenté sur la figure 3.24.

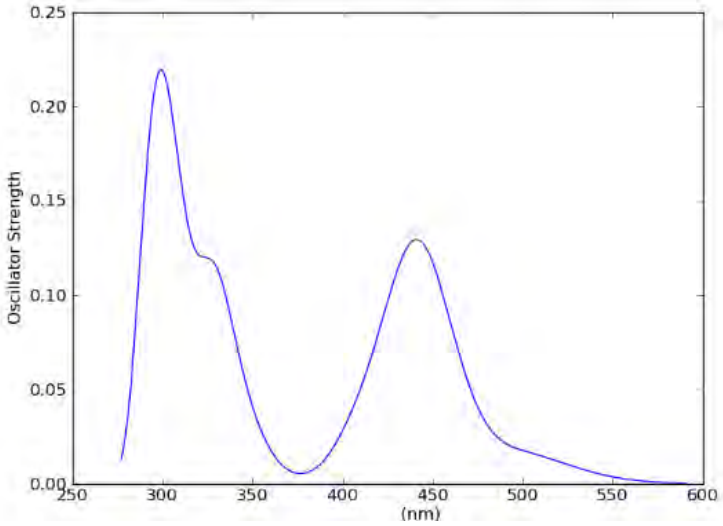


Figure 3.24 : spectre d'absorption théorique du complexe **4** dans l'acétonitrile

Nous rappelons que ce calcul n'a été réalisé qu'avec 40 racines, on ne peut donc pas s'attendre à reproduire l'intensité relative des bandes ^{1}MLCT et ^{1}LC/^{1}LLCT.

Expérimentalement, le maximum de la première bande se situe à 480 nm (2,58 eV) contre 445 nm (2,78 eV) avec le calcul TDDFT. On retrouve par ailleurs la bande centrée à 300 nm ainsi que son épaulement aux alentours de 325 nm. Le détail des transitions impliquées dans ce spectre d'absorption se trouve en annexe A.4. La bande entre 400 et 500 nm est bien composée de transitions de type ^{1}MLCT (avec L= tpy) et celle centrée à 300 nm est majoritairement constituée de transitions ^{1}LC et ^{1}LLCT. En revanche, entre 320 et 350 nm, la majorité des transitions est encore une fois due aux états ^{1}MLCT où le ligand est la bpy. L'accord théorie/expérience est bon.

3.3.4 Les propriétés de luminescence du complexe **4**

a) Caractérisation de l'état émissif. Calcul ΔSCF

Ce complexe est à ce jour un des rares complexes polypyridyles de ruthénium à ligand phosphoré qui est luminescent à température ambiante. Ses propriétés d'émission ont été étudiées à 77 K dans un mélange éthanol/méthanol et à 298 K dans l'acétonitrile [17]. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 3.25. A 77 K, la luminescence est centrée à 646 nm (1,92 eV) avec une durée de vie de 2,8 µs. A 298 K, l'émission est centrée à 698 nm (1,78 eV) avec une durée de vie de 57 ns.

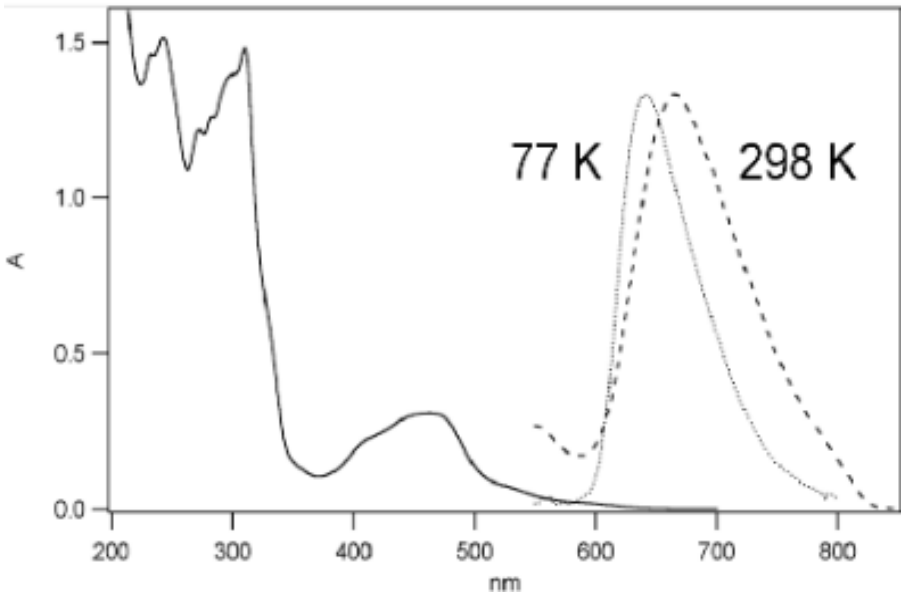


Figure 3.25 : spectre d'absorption (CH_3CN) et spectre d'émission du complexe **4** à 77 K dans un mélange éthanol/méthanol et à 298 K dans

Nous avons optimisé un état excité triplet à partir de la géométrie de l'état fondamental. L'état obtenu possède le couple SOMO/SOMO+1, présenté sur la figure 3.26, caractéristique d'un état ^{3}MLCT. La SOMO est centrée sur une OM de type Ru-d(π) tandis que la SOMO+1 est majoritairement centrée sur une OM π* du ligand tpy.

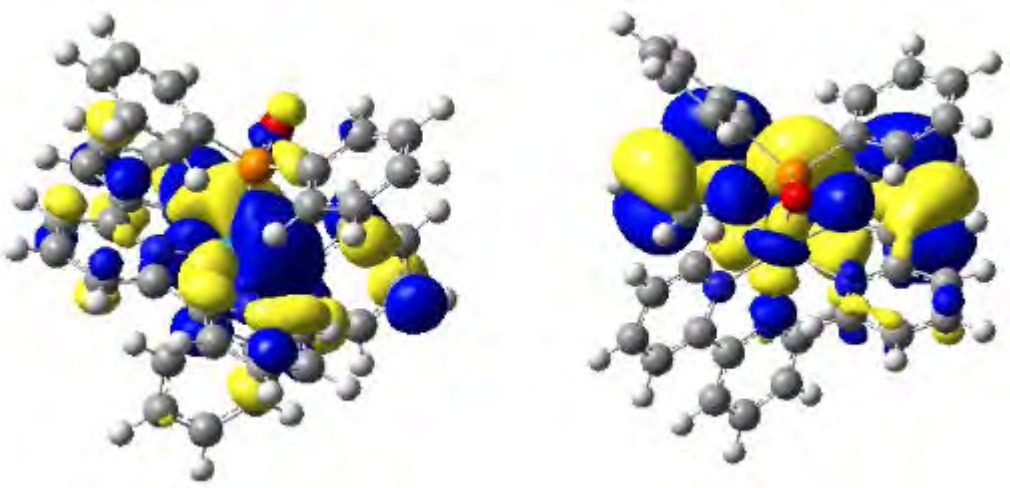


Figure 3.26 : SOMO et SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT du complexe **4**

Nous avons rassemblé dans le tableau 3.10 les principales caractéristiques associées à cet état et on les compare à celles obtenues pour l'état fondamental.

Etat	Distances en Å							WBI_{tot}	NPA		DS	
	Ru-P	Ru-N_1	Ru-N_2	Ru-N_3	Ru-N_4	Ru-N_5	P=O	Ru	Ru	O	Ru	tpy
EF	2,329	2,123	2,110	2,074	1,960	2,070	1,536	3,17	0,30	-1,22	--	--
^{3}MLCT	2,342	2,156	2,106	2,082	1,989	2,040	1,528	2,96	0,74	-1,20	0,99	1,02

Tableau 3.10 : principales caractéristiques de l'EF et de l'état ^{3}MLCT du complexe **4**

Tout d'abord, signalons qu'en accord avec l'analyse orbitalaire, les densités de spin sur le ruthénium et sur le ligand tpy sont chacune proches de 1. La charge NPA sur le ruthénium a augmenté par rapport à l'état fondamental ce qui traduit bien la perte de densité électronique lors de la formation de l'état ^{3}MLCT. La valeur de cette charge est égale à 0,74 et le ruthénium est donc formellement au degré d'oxydation +III. En conséquence, l'indice de liaison de Wiberg total du ruthénium diminue. La liaison P=O reste globalement inchangée. Le transfert d'un électron sur le ligand tpy entraîne une contraction de la liaison Ru-N_5. Nous avons réalisé un calcul ΔSCF à partir de l'état ^{3}MLCT et nous avons déterminé une longueur d'onde d'émission égale à 869 nm (1,43 eV). Cette valeur se situe à 0,35 eV de l'énergie d'émission obtenue à 298 K et à 0,49 eV de celle obtenue à 77 K. Ces erreurs sont trop importantes pour

que nous puissions être satisfaits. Cette différence nous a amenés à douter de l'existence du complexe **4** dans les conditions expérimentales et à étudier le complexe protoné $[Ru(tpy)(bpy)PPh_2OH)]^{2+}$, dont nous discuterons par la suite.

Nous allons à présent voir que la détermination des VRES à 77 K et à 298 K ainsi que la prise en compte d'une liaison hydrogène explicite entre une molécule de méthanol et l'atome d'oxygène du complexe **4** permet d'améliorer la modélisation.

b) Détermination des VRES du complexe **4** à 77 K. Extension à l'étude d'un adduit avec une molécule de méthanol

Dans un premier temps, nous avons déterminé les VRES du complexe **4** à 77 à partir du couple état fondamental /état ^{3}MLCT. Dans un deuxième temps, pour modéliser le mieux possible l'expérience à 77 K en matrice alcoolique, mais en excluant l'hypothèse de la protonation directe de l'atome d'oxygène (puisque le milieu est protique mais pas acide), nous avons optimisé l'état fondamental et l'état ^{3}MLCT de l'adduit formé entre le complexe **4** et une molécule de méthanol (en conservant CPCM). Cet adduit est formé par liaison hydrogène entre l'atome d'oxygène du complexe et la fonction alcool du méthanol (figure 3.27).

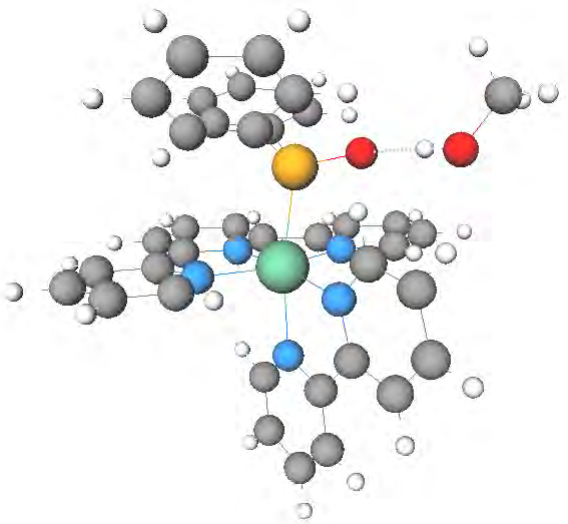


Figure 3.27 : état fondamental de l'adduit **4.CH_3OH**

Notons que pour cet adduit, la longueur de la liaison P=O dans l'état fondamental est égale à 1,542 Å, et que dans son ensemble, la structure du système est similaire à celle de l'état fondamental du complexe **4**. Par ailleurs, l'état excité triplet que nous avons déterminé

possède la même nature ^{3}MLCT que dans le complexe **4**.

Les couples HOMO/LUMO de l'état fondamental et SOMO/SOMO+1 des états ^{3}MLCT et ^{3}MC de cet adduit sont rassemblés en annexe A.5. Par rapport au complexe **4**, la formation de cet adduit ne modifie pas les positions relatives des états ^{3}MLCT et ^{3}MC, ni l'énergie qui les sépare. La longueur d'onde d'émission ΔSCF calculée à partir de cet état ^{3}MLCT est égale à 844 nm (1,47 eV) ce qui reste encore trop éloigné des résultats expérimentaux. Les VRES déterminés à 77 K dans le méthanol pour le complexe **4** ainsi que pour l'adduit ont la forme de gaussiennes. Nous avons effectué un zoom sur les sommets des ces VRES et nous avons rassemblé ces résultats sur la figure 3.28.

L'interaction avec le méthanol entraîne un déplacement vers le bleu de la longueur d'onde d'émission. Ces spectres présentent une légère structuration mais le recouvrement prononcé des deux bandes indique qu'elles sont indistinctes expérimentalement. Une fois de plus, la détermination du VRES permet un meilleur accord théorie/expérience que ne le permet un simple calcul ΔSCF. L'étude de l'adduit permet d'approcher un peu plus les résultats expérimentaux avec une énergie d'émission à 77 K proche de 1,7 eV pour 1,92 eV expérimentalement. Ces résultats sont très satisfaisants.

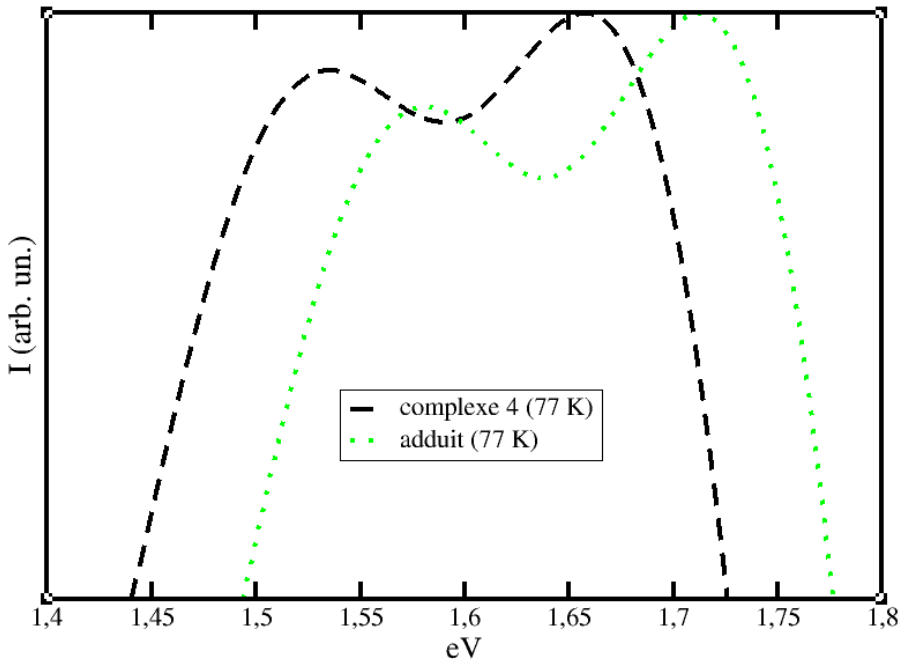


Figure 3.28 : Zoom sur les sommets des VRES du complexe **4** et de l'adduit **4.CH_3OH** à 77 K dans le méthanol

Nous avons ensuite recherché la position énergétique d'un état ^{3}MC et de l'état de transition ^{3}MLCT → ^{3}MC permettant de justifier les propriétés de luminescence de ce complexe à température ambiante.

3.3.5 Détermination d'un état ^{3}MC et de l'état de transition ^{3}MLCT → ^{3}MC

Nous avons caractérisé un état ^{3}MC dont la contamination de spin est faible ($<S^2>$ = 2,012). Cet état possède une densité de spin sur le ruthénium qui est proche de 2 et le couple SOMO/SOMO+1 qui lui est associé est présenté sur la figure 3.29. La SOMO est majoritairement centrée sur une OM de type Ru-d(π) et la SOMO+1 est de type Ru-d(σ)*. Ce couple est bien caractéristique d'un état ^{3}MC.

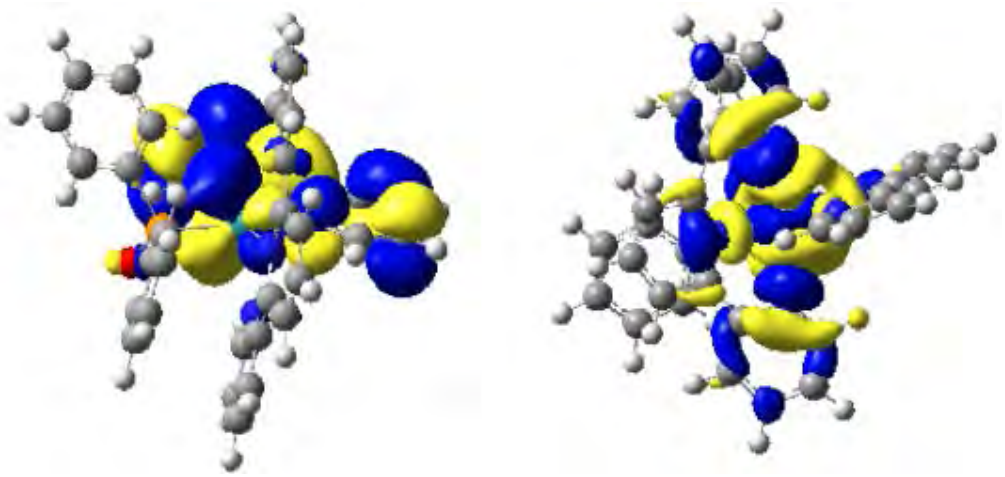


Figure 3.29 : SOMO et SOMO+1 de l'état ^{3}MC du complexe **4**

Cet état se situe seulement 2,07 kcal/mol au dessus de l'état ^{3}MLCT. Cette différence d'énergie ne suffisant pas à justifier la luminescence du complexe **4** à température ambiante, nous avons aussi déterminé l'état ^{3}ET qui relie cet état à l'état ^{3}MLCT. Cet état ^{3}ET possède une faible contamination de spin ($<S^2>$ = 2,030) et le couple SOMO/SOMO+1 qui lui est associé, présenté sur la figure 3.30, se situe bien entre celui des états ^{3}MLCT et ^{3}MC. La SOMO est centrée sur une OM de type Ru-d(π) et la SOMO+1 est une combinaison entre une OM de type Ru-d(σ)* et une π* du ligand tpy.

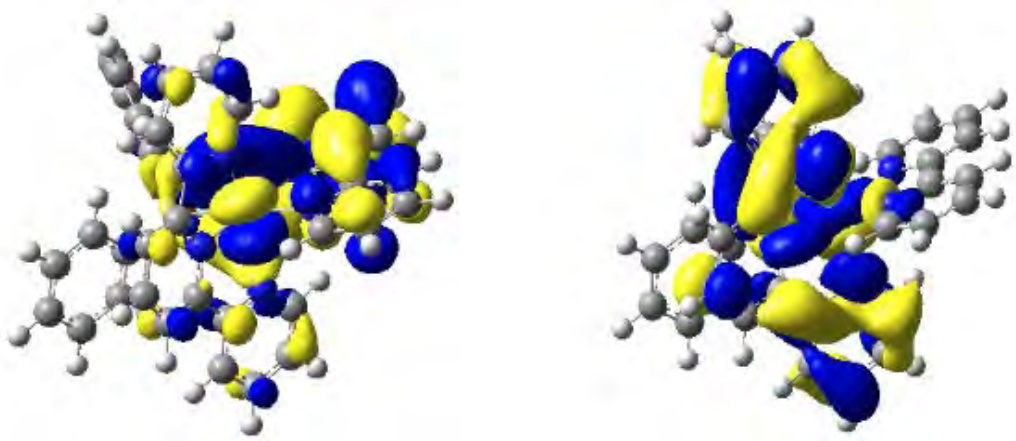


Figure 3.30 : SOMO et SOMO+1 de l'état ^{3}ET du complexe **4**

Nous comparons dans le tableau 3.11 les principales caractéristiques des états ^{3}MC, ^{3}ET et ^{3}MLCT. En accord avec la SOMO+1 qui lui est associée, l'état ^{3}MC présente une élongation des liaisons Ru-N_{tpy} en comparaison à l'état ^{3}MLCT. Les autres liaisons de cet état restent très proches de celles de l'état ^{3}MLCT. En conséquence de l'augmentation de la taille de la sphère de coordination, le WBI total du ruthénium passe de 2,96 dans l'état ^{3}MLCT à 2,51 dans l'état ^{3}MC. Dans ce dernier, en accord avec sa charge NPA, le métal est au degré d'oxydation +II. Toutefois, notons que contrairement à l'état ^{3}MC du complexe **1** où la charge NPA sur le ruthénium est égale à 0,77, la charge NPA est cette fois égale à 0,44. Dans le même temps, la charge NPA de l'atome d'oxygène passe de -1,20 dans l'état ^{3}MLCT à -0,80 dans l'état ^{3}MC. On peut expliquer ces deux tendances en étudiant les NLMO impliquant l'atome d'oxygène.

Etat	Distances en Å							WBI_{tot}	NPA		DS	
	Ru-P	Ru-N_1	Ru-N_2	Ru-N_3	Ru-N_4	Ru-N_5	P=O	Ru	Ru	O	Ru	tpy
^{3}MLCT	2,342	2,156	2,106	2,082	1,989	2,040	1,528	2,96	0,74	-1,20	0,99	1,02
^{3}ET	2,345	2,204	2,103	2,166	2,049	2,163	1,531	2,69	0,71	-1,12	1,43	0,62
^{3}MC	2,343	2,143	2,103	2,342	2,187	2,349	1,536	2,51	0,44	-0,80	1,84	0,15

Tableau 3.11 : principales caractéristiques des états ^{3}MLCT, ^{3}ET et ^{3}MC du complexe **4**

Comme nous travaillons sur un état à couches ouvertes, nous discutons de spin-NLMO α et β. Dans la partie des spin-NLMO α, la liaison P=O est décrite de la même manière que dans l'état fondamental. On trouve donc une spin-NLMO α P-O de type liante où le phosphore fournit l'électron nécessaire à la liaison et l'atome d'oxygène possède trois spin-NLMO α à un électron et de type paire libre. L'une de ces spin-NLMO reste totalement localisée sur l'atome d'oxygène tandis que les deux autres exercent une rétrodonation vers les spin-NLMO α de type BD* P-Ru et P-C. En revanche, dans la partie des spin-NLMO β, la liaison P=O est décrite par deux interactions P-O liantes. La première correspond à la liaison simple P-O où l'atome de phosphore fournit l'électron. La deuxième fait interagir les orbitales p des deux atomes et c'est celui d'oxygène qui fournit l'électron. Or, dans cette spin-NLMO, la densité électronique se délocalise fortement vers le ruthénium (20%). C'est ce qui explique la diminution de la charge NPA sur le ruthénium et la diminution de celle portée par l'atome d'oxygène. Notons que l'atome d'oxygène conserve ses deux autres spin-NLMO β de type LP (celle qui reste localisée sur l'atome d'oxygène et l'une de celles qui se délocalisent vers les BD* P-Ru et P-C).

L'état ^{3}ET que nous avons déterminé est analogue à celui du complexe **1**. Ses

caractéristiques électroniques et géométriques sont bien comprises entre celles des deux états qu'il relie, à l'exception, ici encore, de la liaison Ru-N_1 qui est plus longue que dans les deux autres états. Les densités de spin sur le ruthénium et sur le ligand tpy sont respectivement égales à 1,43 et 0,62 ce qui les inclut bien entre les densités de spin obtenues dans les états ^{3}MC et ^{3}MLCT.

Nous avons rassemblé les profils d'enthalpie libre des complexes **1** et **4** sur la figure 3.31. Pour s'approcher des conditions expérimentales, ceux-ci ont été réalisés dans l'acétonitrile. Toutefois, remarquons que nous les avons aussi réalisés dans le méthanol et que les résultats obtenus sont identiques. En conséquence, dans la suite de nos études, nous conserverons systématiquement le méthanol même si l'expérience est réalisée dans l'acétonitrile (sauf pour les spectres TDDFT). La substitution d'un ligand L comme PPh_2H par un ligand L^- comme $P(O)Ph_2^-$ sur un fragment métallique de type $[Ru(tpy)(bpy)]^{2+}$ modifie le profil d'enthalpie libre et en conséquence les propriétés de luminescence à température ambiante. Dans le complexe **4**, pour passer de l'état ^{3}MLCT à l'état ^{3}MC, une énergie de 5,39 kcal/mol est nécessaire tandis que 1,15 kcal/mol suffisent dans le complexe **1**. Ainsi, dans le complexe **1**, l'émission est piégée par l'état ^{3}MC. Par contre, dans le complexe **4**, la barrière ^{3}MLCT → ^{3}MC est suffisamment importante pour prévenir la désactivation complète de l'état ^{3}MLCT et permet à ce complexe de rester luminescent à température ambiante.

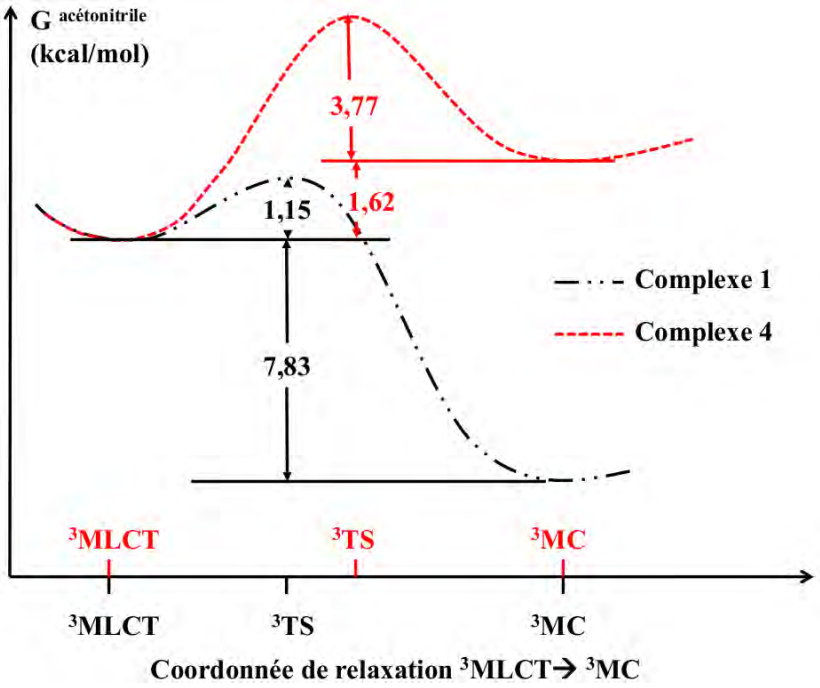


Figure 3.31 : profils d'enthalpie libre à 298,15 K du passage de l'état ^{3}MLCT à l'état ^{3}MC des complexes **1** et **4** dans l'acétonitrile

En définitive, nous avons rationalisé les propriétés de luminescence à température ambiante du complexe **4**. Cependant, une question subsiste. Quelles sont les différences de propriétés π et σ des ligands PPh_2H et $P(O)Ph_2^-$ et comment celles-ci influent sur les propriétés photophysiques des complexes **1** et **4** ?

3.3.6 Comparaison des propriétés des ligands PPh_2H et $P(O)Ph_2^-$

Nous souhaitons comparer brièvement les propriétés des deux ligands phosphorés PPh_2H et $P(O)Ph_2^-$. Pour cela, nous juxtaposons les positions relatives de l'état fondamental avec les états excités triplets sur la figure 3.32.

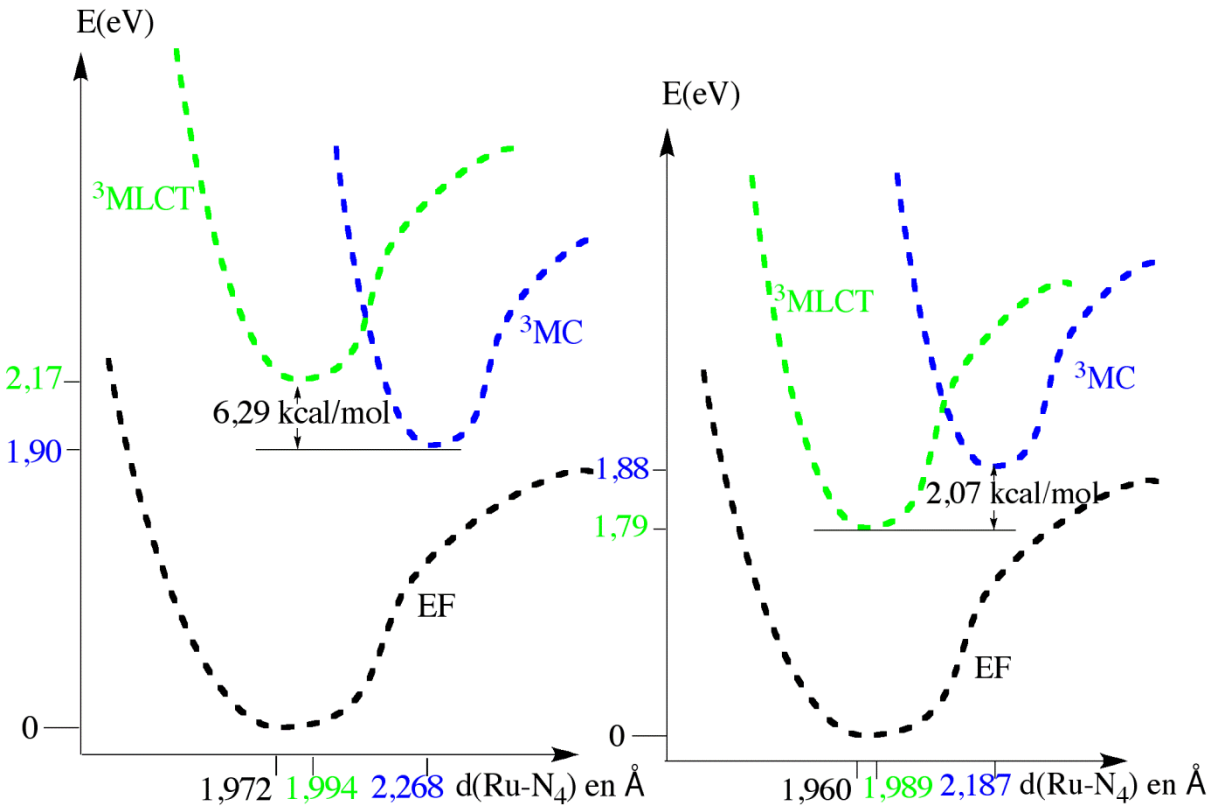


Figure 3.32 : positions énergétiques relatives des états fondamentaux, ^{3}MLCT et ^{3}MC des complexes **1** (à g.) et **4** (à d.)

Par analogie avec les tendances que nous avons exposées dans le premier chapitre sur les effets donneurs/accepteurs des ligands sur les positions des états excités (figures 1.9 à 1.11), si l'on considère que la position de la LUMO de type π* portée par le ligand tpy est la même dans les deux complexes et que seules les énergies des OM Ru-d(π) et Ru-d(σ)* centrées sur le métal vont changer significativement, nos résultats permettent de comparer les

propriétés de ces deux ligands phosphorés.

Expérimentalement, à 77 K, le complexe **1** émet à 594 nm et le complexe **4** émet à 646 nm. Dans le complexe **1**, l'état ^{3}MC est thermodynamiquement plus stable que l'état ^{3}MLCT et cette tendance est inversée dans le complexe **4**. Tout ceci est cohérent avec un meilleur caractère donneur du ligand $P(O)Ph_2^-$. En effet, la différence d'énergie adiabatique EF/^{3}MLCT dans le complexe **1** est égale à 2,17 eV tandis qu'elle est égale à 1,79 eV dans le complexe **4**. La LUMO étant quasiment inchangée, on montre que le ligand $P(O)Ph_2^-$ déstabilise plus le bloc des Ru-d(π) par rapport au ligand PPh_2H et il est donc plus π-donneur. De plus, les différences d'énergie adiabatique EF/^{3}MC dans les complexes **1** et **4** sont respectivement égales à 1,90 eV et 1,88 eV. Ceci implique nécessairement que le ligand $P(O)Ph_2^-$ est plus σ-donneur que le ligand PPh_2H. Notons que nous nous permettons cette comparaison car les deux systèmes sont très similaires dans chaque état discuté. Par exemple, il serait délicat de faire cette comparaison si les états ^{3}MC n'entraînaient pas les mêmes types d'élongations de liaisons dans chaque complexe.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, nous nous sommes intéressés au devenir des propriétés photophysiques du complexe **4** lorsque l'on protone l'atome d'oxygène de celui-ci pour former le complexe $[Ru(tpy)(bpy)PPh_2OH]^{2+}$. Nous allons présenter les principaux résultats que nous avons obtenus pour ce complexe.

3.4 Etude théorique du complexe **5**, $[Ru(tpy)(bpy)PPh_2OH]^{2+}$

3.4.1 Détermination de l'état fondamental et des états ^{3}MLCT et ^{3}MC

Lorsque nous avons initié l'étude théorique du complexe **4**, nous avons rapidement rencontré des difficultés à reproduire l'énergie d'émission observée expérimentalement. Dans un premier temps, que nous n'avons pas signalé dans la partie précédente, le calcul ΔSCF réalisé à partir de l'état ^{3}MLCT que nous avions déterminé conduisait à évaluer une longueur d'onde d'émission théorique pour ce système avoisinant les 1300 nm. Cet état 3MLCT impliquait en fait une excitation HOMO→LUMO+1. Après rectification, c'est-à-dire en imposant la localisation de l'électron transféré sur une SOMO+1 correspondant à la LUMO de l'état fondamental, nous avons obtenu un nouvel état ^{3}MLCT, minimum sur sa SEP et plus stable thermodynamiquement, tel que nous l'avons décrit dans la partie précédente. Cependant, même à partir de cet état ^{3}MLCT, l'énergie d'émission calculée par ΔSCF est, comme nous l'avons vu, 0,3 eV moins énergétique que la valeur expérimentale. Estimant que

cet écart était trop important, nous avions émis l'hypothèse que le complexe **4** pouvait se protoner sur l'oxygène du ligand phosphoré. Nous n'avions pas encore démarré notre utilisation des programmes FCclasses et Orca_asa pour la simulation des VRES qui améliorent généralement la correspondance entre résultats théoriques et expérimentaux. Nous avions ainsi réalisé une étude sur les propriétés photophysiques du complexe $[Ru(tpy)(bpy)PPh_2OH]^{2+}$ en supposant que le complexe **4** avait pu se protoner en solution et que cette protonation nous empêchait d'appréhender correctement les propriétés photophysiques de ce système.

Nous avons déterminé les minima des états fondamental, ^{3}MLCT et ^{3}MC du complexe **5**. Nos tentatives pour déterminer l'état ^{3}ET qui relie l'état ^{3}MC et l'état ^{3}MLCT sont restées vaines. Nous avons pourtant employé la même méthode que pour les autres systèmes et nous avons tenté d'adapter la géométrie de l'état ^{3}ET du complexe **4** à celle du complexe **5**, en ajoutant un proton sur l'atome d'oxygène et en allongeant de manière adéquate les liaisons Ru-P et P-O. Les principales caractéristiques associées à l'état fondamental et aux états ^{3}MLCT et ^{3}MC sont présentées dans le tableau 3.12.

Etat	Distances en Å							NPA			DS	
	Ru-P	Ru-N_1	Ru-N_2	Ru-N_3	Ru-N_4	Ru-N_5	P-O	Ru	O	P	Ru	tpy
EF	2,294	2,101	2,105	2,080	1,970	2,078	1,636	0,30	-1,00	1,49	--	--
^{3}MLCT	2,339	2,103	2,092	2,083	1,994	2,038	1,625	0,76	-1,00	1,51	0,97	1,01
^{3}MC	2,316	2,097	2,116	2,280	2,266	2,387	1,647	0,74	-1,01	1,40	1,82	0,19

Tableau 3.12 : principales caractéristiques de l'EF et des états ^{3}MLCT et ^{3}MC du complexe **5**

Pour l'ensemble de ces trois états, on retrouve les tendances que nous avons rencontrées jusqu'à présent en ce qui concerne les liaisons Ru-N et leurs variations lorsque l'on passe de l'état fondamental à l'état ^{3}MLCT puis de l'état ^{3}MLCT à l'état ^{3}MC. La liaison P-O est simple dans chacun de ces états et sa longueur est toujours proche de 1,63 Å. La liaison Ru-P est plus courte dans cet état fondamental que dans celui du complexe **4**. Dans l'état ^{3}MLCT, la liaison Ru-P s'allonge jusqu'à 2,339 Å. Cette élongation est cohérente avec la perte de densité électronique sur le métal dans l'état ^{3}MLCT qui entraîne une augmentation de la répulsion électrostatique avec l'atome de phosphore. Comme dans les complexes étudiés précédemment, le métal est formellement au degré d'oxydation +II dans l'état fondamental et dans l'état ^{3}MC tandis qu'il est au degré d'oxydation +III dans l'état ^{3}MLCT.

Les orbitales frontières HOMO/LUMO de l'état fondamental ainsi que les couples SOMO/SOMO+1 associés à l'état ^{3}MLCT et à l'état ^{3}MC sont présentés sur la figure 3.33. La HOMO de l'état fondamental et la SOMO de l'état ^{3}MLCT, tout comme dans les complexes **1** et **4** sont de type Ru-d(π) et la LUMO et la SOMO+1 sont centrées sur le ligand tpy (π*). Le couple SOMO/SOMO+1 associé à l'état ^{3}MC est respectivement composé d'OM de type Ru-d(π) et d'une OM de type Ru-d(σ*). Les natures de ces deux couples SOMO/SOMO+1 sont en accord avec les densités de spin obtenues dans l'état ^{3}MLCT et dans l'état ^{3}MC. Précisons que les contaminations de spin sont faibles dans ces deux états ($<S^2>$ = 2,019 pour l'état ^{3}MLCT et $<S^2>$ = 2,013 pour l'état ^{3}MC).

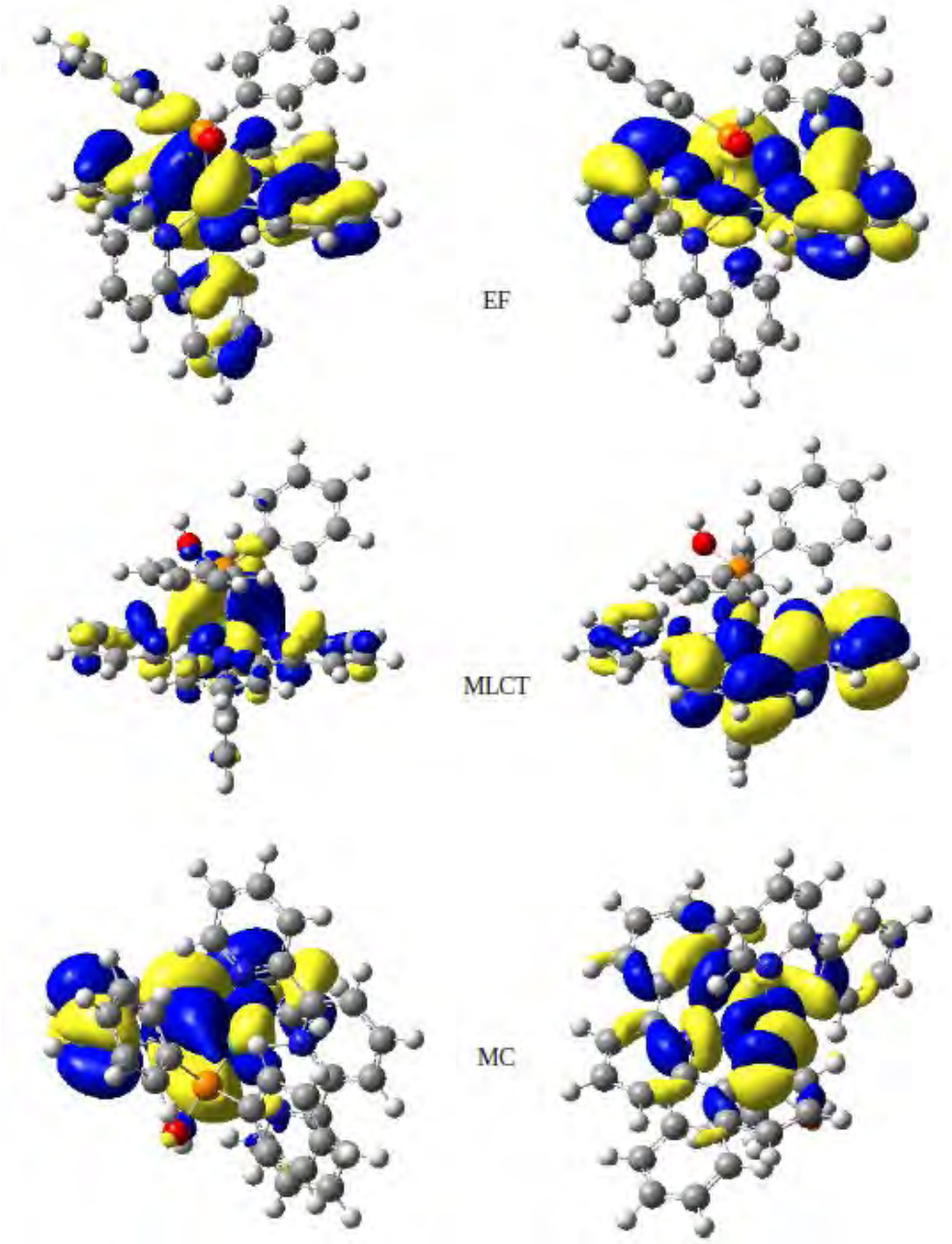


Figure 3.33 : HOMO et LUMO de l'état fondamental (en haut), SOMO et SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT (milieu) et SOMO et SOMO+1 de l'état ^{3}MC (en bas) du complexe **5**

3.4.2 Modélisation de l'absorption et de l'émission du complexe **5**

Nous avons poursuivi cette étude en déterminant le spectre d'absorption du complexe **5** par un calcul TDDFT. Ce spectre est présenté sur la figure 3.34. La bande d'absorption centrée à 420 nm (2,95 eV) correspond aux transitions de type ^{1}MLCT. L'écart avec le λ_{max} expérimental du complexe **4** (480 nm/2,58 eV) est de 0,37 eV contre 0,20 eV pour l'absorption calculée pour le complexe **4**. Un calcul ΔSCF nous indique que le complexe **5** pourrait émettre à 691 nm (1,79 eV). Cette valeur, très proche des résultats expérimentaux obtenus pour le complexe **4** (698 nm à 298 K) a renforcé nos doutes sur la protonation de ce dernier.

Il semble donc possible que la spectroscopie d'absorption caractérise l'espèce non protonée **4** tandis que la spectroscopie d'émission caractérise l'espèce protonée **5**.

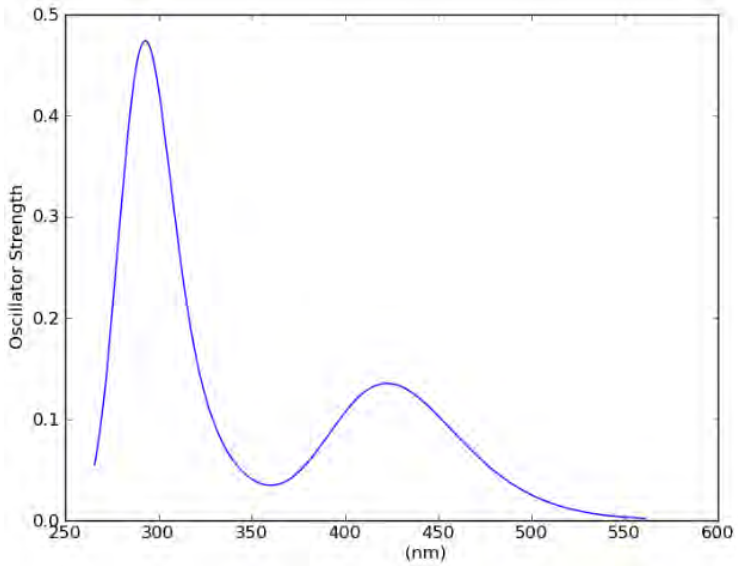


Figure 3.34 : calcul TDDFT du spectre d'absorption du complexe **5** dans l'acétonitrile

3.4.3 Comparaison des diagrammes de Jablonski des complexes **1** et **5**

Comme nous n'avons pas pu déterminer pour le complexe **5** l'état ^{3}ET qui relie l'état ^{3}MC à l'état ^{3}MLCT, il nous est difficile d'affirmer si l'état ^{3}MLCT peut être piégé ou non par l'état ^{3}MC bien que ce dernier soit thermodynamiquement plus stable d'environ 6 kcal/mol que l'état ^{3}MLCT. Comme nous allons le voir, il est intéressant de juxtaposer sur la figure 3.35 les diagrammes de Jablonski des complexes **1** et **5**.

On constate que ces deux profils énergétiques sont quasiment identiques, que ce soit

du point de vue des différences d'énergies adiabatiques mais aussi au niveau des variations des longueurs des liaisons Ru-N. Les énergies des HOMO et des LUMO dans les états fondamentaux de ces deux complexes sont très proches. Par ailleurs, les énergies d'émission que nous avons déterminées par le calcul ΔSCF pour ces deux complexes sont elles aussi similaires (698 nm et 691 nm) et de même, leurs bandes d'absorption ^{1}MLCT théoriques sont respectivement centrées à 410 nm et 420 nm. Tout semble indiquer que les ligands PPh_2H et PPh_2OH exercent un effet semblable sur le fragment $[Ru(tpy)(bpy)]^{2+}$. Il nous semble donc judicieux de supposer qu'ils possèdent des propriétés intrinsèques analogues. En conséquence, le complexe **1** étant non luminescent à température ambiante, nous pensons que si le complexe **5** était synthétisé et ses propriétés d'émission étudiées, il en serait de même.

En conclusion, et malgré nos doutes initiaux, nous estimons que le complexe **5** ne peut pas être luminescent à température ambiante et que le complexe **4** correspond bien au système qui a été étudié par les expérimentateurs. Nous avons expliqué dans l'introduction de cette sous-partie que nous avons recherché l'état ^{3}ET du complexe **5** à partir de l'état ^{3}ET du complexe **4**. Au vu de nos remarques sur les similitudes qu'il existe entre les complexes **1** et **5**, nous réalisons qu'il aurait été peut être plus efficace de le rechercher en employant la géométrie de l'état ^{3}ET du complexe **1**.

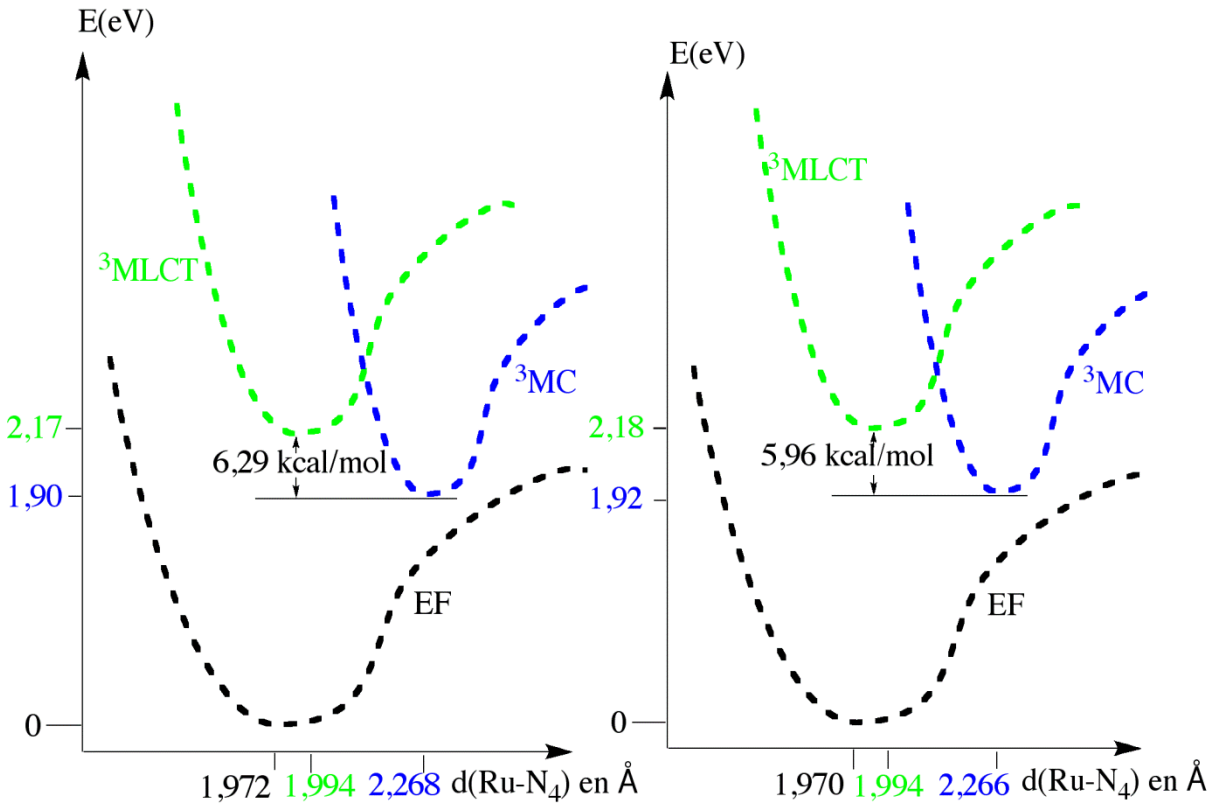


Figure 3.35 : positions énergétiques relatives des états fondamentaux, ^{3}MLCT et ^{3}MC des complexes **1** (à g.) et **5** (à d.)

Le couple complexe **4**/complexe **5** présente un potentiel applicatif très intéressant. L'un étant luminescent et l'autre non, alors que seul un proton les sépare, on pourrait par exemple imaginer le développement d'une sonde à protons luminescente. Lorsque le pH de la solution diminue, le complexe **4** se protone et on perd la luminescence. Et si le phénomène est réversible, lorsque le pH augmente, le complexe **5** se déprotone et on peut observer de la luminescence lorsque la solution est irradiée.

Pour clore ce chapitre sur les propriétés photophysiques de complexes polypyridyles à ligands phosphorés reposant sur le fragment $[Ru(tpy)(bpy)]^{2+}$, nous allons discuter des propriétés du complexe **6**, $[Ru(tpy)(bpy)P(OPh)_2O]^+$, et introduire les travaux qui portent sur deux complexes possédant un ligand formamidinophosphine et ayant donné lieu à une publication.

3.5 Etude théorique et expérimentale des propriétés photophysiques du complexe **6,** $[Ru(tpy)(bpy)P(OPh)_2O]^+$

3.5.1 L'état fondamental

Le complexe **6** a été synthétisé pour disposer d'un autre complexe de ligand phosphoré anionique potentiellement luminescent à température ambiante [17]. Nous avons optimisé l'état fondamental du complexe **6**. La structure que nous avons déterminée est comparée à celle obtenue par diffraction RX dans le tableau 3.13. Notons que ce complexe s'oxyde à 0,99 V/ECS ce qui est en accord avec la nature anionique du ligand phosphoré.

	Distances en Å									NPA		
	Ru-P	Ru-N_1	Ru-N_2	Ru-N_3	Ru-N_4	Ru-N_5	P-O_1	P-O_2	P=O_3	Ru	P	O_3
RX	2,283	2,093	2,084	2,045	1,927	2,042	1,667	1,648	1,479	--	--	--
EF	2,275	2,122	2,108	2,073	1,966	2,078	1,672	1,668	1,502	0,26	1,97	-1,11

Tableau 3.13 : structures RX et théorique de l'état fondamental du complexe **6**

L'accord théorie/expérience est très bon, que ce soit pour les liaisons Ru-N, Ru-P ou encore les liaisons P-O, simples et double. Toutes les longueurs de liaisons sont reproduites avec un écart inférieur à 0,03 Å. La charge NPA sur le ruthénium est égale à 0,26 ce qui est caractéristique d'un métal au degré d'oxydation formel +II. La charge NPA de l'atome de phosphore est proche de 2 ce qui est cohérent avec la présence de trois atomes d'oxygène qui drainent sa densité électronique. La charge NPA sur l'atome d'oxygène doublement lié à

l'atome de phosphore est égale à -1,11 (-1,22 dans le complexe **4**) et la longueur de la liaison P=O est égale à 1,502 Å. Cette liaison est plus courte que dans l'état fondamental du complexe **4** car l'atome d'oxygène rétrodonne plus de densité électronique vers l'atome de phosphore. Pour rappel, dans le complexe **4**, l'atome d'oxygène possède une paire libre totalement localisée et deux paires libres qui rétrodonnent vers les BD* P-Ru, et vers les deux BD* P-C. Dans le complexe **6**, le découpage des NLMO reste équivalent. Nous ne le détaillerons pas. Cependant, pour comparer la rétrodonation, nous pouvons préciser que dans le complexe **4**, les deux paires libres semi délocalisées de l'atome d'oxygène rétrodonnent 2,9% et 4% de leur densité vers l'atome de phosphore tandis que dans le complexe **6**, ces pourcentages s'élèvent à 5,5% et 10,9%. Par ailleurs, l'indice de liaison de Wiberg de la liaison P=O dans l'état fondamental du complexe **4** est égal à 1,02 contre 1,22 dans celui du complexe **6**. Les groupes O-Ph coordonnés à l'atome de phosphore appauvrissent celui-ci et contribuent au renforcement de la liaison P=O.

Le couple HOMO/LUMO de l'état fondamental du complexe **6** est présenté sur la figure 3.36. La HOMO est majoritairement centrée sur une OM de type Ru-d(π) avec une contribution du ligand phosphoré et la LUMO est centrée sur une OM π* du ligand tpy. L'énergie des LUMO dans les états fondamentaux des complexes **4** et **6** sont sensiblement égales. Par contre, l'énergie de la HOMO dans le complexe **6** est plus stable de 5,1 kcal/mol (0,22 eV) que celle de son homologue dans le complexe **4**. Ceci est cohérent avec le fait que le ligand $P(OPh)_2O^-$ est plus π-accepteur que le ligand $P(O)Ph_2^-$ et qu'il stabilise plus les OM de type Ru-d(π).

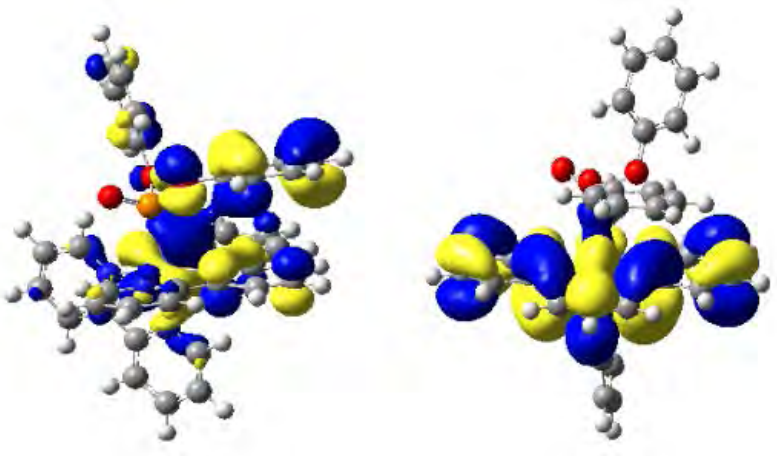


Figure 3.36 : HOMO et LUMO de l'état fondamental du complexe **6**

3.5.2 Propriétés photophysiques du complexe **6**

a) Spectre d'absorption

La bande d'absorption expérimentale des ^{1}MLCT du complexe **6** est centrée à 462 nm et elle est donc, tout comme pour l'énergie d'émission, hypsochromée par rapport à celle du complexe **4** qui est centrée à 480 nm. C'est parce que le ligand $P(OPh)_2O^-$ est effectivement plus π-accepteur que le ligand $P(O)Ph_2^-$. Nous avons déterminé le spectre d'absorption du complexe **6** présenté sur la figure 3.37.

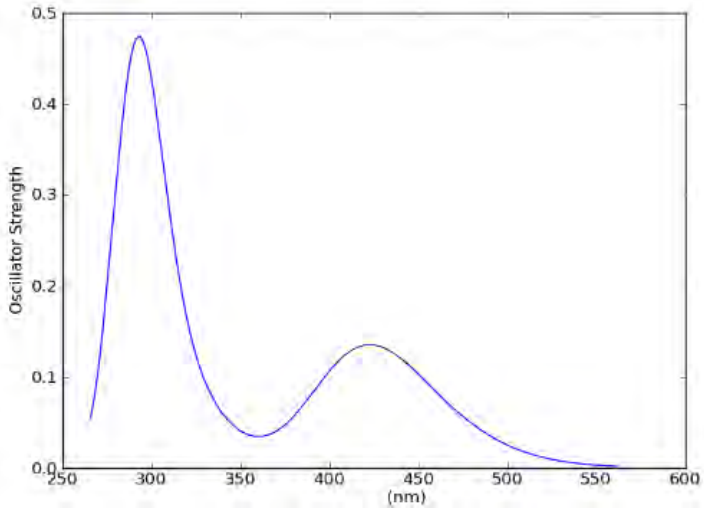


Figure 3.37 : spectre d'absorption du complexe **6** dans l'acétonitrile

La bande des transitions électroniques ^{1}MLCT est centrée autour de 420 nm contre 462 nm expérimentalement (ΔE = 0,28 eV) et correspond majoritairement à des transferts des OM de type Ru-d(π) vers des OM de type π* du ligand tpy. Il faut noter que la bande centrée à 300 nm est formée par de nombreuses transitions de natures différentes. Parmi elles, se trouvent avec des forces d'oscillateurs non négligeables, des transferts de type ^{1}MLCT, ^{1}LC et ^{1}LLCT. Le détail de l'ensemble des transitions significatives ainsi que les OM impliquées sont donnés en annexe A.6.

b) Propriétés d'émission

Le complexe **6** est luminescent à température ambiante mais il présente une durée de vie d'émission qui est plus courte que celle déterminée pour le complexe **4** (5 ns contre 57 ns). Toutefois, à 77 K, ces complexes possèdent des durées de vie de luminescence comparables,

toutes deux proches de 3 µs. Ces données laissent penser que l'état ^{3}MC est cinétiquement plus accessible depuis l'état ^{3}MLCT dans le complexe **6** qu'il ne l'est dans le complexe **4**. La longueur d'onde d'émission du complexe **6** est égale à 660 nm à 298 K (698 nm pour le complexe **4**) et à 606 nm à 77 K (646 nm pour le complexe **4**).

Nous avons caractérisé les états ^{3}MLCT et ^{3}MC de ce complexe mais encore une fois nous n'avons pas pu déterminer l'état de transition permettant de passer de l'un à l'autre. Les couples SOMO/SOMO+1 associés à l'état ^{3}MLCT et à l'état ^{3}MC sont présentés sur la figure 3.38. Ces couples sont similaires à ceux que nous avons obtenus pour le complexe **4**. Les SOMO sont majoritairement centrées sur des OM de type Ru-d(π). Dans l'état ^{3}MLCT, le ligand tpy, via une OM de type π*, accepte l'électron transféré depuis le métal tandis que dans l'état ^{3}MC, c'est une OM de type Ru-d(σ*) qui joue le rôle d'accepteur.

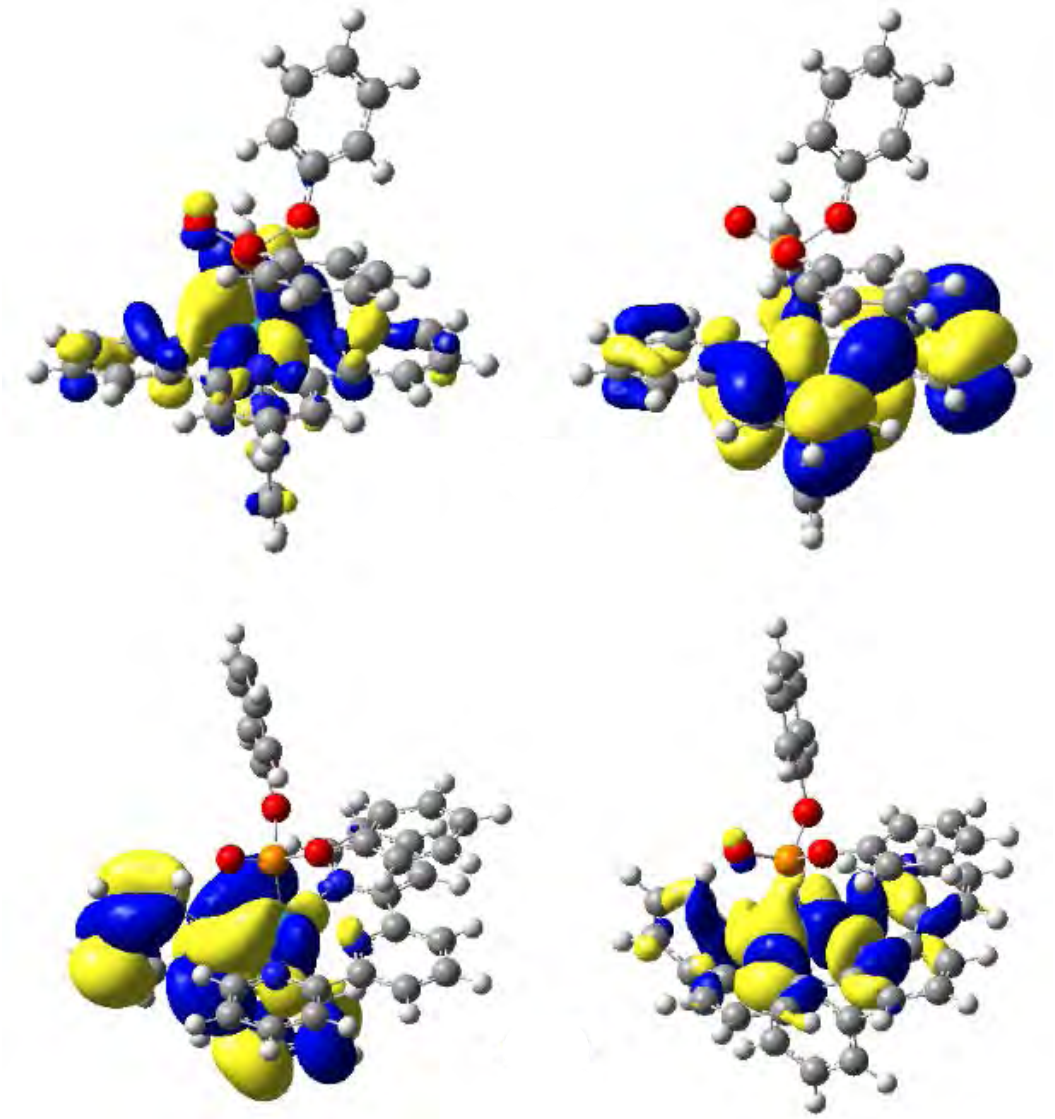


Figure 3.38 : SOMO et SOMO+1 (en haut) de l'état ^{3}MLCT et SOMO et SOMO+1 (en bas) de l'état ^{3}MC du complexe **6**

Nous avons rassemblé dans le tableau 3.14 les principales caractéristiques de ces deux états. Les contaminations de spin associées à ces minima sont faibles (<S²> = 2,020 pour l'état ^{3}MLCT et <S²> = 2,014 pour l'état ^{3}MC). Les densités de spin sur le métal et sur le ligand tpy sont en accord avec la nature de ces états et des couples SOMO/SOMO+1. La formation de l'état ^{3}MLCT augmente le degré d'oxydation du métal qui devient formellement +III. La formation de l'état ^{3}MC entraîne une augmentation importante des longueurs de liaisons Ru-N_{tpy}.

Etat	Distances en Å							NPA			DS	
	Ru-P	Ru-N_1	Ru-N_2	Ru-N_3	Ru-N_4	Ru-N_5	P=O	Ru	O	P	Ru	tpy
^{3}MLCT	2,300	2,135	2,093	2,046	1,992	2,081	1,497	0,70	-1,10	2,00	0,98	1,00
^{3}MC	2,280	2,129	2,143	2,225	2,287	2,389	1,503	0,67	-1,11	1,90	1,82	0,19

Tableau 3.14 : principales caractéristiques des états ^{3}MLCT et ^{3}MC du complexe **6**

Le calcul ΔSCF réalisé à partir de l'état ^{3}MLCT indique que la longueur d'onde d'émission est égale à 719 nm (1,72 eV) contre 660 nm obtenus expérimentalement à 298 K (ΔE = 0,15 eV) et 606 nm à 77 K (ΔE = 0,33 eV). L'accord avec l'expérience à 298 K est bon, celui avec celle effectuée à 77 K l'est moins. Nous avons donc déterminé le VRES du complexe **6** à 77 K, présenté sur la figure 3.39. Encore une fois, l'accord avec le résultat expérimental à 77 K est meilleur qu'avec le calcul ΔSCF. Ce VRES est centré à 673 nm (1,84 eV), soit un ΔE égal à 0,21 eV par rapport à l'énergie d'émission déterminée expérimentalement à 77 K.

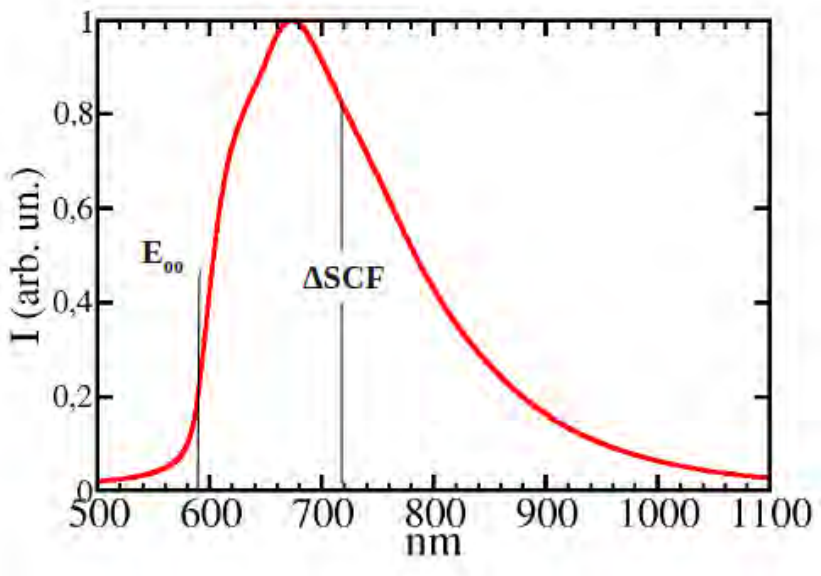


Figure 3.39 : VRES du complexe **6** déterminé à 77 K

3.5.3 Comparaison des diagrammes de Jablonski des complexes **4** et **6**

Faute d'état de transition, nous avons représenté sur la figure 3.40 les diagrammes de Jablonski des complexes **4** et **6**. On constate que la position relative des états ^{3}MC et ^{3}MLCT est inversée lorsque l'on passe d'un complexe à l'autre. La différence d'énergie adiabatique EF/ ^{3}MLCT est plus importante dans le complexe **6** (2,09 eV) que dans le complexe **4** (1,79 eV), car le ligand $P(OPh)_2O^-$ est plus π-accepteur que le ligand $P(O)Ph_2^-$, les SOMO+1 étant identiques dans les deux états ^{3}MLCT.

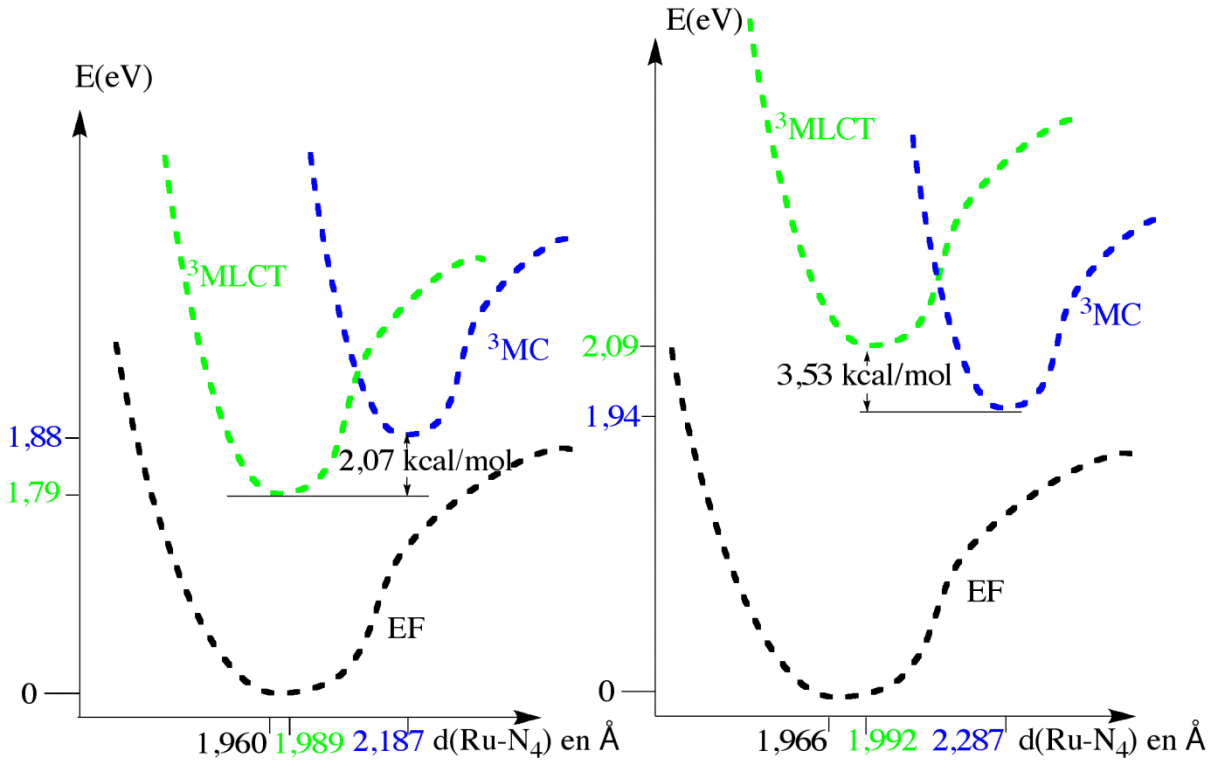


Figure 3.40 : positions énergétiques relatives des états fondamentaux, ^{3}MLCT et ^{3}MC des complexes **4** (à g.) et **6** (à d.)

La différence d'énergie adiabatique EF/^{3}MC reste sensiblement égale dans ces deux complexes (moins de 2 kcal/mol d'écart). Or, la formation d'un état ^{3}MC implique à la fois les OM Ru-d(π) et les OM Ru-d(σ)* et les OM Ru-d(π) sont fortement stabilisées dans le complexe **6** par rapport au complexe **4**. En conséquence, la proximité entre les deux différences d'énergie adiabatique EF/^{3}MC ne peut s'expliquer que par une stabilisation de l'OM Ru-d(σ)* qui reçoit l'électron dans l'état ^{3}MC du complexe **6**, c'est-à-dire par un moins bon caractère σ-donneur du ligand $P(OPh)_2O^-$ que du ligand $P(O)Ph_2^-$.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la durée de vie de l'émission du complexe **4** est plus longue d'un facteur 10 que celle du complexe **6** à température ambiante. Bien que nous n'ayons pas caractérisé l'état de transition entre les états ^{3}MC et ^{3}MLCT du

complexe **6**, on peut proposer que cette différence soit liée au fait que l'état ^{3}MC est thermodynamiquement plus stable que l'état ^{3}MLCT dans le complexe **6**. Pour justifier de la faible luminescence observée à 298 K, on s'attendrait à ce que la barrière cinétique ^{3}MLCT → ^{3}MC soit plus faible dans le complexe **6** que dans le complexe **4**, mais suffisamment importante pour que la luminescence de l'état ^{3}MLCT ne soit pas intégralement piégée ou encore que les deux états soient en équilibre.

En parallèle à l'étude du complexe **5**, nous avions étudié le complexe **7**, homologue protoné du complexe **6**. Nous ne détaillerons pas les résultats qui vont dans le même sens que ceux obtenus lorsque l'on passe du complexe **4** au complexe **5**. La protonation du ligand L^- augmente les propriétés π-acceptrices du ligand et diminue ses propriétés σ-donneur avec pour conséquence un effet hypsochrome sur les longueurs d'onde d'absorption et d'émission, une déstabilisation de l'état ^{3}MLCT et une stabilisation de l'état ^{3}MC. Les principaux résultats associés à ce complexe sont rassemblés en annexe A.7.

3.6 Can a functionalized phosphine ligand promote room temperature luminescence of the $[Ru(tpy)(bpy)]^{2+}$ core ?

Dans cette étude, nous avons rationalisé les propriétés photophysiques de deux complexes possédant un squelette $[Ru(tpy)(bpy)]^{2+}$ auquel est coordonné un ligand phosphoré formamidinophosphine $(i\text{-Pr})_2N\text{-}C(H)=N\text{-}PR_2$ avec R = Ph ou *i*-Pr et qui forment respectivement les complexes [Ru]**1** et [Ru]**2**. Seul le complexe [Ru]**2** est luminescent à température ambiante et constitue le premier exemple publié de complexe polypyridyle de ruthénium à ligand phosphoré possédant cette propriété. Remarquons que dans cette thèse, les seuls complexes luminescents à température ambiante que nous avions obtenus jusqu'à présent étaient des complexes monocationiques à ligand L^- tandis que le complexe [Ru]**2** est dicationique et repose sur un ligand phosphoré neutre de type L. A travers la détermination des spectres d'absorption, la caractérisation des états fondamentaux et des états ^{3}MLCT des complexes [Ru]**1**, [Ru]**2**, et de leurs modèles [Ru]**PPh$_3$** et [Ru]**P(*i*-Pr)$_3$**, nous avons pu reproduire les énergies d'émission expérimentales ainsi que les spectres d'absorption, avec les mêmes erreurs relatives usuellement obtenues pour des systèmes de la même famille (environ 0,3 eV sur les énergies d'émission, et entre 0,2 et 0,3 eV pour la bande d'absorption ^{1}MLCT). On suppose que la détermination des VRES sur ces complexes pourrait permettre d'améliorer le calcul des énergies d'émission moyennant un effort de calcul significatif que nous n'avons

pas eu le temps d'entreprendre.

Par la détermination des profils d'enthalpie libre ^{3}MLCT → ^{3}MC des complexes [Ru]**2** et [Ru]**P(*i*-Pr)$_3$** et l'étude des chemins de retour depuis l'état ^{3}ET vers ces états par des calculs IRC, nous avons pu rationaliser les observations expérimentales. Nous avons mis en évidence l'importance de la cinétique de passage de l'état ^{3}MLCT vers l'état ^{3}MC, au-delà des données purement thermodynamiques. Nous avons en particulier montré qu'un complexe possédant un état ^{3}MC thermodynamiquement plus stable que l'état ^{3}MLCT n'est pas nécessairement non-luminescent à température ambiante. Dans ce cas précis, la barrière d'activation pour le passage ^{3}MLCT → ^{3}MC n'est toutefois que de 4,4 kcal/mol, ce qui se reflète dans la courte durée de vie de l'émission (1,2 ns à TA).

View Article Online / Journal Homepage / Table of Contents for this issue
Dynamic Article Links

ChemComm

Cite this: *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 741–743

www.rsc.org/chemcomm

COMMUNICATION

Can a functionalized phosphine ligand promote room temperature luminescence of the $[Ru(bpy)(tpy)]^{2+}$ core?†

Emilie Lebon,[a] Stéphanie Bastin,[a] Pierre Sutra,[a] Laure Vendier,[a] Rémi E. Piau,[b] Isabelle M. Dixon,[b] Martial Boggio-Pasqua,*[b] Fabienne Alary,[b] Jean-Louis Heully,[b] Alain Igau*[a] and Alberto Juris[c]

Received 16th September 2011, Accepted 8th November 2011
DOI: 10.1039/c1cc15737j

Downloaded by Universite Paul Sabatier on 12 February 2013
Published on 28 November 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1CC15737J

Unexpected room temperature luminescence is observed and rationalized by highly challenging excited state calculations for a functionalized phosphine ligand coordinated on the $[Ru(bpy)(tpy)]^{2+}$ core.

Over the past 40 years, polypyridine ruthenium(II) complexes have been the subject of great interest for device applications ranging from biological sensors[2] to organic light emitting diodes (OLEDs)[3] and solar cells (DSSCs).[4] Continuous efforts are required to improve the performance of these sensitizers in search of efficient and low cost optoelectronic devices while keeping the thermostability and photostability of the ruthenium(II) complexes. In any attempt to prepare new Ru-polypyridyl sensitizers, it is of prime importance to study how the ligands influence the excited-state photophysical and photochemical properties. Nitrogen-based ligands dominate the studies on the effect of ligand variation on the photophysical properties of polypyridine ruthenium(II) complexes.[1–4] Phosphorus compounds are among the most frequently used ligands in transition metal chemistry.[5] Surprisingly, studies on the photophysical and photochemical properties of ruthenium(II) complexes combining polypyridine and phosphorus ligands directly connected to the metal center are very scarce.[6–8] Our preliminary studies on $[Ru(bpy)(tpy)(R_3P)]^{2+}$ (PR_3 = alkyl- and arylphosphine, phosphite, aminophosphine) complexes[9] revealed the specific capacity of neutral phosphorus(III) compounds to modulate over a large range, not accessible with neutral nitrogen ligands, the redox potentials and the HOMO–LUMO energy gap of such complexes. When only one substituent R′ is modified on the phosphorus atom of Ph_2PR' (R′ = pyrrolidinyl, pyrrolyl) significant effects on the redox and photophysical properties were observed. Spectroscopic investigations on phosphine $[Ru(bpy)(tpy)(R_3P)]^{2+}$ complexes have shown that they were luminescent in an alcoholic rigid matrix at 77 K but non-luminescent at room temperature.[9] Therefore, in order to proceed with our studies to fine-tune the Ru^{III}/Ru^{II} redox potential and the energy of the metal-to-ligand charge transfer (MLCT) state, responsible for the luminescence, relative to the non-emissive metal-centered (MC) state,[1] we chose to coordinate on the $[Ru(bpy)(tpy)]^{2+}$ metal fragment the functionalized donating formamidino phosphines $(i\text{-Pr})_2N\text{–}C(H){=}N\text{–}PR_2$ with R = Ph (**1**) or *i*-Pr (**2**).[10] In doing so, we aimed to destabilize the MC state relative to the MLCT state in order to obtain room temperature luminescence.

We present in this study the first report of room temperature luminescent $[Ru(bpy)(tpy)(L)]^{2+}$ complexes promoted by a functionalized organophosphorus ligand. Theoretical density functional theory (DFT) calculations were performed to rationalize this experimental observation. For the first time, computation of the free energy profiles corresponding to the adiabatic pathway connecting the lowest excited triplet states involved (MLCT and MC) was performed on these complexes.

Following the synthetic strategy developed to prepare $[Ru(bpy)(tpy)(PR_3)]^{2+}$ complexes (denoted [Ru]**PR$_3$**),[9] the aryl-[Ru]**1** and alkyl-[Ru]**2** formamidino phosphine complexes shown in Fig. 1 were formed quantitatively.† The X-ray structural parameters of complexes [Ru]**1** and [Ru]**2** are typical for [Ru]**PR$_3$** complexes and are well reproduced by DFT calculations (see ESI†).

The electronic properties of [Ru]**1** and [Ru]**2** were probed by experimental electrochemical studies (see ESI†). Comparing the complexes [Ru]**1** and [Ru]**2** with their corresponding models [Ru]**PPh$_3$** and [Ru]**P(*i*-Pr)$_3$** (Table 1), the reduction is made slightly more difficult with ligands **1** and **2**, while the oxidation potentials decrease significantly by 150 and 130 mV, respectively. Indeed, the oxidation potentials of [Ru]**1** and [Ru]**2** are the lowest reported for phosphine complexes coordinated to the $[Ru(bpy)(tpy)]^{2+}$ metal fragment. These observations correlate well with the computed energies for the HOMOs and LUMOs (see ESI†) and indicate that ligands **1** and **2** are stronger electron donors than their corresponding phosphine models **PPh$_3$** and **P(*i*-Pr)$_3$**.

It is noteworthy that the oxidation potential of the formamidino phosphines **1** and **2** are significantly lower than their

[a] *Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS, 205 route de Narbonne 31077 Toulouse Cedex, France. E-mail: alain.igau@lcc-toulouse.fr; Fax: +33 561 55 30 03; Tel: +33 561 33 31 59*
[b] *Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, UMR 5626, IRSAMC, CNRS et Université de Toulouse, Toulouse Cedex, France. E-mail: martial.boggio@irsamc.ups-tlse.fr; Fax: +33 561 55 60 65; Tel: +33 561 55 68 33*
[c] *Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università di Bologna, via Selmi 2, 40126 Bologna, Italy*

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental procedures, crystallographic, electrochemical, absorption and emission data for [Ru]**1** and [Ru]**2**. Computational details, structures, orbitals, energies, absorption spectra, IRCs. CCDC 836294 ([Ru]**1**) and 836293 ([Ru]**2**). For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c1cc15737j

Downloaded by Universite Paul Sabatier on 12 February 2013
Published on 28 November 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1CC15737J

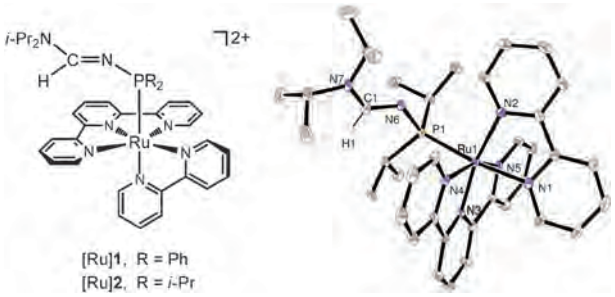


Fig. 1 Structure of [Ru]**1** and [Ru]**2** and ORTEP diagram of [Ru]**2**. Hydrogen atoms have been omitted for clarity except for the formamidine hydrogen atom H1.

Table 1 Selected electrochemical data (in V/SCE) of free ligands **L** with **L** = **1**, **2**, **PPh$_3$** and **P(*i*-Pr)$_3$** and their corresponding complexes [Ru]**L**

	1	**PPh$_3$**	**2**	**P(*i*-Pr)$_3$**
E_{ox}[a]	0.84[a]	1.32[b] (1.10)[c]	0.69[a]	1.14[b]
	[Ru]**1**	[Ru]**PPh$_3$**	[Ru]**2**	[Ru]**P(*i*-Pr)$_3$**
E_{ox}[d]	1.26	1.41	1.22	1.35
E_{red}[d]	−1.25	−1.22	−1.22	−1.17

[a] First oxidation (irreversible) potential determined by cyclic voltammetry. [b] Calculated oxidation potential according to ref. 11. [c] First oxidation potential determined by cyclic voltammetry according to ref. 12 expressed here in V/SCE. [d] $E_{ox}(Ru^{II\rightarrow III})$ and E_{red} (tpy → tpy$^{\bullet-}$) determined by cyclic voltammetry.

corresponding phosphine models PPh$_3$ and P(*i*-Pr)$_3$. This trend is reproduced in the corresponding [Ru]**1**, [Ru]**2**, [Ru]**PPh$_3$** and [Ru]**P(*i*-Pr)$_3$** complexes whose metal center is under the influence of the net donor power—defined as the cumulative electronic σ and π effects—of the phosphine ligands.

The UV-vis absorption spectra of [Ru]**1** and [Ru]**2**, recorded in CH$_3$CN at room temperature, display bands at 450 and 463 nm corresponding to ^{1}MLCT transitions. This assignment was confirmed by TD-DFT calculations which showed that the main electronic transition in the visible region of the spectrum involves the excitation of an electron from a d orbital of the ruthenium to a π* orbital of the tpy ligand (see ESI† for details). The maximum of the absorption bands is well reproduced by the calculations. A slight red-shift of the absorption maximum compared to the model complexes was observed (Table 2), which is also reproduced by the TD-DFT results. The [Ru]**1** and [Ru]**2** complexes are luminescent in an alcoholic rigid matrix at 77 K, with emission lifetimes in the microsecond range. In marked contrast to what was previously observed for [Ru]**PR$_3$** complexes, room temperature luminescence was recorded for [Ru]**1** and [Ru]**2** (see ESI†, Fig. S11 and S12), and an emission lifetime was measurable for [Ru]**2**, with a value of 1.2 ns.[13] This major difference results only from the replacement of one carbon-based substituent by a nitrogen-based substituent. However the chemical nature of the nitrogen fragment is also important, since two [Ru(bpy)(tpy)(Ph$_2$P-NR$_2$)]$^{2+}$ complexes had previously been shown to be non-luminescent at room temperature.[9]

To gain information on how a single formamidino substituent could switch on the room temperature luminescence of complexes [Ru]**1** and [Ru]**2**, DFT calculations were performed on the excited states. In both cases, the lowest ^{3}MLCT state was

Table 2 Selected photophysical data of formamidino phosphine [Ru]**1**, [Ru]**2** and phosphine [Ru]**PPh$_3$**, [Ru]**P(*i*-Pr)$_3$** complexes

		[Ru]**1**	[Ru]**PPh$_3$**	[Ru]**2**	[Ru]**P(*i*-Pr)$_3$**
Absorption					
Exp	λ_{abs}[a]	450	440	463	461
	ε	7250	8000	6320	8650
Calc.	λ_{abs}[a]	415	399	424	417
	ε	8390	7790	8180	7570
Emission					
77 K	λ_{em}	619	615	642	645
	τ/μs	4.8	5.0	3.2	5.5
298 K	λ_{em}	640	—	665	—
	τ/ns	nd	—	1.2	—
	φ (10^{-5})	nd	—	5.0	—
Calc.	λ_{em}	726	717	773	756

[a] λ_{abs} and λ_{em} in nm. Calculated, see ESI for detail. ε in L mol^{-1} cm^{-1}. nd: not determined.

assigned to a (d_{Ru}, π*) excited state corresponding to the HOMO → LUMO transition (see ESI† for details), this excited state being responsible for the emission. The trend in the calculated emission wavelengths matches the experimental one, alkyl-substituted phosphine ligands giving rise to a lower energy emission (Table 2). The red shift between experimental and calculated values corresponds to an error of *ca.* 0.3 eV in the transition energies, which is within the accepted margin of error for DFT calculations of transition energies.

Given that the deactivation of the ^{3}MLCT state can occur through three distinct modes (emission, non-radiative decay to the ground state, or population of the ^{3}MC state), it is important to get in a first resort a thermodynamic picture of the excited states involved, through the location of their energetic minima. This task is already quite demanding, as it requires finding minima on a triplet potential energy surface associated with different electronic structures (*i.e.*, MLCT and MC). Several groups of theoreticians have been successful in locating such minima in polypyridyl ruthenium complexes.[14–19] However, the picture obtained from such calculations is incomplete, as information on the kinetics requires knowing the activation barriers. By searching the transition state between the ^{3}MLCT and the ^{3}MC minima, we can get such information on the kinetics of the MLCT → MC deactivation, thereby providing a rationalization of the competition between emission from the ^{3}MLCT state and population of the ^{3}MC state. Highly challenging calculations[20] (see Computational details in ESI†) on [Ru]**2** and [Ru]**P(*i*-Pr)$_3$** were thus engaged (i) to explore the free energy profiles corresponding to the adiabatic pathway connecting their lowest triplet states, and (ii) to rationalize, for the first time, the difference of their luminescence properties. These two compounds were chosen, as [Ru]**2** has a measurable excited state lifetime at room temperature. The results are shown in Fig. 2. In both complexes, the ^{3}MC state is lower than the ^{3}MLCT, indicating that the emitting species is not the most thermodynamically stable one. However, the energy difference between the two triplet states has substantially been reduced from 24.4 kJ mol^{-1} in [Ru]**P(*i*-Pr)$_3$** to 9.3 kJ mol^{-1} in [Ru]**2**. Thus, the thermodynamic equilibrium between the ^{3}MLCT and ^{3}MC states is shifted towards a larger population of the ^{3}MLCT state in the [Ru]**2** complex. A deeper investigation was subsequently undertaken to probe not only local minima

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2012

Downloaded by Universite Paul Sabatier on 12 February 2013
Published on 28 November 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1CC15737J

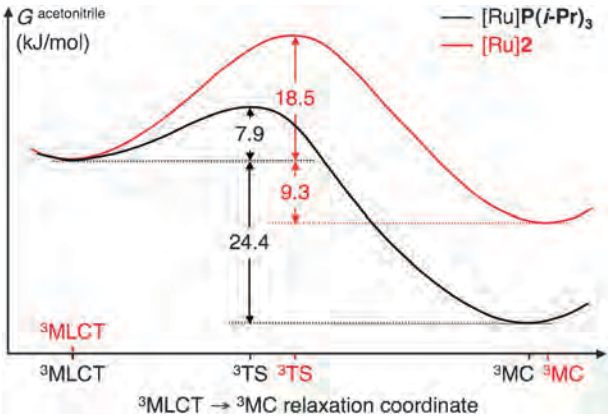


Fig. 2 Free energy profiles computed with DFT in acetonitrile at 298.15 K for [Ru]**2** and [Ru]**P(*i*-Pr)$_3$**. The ^{3}MLCT states were deliberately placed at the same energy origin for clarity. The position of the transition states (^{3}TS) along the ^{3}MLCT → ^{3}MC relaxation coordinate was determined by intrinsic reaction coordinate calculations (see ESI† for details).

on the lowest triplet excited state potential energy surface, but also the transition states between the minimum of MLCT character and the minimum of MC character. This type of calculation quantifies the energy barrier which has to be overcome to populate the ^{3}MC state, and adds some kinetic information to the thermodynamic data that are more classically computed. It appears that the ^{3}MLCT → ^{3}MC activation free energy is significantly increased in [Ru]**2**. $\Delta^{\ddagger}G$ rises from 7.9 kJ mol^{-1} in [Ru]**P(*i*-Pr)$_3$** to 18.5 kJ mol^{-1} in [Ru]**2**. Thus, from a kinetic point of view, the ^{3}MLCT → ^{3}MC relaxation will be much slower in the [Ru]**2** complex and its ^{3}MLCT state lifetime will be much longer compared to [Ru]**P(*i*-Pr)$_3$**, assuming that other decay pathways from the ^{3}MLCT state have similar probability in both complexes. On the basis of these results, we can rationalize the difference of photophysical behaviour between [Ru]**P(*i*-Pr)$_3$** and [Ru]**2**. At 77 K, because of the low thermal energy, both systems can be trapped in the metastable ^{3}MLCT state, which is the species formed upon deactivation from the initial excitation to ^{1}MLCT states. This ^{3}MLCT state then leads to luminescence. At room temperature however, more vibrational kinetic energy is available to overcome the small activation free energy barrier in [Ru]**P(*i*-Pr)$_3$**, leading mainly to relaxation to the ^{3}MC thermodynamic state where non-radiative decay back to the ground state is efficient.[21] On the contrary, in the [Ru]**2** complex, due to the higher transition state energy, the ^{3}MLCT excited state lifetime will be long enough to allow radiative decay. Thus, the replacement of one isopropyl substituent on the phosphorus atom of [Ru]**P(*i*-Pr)$_3$** by a formamidine skeleton yields a room-temperature luminescent complex, as a result of both more favourable kinetic and thermodynamic factors.

In conclusion we report experimental evidences of room temperature luminescence promoted by a functionalized phosphine coordinated on the $[Ru(bpy)(tpy)]^{2+}$ core. A comparative study allowed us to demonstrate that replacement of a single substituent on a trialkyl- or triarylphosphine PR_3 ligand by a formamidine function $R'_2N–C(H)=N–$ generates the conditions for the observation of room temperature emission. These results are supported by a theoretical study based on cutting-edge free energy profile calculations on the excited states, which provides for the first time a theoretical rationale for the difference in the luminescence properties of ruthenium polypyridine complexes. These preliminary studies pave the way for future investigations on the tuning of the luminescence properties of ruthenium polypyridine complexes incorporating more sophisticated functionalized phosphorus ligands.

E. L. is grateful to the Ministère de la Recherche for a doctoral fellowship. Johnson Matthey is greatly acknowledged for a gift of $RuCl_3{\cdot}xH_2O$. This work was performed using HPC resources from CALMIP (Grant 2010-P0880).

Notes and references

1 (*a*) S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini and V. Balzani, *Top. Curr. Chem.*, 2007, **280**, 117; (*b*) V. Balzani and F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, New York, 1991; (*c*) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser and A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **84**, 85.
2 (*a*) Q. Zhao, C. Huang and F. Li, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 2508; (*b*) V. Fernandez-Moreira, F. L. Thorp-Greenwood and M. P. Coogan, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 186; (*c*) C. A. Puckett and J. K. Barton, *Biochemistry*, 2008, **47**, 11711; (*d*) M. R. Gill, J. Garcia-Lara, S. J. Foster, C. Smythe, G. Battaglia and J. A. Thomas, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 662.
3 (*a*) Y. Zhu, C. Gu, S. Tang, T. Fei, X. Gu, H. Wang, Z. Wang, F. Wang, D. Lu and Y. Ma, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 3941; (*b*) R. C. Evans, P. Douglas and C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 2093; (*c*) J. Slinker, D. Bernards, P. L. Houston, H. D. Abruña, S. Bernhard and G. G. Malliaras, *Chem. Commun.*, 2003, 2392.
4 (*a*) J. N. Clifford, E. Martinez-Ferrero, A. Viterisi and E. Palomares, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 1635; (*b*) M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Struct. Bonding*, 2007, **123**, 113; (*c*) M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Compr. Coord. Chem. II*, 2003, **9**, 719; (*d*) B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737.
5 *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis, Synthesis and Applications*, ed. A. Börner, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, and references therein.
6 I. M. Dixon, E. Lebon, P. Sutra and A. Igau, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1621, and references therein.
7 N. C. Fletcher and F. R. Keene, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 2293.
8 J. V. Caspar and T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2444.
9 (*a*) E. Lebon, I. M. Dixon, L. Vendier, A. Igau and P. Sutra, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 1235; (*b*) I. M. Dixon, E. Lebon, G. Loustau, P. Sutra, L. Vendier, A. Igau and A. Juris, *Dalton Trans.*, 2008, 5627.
10 T. D. Le, M.-C. Weyland, Y. El-Harouch, D. Arquier, L. Vendier, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, S. Bastin and A. Igau, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 2577.
11 J. Shi, Y.-L. Zhao, H.-J. Wang, L. Rui and Q.-X. Guo, *THEOCHEM*, 2009, **902**, 66.
12 C. Nataro, H. M. Baseski, C. M. Thomas, B. J. Wiza and K. M. Rourke, *Polyhedron*, 2001, **20**, 1023.
13 A ruthenium complexbearing a 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine ligand instead of bpy and PEt_2Ph as phosphine ligand was shown to display similar lifetime and quantum yield. S. Swavey, Z. Fang and K. J. Brewer, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2598.
14 (*a*) F. Alary, J.-L. Heully, L. Bijeire and P. Vicendo, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 3154; (*b*) F. Alary, M. Boggio-Pasqua, J.-L. Heully, C. Marsden and P. Vicendo, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 5259; (*c*) T. Guillon, M. Boggio-Pasqua, F. Alary, J.-L. Heully, E. Lebon, P. Sutra and A. Igau, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 8862; (*d*) I. M. Dixon, F. Alary and J.-L. Heully, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 10959.
15 O. A. Borg, S. S. M. C. Godinho, M. J. Lundqvist, S. Lunell and P. Persson, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 4470.
16 I. Ciofini, C. A. Daul and C. Adamo, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 11182.
17 L. Salassa, C. Garino, G. Salassa, R. Gobetto and C. Nervi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 9590.
18 A. Amini, A. Harriman and A. Mayeux, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 1157.
19 J.-L. Chen, Y. Chi, K. Chen, Y.-M. Cheng, M.-W. Chung, Y.-C. Yu, G.-H. Lee, P.-T. Chou and C.-F. Shu, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 823.
20 A. J. Göttle, I. M. Dixon, F. Alary, J.-L. Heully and M. Boggio-Pasqua, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 9172.
21 J.-L. Heully, F. Alary and M. Boggio-Pasqua, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 184308.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes employés à rationaliser les propriétés photophysiques observées pour les complexes **1**, **4** et **6**. Avec les calculs TDDFT, nous avons pu retrouver avec une bonne précision la position des bandes d'absorption associées aux transitions ^{1}MLCT. La détermination des longueurs d'onde d'émission par un calcul ΔSCF s'est avérée être un peu en deçà de la précision attendue mais la simulation des VRES a permis d'approcher les valeurs expérimentales de manière satisfaisante (≈ 0,20 eV). A titre de comparaison, nous continuerons toutefois d'employer ces deux types d'approches.

Nous avons systématiquement pu caractériser les états ^{3}MC de ces trois complexes et bien que leurs positions thermodynamiques par rapport à celles des états ^{3}MLCT apportent par elles-mêmes un éclairage des observations expérimentales, nous avons aussi déterminé les états ^{3}ET (^{3}MLCT → ^{3}MC) des complexes **1** et **4**. Au-delà des considérations thermodynamiques, nous avons pu justifier par un aspect cinétique l'observation ou l'absence de luminescence à température ambiante. Bien que nous n'ayons pas été en mesure de trouver l'état ^{3}ET pour le complexe **6**, ce complexe étant luminescent à température ambiante et les états ^{3}MLCT et ^{3}MC très proches en énergie, nous avons pu conclure que la barrière cinétique de passage ^{3}MLCT → ^{3}MC était suffisamment grande pour que la totalité de la luminescence ne soit pas piégée. A travers ces travaux, nous avons mis en évidence que la durée de vie de luminescence d'un composé résulte d'une combinaison subtile de propriétés thermodynamiques et cinétiques.

Nous avons mis en évidence que la protonation du complexe **4** modifie ses propriétés photophysiques avec un effet hypsochrome sur la bande d'absorption ^{1}MLCT et un déplacement vers le bleu de l'émission depuis l'état ^{3}MLCT. De manière générale, les propriétés photophysiques du complexe **5** sont totalement semblables à celles du complexe **1**.

Le jeu complet des positions des états ^{3}MLCT et ^{3}MC par rapport aux états fondamentaux des complexes **1**, **4** et **6** nous permet de classifier les ligands phosphorés. Le ligand PPh_2H est plus π-accepteur que le ligand $P(OPh)_2O^-$ qui est lui-même plus π-accepteur que le ligand $P(O)Ph_2^-$ et cet ordre est inversé pour leurs propriétés en tant que ligands σ-donneurs.

Nous nous sommes aussi intéressés au phénomène d' « umpolung » de la liaison P-H du ligand PPh_2H dans le complexe **1**. Outre leur intérêt synthétique, les complexes **2** et **3** présentent des propriétés photophysiques théoriques inhabituelles puisque que les états excités émissifs que nous avons caractérisés sont respectivement de type ^{3}LLCT (transfert de charge

phosphure → tpy) et ^{3}MLCT (métal → phosphénium) et émettraient dans l'IR lointain. A travers les complexes **1**, **2** et **3**, nous avons pu étudier la liaison Ru-P dans une large gamme de longueurs.

Dans tous les complexes que nous avons étudiés, quelle que soit la charge formelle du ligand phosphoré (0, +1, -1) celui-ci se comporte toujours comme un ligand L (L, L^+, L^-).

Par extension, nous allons discuter dans le prochain chapitre des propriétés photophysiques de complexes où deux ligands phosphorés sont coordonnés au fragment $[Ru(bpy)_2]^{2+}$.

Références bibliographiques

[1] N. C. Fletcher, F. R. Keene, *Dalton Trans*., **1998**, 2293.

[2] I. M. Dixon, E. Lebon, G. Loustau, P. Sutra, L. Vendier, A. Igau, A. Juris, *Dalton Trans*., **2008**, 5627-5635.

[3] E. Lebon, I. M. Dixon, L. Vendier, A. Igau, P. Sutra, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, *360*, 1235.

[4] S. C. Rasmussen, S. E. Ronco, D. A. Mlsna, M. A. Billadeau, W. T. Pennington, J. W. Kolis, J. D. Petersen, *Inorg. Chem*., **1995**, *34*, 821-829.

[5] E. J. Derrah, D. A. Pantazis, R. McDonald, L. Rosenberg, *Organometallics*, **2007**, *26*, 1473-1482.

[6] S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani, *Top. Curr. Chem*., **2007**, *280*, 117-214.

[7] G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, C. Loschen, M. Lein, J. Frunzke, V. M. Rayon, *Coord. Chem. Rev*., **2003**, *238-239*, 55-82.

[8] N. Ben Amor, S. Zalis, C. Daniel, *Int. J. Quantum Chem*., **2006**, *106*, 2458.

[9] T. Österman, M. Abrahamsson, H.-C. Becker, L. Hammarström, P. Persson, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 1041-1050.

[10] J.-L. Heully, F. Alary, M. Boggio-Pasqua, *J. Chem. Phys*., **2009**, *131*, 184308.

[11] A. Harriman and G. Izzet, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2007**, *9*, 944–948.

[12] E. L. Werkema, L. Maron, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc*., **2007**, *129*, 2529-2541.

[13] A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, L. Castro, L. Maron, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc*., **2012**, *134*, 10843-10851.

[14] B. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, *Organometallics,* **2000**, *19*, 4944.

[15] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem*., *Int. Ed. Engl*. **1964**, *3*, 384.

[16] H. Nakasawa, *J. Organomet. Chem*., **2000**, *611*, 349.

[17] E. Lebon, thèse de doctorat, *synthèse et étude des propriétés électroniques et photophysiques de complexes polypyridyles de ruthénium à ligands phosphorés*, UPS-Tlse III, **2010**.

[18] E. Sondaz, A. Gourdon, J. P. Launay, J. Bonvoisin, *Inorg. Chim. Acta*., **2001**, *316*, 79.

[19] A. E. Reed, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc*., **1990**, *112*, 1434-1445.

[20] K. A. Lyssenko, G. V. Grintselev-Knyazev, M. Yu. Antipin, *Mendeleev Commun*., **2002**, *12(4)*, 128-130.

[21] (a) A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys*., **1990**, *92*, 5397-5403. (b) A. Savin,

O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.*, **1992**, *31*, 187-188.

Chapitre 4 : Etude de systèmes $[Ru(bpy)_2L_2]^{n+}$ (L = ligand phosphoré)

Introduction

Nos collaborateurs expérimentateurs ont mis en évidence qu'il était possible de faire varier significativement les potentiels redox et les propriétés photophysiques de complexes du type $[Ru(tpy)(bpy)L]^{n+}$ (avec un seul ligand phosphoré monodente de type L ou L^-) [1]. Par ailleurs, à travers la synthèse et l'étude des propriétés photophysiques des complexes **4**, **6** et du complexe $[Ru(tpy)(bpy)((i\text{-}Pr)_2N\text{-}C(H)=N\text{-}P(i\text{-}Pr)_2)]^{2+}$ [2], tous trois luminescents à température ambiante, ils ont surmonté les difficultés rencontrées par Meyer *et al* [3, 4] pour obtenir des complexes polypyridyles de ruthénium à ligands phosphorés luminescents à température ambiante. Dans l'ensemble, l'emploi de la DFT, de la TDDFT et la simulation des VRES nous a permis d'expliciter et de décrire avec une certaine précision les propriétés photophysiques de ces trois complexes. Nos collaborateurs ont ensuite choisi d'orienter leurs synthèses sur des systèmes $[Ru(bpy)_2L_2]^{n+}$ où L est un ligand phosphoré [5] En effet, il est envisagé que le fragment $[Ru(tpy)(bpy)]^{2+}$ ne soit pas le squelette de choix pour accéder à des propriétés de luminescence. Cette idée repose sur l'angle de pince du ligand tpy qui, proche de 158°, distord la géométrie octaédrique, abaisse ainsi le champ de ligand et devrait donc favoriser la formation d'états ^{3}MC qui piègent les états ^{3}MLCT responsables de la luminescence à température ambiante. Les expérimentateurs ont estimé que basculer sur la synthèse de complexes polypyridyles à ligands phosphorés basés sur le fragment $[Ru(bpy)_2]^{2+}$ minimiserait la distorsion. De plus, ce choix représente un challenge intéressant puisqu'il n'existe dans la littérature aucun exemple de complexe $[Ru(bpy)_2L_2]^{n+}$ luminescent à température ambiante lorsque L est un ligand phosphoré monodente [3, 6, 7, 8].

Dans une première partie, nous allons présenter nos travaux sur le complexe *cis*-$[Ru(bpy)_2(PPh_2H)_2]^{2+}$ (complexe **8**) qui, chronologiquement, est la première espèce pour laquelle nous avons employé le programme Orca_asa. La deuxième partie est consacrée au complexe $[Ru(bpy)_2(P(O)Ph_2)(PPh_2OH)]^+$ qui est actuellement le seul complexe $[Ru(bpy)_2L_2]^{n+}$ à ligands phosphorés monodentes luminescent à température ambiante. A la suite de ces études, nous nous sommes intéressés aux différents facteurs pouvant favoriser la formation d'isomères *cis*-$[Ru(bpy)_2L_2]^{n+}$ plutôt que *trans*-$[Ru(bpy)_2L_2]^{n+}$. Nous avons cherché à les mettre en valeur en substituant pas à pas chaque ligand par un autre dont la structure nous a parue appropriée pour jouer le rôle de révélateur.

4.1 Le complexe **8**, *cis*-$[Ru(bpy)_2(PPh_2H)_2]^{2+}$

4.1.1 L'état fondamental

Nous avons à notre disposition les données RX du complexe *cis*-$[Ru(bpy)_2(PPh_2H)_2]^{2+}$ (complexe **8**), dont la structure est présentée sur la figure 4.1.

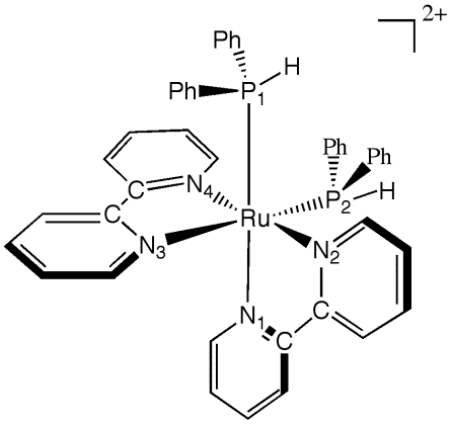


Figure 4.1 : représentation du complexe **8**

Sous sa forme cristallographiée, le complexe **8** ne possède pas de symétrie. En revanche, en solution, les protons des deux ligands bpy possèdent les mêmes déplacements chimiques en RMN ^1H. En RMN ^{31}P, les deux atomes de phosphore sont également équivalents et ne présentent qu'un seul signal sous la forme d'un doublet à 35,8 ppm ($^1J_{PH}$ = 365,7 Hz). Nous avons initié cette étude par l'optimisation dans le vide de la structure de l'état fondamental en symétrie C_1 (EF-C1) pour se comparer à la structure RX et en symétrie C_2 (EF-C2), pour voir si cela avait un effet. Ces deux états sont quasi-dégénérés (E_{EF-C2} plus stable de 0,7 kcal/mol que E_{EF-C1}) et sont des minima sur leurs SEP. La comparaison entre ces deux géométries et la structure RX est présentée dans le tableau 4.1. Nous avons réoptimisé l'état fondamental de symétrie C_2 en employant le modèle de solvatation CPCM et la constante diélectrique du méthanol (état noté CPCM-C2).

Etat	Distances en Å				Angles en degrés					NPA		WBI
	$Ru-P_1$	$Ru-N_1$	$Ru-P_2$	$Ru-N_3$	P_1RuN_1	N_2RuN_4	P_2RuN_3	CP_1C	CP_2C	Ru	P	Ru-P
RX	2,314	2,118	2,284	2,105	171,7	167,1	174,2	107,6	103,3	---	---	---
EF-C1	2,338	2,104	2,326	2,101	173,1	167,0	174,0	105,3	105,9	0,06	0,87	0,60
EF-C2	2,351	2,097	2,351	2,097	177,3	170,1	177,3	102,9	102,9	0,09	0,88	0,58
CPCM-C2	2,345	2,094	2,345	2,093	176,8	170,0	176,8	102,4	102,4	---	---	---

Tableau 4.1 : comparaison des principales caractéristiques des structures RX, EF-C1 (vide), EF-C2 (vide) et CPCM-C2 (ε= méthanol) du complexe **8**

L'accord RX/EF-C1 est remarquable, que ce soit pour la description des liaisons Ru-P, Ru-N ou bien pour la reproduction de la géométrie pseudo-octaédrique autour du métal. Les liaisons Ru-N sont proches de 2,10 Å, ce qui est en adéquation avec l'ordre de grandeur rencontré usuellement pour ce type de complexes [9]. Par ailleurs, remarquons qu'il n'y a pas de différence entre la géométrie de l'état fondamental de symétrie C_2 dans le vide et dans le solvant. Nous ne commenterons pas plus la structure de l'état CPCM-C2 et nous poursuivrons l'ensemble de l'étude du complexe **8** dans le vide.

Dans les deux états fondamentaux EF-C1 et EF-C2, les liaisons Ru-P sont simples, comprises entre 2,326 Å et 2,351 Å. Le WBI associé à ces liaisons Ru-P est proche de 0,60, ce qui est caractéristique d'une liaison Ru-P simple. Les charges NPA sur le ruthénium sont respectivement égales à 0,06 et 0,09. Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que dans d'autres complexes comme $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (NPA Ru = 0,53) et $[Ru(tpy)(bpy)PPh_2H]^{2+}$ (NPA Ru = 0,33). Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 2 lors de l'analyse NBO du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, cette différence s'explique par la répartition de la densité électronique dans les liaisons Ru-N et Ru-P car les atomes de phosphore restent nettement plus donneurs que les atomes d'azote des ligands polypyridyles. En comparaison à ces deux complexes, l'atome de ruthénium est donc plus chargé électroniquement.

Les orbitales frontières dans l'état EF-C1 et dans l'état EF-C2 du complexe **8** sont similaires. Celles associées à l'état EF-C2 sont présentées sur la figure 4.2. La HOMO est centrée sur une OM de type Ru-d(π) et la LUMO est une combinaison des OM π^* des deux ligands bpy. On s'attend donc à ce que l'état excité triplet émissif soit de type MLCT.

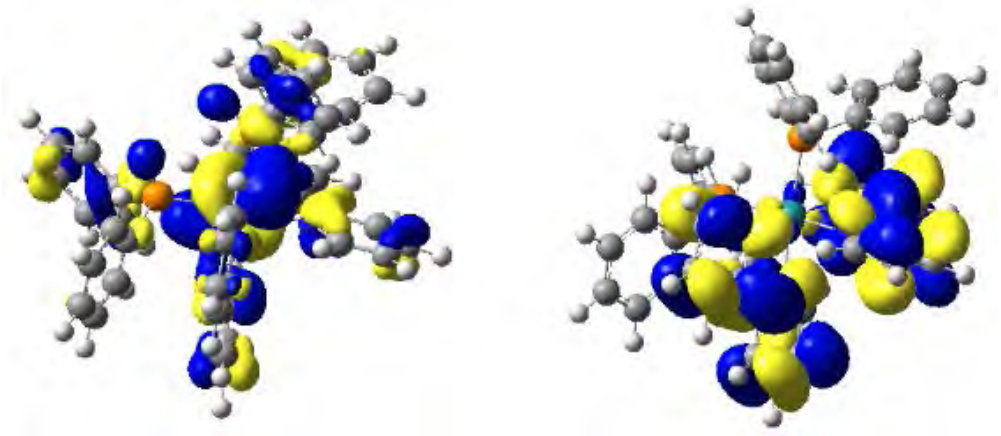


Figure 4.2 : HOMO et LUMO de l'état fondamental EF-C2 du complexe **8**

4.1.2 Spectre d'absorption du complexe **8**

Le spectre d'absorption obtenu expérimentalement dans l'acétonitrile est présenté sur la figure 4.3. On le compare sur la même figure à celui déterminé par un calcul TDDFT à partir de la géométrie de l'état fondamental EF-C2. Le spectre expérimental comporte deux larges bandes comprises entre 200 et 300 nm. Celles-ci sont attribuées aux transitions ^{1}LC et ^{1}LLCT (avec L = bpy). La bande de moindre intensité centrée à 380 nm est quant à elle attribuée aux transferts électroniques de type ^{1}MLCT. L'accord théorie expérience est excellent. Le calcul TDDFT permet de reproduire à la fois la position énergétique et les intensités relatives des deux bandes d'absorption comprises entre 250 et 400 nm. L'ensemble des transitions possédant une force d'oscillateur significative ainsi que le détail des OM impliquées dans ces transitions sont rassemblés en annexe A.8. Les transitions relevées entre 386 nm et 289 nm correspondent à des transitions ^{1}MLCT. Celles se situant aux alentours de 270 nm sont de type ^{1}LC et ^{1}LLCT.

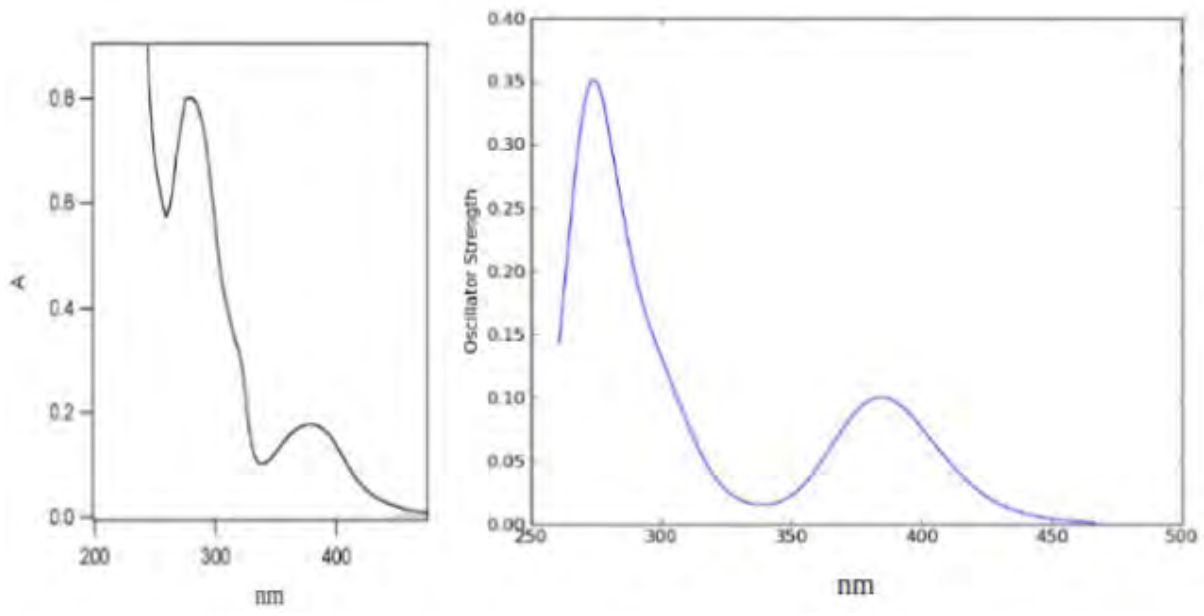


Figure 4.3 : spectres d'absorption expérimental (à g.) et théorique (à d.) du complexe **8** dans l'acétonitrile

4.1.3 Etude des propriétés de luminescence du complexe **8**

a) spectre d'émission expérimental

Le complexe **8** n'est pas luminescent à température ambiante. En revanche, à 77 K, il est phosphorescent. Le spectre d'émission obtenu expérimentalement à cette température dans un mélange éthanol/méthanol (fraction volumique 1:4) est présenté sur la figure 4.4. Ce spectre d'émission est indépendant de la longueur d'onde d'excitation ce qui implique qu'il n'y a qu'une seule espèce émissive selon la règle de Kasha-Vavilov [10]. En effet, par extension à

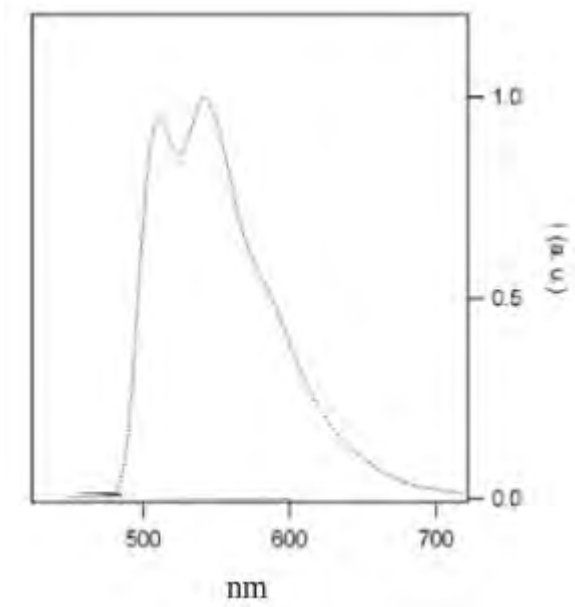


Figure 4.4 : spectre d'émission expérimental à 77 K du complexe **8** dans un mélange éthanol/méthanol (1:4, v/v)

la règle de Kasha, l'émission se produisant à partir de l'état excité le plus bas ; si une seule espèce est présente en solution, quelle que soit la longueur d'onde à laquelle on irradie l'échantillon et sous réserve que ce composé absorbe à ces longueurs d'onde, l'émission observée possédera toujours la même énergie. Or, ce spectre est structuré. Il présente deux maxima dont les intensités et les durées de vie sont comparables (13,1 µs et 12,0 µs) et qui sont respectivement centrées à 510 nm (2,43 eV) et 542 nm (2,29 eV). Nous avons donc envisagé la possibilité d'une émission duale [11, 12].

b) Recherche des états émissifs (dans le vide)

Nous avons tout d'abord recherché un état ^{3}MLCT sans symétrie, noté ^{3}MLCT$_1$, car à 77 K, le complexe se trouve pris dans une matrice solide (solution gelée). Par analogie avec la symétrie C_1 des monocristaux, nous avons estimé qu'à cette température, le complexe devrait aussi être sans symétrie à l'état excité. L'état ^{3}MLCT$_1$ est caractérisé par le couple SOMO/SOMO+1 présenté sur la figure 4.5. La SOMO est majoritairement centrée sur une orbitale de type Ru-d(π) et la SOMO+1 est localisée sur une OM de type π* d'un seul ligand bpy. Le transfert de l'électron sur le ligand bpy s'accompagne d'un raccourcissement de la liaison C-C inter pyridines, en accord avec le caractère liant de la SOMO+1 sur cette liaison. L'augmentation de la charge δ^+ sur le métal et de la charge δ^- sur le ligand lors de la formation de cet état excité entraîne une contraction des liaisons Ru-N avec le ligand bpy qui accepte l'électron.

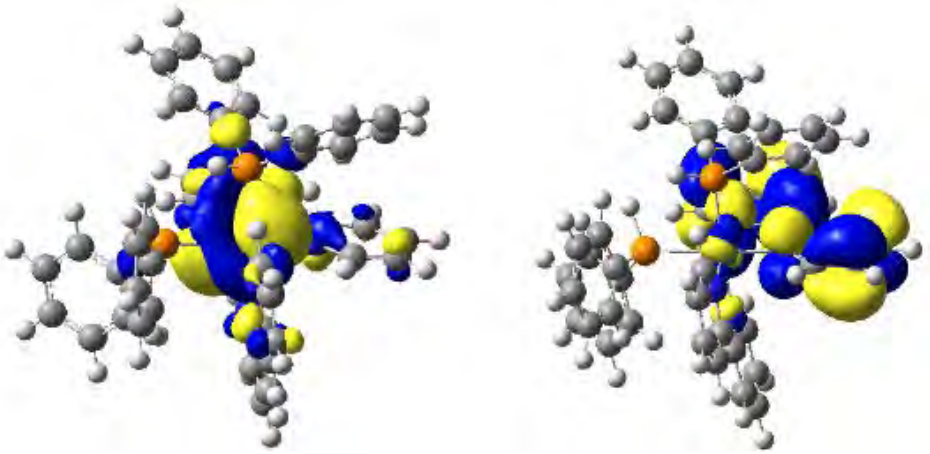


Figure 4.5 : SOMO et SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT$_1$ du complexe **8**

A partir d'un calcul Δ-SCF, dans le vide, nous avons déterminé que l'état ^{3}MLCT$_1$ devrait émettre à 567 nm (2,19 eV). Cette longueur d'onde d'émission est très proche de celle obtenue expérimentalement à 542 nm (2,29 eV) mais ne permet pas de justifier du second maximum d'émission. Pour déterminer la nature d'un éventuel second état émissif, nous avons réalisé un calcul TDDFT à partir de l'état ^{3}MLCT$_1$. Ceci permet de localiser l'énergie d'un point des SEP des autres états excités triplets à la géométrie de l'état ^{3}MLCT$_1$. Le calcul indique qu'à cette géométrie un autre état ^{3}MLCT se situe 0,16 eV au-dessus de l'état ^{3}MLCT$_1$. Le passage d'une SEP à l'autre implique le transfert d'un électron depuis la SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT$_1$, centrée sur un ligand bpy, vers l'OM π* de l'autre ligand bpy.

Notons que cette quantité d'énergie (0,16 eV) est très proche de la différence d'énergie entre les deux maxima d'émission observés expérimentalement. La seconde SEP la plus proche se trouve 0,37 eV au dessus de l'état $^3MLCT_1$ et implique une SOMO qui peut être portée soit par les autres OM de type Ru-d(π), pour des états de type ^3MLCT, soit centrée sur une diphénylphosphine, pour un état qui serait donc de type ^3LLCT.

Toutes nos tentatives pour optimiser un état ^3LLCT ou encore des états ^3MLCT où la SOMO est portée par ces autres OM de type Ru-d(π) sont restées vaines. En revanche, en suivant les indications données par le calcul TDDFT, et donc en imposant la localisation de l'électron sur la SOMO+1 de type π* de l'autre ligand bpy, nous avons obtenu un nouvel état excité triplet que l'on note $^3MLCT_2$. La SOMO de cet état est identique à celle de l'état $^3MLCT_1$ et la SOMO+1 est centrée sur une OM de type π* du second ligand bpy. Ce couple SOMO/SOMO+1 est présenté sur la figure 4.6. Sans surprise, les énergies de ces deux états ^3MLCT sont identiques et ils émettent donc tous deux à la même longueur d'onde. Le calcul TDDFT couches ouvertes réalisé à partir de l'état $^3MLCT_2$ donne exactement les mêmes résultats que ceux obtenus à partir de l'état $^3MLCT_1$ ce qui confirme que ces deux états ^3MLCT sont équivalents.

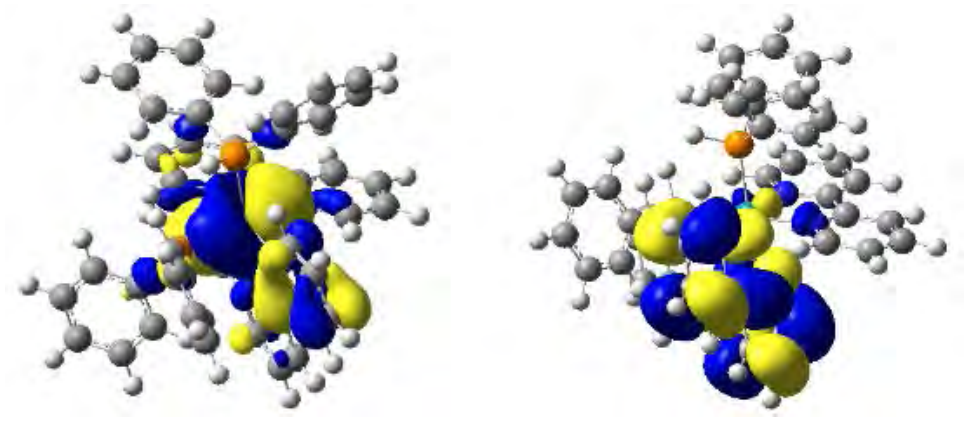


Figure 4.6 : SOMO et SOMO+1 de l'état $^3MLCT_2$ du complexe **8**

Cependant, ces deux états restent distincts. Nous nous sommes donc demandé si le passage de l'un à l'autre pouvait s'effectuer via un état de symétrie C_2. Etonnamment, nous avons eu beaucoup de difficultés à obtenir un minimum possédant cette symétrie. Celui que nous avons déterminé est un état ^3A que nous noterons par la suite $^3MLCT_A$. Nous n'avons pas pu déterminer l'état $^3MLCT_B$ ni l'état de transition qui relie les états $^3MLCT_1$ et $^3MLCT_2$.

Le couple SOMO/SOMO+1 associé à l'état $^3MLCT_A$ présenté sur la figure 4.7 décrit bien un transfert de charge depuis une OM de type Ru-d(π) vers les OM de type π* des deux

ligands bpy. Remarquons que la SOMO de l'état $^3MLCT_A$ est similaire à celle obtenue pour les deux autres états ^3MLCT et que la SOMO+1 est une combinaison des OM π* des deux ligands bpy. L'état $^3MLCT_A$ possède une structure qui est vraisemblablement proche d'un mélange entre les deux états $^3MLCT_1$ et $^3MLCT_2$. On peut imaginer que le passage de l'un à l'autre permettrait de peupler cet état et d'expliquer la seconde bande d'émission. Mais cet état $^3MLCT_A$ se situe 8,2 kcal/mol au-dessus des états $^3MLCT_1$ et $^3MLCT_2$, il est donc relativement inaccessible depuis ces derniers. Par ailleurs, en accord avec les lois de Kasha, nous ne pensons pas que cet état puisse être à l'origine d'une part de la luminescence observée à 77 K. Si une luminescence était observable, le calcul ΔSCF indique que cet état émettrait à 462 nm (2,68 eV).

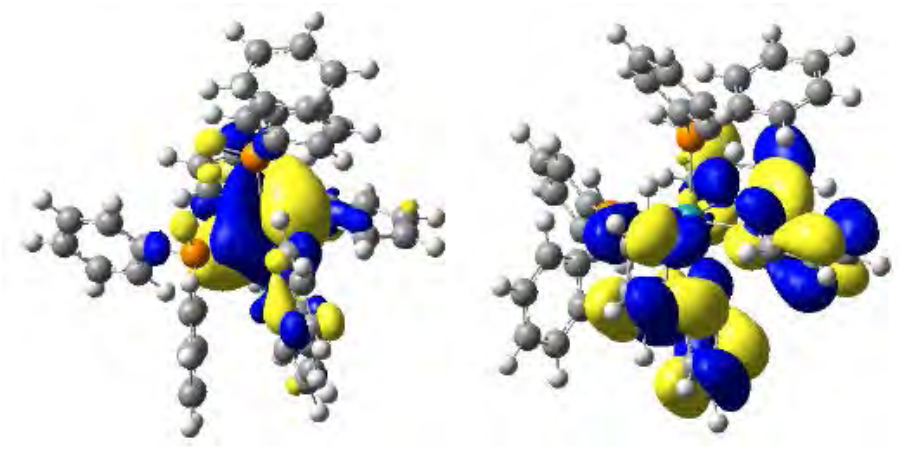


Figure 4.7 : SOMO et SOMO+1 de l'état $^3MLCT_A$ du complexe **8**

Nous avons rassemblé dans le tableau 4.2 les principales caractéristiques des ces trois états ^3MLCT que l'on compare aux structures EF-C1 et EF-C2.

Etat	Distances en Å								DS		<S²>
	Ru-P_1	Ru-P_2	Ru-N_1	Ru-N_2	Ru-N_3	Ru-N_4	C_{N1}-C_{N2}	C_{N3}-C_{N4}	Ru	bpy	
EF-C1	2,338	2,326	2,104	2,092	2,101	2,081	1,464	1,465	---	---	---
EF-C2	2,351	2,351	2,097	2,097	2,097	2,097	1,463	1,463	---	---	---
$^3MLCT_1$	2,379	2,394	2,112	2,104	2,056	2,006	1,464	1,401	0,97	1,05	2,019
$^3MLCT_2$	2,396	2,380	2,055	2,009	2,112	2,102	1,401	1,464	0,98	1,04	2,018
$^3MLCT_A$	2,402	2,402	2,080	2,081	2,080	2,081	1,434	1,434	1,00	1,01	2,011

Tableau 4.2 : comparaison des principales caractéristiques des états EF-C1, EF-C2, $^3MLCT_1$, $^3MLCT_2$ et $^3MLCT_A$ du complexe **8**

On retrouve les tendances que nous avons décrites pour l'état $^3MLCT_1$ en comparaison

avec l'état fondamental EF-C1. C'est-à-dire, selon la symétrie de l'état ^{3}MLCT, un raccourcissement de la ou des deux liaisons C-C inter pyridines et des liaisons Ru-N du ou des ligands bpy qui acceptent l'électron transféré depuis le métal. Les atomes de phosphore possèdent des charges NPA proches de 0,9 dans les états fondamentaux et sont donc chargés positivement. Cette charge reste sensiblement la même dans les états ^{3}MLCT tandis que celle du ruthénium passe à 0,57 dans l'état $^3MLCT_1$ (0,06 dans l'état EF-C1). En conséquence, la répulsion électrostatique entre le métal et les ligands phosphorés augmente, ce qui se traduit par une élongation des liaisons Ru-P.

Notons que nous avons réoptimisé les états $^3MLCT_1$ et $^3MLCT_2$ avec le modèle de solvatation CPCM et la constante diélectrique du méthanol. Les deux structures obtenues sont similaires aux structures calculées dans le vide et le calcul ΔSCF indique une émission à 571 nm. Face à la similarité de ces résultats, nous poursuivrons cette étude dans le vide.

4.1.4 Détermination de l'état ^{3}MC (dans le vide)

Nous avons déterminé un état ^{3}MC qui possède le couple SOMO/SOMO+1 présenté sur la figure 4.8. Les principales caractéristiques de cet état sont rassemblées dans le tableau 4.3.

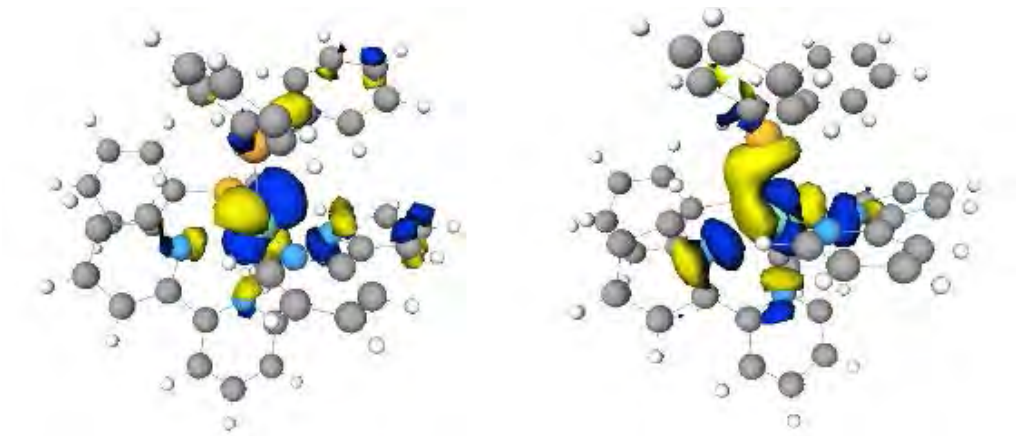


Figure 4.8 : SOMO et SOMO+1 de l'état ^{3}MC du complexe **8**

Etat	Distances en Å								DS		<S²>
	Ru-P_1	Ru-P_2	Ru-N_1	Ru-N_2	Ru-N_3	Ru-N_4	C_{N1}-C_{N2}	C_{N3}-C_{N4}	Ru	bpy	---
$^3MLCT_1$	2,379	2,394	2,112	2,104	2,056	2,006	1,464	1,401	0,97	1,05	2,019
^{3}MC	2,417	2,337	2,324	2,399	2,117	2,249	1,471	1,469	1,76	0,26	2,015

Tableau 4.3 : principales caractéristiques de l'état $^3MLCT_1$ et de l'état ^{3}MC du complexe **8**

La SOMO et la SOMO+1 sont respectivement de type Ru-d(π) et Ru-d(σ)*. L'orientation de la SOMO+1 permet de mieux comprendre la géométrie de cet état. En effet, la sphère de coordination augmente sur seulement trois liaisons, Ru-N_1, Ru-N_2 et Ru-N_4 alors que dans un système possédant une géométrie pseudo octaédrique, on s'attend généralement à ce que l'état ^{3}MC dissocie soit sur deux, soit sur quatre liaisons. En l'occurrence, on voit dans la SOMO+1 qu'il existe un recouvrement favorable entre le métal et l'atome de phosphore qui permet au ligand phosphoré d'échapper à la décoordination. La densité de spin portée par le ruthénium est bien caractéristique d'un état ^{3}MC. La contamination de spin de cet état est faible.

Nous avons rassemblé sur la fig. 4.9, les positions énergétiques relatives des différents états excités triplets que nous avons déterminés.

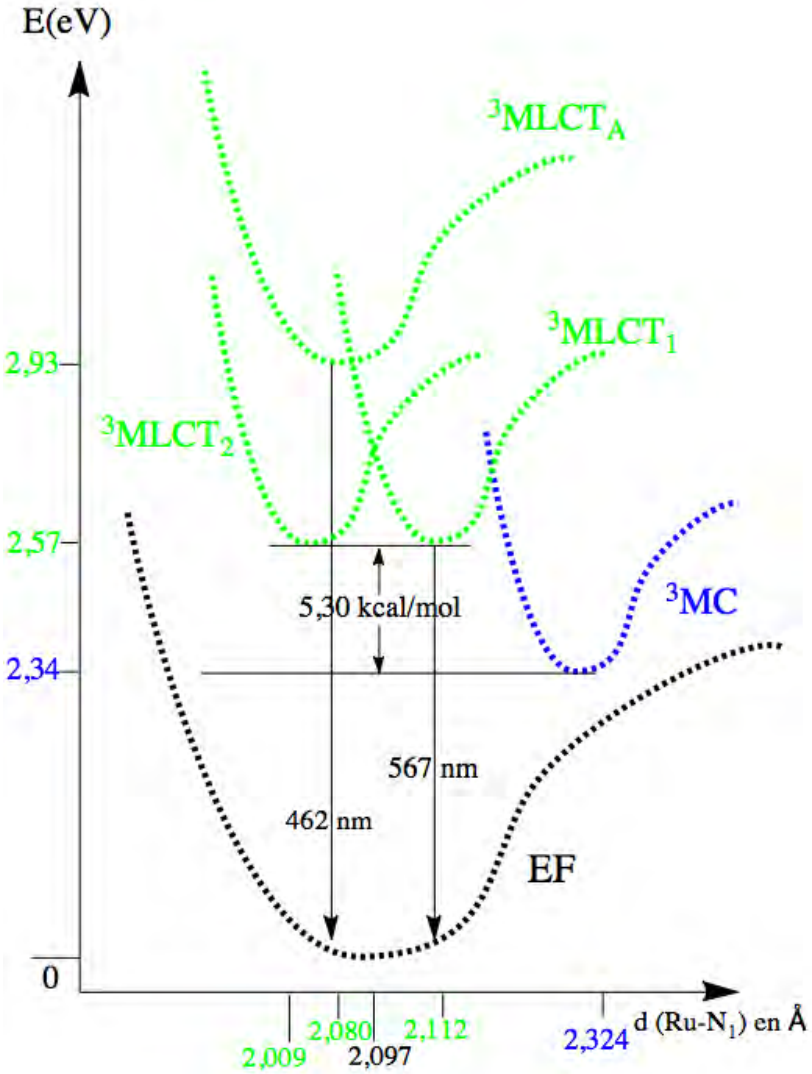


Figure 4.9 : position énergétique relative des différents états du complexe **8**

L'état ^{3}MC est thermodynamiquement plus stable que l'état ^{3}MLCT$_1$. La différence d'énergie entre ces deux états est égale à 5,30 kcal/mol. Bien que nous n'ayons pas déterminé l'état de transition qui relie ces deux états, nous pensons, au vu de ces positions énergétiques relatives, que c'est bien cet état ^{3}MC qui piège la luminescence du complexe **8** à température ambiante.

A ce stade de nos recherches, seule la propriété d'émission duale de ce complexe nous avait échappée. L'optimisation d'états ^{3}MLCT de conformères du complexe **8** où l'on fait varier les positions des phényles des diphénylphosphines n'ont pas permis de déterminer une nouvelle longueur d'onde d'émission. La présence d'impureté étant écartée par le spectre d'excitation et devant l'impossibilité de déterminer un second état excité triplet qui pourrait justifier d'une deuxième émission, nous nous sommes orientés vers une nouvelle hypothèse, celle de l'émission duale nous paraissant de plus en plus improbable. Serait-il possible qu'il se produise au cours de l'étude des propriétés photophysiques, une photoisomérisation du complexe **8** dans la cellule spectroscopique ? Pour déterminer la faisabilité d'une telle isomérisation via des états ^{3}MC, nous avons étudié le complexe *trans*-$[Ru(bpy)_2(PPh_2H)_2]^{2+}$ que l'on notera complexe **8-*trans***.

4.2 Le complexe **8-trans**, *trans*-$[Ru(bpy)_2(PPh_2H)_2]^{2+}$

4.2.1 L'état fondamental

L'état fondamental du complexe **8-*trans*** optimisé sans contrainte de symétrie possède les orbitales frontières présentées sur la figure 4.10.

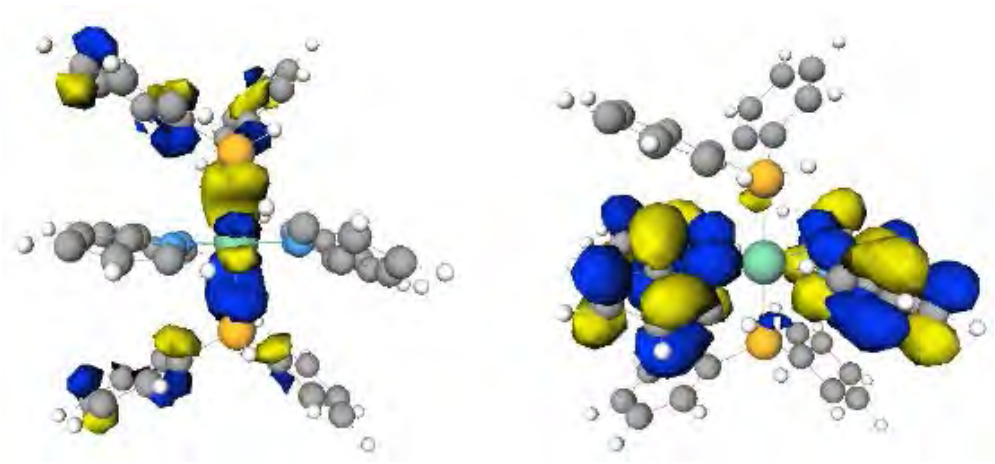


Figure 4.10 : HOMO et LUMO de l'état fondamental du complexe **8-*trans***

La HOMO est centrée sur une OM de type Ru-d(π). Celle-ci pointe directement vers les ligands phosphorés avec lesquels le métal se recouvre favorablement. La LUMO est portée par une combinaison des OM π* des deux ligands bpy. On peut s'attendre à ce que l'état émissif le plus bas soit de type ^{3}MLCT. Les longueurs des liaisons Ru-N sont proches de 2,10 Å. Celles des liaisons Ru-P sont respectivement égales à 2,364 Å et 2,367 Å et les WBI correspondant sont égaux à 0,45. En comparaison, le WBI d'une liaison Ru-P est proche de 0,6 lorsqu'un ligand bpy est en position *trans* du ligand phosphoré, comme c'est le cas dans les complexes **1** et **8**. Cette diminution du WBI montre que les liaisons Ru-P sont affaiblies ce qui laisse envisager la possibilité de déterminer un état ^{3}MC qui dissocie sur les liaisons Ru-P.

4.2.2 Spectre d'absorption

Nous avons poursuivi cette étude par un calcul TDDFT à partir de l'état fondamental du complexe **8-*trans***. Nous avons obtenu le spectre d'absorption présenté sur la figure 4.11 que l'on va comparer au spectre d'absorption expérimental du complexe **8**.

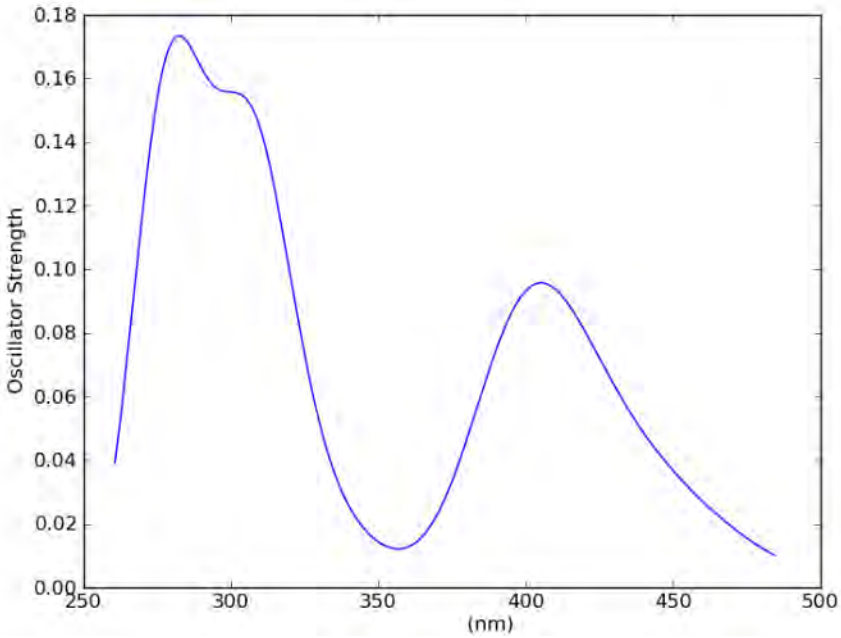


Figure 4.11 : spectre d'absorption (TDDFT) du complexe **8-*trans*** dans l'acétonitrile

Son allure générale ressemble à celle du spectre expérimental de l'isomère *cis* avec des contributions entre 250 nm et 320 nm qui correspondent majoritairement à des transitions de type ^{1}LC et ^{1}LLCT, une absence d'absorption aux alentours de 350 nm et un λ_{max} de la bande des ^{1}MLCT qui se situe à 405 nm (3,06 eV) soit à 0,2 eV de la valeur expérimentale. L'accord

théorie/expérience est bon et ne permet donc pas d'infirmer ou de confirmer la présence de l'isomère *trans* dans la cellule spectroscopique. Par ailleurs, les spectres d'absorption des isomères *cis* et *trans* sont si proches que le spectre d'émission d'un mélange de ces deux isomères doit être indépendant du spectre d'excitation ce qui justifie d'autant plus notre étude sur l'isomère *trans*.

4.2.3 L'état excité ^{3}MLCT

Nous avons déterminé un état ^{3}MLCT dont le couple SOMO/SOMO+1 est présenté sur la figure 4.12. La SOMO correspond à la HOMO de l'état fondamental et la SOMO+1 est localisée sur un seul ligand bpy. Comme précédemment, l'occupation d'une telle SOMO+1 entraîne un raccourcissement de la liaison centrale C-C ainsi que des liaisons Ru-N à l'instar de ces mêmes liaisons dans l'état $^3MLCT_1$ du complexe **8**. L'énergie d'émission ΔSCF calculée à partir de cet état ^{3}MLCT est égale à 2,10 eV (590 nm) ce qui se situe à moins de 0,2 eV de l'énergie émission de la bande centrée à 2,29 eV expérimentalement. Les énergies d'émission que nous avons déterminées pour les isomères *cis* et *trans* sont séparées de 0,09 eV tandis qu'expérimentalement les deux maxima sont séparés par 0,14 eV.

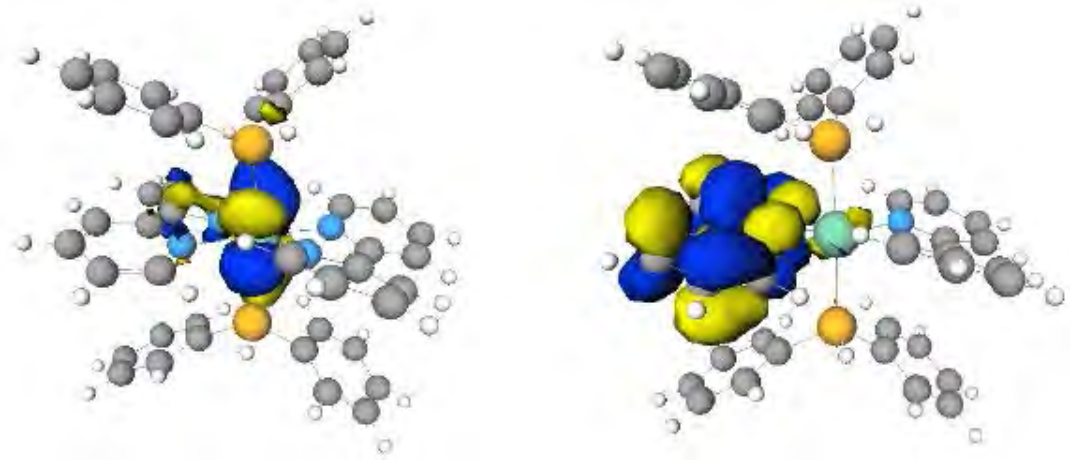


Figure 4.12 : SOMO et SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT du complexe **8-*trans***

4.2.4 Détermination d'un état ^{3}MC

Nous avons déterminé un état ^{3}MC du complexe **8-*trans***. Celui-ci est plutôt original puisque sa formation entraîne une élongation des liaisons Ru-P. Jusqu'à présent, nous n'avions pas obtenu d'état ^{3}MC se dissociant sur ces liaisons. Le couple SOMO/SOMO+1 de cet état

est présenté sur la figure 4.13. La SOMO est de type Ru-d(π) et la SOMO+1 de type Ru-d(σ)*.

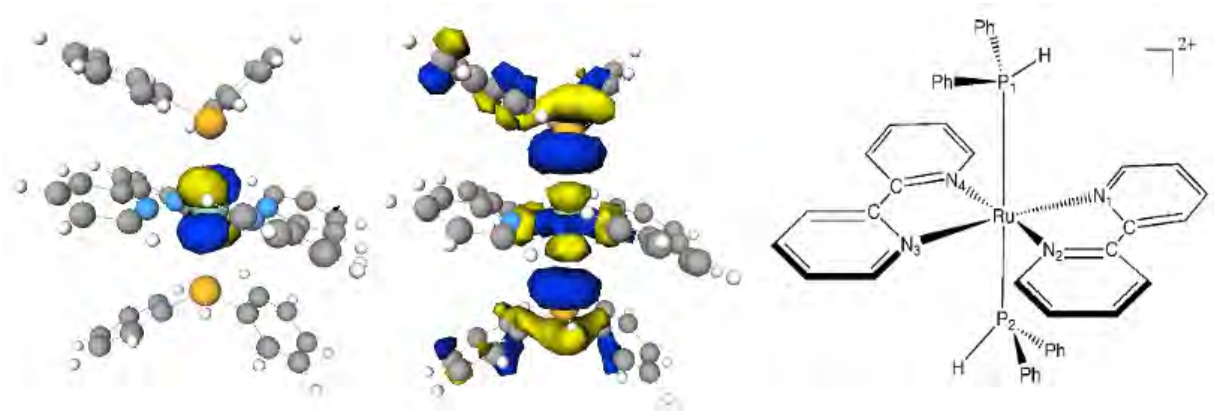


Figure 4.13 : SOMO et SOMO+1 de l'état ^{3}MC du complexe **8-*trans***

Dans le tableau 4.4, nous avons rassemblé les principales caractéristiques des trois états que nous avons déterminés pour le complexe **8-*trans***. Le passage de l'état ^{3}MLCT à l'état ^{3}MC entraîne une élongation importante des liaisons Ru-P mais laisse relativement inchangées les liaisons Ru-N. Les densités de spin associées à ces deux états excités confirment bien les natures que nous leur avons attribuées via l'analyse des couples SOMO/SOMO+1. Par ailleurs, les contaminations de spin de ces états sont faibles.

Etat	Distances en Å								DS		<S²>
	Ru-P_1	Ru-P_2	Ru-N_1	Ru-N_2	Ru-N_3	Ru-N_4	C_{N1}-C_{N2}	C_{N3}-C_{N4}	Ru	bpy	
EF	2,364	2,367	2,104	2,091	2,093	2,098	1,461	1,460	---	---	---
^{3}MLCT	2,428	2,429	2,099	2,106	2,052	2,014	1,459	1,395	0,88	1,09	2,019
^{3}MC	2,828	2,778	2,097	2,111	2,114	2,102	1,460	1,460	1,72	0,08	2,012

Tableau 4.4 : principales caractéristiques de l'EF et des états ^{3}MLCT, ^{3}MC du complexe **8-*trans***

En fonction d'une coordonnée arbitraire, nous avons représenté sur la figure 4.14 les positions énergétiques relatives des états fondamentaux, ^{3}MLCT et ^{3}MC des complexes **8** et **8-*trans***. L'état ^{3}MC du complexe **8-*trans*** est thermodynamiquement moins stable de 11,38 kcal/mol que pour l'isomère *cis*. Il semble donc délicat qu'une photoisomérisation *cis-trans* puisse se produire dans la cellule spectroscopique malgré les dénominateurs communs que possèdent ces deux complexes par ailleurs, que ce soit du point de vue des propriétés d'absorption ou d'émission. En revanche, après tous ces échecs pour reproduire les propriétés d'émission du complexe **8**, nous avons réalisé que 0,14 eV, la différence d'énergie entre les

deux maxima d'émission, c'est aussi 1129 cm^{-1}. Cette valeur est proche de l'énergie d'élongation des liaisons C-C ou encore C-N. Nous nous sommes donc interrogés sur la possibilité que le spectre d'émission obtenu expérimentalement soit simplement dû à la progression vibrationnelle de la bande d'émission.

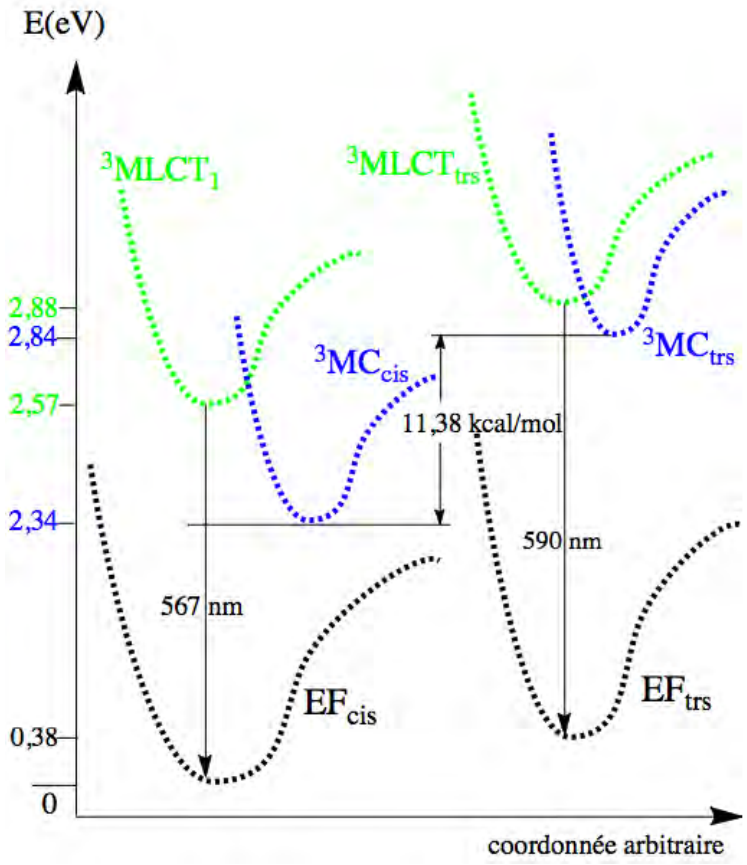


Figure 4.14 : position énergétique relative des états fondamentaux, ^{3}MLCT et ^{3}MC des complexes **8** (à g.) et **8-*trans*** (à d.)

4.3 Détermination du spectre d'émission résolu en vibration du complexe **8**

Les spectres d'émission de complexes de type $[Ru(bpy)_2L_2]^{2+}$ (avec L = PR_3 ou AsR_3) présentent des spectres d'émission structurés à 77 K [3], tout comme le spectre d'émission résolu en vibration de l'archétype $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ à la même température. Les vibrations responsables de la structuration de ces spectres d'émission sont celles des liaisons Ru-N (300-400 cm^{-1}) couplées à celles des liaisons des ligands bpy (entre 1100 cm^{-1} et 1600 cm^{-1}). Dans le cas des complexes $[Ru(bpy)_2L_2]^{2+}$ (avec L=PPh_3 ou $AsPh_3$), les vibrations Ru-N jouent un rôle plus important que dans le complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et conduisent à un élargissement de la

largeur de demi-bande. Autrement dit, les bandes se recouvrent et l'allure du spectre prend celle d'une enveloppe avec deux maxima d'intensités égales.

C'est à partir de l'étude de ce complexe que nous avons souhaité utiliser des programmes permettant de simuler les VRES. Ce ne fut pas une tâche facile étant donnée la taille du système étudié. Cependant, nous avons fini par obtenir le spectre d'émission présenté sur la figure 4.15. Nous avons reporté sur ce spectre la différence d'énergie adiabatique entre ces deux états ainsi que l'énergie d'émission déterminée par le calcul ΔSCF. Il n'est pas évident de dire si la bande observée expérimentalement à 510 nm correspond à celle se trouvant théoriquement à 520 nm où à celle se situant à 560 nm. Quoi qu'il en soit, ce spectre d'émission est structuré à 77 K et chaque bande est séparée par environ 0,16 eV (1290 cm^{-1}). Les vibrations responsables de cette structure sont bien liées aux élongations des liaisons du ligand bpy qui accepte l'électron lors de la formation de l'état ^{3}MLCT ainsi qu'aux élongations des liaisons Ru-N avec ce même ligand.

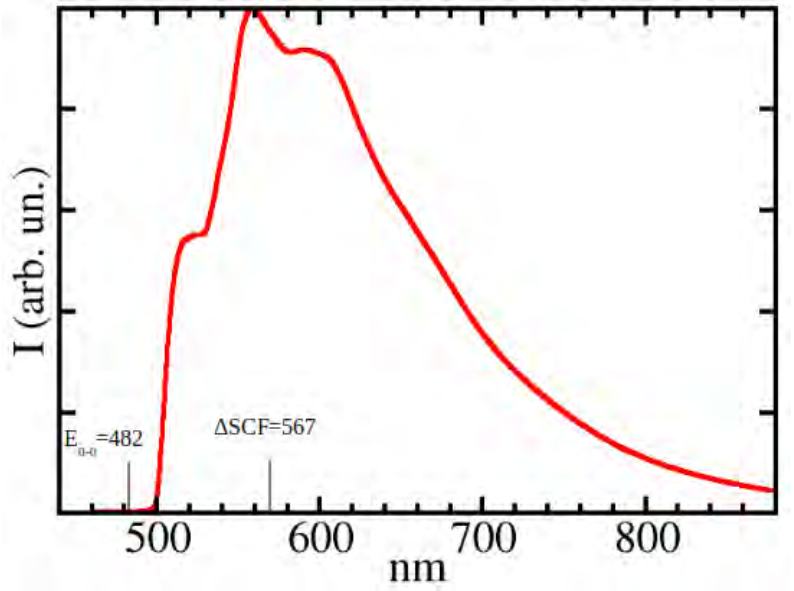


Figure 4.15 : VRES du complexe **8** simulé à partir de l'état $^3MLCT_1$

Par oxydation du complexe **8**, les expérimentateurs ont synthétisé un nouveau complexe, $[Ru(bpy)_2(P(O)Ph_2)(P(OH)Ph_2)]^+$ qui est luminescent à température ambiante et dont nous allons à présent discuter les propriétés photophysiques [5].

4.4 Le complexe **9**, $[Ru(bpy)_2(P(O)Ph_2)(P(OH)Ph_2)]^+$

4.4.1 L'état fondamental

L'étude du complexe $[Ru(tpy)(bpy)P(O)Ph_2]^+$ a mis en évidence les perspectives prometteuses que laissait entrevoir le ligand $P(O)Ph_2^-$ sur les propriétés photophysiques de complexes polypyridyles de ruthénium. Nos collaborateurs ont cherché à coordonner deux ligands de cette nature sur le fragment $[Ru(bpy)_2]^{2+}$. La réaction de *n*-BuLi avec le complexe **8** permet de déprotoner les phosphines et de former le complexe qui est très réactif. Il est caractérisé par un pic singulet en RMN ^{31}P au lieu du doublet observé pour le complexe **8**. Pour ce dernier, le doublet est dû au couplage entre l'atome de phosphore et le proton qu'il porte. Bien que le complexe attendu était plutôt $Ru(bpy)_2(P(O)Ph_2)_2$, c'est le complexe $[Ru(bpy)_2(P(O)Ph_2)(P(OH)Ph_2)]^+$ qui a été synthétisé par ajout *in situ* de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sur le précurseur $[Ru(bpy)_2(PPh_2)_2]$. Ce complexe est présenté avec une symétrie C_1 sur la figure 4.16.

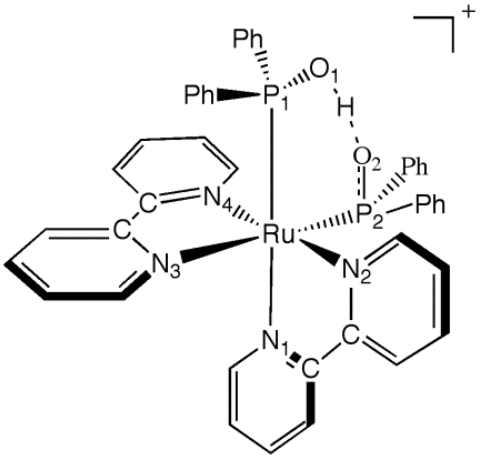


Figure 4.16 : le complexe **9** en symétrie C_1

Les études par RMN ^1H, ^{13}C et ^{31}P réalisées sur le complexe **9** ont établi l'équivalence entre chaque atome de phosphore et entre chaque ligand bpy. A l'échelle de temps de la RMN, le proton passe trop vite d'un atome d'oxygène à l'autre, on voit donc sa position moyenne. Ceci signifie qu'en solution, le proton est également partagé par les deux atomes d'oxygène. Cependant, l'analyse par RX des monocristaux du complexe **9** montre qu'à l'état solide le proton se localise plus sur un atome d'oxygène que l'autre et que le complexe est de symétrie C_1 tel que décrit par la figure 4.16.

Nous avons optimisé les états fondamentaux de symétrie C_1 et C_2 du complexe **9**, notés EF-C1 et EF-C2 en employant le modèle CPCM et la constante diélectrique du

méthanol. On conservera cette méthodologie pour le reste de l'étude. En effet, le modèle CPCM améliore nos résultats dès lors qu'un hétéroatome est susceptible d'interagir avec le solvant comme dans le complexe **4**, **6** ou le complexe **9**. Ces deux états sont quasi-dégénérés, l'état EF-C2 se situe 0,47 kcal au dessus de l'état EF-C1. Les calculs de fréquences ont montré que seul l'état EF-C1 est un minimum. L'état EF-C2 possède une fréquence imaginaire unique, égale à -582 cm^{-1} et qui correspond au passage du proton d'un atome d'oxygène à l'autre. Cet état EF-C2 serait plutôt un état de transition, accessible thermiquement, qui permet le passage d'un état EF-C1 vers son image EF-C1' selon que le proton soit plus lié à un atome d'oxygène qu'à l'autre. Cette énergie de 0,47 kcal/mol nous permet de rationaliser que le passage de l'état EF-C1 à l'état EF-C1' se produit plus rapidement que la réponse des protons et des atomes de phosphore à la perturbation magnétique dans les études RMN à température ambiante.

Les orbitales frontières de l'état fondamental EF-C1 sont présentées sur la figure 4.17. La HOMO est de type Ru-d(π) et la LUMO est majoritairement portée par une OM de type π^* d'un seul ligand bpy.

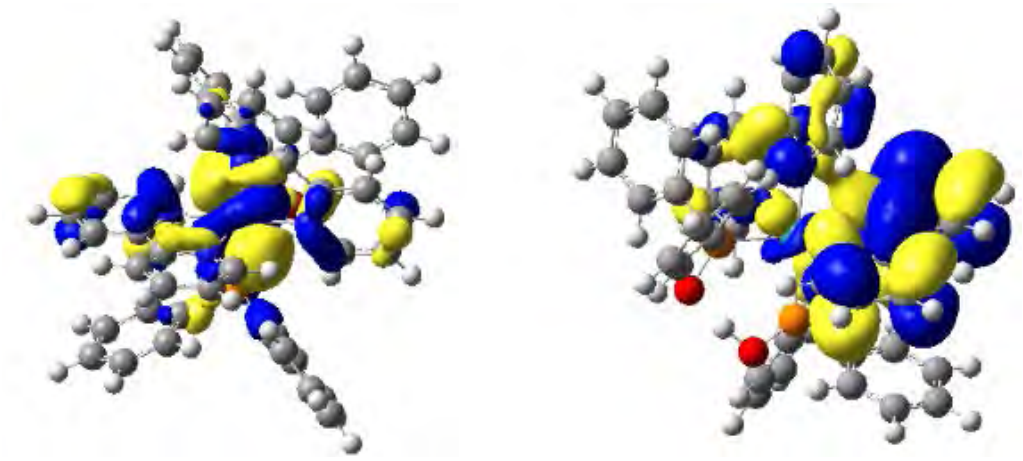


Figure 4.17 : HOMO et LUMO de l'état fondamental EF-C1 du complexe **9**

Nous avons rassemblé dans le tableau 4.5 les principales caractéristiques de l'état EF-C1 que l'on compare à la structure expérimentale.

	Distances en Å									Angles en degrés		
	Ru-P_1	Ru-N_1	Ru-N_2	Ru-P_2	Ru-N_3	Ru-N_4	P_1-O_1	P_2-O_2	O_1-H	P_1RuN_1	N_2RuN_4	P_2RuN_3
RX	2,327	2,107	2,082	2,306	2,132	2,088	1,565	1,558	0,840	174,3	168,4	173,6
EF	2,327	2,107	2,086	2,345	2,119	2,089	1,601	1,560	1,056	174,7	172,1	175,3

Tableau 4.5 : comparaison de la structure RX avec l'état EF-C1 du complexe **9**

L'accord entre ces deux structures est bon. Les longueurs des liaisons Ru-N, Ru-P ou bien encore P-O sont très bien reproduites par le calcul. Les liaisons P-O possèdent des longueurs de liaisons qui se situent entre celles d'une simple et d'une double liaison.

L'analyse des liaisons P-O peut se faire par l'analyse des NLMO impliquant ces atomes. Pour ces deux liaisons, on obtient les NLMO suivantes :

(2,00) 99,4% BD P_1-O_1	(2,00) 99,3% BD P_2-O_2
25,8% - 73,7%	24,6% - 74,8%
$sp^{2,4}$ - $sp^{2,0}$	$sp^{2,7}$- $sp^{2,1}$
(2,00) 98,3% LP (1) O_1	(2,00) 98,0% LP (1) O_2
98,3% O_1 $sp^{1,4}$	98,0% O_2 $sp^{0,8}$
(2,00) 95,3% LP (2) O_1	(2,00) 93,7% LP(2) O_2
95,3% O_1 p	93,7% O_2 p
2,8% P_1 p	3,7% P_2 p
(2,00) 82,6% LP (3) O_1	(2,00) 90,7% LP(3) O_2
82,6% O_1 $sp^{3,01}$	90,7% O_2 p
16,2% H s	2,2% P_2 p
	4,5% H s

Tout comme lors de l'étude de la liaison P-O dans le complexe **4**, une des liaisons est décrite par le recouvrement entre une orbitale de l'atome d'oxygène d'hybridation sp^2 avec une orbitale de l'atome de phosphore d'hybridation sp^2/sp^3. Pour la partie extension vers la liaison double, on trouve trois paires libres associées à chaque atome d'oxygène. Ces atomes possèdent une paire d'électron très localisée dans une orbitale dont l'hybridation est proche d'être sp. Les deuxièmes paires libres sont d'hybridation p. Dans le cas de l'atome O_1, cette NBO de type LP se délocalise vers une orbitale d'hybridation p de l'atome P_1 d'une quantité électronique légèrement moins importante que dans le couple P_2-O_2. La troisième paire libre est d'hybridation sp^3 sur l'atome O_1 et permet de former l'interaction avec le proton. En revanche, elle est d'hybridation p sur l'atome O_2 et se délocalise à la fois vers une orbitale d'hybridation p de l'atome P_2 et aussi vers l'atome d'hydrogène. A l'aide de ce découpage, on retrouve les paramètres qui caractérisent ces liaisons ainsi que leurs longueurs. On constate que le proton est aussi en interaction avec l'atome O_2 ce qui explique la facilité avec laquelle il peut passer d'un atome d'oxygène à l'autre. La délocalisation plus prononcée de la densité électronique de l'atome O_2 vers l'atome P_2 en comparaison au couple P_1/O_1 permet de justifier

les longueurs des liaisons P-O formées.

La charge NPA sur le ruthénium est égale à 0,01. Pour un métal coordonné à deux ligands bpy et à deux ligands phosphorés, ceci indique qu'il est formellement au degré d'oxydation +II. La charge NPA sur l'atome O_1 est égale à -1,06. L'interaction avec l'hydrogène le rend moins chargé électroniquement que l'atome O_2 dont la charge NPA est égale à -1,14. Pour poursuivre cette étude, nous allons à présent nous intéresser aux propriétés d'absorption de ce complexe.

4.4.2 Propriétés d'absorption du complexe **9**

Nous avons déterminé par un calcul TDDFT le spectre d'absorption du complexe **9** dans l'acétonitrile que l'on compare au spectre d'absorption expérimental sur la figure 4.18.

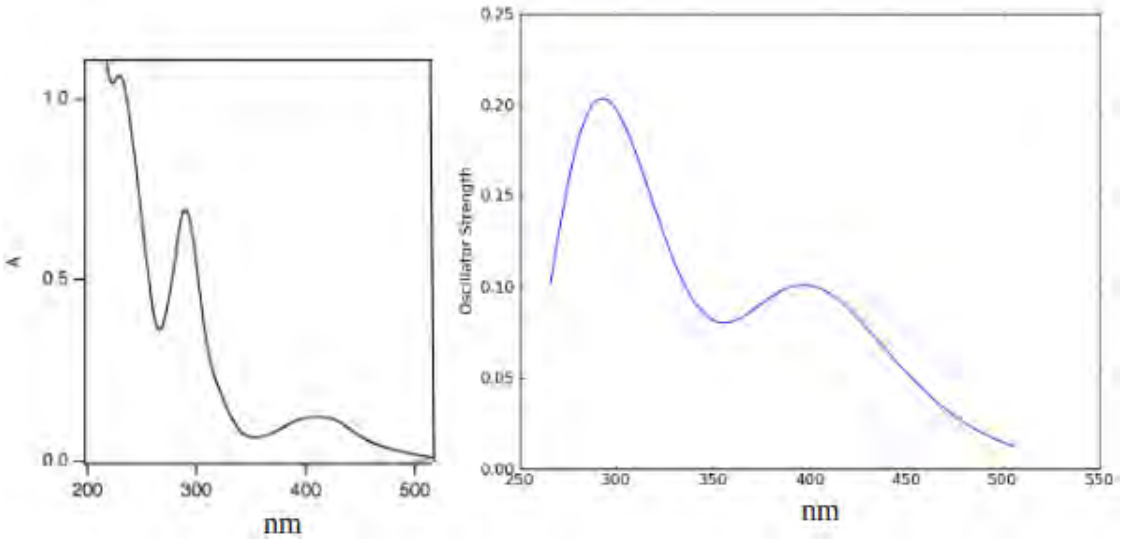


Figure 4.18 : spectres d'absorption expérimental (à g.) et théorique (à d.) du complexe **9** dans l'acétonitrile

Expérimentalement, la bande centrée à 415 nm (2,99 eV) est attribué aux transitions ^{1}MLCT et celle centrée à 290 nm, aux transitions ^{1}LC et ^{1}LLCT. Le spectre d'absorption théorique présente deux bandes, l'une centrée à 400 nm (3,10 eV) et l'autre à 290 nm. Les transitions qui forment ces bandes sont répertoriées en annexe A.9. La bande centrée à 400 nm correspond bien à des transferts de type ^{1}MLCT. La deuxième bande correspond effectivement à des transitions ^{1}LC et ^{1}LLCT. Toutefois, notons que les états ^{1}MLCT contribuent de manière non négligeable à l'absorption dans la gamme de longueurs d'onde 250-300 nm. Une fois de plus, l'accord théorie/expérience est bon. Nous reproduisons avec

une bonne précision les données expérimentales et nos attributions se recoupent globalement bien avec les leurs. L'étude expérimentale des propriétés de phosphorescence de ce système ont montré qu'il était luminescent à la fois à 77 K et à 298 K. Le choix de la coordination de deux ligands anioniques $P(O)Ph_2^-$ sur le fragment $[Ru(bpy)_2]^{2+}$, et ce, malgré la coordination pontante d'un proton entre les atomes d'oxygène, semble être une combinaison payante pour accéder à un complexe luminescent à température ambiante. Pourtant, étant donné les résultats théoriques que nous avions obtenus pour le complexe **5**, c'est à dire lors de la protonation du ligand $P(O)Ph_2^-$ du complexe **4**, cette propriété de luminescence semblait pouvoir être compromise.

4.4.3 Propriétés de luminescence du complexe **9**

Les propriétés de luminescence du complexe **9** ont été étudiées expérimentalement dans un mélange méthanol/éthanol à 77 K et dans l'acétonitrile à 298 K [5]. Les spectres d'émission qui ont été obtenus sont présentés sur la figure 4.19.

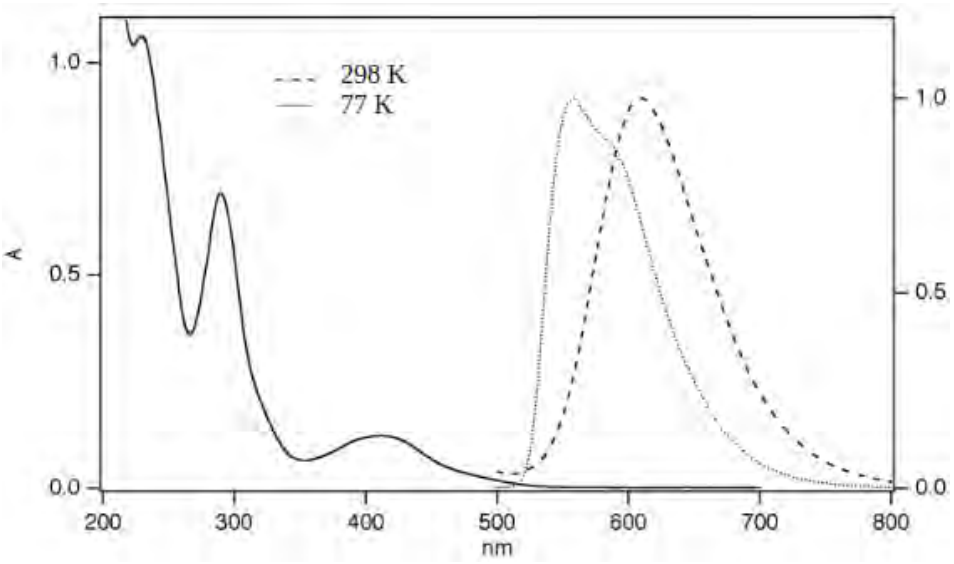


Figure 4.19 : spectre d'émission expérimental du complexe **9** à 77 K (matrice alcoolique) et à 298 K (CH_3CN)

La durée de vie de l'émission est égale à 8,3 µs à 77 K (2,8 µs pour le complexe **4**) et à 4,0 ns à 298 K (57 ns pour le complexe **4**). La durée de vie de la luminescence à 298 K semble indiquer que l'état ^{3}MC doit être proche thermodynamiquement de l'état ^{3}MLCT mais que la barrière cinétique ^{3}MLCT→^{3}MC est suffisamment importante pour permettre l'observation d'une luminescence. A 77 K, l'émission est centrée à 558 nm (2,22 eV) avec un épaulement à 590 nm et à 298 K, elle est centrée à 610 nm (2,03 eV). Par rapport au complexe **8**, cette

luminescence est déplacée vers le bleu et la bande d'absorption correspondant aux transitions de type ^{1}MLCT est bathochromée. Ceci est en accord avec le caractère π-accepteur primaire moins important du ligand bpy par rapport au ligand tpy. Par analogie avec l'étude des complexes **1** et **4**, on constate encore la différence de propriétés π des ligands PPh_2H et $P(O)Ph_2^-$. Le ligand PPh_2H étant plus π-accepteur que le ligand $P(O)Ph_2^-$, il stabilise plus les OM Ru-d(π) et l'énergie d'émission est donc plus élevée pour le complexe **8** que pour le complexe **9**.

Nous avons déterminé deux états ^{3}MLCT, l'un de symétrie C_1 et l'autre de symétrie C_2. Celui de symétrie C_2 possède une fréquence imaginaire égale à -621 cm^{-1} qui, comme dans l'état EF-C2, correspond au passage du proton d'un atome d'oxygène à l'autre. Si cet état pouvait être émissif, cette émission se produirait à 549 nm. L'état ^{3}MLCT de symétrie C_1 est un minimum. Le couple SOMO/SOMO+1 qui le caractérise est présenté sur la figure 4.20. La SOMO est centrée sur une OM de type Ru-d(π) et la SOMO+1 sur une OM de type π* du ligand bpy.

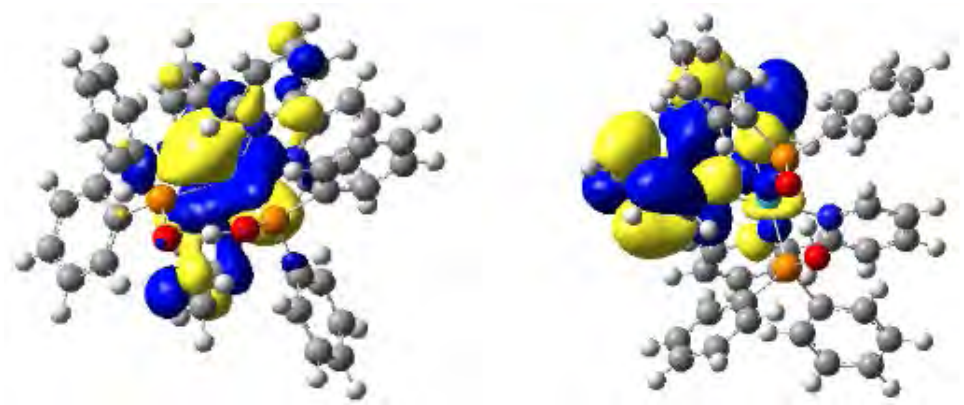


Figure 4.20 : SOMO et SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT du complexe **9**

Nous avons rassemblé dans le tableau 4.6 les principales caractéristiques de cet état ^{3}MLCT que l'on compare à celles de l'état EF-C1.

	Distances en Å								NPA	DS		
	Ru-P_1	Ru-N_1	Ru-N_2	Ru-P_2	Ru-N_3	Ru-N_4	P_1-O_1	P_2-O_2	Ru	Ru	bpy	$<S^2>$
EF	2,327	2,107	2,086	2,345	2,119	2,089	1,601	1,560	0,01	---	---	---
^{3}MLCT	2,394	2,076	2,024	2,378	2,150	2,104	1,595	1,547	0,52	1,01	1,02	2,019

Tableau 4.6 : principales caractéristiques des états EF-C1 et ^{3}MLCT du complexe **9**

La formation de l'état ^{3}MLCT s'accompagne comme dans le complexe **8** d'un

raccourcissement des liaisons Ru-N et de la liaison C-C inter-pyridines du ligand bpy qui accepte l'électron. Les liaisons Ru-N avec le second ligand bpy s'allongent légèrement. Cet état ^{3}MLCT est bien caractérisé par des densités de spin proches de un sur le ruthénium et de un sur le ligand bpy qui accepte l'électron. La contamination de spin qui lui est associée est faible. La charge NPA sur le ruthénium est égale à 0,52, le métal est formellement au degré d'oxydation +III. Les liaisons P-O restent inchangées. A partir d'un calcul ΔSCF, nous avons déterminé que cet état ^{3}MLCT émettrait à 663 nm (1,87 eV, méthanol). Notons que nous avions initialement démarré cette étude dans le vide et que dans ces conditions de modélisation, cet état ^{3}MLCT émet à 725 nm (1,71 eV) contre, expérimentalement, 2,03 eV à 298 K (CH_3CN) et 2,22 eV à 77 K (méthanol/éthanol, 4 :1, v/v). Par rapport au calcul dans le vide, l'emploi du modèle CPCM améliore nettement l'accord théorie/expérience.

Nous avons ensuite déterminé les VRES du complexe **9** à 77 K et à 298 K dans le méthanol. Les deux spectres que nous avons obtenus ne présentent pas de différence, ils ne sont pas structurés et l'émission est centrée à 645 nm (1,92 eV).

4.4.4 Détermination de l'état ^{3}MC

Pour rationaliser l'observation de luminescence à 298 K, nous avons recherché un état ^{3}MC dont le couple SOMO/SOMO+1 est présenté sur la figure 4.21. Le trou se produit dans une SOMO de type Ru-d(π) et la particule occupe une SOMO de type Ru-d(σ)*.

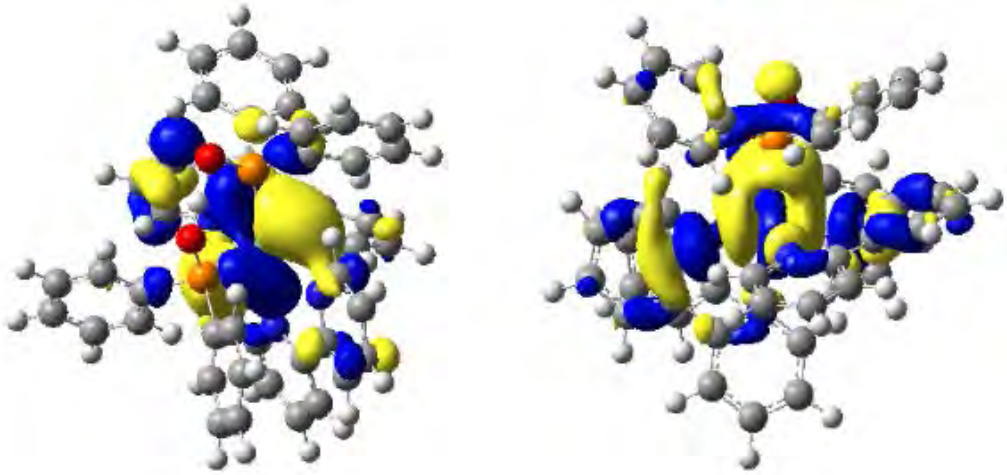


Figure 4.21 : SOMO et SOMO+1 de l'état ^{3}MC du complexe **9**

Les principales caractéristiques associées à cet état ^{3}MC sont comparées à celles obtenues pour l'état ^{3}MLCT dans le tableau 4.7. La SOMO+1 possède principalement des contributions antiliantes entre le métal et les atomes N_2 et N_4 ce qui se traduit par une

élongation des liaisons entre le métal et ces atomes par rapport à l'état ^{3}MLCT.

	Distances en Å								NPA	DS		
	Ru-P_1	Ru-N_1	Ru-N_2	Ru-P_2	Ru-N_3	Ru-N_4	P_1-O_1	P_2-O_2	Ru	Ru	bpy	$<S^2>$
^{3}MLCT	2,394	2,076	2,024	2,378	2,150	2,104	1,595	1,547	0,52	1,01	1,02	2,019
^{3}MC	2,346	2,176	2,439	2,381	2,194	2,467	1,596	1,554	0,53	1,86	---	2,016

Tableau 4.7 : principales caractéristiques des états ^{3}MC et ^{3}MLCT du complexe **9**

Dans l'état ^{3}MC, la charge NPA sur le ruthénium reste la même que dans l'état ^{3}MLCT. Comme nous l'avons vu, le métal reste cependant au degré d'oxydation formel +II.

L'état ^{3}MC et l'état ^{3}MLCT sont dégénérés. Nous n'avons pas réussi à déterminer l'état de transition qui les relie. Toutefois, puisque ce complexe est luminescent à température ambiante et que la différence d'énergie adiabatique entre ces deux états est nulle, on est en mesure de proposer deux hypothèses : (i) la barrière cinétique est suffisamment importante pour que l'état ^{3}MLCT ne soit pas totalement désactivé par l'état ^{3}MC à température ambiante (ii) la barrière est franchissable des deux côtés et ainsi l'équilibre dynamique entre ces deux états permet d'observer de la luminescence. Rappelons que la durée de vie à 298 K n'est que de 4,0 ns, ce qui implique que la barrière cinétique ne doit pas être très grande.

En conclusion, étant donné ce qui précède et plus particulièrement par analogie avec l'étude des complexes **4** et **5**, il semble que le piégeage d'un proton entre les deux ligands phosphorés aurait bien pu compromettre la luminescence du complexe synthétisé. L'ensemble de ces exemples permet de réaliser à quel point la synthèse de complexes luminescents est un challenge redoutable, où la moindre variation de la structure, de la charge du complexe peut modifier drastiquement les propriétés de ces systèmes.

A l'issue de ces études, nous nous sommes interrogés sur les raisons pour lesquelles, dans une majorité de cas, les complexes cristallographiés lors de la synthèse de complexes $[Ru(bpy)_2L_2]^{2+}$ sont des isomères *cis* et plus spécifiquement nous nous sommes intéressés au cas des complexes **8** et **8-*trans***.

4.5 Analyse des effets défavorisant la formation des isomères *trans*-$[Ru(bpy)_2L_2]^{2+}$

4.5.1 Introduction

On trouve dans la bibliographie des réactions de synthèse permettant d'aboutir à des complexes *trans*-$[Ru(bpy)_2L_2]^{2+}$ par exemple par photoisomérisation (avec L = H_2O) [13]. Toutefois, ces exemples restent plutôt rares. Concepción *et al.* ont mené une étude théorique quant à l'influence du ligand L (L=NH_3, F^-, Cl^-) sur la stabilité relative et l'interconversion *cis*-*trans* de complexes du type $[Ru(phen)_2L_2]^{n+}$ [14]. Ils ont estimé que la différence thermodynamique entre les deux isomères n'était pas suffisante pour expliquer la préférence pour l'isomère *cis* lors de la majorité des synthèses et que l'aspect cinétique était le plus déterminant. Autrement dit, si un isomère *trans* est formé, il devrait être thermodynamiquement stable. Il s'agit donc d'être capable de réaliser des synthèses contrôlées pour aboutir à l'isomère *trans*. Les auteurs ont par ailleurs étudié trois types de conformation pour les états fondamentaux des isomères *trans* selon que les ligands phen soient plats, croisés ou arqués. Ces deux dernières conformations sont présentés pour le complexe *trans*-$[Ru(bpy)_2(PH_3)_2]^{2+}$ sur la figure 4.22.

Figure 4.22 : conformères croisé (à g.) et arqué (à d.) du complexe *trans*-$[Ru(bpy)_2(PH_3)_2]^{2+}$

Ils ont déterminé que dans la plupart des cas, c'est le conformère arqué qui est le plus stable. Pour expliquer la différence d'énergie entre les conformères *cis* et *trans*, notée $\Delta E_{cis\text{-}trans}$, ils ont étudié l'influence du paramètre de champ de ligand *f* de Jorgensen [15]. Ils ont ainsi mis en évidence que plus le champ du ligand est fort, (c'est à dire plus *f* est grand), plus le $\Delta E_{cis\text{-}trans}$ augmente. Ils ont aussi évoqué la répulsion des atomes d'hydrogène des ligands bidentes qui se font face (H_a), en alpha de l'atome d'azote. Cette répulsion est représentée par la figure 4.23 à partir du complexe **8-*trans***. En nous inspirant de cette étude, nous avons

cherché à évaluer les paramètres responsables du $\Delta E_{cis\text{-}trans}$. Celui-ci est égal à 8,76 kcal/mol entre le complexe **8** et le complexe **8-*trans***. Nous avons axé notre étude sur l'énergie de répulsion entre les atomes d'hydrogène H_a, sur l'effet *trans* déstabilisant qu'exercent les ligands phosphorés l'un sur l'autre et nous avons aussi voulu déterminer s'il y avait un problème d'encombrement stérique lié aux phényles des ligands diphénylphosphine des complexes **8** et **8-*trans***.

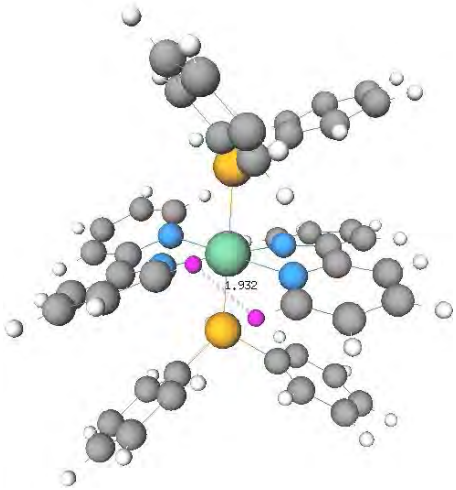


Figure 4.23 : répulsion inter hydrogènes H_a dans le conformère arqué du complexe **8-*trans***.

4.5.2 L'encombrement stérique

Nous avons étudié les états fondamentaux *cis* et *trans* du complexe $[Ru(bpy)_2(PH_3)_2]^{2+}$, noté complexe **8-PH$_3$**. Nous avons optimisé les conformères croisé et arqué de l'isomère *trans*. Leurs énergies sont très proches, le conformère arqué est plus stable de 0,73 kcal/mol. Pour la suite de la discussion, nous avons donc gardé ce conformère. Le $\Delta E_{cis\text{-}trans}$ du complexe **8-PH$_3$** est égal à 10,02 kcal/mol. La substitution des groupements phényles par des atomes d'hydrogène sur les phosphines secondaires ne modifie que peu le $\Delta E_{cis\text{-}trans}$ par rapport au complexe **8**. On peut donc penser que l'encombrement stérique ne favorise pas la formation d'un isomère ou de l'autre, soit parce qu'il n'est pas significatif, soit parce qu'il l'est autant dans chacun des isomères.

4.5.3 Déstabilisation de l'isomère *trans* par répulsion inter-hydrogènes

Pour étudier l'influence de la répulsion hydrogène-hydrogène entre les ligands bpy, il nous fallait nous affranchir de ces hydrogènes tout en conservant la structure globale du complexe. Nous avons opté pour la substitution des atomes de carbone porteurs de ces hydrogènes par des atomes de bore et pour la substitution des atomes de carbone voisin par des atomes d'azote, pour conserver le même nombre d'électron dans la liaison, bien que cette deuxième démarche soit plus superflue. Nous avons choisi de nommer ce ligand abbpy (abbpy = 5,5'-diaza-6,6'-dibora-2,2'-bipyridine). Celui-ci est présenté sur la figure 4.24.

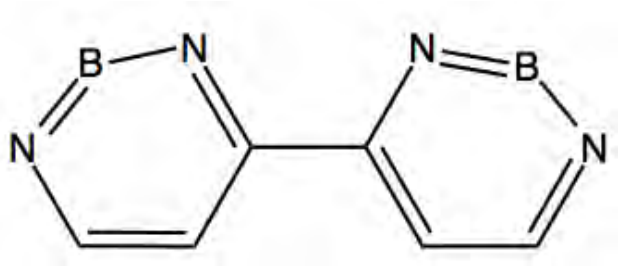


Figure 4.24 : le ligand abbpy

L'état fondamental du complexe *trans*-$[Ru(abbpy)_2(PH_3)_2]^{2+}$ représenté sur la figure 4.25 est un conformère plat. Les atomes H_a sont bien les seuls responsables de l'inter répulsion des ligands bpy. On suppose donc que pour les isomères *cis* et *trans* du complexe $[Ru(abbpy)_2(PH_3)_2]^{2+}$ il ne reste que les effets *trans* que les ligands exercent les uns sur les autres comme effet pouvant justifier d'une plus grande stabilité de l'isomère *cis*.

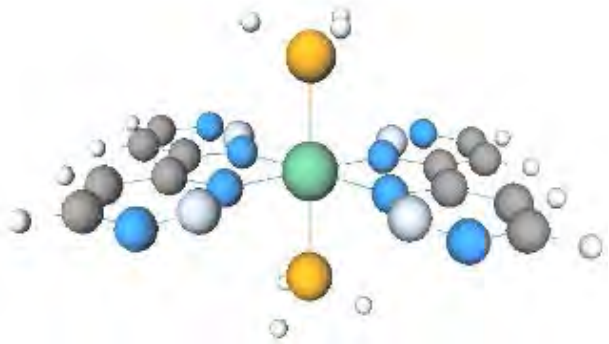


Figure 4.25 : état fondamental du complexe *trans*-$[Ru(abbpy)_2(PH_3)_2]^{2+}$

Le $\Delta E_{cis\text{-}trans}$ du complexe $[Ru(abbpy)_2(PH_3)_2]^{2+}$ est égal à 6,29 kcal/mol. Cette valeur est 3,73 kcal/mol plus faible que celle obtenue pour le complexe **8-PH$_3$**. On peut ainsi estimer que la répulsion inter-hydrogènes est responsable d'une énergie de déstabilisation des

isomères *trans* d'environ 3-4 kcal/mol. Les 6,29 kcal/mol séparant les isomères *cis* et *trans* sont très certainement dus aux effets *trans* des ligands PH_3.

4.5.4 Déstabilisation de l'isomère *trans* par effet *trans*

En revenant aux isomères du complexe **8-PH$_3$**, nous avons cherché à mettre en lumière les effets *trans* en relevant les OM dans lesquels ils se manifestent. Nous avons retenu pour chaque isomère deux couples analogues d'OM occupées faisant intervenir le caractère σ des phosphines et dans lesquels chacun de ces ligands est susceptible d'interagir favorablement ou défavorablement avec son homologue. Ces couples sont rassemblés sur la figure 4.26.

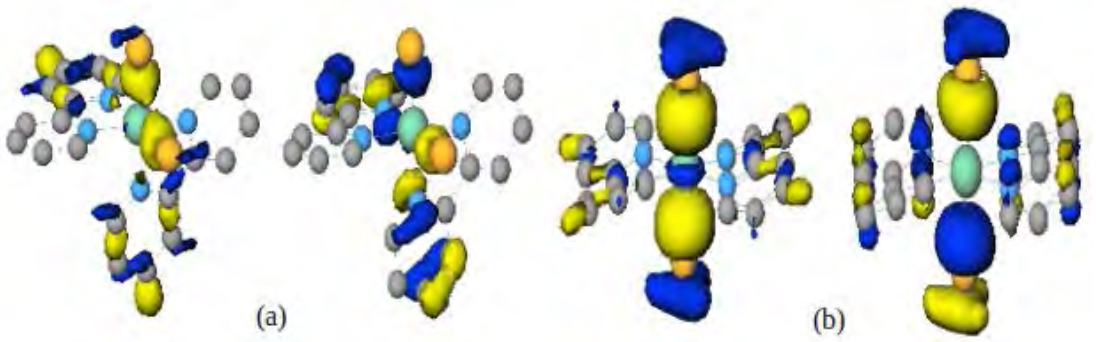


Figure 4.26 : OM directement impliquées dans les effets *trans* dans les isomères *cis* (a) et *trans* (b) du complexe **8-PH$_3$**

D'un isomère à l'autre, on compare ces variations d'énergies. La première de ces OM est plus stable de 3,13 kcal/mol dans l'isomère *trans* que dans l'isomère *cis* tandis que la seconde est déstabilisée de 11,19 kcal/mol par rapport à l'isomère *cis*. La différence d'énergie entre ces deux couples est de 8,06 kcal/mol en faveur de l'isomère *cis* ce qui est relativement proche du $\Delta E_{cis\text{-}trans}$ du complexe $[Ru(abbpy)_2(PH_3)_2]^{2+}$ pour lequel on estime que seul ces effets *trans* subsistent en défaveur de l'isomère trans. On estime que l'effet *trans* dans ces systèmes est responsable d'une énergie de déstabilisation de l'isomère *trans* comprise entre 6 et 8 kcal/mol.

4.5.5 Substitution des ligands bpy par des 2,2'-biphosphinine

Pour s'assurer que nous avons bien ciblé les critères déstabilisants, nous avons choisi d'optimiser les états fondamentaux des isomères *cis* et *trans* du complexe $[Ru(bp)_2(PH_3)_2]^{2+}$ (bp = 2,2'-biphosphinine). Le ligand bp est représenté sur la figure 4.27. Ce choix permet d'éliminer la répulsion inter-hydrogènes des ligands polypyridyles dans l'isomère *trans* car les

liaisons Ru-P_{bp} sont nettement plus longues que les liaisons Ru-N_{bpy}. De plus, on a systématiquement un atome de phosphore en position *trans* d'un autre atome de phosphore. En conséquence, le $\Delta E_{cis\text{-}trans}$ de ce couple n'est plus que de 1,28 kcal/mol.

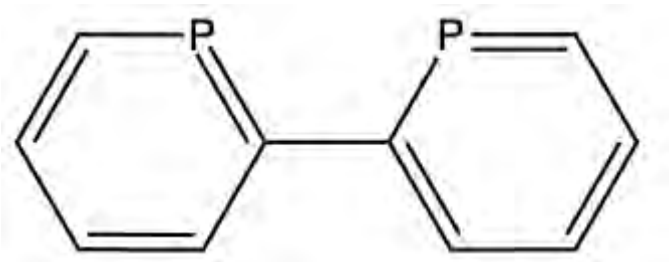


Figure 4.27 : le ligand bp

Nous avons réussi à séparer progressivement les différents effets responsables de la déstabilisation de l'isomère *trans* par rapport à l'isomère *cis* de complexes de type $[Ru(bpy)_2L_2]^{2+}$ (avec L = phosphine secondaire). L'encombrement stérique ne semble pas être plus important dans un isomère que dans l'autre. En revanche, la répulsion H-H est un critère important (3-4 kcal/mol de déstabilisation) et l'effet *trans* des ligands phosphorés aussi (environ 6-8 kcal/mol).

Conclusion

Contrairement à ce qui était attendu, la coordination de ligands phosphorés sur le fragment $[Ru(bpy)_2]^{2+}$ n'a pas permis d'accéder plus facilement à des complexes luminescents à température ambiante qu'en effectuant cette coordination sur le fragment $[Ru(tpy)(bpy)]^{2+}$. La coordination des deux ligands π-accepteurs PPh_2H sur ce fragment déstabilise fortement l'état ^{3}MLCT mais dans une moindre mesure l'état ^{3}MC. En conséquence, cet état ^{3}MC empêche toute luminescence à température ambiante. Malgré le piégeage d'un proton entre les atomes d'oxygène des deux ligands phosphorés L^-, le complexe **9** est le premier complexe de type $[Ru(bpy)_2L_2]^{n+}$ (avec L = ligand phosphoré) qui est luminescent à température ambiante. Une des perspectives qui est actuellement exploitée par nos collaborateurs repose sur des synthèses de composés mixtes, par exemple avec un ligand PPh_2H et un ligand $P(O)Ph_2^-$.

Au cours de ces études, nous n'avons pas pu optimiser les états de transition ^{3}MLCT → ^{3}MC. Il serait intéressant de les obtenir si nous souhaitons pouvoir anticiper complètement les propriétés de composés mixtes reposant sur le fragment $[Ru(bpy)_2]^{2+}$ et ainsi limiter le nombre de synthèses. Une fois de plus, la modélisation des VRES s'est avérée être un outil très puissant, que ce soit pour améliorer l'accord théorie/expérience en termes de longueurs d'ondes d'émission mais aussi pour retrouver la forme du spectre d'émission du complexe **8**.

En partant du complexe **8**, nous avons mis en évidence les différents facteurs pouvant jouer sur la plus grande stabilité des isomères *cis* par rapport aux isomères *trans* de complexes $[Ru(bpy)_2L_2]^{2+}$ (avec L = ligand phosphoré). Il est apparu que la répulsion inter-hydrogène des ligands bpy se faisant face dans les isomères *trans* ainsi que les effets *trans* qu'exercent les ligands phosphorés l'un sur l'autre sont les facteurs prépondérants de la déstabilisation des isomères *trans*.

Dans le prochain chapitre, nous allons présenter une publication dans laquelle nous discutons des propriétés photophysiques et électrochimiques de complexes $[Ru(bpy)_2LL']^{2+}$ (avec LL' = pyrim = phénylpyridin-2-ylméthylène-amine et LL' = Mes-dab = 1,4-dimésityl-1,4-diazabutadiène) et où les ligands LL' jouent le rôle d'accepteurs d'électrons lors de la formation des états ^{3}MLCT.

Références bibliographiques

[1] I. M. Dixon, E. Lebon, G. Loustau, P. Sutra, L. Vendier, A. Igau, A. Juris, *Dalton Trans*., **2008**, 5627-5635.

[2] E. Lebon, S. Bastin, P. Sutra, L. Vendier, R. E. Piau, I. M. Dixon, M. Boggio-Pasqua, F. Alary, J.-L. Heully, A. Igau and A. Juris, *Chem. Commun*., **2012**, *48*, 741–743.

[3] J. V. Caspar, T. J. Meyer, *Inorg. Chem*., **1983**, *22*, 2444.

[4] S. V. Litke, A. Y. Ershov, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 14235–14242.

[5] E. Lebon, thèse de doctorat, *synthèse et étude des propriétés électroniques et photophysiques de complexes polypyridyles de ruthénium à ligands phosphorés*, UPS-Tlse III, **2010**.

[6] I. M. Dixon, E. Lebon, P. Sutra, A. Igau, *Chem. Soc. Rev*., **2009**, *38*, 1621-1634.

[7] J. L. Walsh, B. Durham, *Inorg. Chem*., **1982**, *21*, 329-332.

[8] (a) M. L. Myrick, R. L. Blakley, M. K. De Armond, *J. Phys. Chem*., **1989**, *93*, 3936-3940. (b) M. L. Myrick, M. K. De Armond, *J. Phys. Chem*., **1989**, *93*, 7099-7107.

[9] (a) M. R. Churchill, M. L. Krajkowski, M. H. Vo Huynh, K. J. Takeuchi, *J. Chem. Crystallogr*., **1996**, *26*, 347. (b) M. R. Churchill, D. G. Churchill, M. H. Vo Huynh, K. J. Takeuchi, *J. Chem. Crystallogr*., **2000**, *30*, 17-21.

[10] (a) N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, **1978**, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA. (b) J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, **1970**, Wiley-Interscience, New York.

[11] L. Song, J. Feng, X. Wang, J. Yu, Y. Hou, P. Xie, B. Zhang, J. Xiang, X. Ai, J. Zhang, *Inorg. Chem*., **2003**, *42*, 3393-3395.

[12] T. Suzuki, T. Kuchiyama, S. Kishi, S. Kaizaki, H. D. Takagi, M. Kato, *Inorg. Chem*., **2003**, *42,* 785-795.

[13] Durham, S. R. Wilson, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc*., **1980**, *102*, 600-607.

[14] J. Concepcion, B. Loeb, Y. Simon-Manso, F. Zuloaga, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 2297-2302.

[15] C. K. Jorgensen, *Absorption Spectra and Chemical Bonding*, Pergamon, Oxford, **1962**.

Chapitre 5 : Stabilisation de l'état ^{3}MLCT, influence de forts ligands π-accepteurs primaires

Nous avons jusqu'ici étudié et comparé les propriétés photophysiques de complexes polypyridyles de ruthénium où l'on a fait varier la nature du ou des ligands phosphorés coordonnés sur les fragments $[Ru(bpy)_2]^{2+}$ et $[Ru(tpy)(bpy)]^{2+}$. Pour l'ensemble des complexes dont les propriétés photophysiques ont été étudiées expérimentalement, nous avons mis en évidence que la luminescence se produisait systématiquement à partir d'états ^{3}MLCT. Dans les complexes à squelettes $[Ru(bpy)_2]^{2+}$ et $[Ru(tpy)(bpy)]^{2+}$ ce sont respectivement les ligands bpy et tpy qui acceptent l'électron transféré depuis le métal. Ces deux ligands jouent le rôle de π-accepteurs primaires. La coordination de ligands phosphorés influe sur les positions des OM de type Ru-d(π) et Ru-d(σ)*. On leur attribue des caractères π-accepteurs secondaires s'ils stabilisent les OM Ru-d(π), π-donneurs s'ils les déstabilisent et σ-donneurs s'ils déstabilisent les OM Ru-d(σ)*. Autrement dit, ces stratégies ne visent que les OM qui impliquent le métal. Toujours dans l'objectif de mieux séparer les états ^{3}MLCT et ^{3}MC, un autre moyen de faire varier la position des états ^{3}MLCT est de changer la nature du ligand π-accepteur primaire. Cette stratégie permet de stabiliser l'état ^{3}MLCT en ne modifiant que très peu la position de l'état ^{3}MC si les différents ligands ont des capacités σ-donneur sensiblement équivalentes.

Nos collaborateurs du LCC ont synthétisé deux nouveaux complexes polypyridyles de ruthénium $[Ru(bpy)_2LL']^{2+}$ (avec LL' = pyrim = phénylpyridin-2-ylméthylène-amine et LL' = Mes-dab = 1,4-dimésityl-1,4-diazabutadiène). On nommera ces deux complexes **pyrim** et **Mesdab**. Ils ont étudié leurs propriétés photophysiques et électrochimiques et les ont comparées à celles obtenues pour le complexe $(Ru(bpy)_3]^{2+}$. Leurs spectres d'absorption présentent des bandes d'absorption ^{1}MLCT entre 400 nm et 600 nm. Le complexe **pyrim** est luminescent à basse température et à température ambiante tandis qu'aucune luminescence n'a été observée pour le complexe **Mesdab** quelle que soit la température. Après les études électrochimiques, la première réduction a été attribuée au ligand LL' et la seconde réduction au ligand bpy tandis que l'oxydation a lieu sur le métal. La substitution d'un ligand bpy par un de ces ligands LL' a conduit à l'observation de propriétés photophysiques radicalement différentes ainsi qu'à de larges variations dans les potentiels redox.

En conservant les mêmes bases qu'auparavant et le même pseudo-potentiel de Stuttgart sur le ruthénium mais en employant la fonctionnelle B3LYP (il n'y a plus de ligands phosphorés et elle reste bien moins coûteuse que MPWB1K), nous avons cherché à

rationaliser l'ensemble de ces observations expérimentales. Hormis la détermination des Orbitales Naturelles de Transition (NTO) pour l'attribution des transitions électroniques issues du calcul TDDFT, nous avons suivi la même méthodologie que jusqu'à présent pour l'étude des propriétés photophysiques de ces systèmes bien que nous n'ayons pas simulé leurs VRES. Le formalisme NTO permet de définir plus précisément qu'avec les orbitales canoniques les couples SOMO/SOMO+1 impliqués dans ces transitions électroniques. Plutôt que de décrire une racine donnée par un ensemble de plusieurs transitions, on obtient un couple d'OM unique.

Nous avons cherché à évaluer les potentiels d'oxydation et de réduction par deux approches distinctes. La première, la plus classique, est issue du théorème de Koopmans. Dans cette approximation, il est proposé que l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique soient respectivement égales (au signe près) à l'énergie de la HOMO et à celle de la LUMO de l'état fondamental. Nous avons optimisé l'état fondamental du complexe réduit $[Ru(bpy)_2(LL')]^+$ et estimé que la seconde affinité électronique était égale à l'opposé de l'énergie de la LUMO de ce nouvel état fondamental. La deuxième stratégie consiste à optimiser les états fondamentaux des deux espèces réduites et de l'espèce oxydée et d'assimiler respectivement les différences d'énergies entre un de ces états et l'état fondamental initial aux potentiels de première et seconde réduction et au potentiel d'oxydation. Cette seconde méthode nous semble plus appropriée puisque expérimentalement, les mesures des potentiels d'oxydoréduction sont réalisées après relaxation des espèces oxydées et réduites. En l'occurrence, cette seconde méthode introduit ces relaxations nucléaires et électroniques.

A travers cette étude, nous avons confirmé les attributions faites par les expérimentateurs quant aux potentiels de première et seconde réduction et aux potentiels d'oxydation. Alors que les propriétés d'absorption restent proches pour ces deux complexes, leurs propriétés d'émission sont nettement modifiées par rapport à celles du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. La luminescence du complexe **pyrim** est déplacée vers le rouge, traduisant une meilleure propriété π-accepteur primaire du ligand pyrim par rapport au ligand bpy. L'état ^{3}MC de ce complexe est effectivement moins stable que l'état ^{3}MLCT et ne piège pas la luminescence. Nous avons aussi montré que l'absence de luminescence du complexe **Mesdab** n'est pas liée à la proximité entre l'état ^{3}MLCT et l'état ^{3}MC mais simplement à une trop grande stabilisation de l'état ^{3}MLCT. En somme, la stratégie de stabilisation a trop bien fonctionné, et l'émission depuis l'état ^{3}MLCT se produit dans l'IR, hors de la gamme de longueurs d'onde détectables par le spectrophotomètre employé.

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication insérée ci-après.

View Article Online / Journal Homepage / Table of Contents for this issue
Dynamic Article Links

NJC

Cite this: *New J. Chem.*, 2012, **36**, 2484–2492

www.rsc.org/njc

PAPER

Photophysical and electrochemical properties of polypyridine imine ruthenium(II) complexes: a comparative experimental and theoretical study†

Rémi E. Piau,[a] Thomas Guillon,[a] Emilie Lebon,[b] Nicolas Perrot,[b] Fabienne Alary,*[a] Martial Boggio-Pasqua,[a] Jean-Louis Heully,[a] Alberto Juris,[c] Pierre Sutra[b] and Alain Igau*[b]

Received (in Victoria, Australia) 4th May 2012, Accepted 7th September 2012
DOI: 10.1039/c2nj40353f

Downloaded by Universite Paul Sabatier on 12 February 2013
Published on 11 September 2012 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C2NJ40353F

The photophysical and electrochemical properties of two ruthenium complexes formulated as $[Ru(bpy)_2LL']^{2+}$ (bpy = 2,2′-bipyridine, LL′ = pyrim = phenylpyridin-2-ylmethylene-amine; and LL′ = Mes-dab = 1,4-dimesityl-1,4-diazabutadiene) have been investigated by a combined theoretical and experimental study. The UV/Vis absorption spectra of both complexes are dominated by absorption bands in the 400–600 region, which are assigned, by means of TD-DFT calculations, to metal-to-ligand charge transfer (MLCT) transitions, and the bands observed at 300 nm have a dominant intraligand character. The pyrim complex shows luminescence at both low and ambient temperature, whereas for the diaza Mes-dab complex no emission was observed in the visible region at all temperatures. Calculations showed that the presence of the Mes-dab ligand results in a strong decrease in the emission energy from the lowest triplet ^{3}MLCT. As a result, we predict that the Mes-dab complex could be luminescent in the infrared region, while the pyrim complex emits in the visible region. Furthermore, in both cases, triplet metal-centered (^{3}MC) states are inaccessible from the lowest triplet states, which is a requirement for efficient emission. Electrochemical data are typical of Ru(II) bipyridine complexes. DFT calculations, in the gas and the solvated phase, on the different oxidized and reduced species are consistent with metal-based oxidations and ligand-based reductions. The first reduction is always localized on the LL′ ligand. For the first time, the second reduction process was investigated for these kinds of complexes. It occurs at the same potential for the two complexes, as it corresponds to the reduction of the bipyridine ligands. The calculations match the experimental trend in electrochemical shifts.

Introduction

Ruthenium(II) polypyridine complexes are attractive because of their unique photophysical properties. Fundamental studies[1] have opened up the way to applications in a wide spectrum of fields such as solar energy conversion,[2] sensors,[3] molecular memories,[4] molecular devices,[5] and supramolecular chemistry.[6] They are also showing promising anti-tumor activities against a large spectrum of cancers.[7–12] Numerous studies focus on the importance of the redox properties of such ruthenium complexes in their ground and excited states as catalysts,[13–15] cytotoxic agents,[16] dyes,[17,18] and molecular encoders–decoders.[19] Recently, we reported a theoretical study of the photophysical properties in the $[Ru(bpy)_{3-x}(dab)_x]^{2+}$ (x = 0–3) series.[20] Starting from the reference $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ complex, we found that the presence of a 1,4-diaza-1,3-butadiene (dab) ligand changes dramatically the photophysical properties due to the strong π-acceptor character of the dab ligand. Consequently, these complexes are expected to be potential candidates for infrared light-emitting diodes and probes.

In the hope of improving our understanding of how to control the photophysical properties of polypyridine Ru complexes, we have studied two new complexes where the π-acceptor ability of one of the ligands is tuned. For luminescence studies, in the

[a] *Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, UMR 5626, IRSAMC, CNRS et Université de Toulouse, France. E-mail: fabienne.alary@irsamc.ups-tlse.fr; Fax: +33 561 55 60 65; Tel: +33 561 55 69 48*
[b] *Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France. E-mail: Alain.Igau@lcc-toulouse.fr*
[c] *Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università di Bologna, via Selmi 2, 40126 Bologna, Italy*

† Electronic supplementary information (ESI) available: Oxidation and reduction cyclic voltammogram and experimental absorption spectrum of $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$. Optimized Cartesian coordinates frontier orbitals, NTOs and spin densities for $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ and $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$. See DOI: 10.1039/c2nj40353f

 This journal is © The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique 2012

Downloaded by Universite Paul Sabatier on 12 February 2013
Published on 11 September 2012 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C2NJ40353F

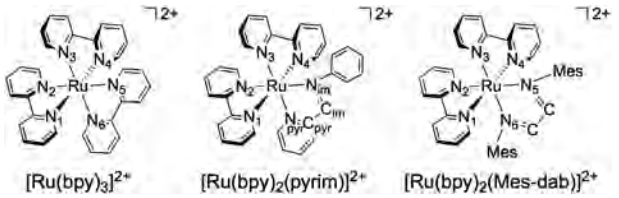


Fig. 1 Schematic structures of $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ and $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$.

reference $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ complex, two important sites are the metal and the N═C–C═N sequence of the bpy ligand. After photoexcitation, the latter site will receive from the metal one electron, which will later react with the environment or deexcite by hoping back to the metal. Thus, in order to tune the desired photophysical properties, modification of the last part is crucial. In this context, it was of first interest to study and to compare the effects of the phenylpyridin-2-ylmethylene-amine (pyrim) and the 1,4-dimesityl-1,4-diazabutadiene (Mes-dab) ligands on the electronic and photophysical properties of this class of compounds and to characterize the nature of the relevant excited states. In the pyrim ligand one of the C═N units remains part of a pyridine aromatic cycle, whereas in the Mes-dab complex the two C═N units are no longer part of an aromatic cycle.

In the following sections, we present the results of DFT calculations on $[Ru(bpy)_2LL']^{2+}$ (LL′ = pyrim = phenylpyridin-2-ylmethylene-amine; and LL′ = Mes-dab = 1,4-dimesityl-1,4-diazabutadiene) complexes shown in Fig. 1 and compare these results with experimental data and with the reference $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ complex. TD-DFT calculations and Δ-SCF approaches are used to compute vertical excitation and emission energies, which are compared to existing[21] and new spectroscopic data. The electronic structures of the calculated ground and triplet states (*i.e.* ^{3}MLCT and ^{3}MC) are examined and commented.

In any attempt to prepare polypyridine ruthenium complexes bearing adequate features for specific applications, it is important to choose a method that can be used as a predictive tool regarding how the set of ligands around the ruthenium can modulate the redox potentials of the corresponding complexes. With this goal in mind, we decided to calculate the electron affinities (EA) and ionization potential (IP) of such complexes, in vacuum and in solvent, in order to correlate them with the measured redox potentials and discuss the trend within this family of complexes. Through the correspondence between EAs and reduction potentials, the present study allows us to have a better understanding of electron localisation that occurs in the second reduction process of such complexes. To our knowledge, such a second reduction mechanism is scarcely referenced in the computational and experimental literature.[1,22,23] We discuss both the nature of the SOMO and LUMO orbitals of the different species, which are supposed to be involved in the redox processes, and the influence of the nature of the ligand LL′.

Experimental

The ligand Mes-dab was synthesized according to the literature experimental procedure.[24] $[Ru(bpy)_2(NCCH_3)_2](PF_6)_2$ was synthesized from $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ adapting the method described for $[Ru(tpy)(phen)(NCCH_3)](PF_6)_2$.[25] All solvents were dried and distilled by standard methods. Column chromatography was performed on silica gel from SDS (70–200 μm). NMR spectra were performed on a Bruker AV300 spectrometer, in $(CD_3)_2CO$.

The electrochemical measurements were obtained using an Autolab PGSTAT 100 potentiostat using tetrabutylammonium hexafluorophosphate as the supporting electrolyte in freshly distilled acetonitrile and a platinum working electrode. Melting points were determined in capillaries using an electrothermal melting point apparatus. Luminescence experiments were conducted in air-equilibrated acetonitrile solutions at room temperature, and in an EtOH–MeOH 1 : 4 v/v matrix at 77 K. Emission data were recorded with an Edinburgh FLS-920 spectrofluorimeter. Emission spectra at 77 K were recorded using quartz tubes immersed in a quartz Dewar filled with liquid nitrogen.

$[Ru(bpy)_2(NCCH_3)_2](PF_6)_2$ (85 mg, 0.11 mmol) and Mes-dab (321 mg, 1.1 mmol) were placed in a closed Schlenk tube with 4 mL of acetone and irradiated for 2 h. After cooling, the reaction mixture was poured into a tenfold excess of diethylether to precipitate the complexes. The precipitate was recovered by filtration, washed with diethylether and purified by chromatography on silica gel (acetone–H_2O–saturated aqueous KNO_3 (v/v) from 90/5/0.5 to 90/6/0.6). In a final step the nitrate counter ions were exchanged by hexafluorophosphate ions to ensure solubility in organic solvents. The complex $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)](PF_6)_2$ was isolated as a brown solid in 75% yield (74 mg).

^{1}H NMR (400.1 MHz, acetone-d_6): δ (ppm) = 9.21 (d, 2H, $3J$ = 4.0 Hz), 8.95 (m, 2H), 8.63 (d, 1H, $3J$ = 3.6 Hz), 8.61 (d, 1H, $3J$ = 3.2 Hz), 8.41 (m, 4H), 8.03 (m, 2H), 7.93 (m, 2H), 7.82 (m, 2H), 7.37 (m, 2H), 6.69 (broad, 4H), 2.30 (d, 6H, 4.0 Hz), 2.16 (d, 6 H, 3.6 Hz), 1.37 (d, 6H, 3.6 Hz).

^{13}C {1H} NMR (100.6 MHz, acetone-d_6): δ (ppm) = 170.32 (NCH), 157.44 (C2), 156.29 (C2′), 154.25 (C6), 151.73 (C6′), 146.04 (C, C6H2), 138.84 (C4), 138.70 (C4′), 138.21 (C, C6H2), 130.69 (C, C6H2), 130.04 (CH, C6H2), 139.46 (CH, C6H2), 127.58 (C5), 126.79 (C5′), 124.54 (C3), 123.32 (C3′), 21.09 (CH3), 19.63 (CH3), 17.95 (CH3).

mp: 198 °C.

Theoretical section

DFT and TD-DFT calculations were performed using the NWChem,[26] ORCA[27] and Gaussian 09[28] packages. The B3LYP[29] functional was used with fairly large basis sets: a Stuttgart relativistic small-core effective potential[30] for ruthenium with its basis augmented by an *f* polarization function with a 0.96 exponent, a triple-ζ plus polarization basis set (Ahlrichs pVTZ)[31] for C and N atoms, and a double-ζ plus polarization basis set (Ahlrichs pVDZ)[31] for H atoms. The DFT calculation protocol is described below: (i) TD-DFT calculations were performed at the ground-state geometry using the COSMO (Conductor-like Screening Model) model as a realistic solvation approach (in acetonitrile, ε = 37.5) in order to obtain the vertical absorption energies and the transition dipole moments. In order to improve the analysis of the excited states we also use the Natural Transition Orbital (NTO) formalism.[32,33] This formalism allows the representation of an excited state by single excitations from occupied NTOs to the corresponding virtual ones. In contrast to the usual canonical molecular orbital representation based on the ground state orbitals, excitations are represented by only

Downloaded by Universite Paul Sabatier on 12 February 2013
Published on 11 September 2012 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C2NJ40353F

occupied/virtual couples describing holes and particles, thus making the attributions of the transitions less subjective.[34,35] TD-DFT calculation for the generation of the NTOs have been done using ORCA. The NTOs were visualized using GABEDIT software.[36] (ii) DFT geometry optimizations of the singlet ground state and triplet excited states of the dicationic species of each complex were followed by analytical harmonic vibrational frequency calculations. All the optimized structures detailed in this work were confirmed to be minima. Atomic charges were derived by Weinhold's natural population analysis (NPA) using the natural bond orbital (NBO) partitioning scheme,[37] (iii) Δ-SCF calculations were used to determine the energy difference between the triplet excited states at their optimized geometries and the corresponding closed-shell ground states at the same geometry. This is a simple and reliable way to compute emission energies.[38] Unrestricted and restricted wavefunctions were, respectively, used to compute triplet states and singlet ground state. In all cases, spin contaminations of the unrestricted wavefunctions were found to be weak. The discrepancies between experimental and calculated values correspond to an error of *ca.* 0.25 eV in the transition energies, which is in the range of the accepted margin error for DFT calculations; (iv) electron affinities (first affinity, EA_1 and second affinity, EA_2) and ionization potentials (IP) were evaluated following two different strategies. In a first approach, IPs and EAs were estimated by eqn (1). Related to Koopman's theorem, Perdew and Levy,[39] and Casida[40] verified by different ways that the HOMO energy (E_{HOMO}) could be approximated to −IP and that the LUMO energy (E_{LUMO}) could correspond to $-EA_1$. Chong *et al.* have presented a theoretical formalism and calculations supporting a very good correlation between the Kohn–Sham orbital energy $-E_{HOMO}$ and the relaxed ionization potential, while Hartree–Fock orbital energy should be related to the vertical ionization potential.[41] The calculations were carried out *in vacuo* and in acetonitrile with the conductor-like polarisable continuum model (CPCM). To go beyond this simple approximation, in a second approach, EAs and IPs were evaluated by calculating the difference in the total energy between the dicationic species (S^{2+}) and the reduced (S^+, S^0) or oxidized (S^{3+}) forms of the complexes at their respective optimized geometries (eqn (2) and (3)). As a consequence, the computed EAs and IPs take into account the electronic and nuclear relaxation following the redox processes, which should thus improve the correlation with the adiabatic experimental half-wave potentials. In a first step, the geometry optimizations were carried out in the gas phase. Then, these structures were used as starting geometries for further optimization with CPCM and acetonitrile as solvent (*i.e.* the solvent used for electrochemistry measurements).

$$\mathrm{IP}^{\mathrm{HOMO}} = -E_{\mathrm{HOMO}};$$
$$\mathrm{EA}_1^{\mathrm{LUMO}} = -E_{\mathrm{LUMO}}; \quad (1)$$
$$\mathrm{EA}_2^{\mathrm{LUMO}} = -E_{\mathrm{LUMO(S^+)}}$$

$$\mathrm{EA}_1 = E(\mathrm{S}^{2+}) - E(\mathrm{S}^{+}) \text{ and } \mathrm{EA}_2 = E(\mathrm{S}^{+}) - E(\mathrm{S}^{0}) \quad (2)$$

$$\mathrm{IP} = E(\mathrm{S}^{3+}) - E(\mathrm{S}^{2+}) \quad (3)$$

Results and discussion

Structural and electronic properties

The geometries of $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ and $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ complexes were optimized *in vacuo*. The main computed geometrical parameters are reported in Tables 1 and 2. The experimental geometry of $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ is reproduced satisfactorily.[21] The largest differences with experiment are observed for the bonds to the central ruthenium atom. These distances are often overestimated by hybrid DFT methods. The longest Ru–N bonds are found with the Mes-dab ligand (2.146 Å). This value is slightly superior to those usually encountered for the Ru–N bond in this type of complex, *c.a.* 2.10 Å,[20] and can be related to the steric hindrance of the mesityl groups. The C_{im}–C_{pyr} bond length (1.446 Å) indicates a partial double bond character, like in the central C–C bond in the Mes-dab ligand (1.434 Å) and in the bpy ligand (1.470 Å). Thus, despite the major change of the aromatic property of the three ligands, the central C–C bond is mainly unaltered. The N_{im}–C_{im} bond length (1.294 Å) of $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ indicates a double bond and is comparable with the 1.300 Å value of the N_5–C bond length of the Mes-dab ligand. On the other hand, the C_{pyr}–N_{pyr} bond length (1.363 Å) ranges between a single and a double bond and is similar to the C–N bond length (1.361 Å) in bpy.

In CH_3CN all the MOs are clearly destabilized compared to *in vacuo* calculations (see ESI,† Tables S1 and S4) even if their shapes remain clearly the same. In addition, the HOMO–LUMO gap remains constant. The frontier orbitals of both complexes are localized on the metal for the HOMO and on

Table 1 Computed distances (Å) and angles (°) for $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ in its ground state, for the lowest ^{3}MLCT and ^{3}MC states *in vacuo*; in square brackets, the experimental X-ray diffraction values taken from ref. 21. Atom labelling refers to Fig. 1

	Ground state	^{3}MLCT $\langle S^2\rangle = 2.02$	^{3}MC $\langle S^2\rangle = 2.02$
Ru–N_1	2.096 [2.077]	2.101	2.098
Ru–N_2	2.094 [2.057]	2.136	2.435
Ru–N_3	2.094 [2.070]	2.110	2.100
Ru–N_4	2.096 [2.061]	2.091	2.096
Ru–N_{pyr}	2.102 [2.056]	2.078	2.155
Ru–N_{im}	2.104 [2.045]	2.037	2.538
C_{aryl}–N_{im}	1.434	1.417	1.413
N_{im}–C_{im}	1.294	1.377	1.280
C_{pyr} –N_{pyr}	1.363	1.392	1.360
C_{im}–C_{pyr}	1.446	1.388	1.460
$C_\alpha C_{aryl}$–N_{im}–C_{im}	49.7	41.0	33.5
N_{im}–C_{im}–C_{pyr}–N_{pyr}	2.4	2.6	7.6

Table 2 Computed distances (Å) for $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ in its ground state, for the lowest ^{3}MLCT and the ^{3}MC states *in vacuo*. Atom labelling refers to Fig. 1

	Ground state	^{3}MLCT $\langle S^2\rangle = 2.01$	^{3}MC $\langle S^2\rangle = 2.04$
Ru–N_1/Ru–N_4	2.114	2.110	2.517
Ru–N_2/Ru–N_3	2.100	2.134	2.178
Ru–N5/ Ru–N6	2.146	2.091	2.100
N_5–C	1.300	1.360	1.300
C–C	1.434	1.374	1.423
C_{bpy}–C_{bpy}	1.470	1.470	1.482

 This journal is © The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique 2012

Downloaded by Universite Paul Sabatier on 12 February 2013
Published on 11 September 2012 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C2NJ40353F

the LL′ ligand for the LUMO. The contribution of the bipyridine ligand appears in LUMO + 1 for both complexes. It is noteworthy that in the case of $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$, HOMO-3 has an additional and significant contribution from the phenyl group of the ligand. This can be directly related to the presence of an ILCT (intra ligand charge transfer) transition, which appears in the range of 320–350 nm as discussed later in the photophysical properties section.

Electrochemical properties

Redox potentials determined by cyclic voltammetry in acetonitrile solution for $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ and $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ complexes are listed in Table 3. $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ presents a reversible oxidation reported at +1.36 V/SCE and two reversible reduction waves at −1.00 and −1.51 V/SCE.[21] $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ exhibits an irreversible oxidation at +1.45 V/SCE and two quasi-reversible reduction waves at −0.68, and −1.51 V/SCE (see ESI,† Fig. S1). Experimental values and theoretical results for $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ have been added for comparison purposes. On going from $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ to $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ and $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$, the redox character of the complexes varies drastically. $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, which is considered as the reference compound, is oxidized at the lowest potential (1.26 V/SCE).[22,42] $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ and $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ are oxidized at, respectively, 100 and 190 mV more anodic potentials. These results are in line with a more electron-deficient metal center as shown by the increase in the NPA values on the ruthenium atom presented in Table 3. The first reduction of $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ and $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ is assigned to the gain of an electron on the most π-acceptor ligand, respectively, bpy, pyrim and mes-dab. NPA values summed over the $[Ru(bpy)_2]$ fragment indicate that the metallic fragment is most depleted from some of its electronic density by the most electron attracting ligand, Mes-dab. This α-diimine ligand is by far the easiest to reduce, the reduction occurring for pyrim and bpy at significantly less cathodic potentials, 280 and 600 mV respectively.

The molecular orbitals of the oxidized and reduced species of $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ and $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ complexes are displayed in Fig. 2. As an alternative way to visualize the localisation of the unpaired electron, spin densities are given in ESI† (Fig. S3). The SOMOs of these two complexes after the oxidation step are localized on the ruthenium atom *in vacuo* and CH_3CN. This supports the fact that the electron abstraction has occurred from the HOMO of the ground state and thus from the ruthenium atom. Similarly, the SOMOs of the complexes after the first reduction step are localized on the LL′ ligand, consistently with an electron addition taking place on the LUMO of the ground state. A noteworthy result of our calculations is that the correct order of the HOMO values with respect to the experimental redox values, *i.e.* the lowest HOMO corresponding to the highest IP, is only obtained when the solvent is taken into account. The relative order of the reduction potential of the complexes under consideration is the same whether one considers EA_1 in the gas phase or in acetonitrile, *i.e.* the complex which has the lowest reduction potential is the most difficult to reduce and must have the lowest EA_1 and the highest LUMO. In this series, $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ is the weakest electron acceptor (E_{red1} = −1.28 V/SCE). It also exhibits the highest LUMO energy (−7.76 eV) and the lowest EA_1 in the gas phase (6.71 eV) and in solvent (3.05 eV). The complex that has the highest oxidation potential is the most difficult to oxidize and must have the highest IP and the lowest HOMO. $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ being the weakest electron donor (E_{ox} = 1.45 V/SCE), has consequently the lowest HOMO energy in CH_3CN (−6.32 eV).

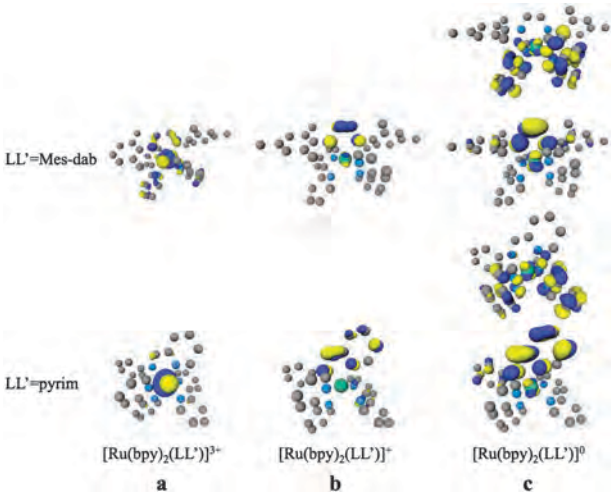


Fig. 2 Frontier MOs for the redox states of $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ (top) and $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ (bottom) complexes *in vacuo*: SOMOs for the oxidized species (a-left) and for the first reduction step species (b-center); the two SOMOs of the triplet state corresponding to second reduction step species (c-right).

Table 3 Charges from Natural Population Analysis (NPA) on the ruthenium atom and summed over the $[Ru(bpy)_2]$ fragment. Electron affinities (EA_1 and EA_2) and ionization potentials (IP) in eV (data computed in the gas phase and in CH_3CN (in bold)). Experimental redox potentials in V/SCE were determined by cyclic voltammetry on Pt electrode in CH_3CN and $[Bu_4N]PF_6$ as supporting electrolyte

	NPA			IP and EAs			Redox potential	
				Theoretical calculations (eV)			Experimental results (V/SCE)	
	Ru	$[Ru(bpy)_2]$	$IP^{HOMO\,a}$	$EA_1^{LUMO}/EA_2^{LUMO\,a}$	IP^b	EA_1/EA_2^b	E_{ox}	E_{red1}/E_{red2}
$[Ru(bpy)_3]^{2+}$	0.54	1.52	11.18	7.76/4.92	12.09	6.71/3.90	1.26	−1.28/−1.51
	0.54	**1.52**	**6.19**	**2.82/2.56**	**5.75**	**3.05/2.81**		
$[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$	0.58	1.54	11.21	8.06/5.03	12.11	7.00/4.00	1.36	−1.00/−1.51
	0.55	**1.56**	**6.26**	**3.12/2.45**	**5.93**	**3.47/2.83**		
$[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$	0.61	1.63	10.95	8.16/4.93	11.82	7.21/3.93	1.45	−0.68/−1.51
	0.58	**1.63**	**6.32**	**3.50/2.53**	**6.01**	**3.78/2.79**		

[a] See eqn (1) in the computational methodology section. [b] See eqn (2) and (3) in the computational methodology section.

Downloaded by Universite Paul Sabatier on 12 February 2013
Published on 11 September 2012 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C2NJ40353F

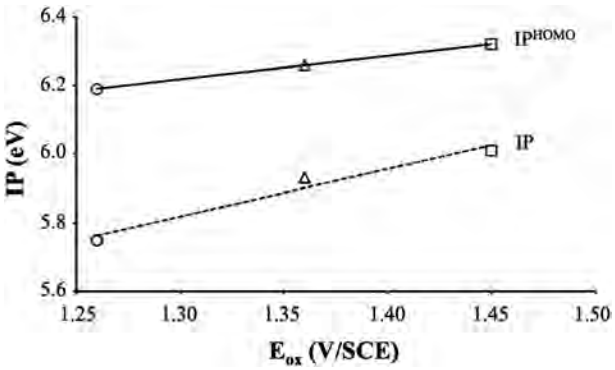


Fig. 3 Correlation between the computed ionization potential IP and IP^{HOMO} in CH_3CN and the experimental oxidation potential for $[Ru(bpy)2(LL')]^{2+}$ with LL′ = bpy (○), pyrim (△), Mes-dab (□).

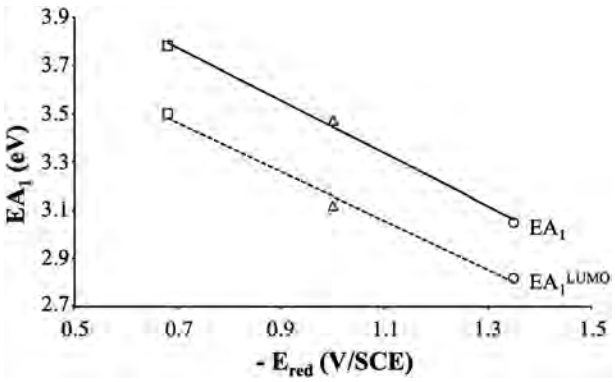


Fig. 4 Correlation between the computed electron affinity EA_1 and EA_1^{LUMO} in CH_3CN and the experimental potential for the first reduction of $[Ru(bpy)_2(LL')]^{2+}$ with LL′ = bpy (○), pyrim (△), Mes-dab (□).

For the three complexes, a plot of E_{ox} *versus* the computed IP^{HOMO} and IP (eqn (3)) is presented in Fig. 3, and a plot of $-E_{red}$ *versus* EA_1^{LUMO} and the computed EA_1 (eqn (2)) is presented in Fig. 4. Linear correlations are found and the agreement between calculated and experimental trends in electrochemical data is a good argument for the validation of our protocol of calculation. Our calculations highlight that for this family of molecules, IP and EAs computed as differences between the total energies or through the HOMO and LUMO energy give the same trend and values of the same range. The lack of reliable experimental value for EAs and IP at that time for polypyridine ruthenium complexes renders difficult a quantitative discussion. Since the objective is to have a qualitative discussion, it appears from our calculations that HOMO/LUMO energies (eqn (1) of theoretical section) are sufficient. However, identification and interpretation of the redox process require determination of the adiabatic IP and EAs (eqn (2) and (3) of theoretical section). A study on a larger set of complexes is in progress in order to establish a linear correlation on a more extended range of redox potentials.

The second reduction wave for the three complexes occurs at the same value of −1.51 V/SCE. It was of particular interest to undergo theoretical studies to rationalize our observation. In the family of polypyridine Ru(II) complexes that includes the $(bpy)_2Ru$ fragment, this process is generally attributed to

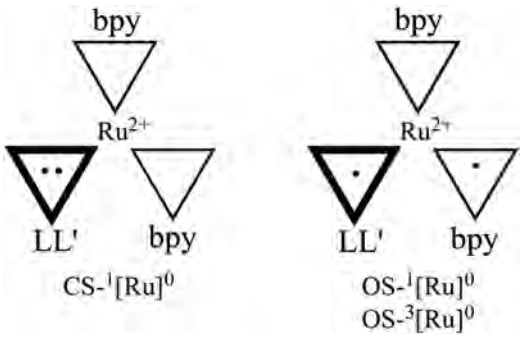


Fig. 5 Schematic representation of the electronic configurations induced by the second reduction step in $[Ru(bpy)_2(LL')]^{2+}$ complexes (LL′ = bpy, pyrim, Mes-dab). CS for closed shell and OS for open shell; left exponent refers to spin multiplicity (1 for a singlet state and 3 for a triplet state); right exponent refers to formal charge of the complex.

the reduction of the bpy ligand.[22] At this stage, to the best of our knowledge, theoretical discussions for the assignment of the second reduction process were not reported in the literature. We then have envisaged the three different spin distributions CS-^{1}[Ru]^0, OS-^{1}[Ru]^0 and OS-^{3}[Ru]^0 induced by the second reduction process; they are schematized in Fig. 5.

The open-shell ^{3}[Ru]^0 (OS-^{3}[Ru]^0) and closed-shell ^{1}[Ru]^0 (CS-^{1}[Ru]^0) states of each compound were investigated by using UB3LYP and B3LYP calculations, respectively, followed by geometry optimization *in vacuo* and with the continuum model to mimic the CH_3CN solvent. The computed data for these neutral species after two reduction steps show that the energy of the OS-^{3}[Ru]^0 state is always lower than the energy of the CS-^{1}[Ru]^0 state. This difference is small (∼0.25 eV in all cases) but supports the fact that the two electrons exert significant Coulombic effects. Electronic repulsion favors a state with remote charges and minimizes the repulsion, which would appear in the singlet closed-shell with the two electrons localized on the same ligand. DFT-based methods cannot handle routine open-shell singlet calculations. However the two electrons are relatively far from one another and the exchange integral (to which the singlet–triplet energy difference is proportional) is expected to be small, therefore OS-^{1}[Ru]^0 and OS-^{3}[Ru]^0 can be considered to be nearly degenerate. In the following discussion, OS-^{3}[Ru]^0 is therefore considered to be the species obtained after the two steps reduction.

As depicted in Fig. 2c, these triplet states can be viewed as the distribution of one spin on the LL′ ligand while the other is spread over the two bipyridine ligands. The symmetry of the molecule renders the two bpy ligand indiscernible and thus the second electron is equally shared by the two ligands. As said before, the second reduction potential (−1.51 V/SCE) is the same for the three complexes. This is consistent with: (i) electron addition to an identical combination of π* orbitals of bpy ligands with the same eigenvalue (Fig. 2c), (ii) the same value of the LUMO energy in the species obtained after the first reduction step (EA_2 values computed as EA_2^{LUMO}, in Table 3), (iii) very similar values of EA_2 obtained by eqn (2) and presented in Table 3.

Finally, it was of particular interest to examine why the IP and EA_1 values are more affected by solvation effect than the EA_2 values. Jonsson *et al.* have already observed this trend for

 This journal is © The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique 2012

Downloaded by Universite Paul Sabatier on 12 February 2013
Published on 11 September 2012 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C2NJ40353F

Table 4 Dipole moment values (D) of the redox forms of the $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ complex and their solvation energies (E_{solv})

	$[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{3+}$	$[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$	$[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{1+}$	$[Ru(bpy)_2(pyrim)]$
μ_{vacuo} (D)	1.66	2.82	3.78	2.95
μ_{CH_3CN} (D)	4.80	4.50	6.95	4.37
$\Delta\mu$ (D)	3.13	1.68	3.17	1.42
E_{solv} (eV)	11.65	5.34	1.60	0.42

organic molecules.[43] This trend is the same whatever the method used (from the HOMO/LUMO energies or from adiabatic energy calculations). We have estimated the effects of solvation on the dipole moment and the solvation energy of the different species. The results for the $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ complex are shown in Table 4. As expected the dipole moment increases drastically in solvated phase. The largest variation, $\Delta\mu$, is observed for the oxidized and the first step reduced species, and is fully consistent with a more localized charge that gives rise to a larger variation of the dipole moment. In contrast, the variations of the solvation energy (E_{solv}) of the different species are clearly governed by their corresponding global charge; the solvent effect increases with the charge of the complex. This is consistent with the theoretical treatments of solvent effects based on continuum models. Such models, in their simplest approximations, predict that solvation energy should vary as the third power of the charge (Born model) and as the second power of the dipole moment (Bell model).[44]

Indeed, following the same model, a fit of our values with these two parameters shows that the contribution of the charge part is ten times larger than the dipoles one. Thus the oxidation and first reduction are governed by the Born contribution and should be largely affected by solvation. In contrast, the second reduction, giving neutral species, is only governed by the Bell term and thus should be less sensitive to solvation. This explains why it was compulsory to take account of the solvation effect in order to correctly reproduce the trend of the oxidation process. Therefore, according to these calculations, EA_2 is less sensitive to solvation than EA_1 or IP.

Photophysical properties

Electronic absorption spectra

In acetonitrile solution, the experimental absorption spectrum of $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ shows a broad absorption band constituted of two overlapping bands at 440 to 480 nm.[21] $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ presents two distinct bands of similar intensity at 405 and 500 nm (see ESI,† Fig. S2). In addition to these broad bands, the spectra display a major ligand-based absorption around 280 nm.

To get insight into the nature of the excitations, absorption spectra have been calculated by the TD-DFT method for each complex in CH_3CN. The main transitions, with oscillator strengths above 0.05, are reported in Table 5. A comparison between the calculated singlet electronic transitions and the experimental absorption spectra shows a good match with MLCT bands predicted in the 400–500 nm range. The nature of the excited states giving rise to the absorption spectra is analyzed making use of the NTO formalism (see Theoretical section). In Fig. 6 we report the NTOs computed for the $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ complex (for $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ see ESI,† Fig. S4) corresponding to the most intense transitions detailed in Table 5.

The absorption spectra of the investigated complexes share similar features, with the low-energy spectral region being dominated by transitions of MLCT character, while transitions of mainly π–π* character are found at higher energies.

For $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ a band is computed around 440 nm. This band results from two major transitions with very similar intensity. The first one, at 451 nm, shows a participation of the pyrim ligand and a less important but not negligible contribution of the bpy ligand in the virtual NTO. As shown in the 422 nm transition NTOs, the second transition is a mixture of two contributions, from Ru-4d orbitals toward the two bpy ligands.

The calculated band centered near 360 nm is an intraligand charge transfer with an occupied NTO strongly characterized by π-type contribution on the phenyl group and a virtual NTO characterized by a π contribution on the pyridylimine moiety (noted $ILCT_{Pyrim}$ in Table 5).

For $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ the computed absorption spectrum in the visible region presents three separated bands that match the experimental ones (~500 nm and ~480 nm essentially $MLCT_{Mes\text{-}dab}$ absorptions, and ~400 nm mixture of $MLCT_{Mes\text{-}dab}$ and $MLCT_{bpy}$ absorptions). Surprisingly, large intensity intraligand transitions with electron transfer from the

Table 5 Selected TD-DFT singlet transition energies (eV) with significant oscillator strengths (f) in parenthesis and corresponding experimental absorption maxima (nm) for $[Ru(bpy)2(pyrim)]^{2+}$ and $[Ru(bpy)2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ in CH_3CN

	Transitions with $f > 0.05$			Experimental values	
Complex	eV	nm	Nature of excitation[a]	eV	nm
$[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$	2.75 (0.104)	451	$MLCT_{pyrim}/MLCT_{bpy}$	2.6–3.1 (bd)	400–530[b]
	2.94 (0.096)	422	$MLCT_{bpy}$		
	3.55 (0.064)	359	$ILCT_{Pyrim}$	3.54 (sh)	350[b]
$[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$	2.62 (0.060)	473	$MLCT_{Mes\text{-}dab}$	2.48	500[c]
	2.71 (0.208)	457	$ILCT_{Mes\text{-}dab}$		400[c]
	3.06 (0.083)	405	$MLCT_{bpy}/MLCT_{Mes\text{-}dab}$	3.06	

[a] MLCT: metal to ligand charge transfer. ILCT: intraligand charge transfer. [b] Data extracted from ref. 21. [c] This work.

Downloaded by Universite Paul Sabatier on 12 February 2013
Published on 11 September 2012 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C2NJ40353F

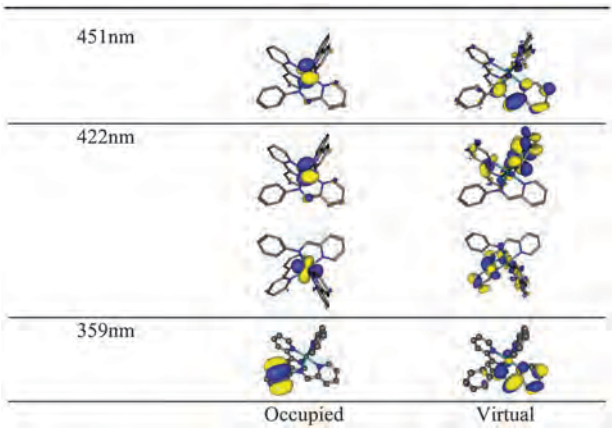


Fig. 6 NTOs isodensity surface of $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ for main transitions.

mesityl substituents to the dab skeleton are also calculated around 457 nm.

Emission properties

Luminescence properties of $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ have been extensively documented.[1,42] The emission, assigned to the ^{3}MLCT state at 580 nm (77 K) and 615 nm (298 K), was shown to originate from three close levels. As described by Hannon and colleagues,[21] $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ displays emission both at 77 K ($\lambda_{77\ K}$ = 730 nm, sharp peak) and at room temperature ($\lambda_{298\ K}$ = 770 nm, broad band). In contrast, $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ does not display luminescence in the visible region, neither at 77 K nor at room temperature. Given the apparent similarity between the two complexes, calculations were undertaken to rationalize such a drastic difference.

For each species and electronic state, the optimized geometric parameters are given in Tables 1 and 2 along with the value of the spin contamination. All the structures are true minima on the triplet potential energy surface. The nature of these states is depicted by the corresponding singly-occupied molecular orbitals (SOMOs) (see ESI,† Tables S2, S3, S5, S6). These SOMOs correspond to the frontier orbitals of the corresponding ground state. For both complexes, the lowest triplet excited state is a metal to ligand charge transfer (MLCT) state in which an electron is promoted from the metal to the π* orbital of the most π-accepting ligand, *i.e.* populating the $^3MLCT_{pyrim}$ state for $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ and the $^3MLCT_{Mes\text{-}dab}$ state for $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$. As a consequence of the formal oxidation to Ru^{III} in the ^{3}MLCT states, the Ru-$N_{Mes\text{-}dab}$ and Ru-N_{pyrim} bonds are contracted and we observe an increase in the π bonding character in the carbon–carbon bonds of the N═C–C═N sequence in the LL′ ligand with respect to the ground state. The SOMOs presented in ESI† (Tables S2 and S5) clearly evidence this observation. In general, good correlations are observed between bathochromic shift in structurally related molecules and (i) enhanced electronic delocalization in the π system of the acceptor ligand that may results, for instance, from conformational changes after photoexcitation, and (ii) the π*-level of the polypyridine ligand without modifying the metal orbital levels. For the $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ complex, a conformational change of the pyrim ligand leading to extended electron delocalization in the ^{3}MLCT state had been previously invoked to account for the low emission energy.[21,45] However, our calculations reveal that the ligand undergoes only a slight conformational change in the ^{3}MLCT excited state, in particular a decrease in the twist angle (from 50° to 41°) between the phenyl ring and the pyridine ring. Changes of bond lengths in the excited state are consistent with the promotion of an electron in the LUMO π* orbital, *i.e.* elongation of the N_{im}–C bond and slight contraction of the C_{im}–C_{pyr} bond length. In addition, the difference in energy between the vertical and the fully relaxed MLCT state (relaxation energy E_{relax}, Table 6) shows that all relaxation energies are similar for the three complexes, and thus one can conclude that structural relaxation plays a minor role in the bathochromic shift. Thus, the red-shift of the emission energy observed going from $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ to $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ is mainly due to the π-acceptor ability of the pyrim ligand.

For the $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ complex, our calculations predict that, because of the large stabilization of the ^{3}MLCT state when the Mes-dab ligand is present, the photoluminescence of this complex should take place in the near infrared region (0.895 eV/1385 nm) and hence cannot be observed in the usual experimentally observed wavelength range. However, we could not confirm this as $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ did not show experimentally an emission signal in the 500–1500 nm range. All the results on $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ are consistent with previous calculations performed on the parent complex $[Ru(bpy)_2(dab)]^{2+}$ (dab = HN═C(H)–C(H)═NH).[20] The presence of σ-donor

Table 6 Energy difference in eV between triplets and ground states for $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ and $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ calculated by the Δ-SCF method

Complex	$\Delta E_{MLCT \rightarrow GS}$[a] This work	Exp	$\Delta E_{MC \rightarrow GS}$[b]	$\Delta E_{MLCT\text{-}MC}$[c]	E_{relax}[d]
$[Ru(bpy)_3]^{2+}$	2.10 (590)	2.13[e,f] (582) 2.06[f,g] (601)	1.08	−0.08	0.29
$[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$	1.35 (918)	1.70[e] (730) 1.61[g] (770)	0.34	+0.35	0.33
$[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$	0.895 (1385)	None[e] None[g]	0.70	+0.60	0.30

[a] Vertical transition energies from the ^{3}MLCT state to GS at the ^{3}MLCT optimized geometry (values in nm have been added in parentheses). [b] Vertical transition energies from the ^{3}MC state to GS at the ^{3}MC optimized geometry. [c] Relative energies of the ^{3}MC and ^{3}MLCT states at their optimized geometries. [d] ^{3}MLCT relaxation energy obtained as energy difference between ^{3}MLCT energy at the ground state geometry and ^{3}MLCT energy at its optimized geometry. [e] Emission at 77 K. [f] Data extracted from ref. 22 and 42. [g] Emission at 298 K.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique 2012

Downloaded by Universite Paul Sabatier on 12 February 2013
Published on 11 September 2012 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C2NJ40353F

mesityl substituents reduces the overall π-acceptor ability of the dab moiety. As a consequence, the LUMO of $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ is less stabilized than the one of $[Ru(bpy)_2(dab)]^{2+}$. The difference in calculated emission energies between these two complexes (0.895 eV–1385 nm – for Mes-dab *vs.* 0.84 eV– 1476 nm – for dab) is a result of the higher π-acceptability of unsubstituted dab.

Studies of the photophysical properties of these two complexes would not be exhaustive without the characterization of the non-emissive triplet metal-centered ^{3}MC states. It has been demonstrated[1,34,46] that the position of the lowest ^{3}MC relatively to the lowest ^{3}MLCT can explain the temperature dependence of the luminescence and/or the absence of luminescence of polypyridine ruthenium complexes. Moreover, this type of excited state is known for having a peculiar reactivity, which has been used for synthetic purposes in ligand photosubstitution reactions.[47]

Starting from the ^{3}MLCT structure, appropriate Ru–N bond distances were elongated to obtain initial guess geometries. Each optimized structure was confirmed to be a minimum on the lowest triplet potential energy surface. As shown by the spin density values and by the main geometrical parameters given in Tables 1 and 2, the triplet states resulting from this optimization procedure are all of ^{3}MC character. SOMOs are schematized in ESI† (Tables S3 and S6). In both cases, the excited electron is promoted in the antibonding σ* orbital mainly localized along a single N–Ru–N transversal axis, involving two *trans* bipyridine ligands in the case of $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ and N_{bpy}–Ru–N_{im} in the case of $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$. As a result, one can observe an elongation of these Ru–N bonds, up to 2.54 Å. On the basis of these observations, we may anticipate that, if the ^{3}MC state was populated, a photodechelation process could possibly lead to the loss of bpy or pyrim in the case of $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ but only to the loss of bpy in the case of $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$. Relative energies of ^{3}MLCT and ^{3}MC states have been computed and are consigned in the last column of Table 6. In both cases the ^{3}MC state lies at much higher energy than the ^{3}MLCT state. This implies that these metal-centered states will not be populated during the deactivation of the ^{3}MLCT states and cannot quench the photoluminescence of the ^{3}MLCT states of the two complexes. In addition, this also means that photodechelation is not expected in $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ and $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$.

Conclusions

We have studied two polypyridine ruthenium complexes in which one bpy ligand of the reference complex $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ has been replaced by a more π-acceptor ligand. In the pyrim case, the ligand has one C═N unit that remains part of a pyridine aromatic cycle, whereas in the Mes-dab case, the two C═N units are no longer part of an aromatic cycle.

These modifications have major consequences on the electrochemical, absorption and emission properties. Experimental large variations of the redox potentials are observed in going from $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ to $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ and to $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$. DFT calculations of the ionization potentials and electron affinities could explain this observation by showing that this is related to the π-acceptor character of the new ligands. By extracting the C═N unit from the bpy cycle, this π delocalisation increases in the N═C–C═N moiety, which in turn causes a large lowering of the reduction potential and an increase in the oxidation potential. A one to one relation between the redox potentials determined by cyclic voltammetry and the calculated ionization potentials and electron affinities could be established, provided that the solvent effects are taken into account. This shows that the DFT methodology has good predictive capabilities also for these important properties. The second reduction has also been studied. It could be shown that adding a second electron yields an open-shell system.

While the absorption is not very influenced by the modification on one ligand, drastic changes can be observed for the emission. Compared to the reference complex, a red shift of 150 nm is observed for pyrim while no emission could be recorded for Mes-dab. DFT calculations could explain these observations. We have also calculated the energies of the metal centered excited states. It turns out that, in contrast to $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, they lie much higher in energy relative to the ^{3}MLCT states and thus they cannot quench the luminescence. The absence of luminescence of $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$ is not due to the ^{3}MC state but rather to the large lowering of the ^{3}MLCT state. This implies also that these complexes are not good candidates for photosubstitution reactions.

Such a study emphasizes the difficulty to tune, by chemical engineering, the polypyridine Ru complexes towards a specific property. In our case, variations around the N═C–C═N moiety of one ligand cause drastic changes. If photoluminescence is the desired property, along the proposed modifications, one goes from an emission at 582 nm for $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ to directly 730 nm for $[Ru(bpy)_2(pyrim)]^{2+}$ or to the loss of visible emission for $[Ru(bpy)_2(Mes\text{-}dab)]^{2+}$. Redox potentials are also highly sensitive to the nature of the π-acceptor ligand and could be used to target electron transfer towards biomolecules or electrode surfaces. Moreover, if the complex should be used for photosubstitution reactions, this property is lost at once.

Acknowledgements

This work was granted access to the HPC resources of CALMIP under the allocation 2012-[p1041].

References

1 V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manfrin, F. Boletta and G. S. Laurence, *Coord. Chem. Rev.*, 1975, **15**, 321; A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser and A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **84**, 85; K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, London, 1992.
2 M. Graetzel, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6841; G. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6852Special Issue "Conversion photochimique et stockage de l'énergie solaire – 2e partie" in Comptes Rendus Chimie, 2006, 9, 565.
3 H. F. M. Nelissen, A. F. J. Schut, F. Venema, M. C. Feiters and R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.*, 2000, 577; S. E. Angell, Y. Zhang, C. W. Rogers, M. O. Wolf and W. E. Jones Jr., *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 7377.
4 J. J. Rack, J. R. Winkler and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 2432; J. J. Rack, A. A. Rachford and A. M. Shelker, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 7357.

View Article Online

Downloaded by Universite Paul Sabatier on 12 February 2013
Published on 11 September 2012 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C2NJ40353F

5 V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, *Chem.–Eur. J.*, 2002, **8**, 5524; R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi and M. Venturi, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 445.
6 V. Balzani and F. Scandola, *Supramolecular photochemistry*, Hellis Horwood Ltd, 1991.
7 M. J. Clarke, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **236**, 209.
8 I. Kotsova, *Curr. Med. Chem.*, 2006, **13**, 1085.
9 J. Reedijk, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2003, **100**, 3611.
10 S. Anderson, E. C. Constable, M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hamnett, K. R. Seddon and R. D. Wright, *Nature*, 1979, **280**, 571.
11 X. Meng, M. L. Leyva, M. Jenny, I. Gross, S. Benosman, B. Fricker, S. Harlepp, P. Hebraud, A. Boos, P. Wlosik, P. Bischoff, C. Sirlin, M. Pfeffer, J.-P. Loeffler and C. Gaiddon, *Cancer Res.*, 2009, **69**, 5458.
12 C. Gaiddon, P. Jeannequin, P. Bischoff, M. Pfeffer, C. Sirlin and J. P Loeffer, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 2005, **315**, 1403.
13 J. J. Concepcion, J. W. Jurss, M. K. Brennaman, P. G. Hoertz, A. O. T Patrocinio, N. Y. Murakami Iha, J. L. Templeton and T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1954.
14 M. Yagi, S. Tajima, M. Komi and H. Yamazaki, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 3802.
15 J. Delgado, Y. Zhang, B. Xu and I. R. Epstein, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 2208.
16 L. Fetzer, B. Boff, M. Ali, X. J. Meng, J. P. Collin, C. Sirlin, C. Gaiddon and M. Pfeffer, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 8869.
17 F. De Angelis, S. Fantacci and A. Selloni, *Nanotechnology*, 2008, **19**, 424002.
18 S. E. Koops, B. C. O'Regan, P. R. F. Barnes and J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 4808.
19 P. Ceroni, G. Bergamini and V. Balzani, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 8516.
20 T. Guillon, M. Boggio-Pasqua, F. Alary, J.-L. Heully, E. Lebon, P. Sutra and A. Igau, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 8862.
21 A. C. G. Hotze, J. A. Faiz, N. Mourtzis, G. I. Pascu, P. R. A. Webber, G. J. Clarkson, K. Yannakopoulou, Z. Pikramenou and M. J. Hannon, *Dalton Trans.*, 2006, 3025.
22 Y. Ohsawa, M. H. Whangbo, K. W. Hanck and M. K. DeArmond, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3426; Y. Ohsawa, M. K. DeArmond, K. W. Hanck, D. E. Morris, D. G. Whitten and P. E. Neveux Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 6522.
23 C. Fontanasi, R. Benassi, R. Giovanardi, M. Marcaccio, F. Paolucci and S. Roffia, *J. Mol. Struct.*, 2002, **612**, 277.
24 M. B. Abrams, B. L. Scott and R. T. Baker, *Organometallics*, 2000, **19**, 4944.
25 K. G. Moloy and J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 7696.
26 E. J. Bylaska, W. A. de Jong, K. Kowalski, T. P. Straatsma, M. Valiev, D. Wang, E. Aprà, T. L. Windus, S. Hirata, M. T. Hackler, Y. Zhao, P.-D. Fan, R. J. Harrison, M. Dupuis, D. M. A. Smith, J. Nieplocha, V. Tipparaju, M. Krishnan, A. A. Auer, M. Nooijen, E. Brown, G. Cisneros, G. I. Fann, H. Früchtl, J. Garza, K. Hirao, R. Kendall, J. A. Nichols, K. Tsemekhman, K. Wolinski, J. Anchell, D. Bernholdt, P. Borowski, T. Clark, D. Clerc, H. Dachsel, M. Deegan, K. Dyall, D. Elwood, E. Glendening, M. Gutowski, A. Hess, J. Jaffe, B. Johnson, J. Ju, R. Kobayashi, R. Kutteh, Z. Lin, R. Littlefield, X. Long, B. Meng, T. Nakajima, S. Niu, L. Pollack, M. Rosing, G. Sandrone, M. Stave, H. Taylor, G. Thomas, J. van Lenthe, A. Wong and Z. Zhang, *NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.0*, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA, 2006.
27 ORCA version 2.9, an *ab initio*, density functional and semi-empirical program package, written by F.Neese, with contributions from U. Becker, D. Ganyushin, D. Liakos, S. Kossmann, T. Petrenko, C. Riplinger and F. Wennmohs, Universität Bonn, 2009.
28 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr.J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *GAUSSIAN 09 (Revision A.2)*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
29 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
30 M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss and R. M. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 5852.
31 A. Schäfer, H. Horn and R. J. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571.
32 A. Dreuw and M. Head-Gordon, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 4009.
33 R. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, 2003, **18**, 4775.
34 A. Chantzis, T. Very, A. Monari and X. Assfeld, *J. Chem. Theory Comput.*, 2012, **8**, 1536.
35 A. Monari, T. Very, J.-L. Rivail and X. Assfeld, *Comput. Theor. Chem.*, 2012, **990**, 119.
36 A. R. Allouche, *J. Comput. Chem.*, 2011, **32**, 174.
37 A. E. Reed, L. A. Curtiss and F. Weinhold, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 899.
38 T. Kowalczyk, S. R. Yost and T. Van Hooris, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 054128.
39 J. P. Perdew and M. Levy, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1997, **56**, 16021.
40 M. E. Casida, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1999, **59**, 4694.
41 D. P. Chong, O. V. Gritsenko and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 1760.
42 S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini and V. Balzani, *Top. Curr. Chem.*, 2007, **280**, 117.
43 M. Jonsson, A. Houmam, G. Jocys and D. D. M. Wayner, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, 425.
44 J. Tomasi and M. Persico, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 2027.
45 M. Maruyama and Y. Kaizu, *Inorg. Chim. Acta*, 1996, **247**, 155.
46 E. Lebon, S. Bastin, P. Sutra, L. Vendier, R. E. Piau, I. M. Dixon, M. Boggio-Pasqua, F. Alary, J.-L. Heully, A. Igau and A. Juris, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 741.
47 G. A. Crosby, *Acc. Chem. Res.*, 1975, **8**, 231; M. Gleria, F. Minto, G. Beggiato and P. Bortolus, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 285a; B. Durham, J. V. Caspar, J. K. Nagle and T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 4803.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique 2012

Chapitre 6 : Effets de la protonation sur les propriétés photophysiques des complexes $Ru(bpy)_2(CN)_2$ et $[Ru(bpy)(CN)_4]^{2-}$

Préambule

Lors de l'étude des propriétés photophysiques du complexe $[Ru(tpy)(bpy)P(O)Ph_2]^+$, nous nous sommes interrogés sur la possibilité que ce complexe se protone en solution. Nous avons ainsi été amenés à étudier les propriétés du complexe $[Ru(tpy)(bpy)PPh_2OH]^{2+}$. Il s'est avéré que la protonation du ligand phosphoré entraînait une inversion de la position de l'état ^3MC et de l'état ^3MLCT, le second devenant thermodynamiquement moins stable. Nous avons déterminé que la protonation provoquait un déplacement hypsochrome de la bande d'absorption des états ^1MLCT ainsi qu'un déplacement vers le bleu de la bande d'émission associée à la désactivation radiative de l'état ^3MLCT. C'est ainsi que nous en sommes arrivés à nous intéresser à des travaux traitant des effets de la protonation sur les propriétés photophysiques de complexes polypyridyles de ruthénium. Parmi ces travaux, nous avons été plus particulièrement intrigués par les études expérimentales et théoriques qui ont été entreprises au cours des quarante dernières années sur les complexes $Ru(bpy)_2(CN)_2$ et $[Ru(bpy)(CN)_4]^{2-}$ qui possèdent tous deux des propriétés photophysiques dépendantes de la nature du solvant et de son pH [1-14]. En milieu très acide, les spectres d'émission de ces complexes sont structurés. A un moment où nous cherchions à nous approprier les compétences et la compréhension nécessaires à l'utilisation de programmes permettant de simuler des spectres d'émission résolus en vibration, ces complexes se sont avérés être des sujets de choix qui remplissaient l'ensemble de nos critères d'études du moment.

Introduction

Depuis leurs premières synthèses [1,5], les complexes $Ru(bpy)_2(CN)_2$ et $[Ru(bpy)(CN)_4]^{2-}$ ont été largement étudiés. Par leur petite taille, ces complexes figurent parmi les plus simples dans la famille des complexes polypyridyles de ruthénium. Leurs propriétés photophysiques, sensibles à la température, à l'acidité du solvant et plus précisément, dépendantes de la protonation des ligands CN, les rendent fascinants. Lorsque l'acidité du solvant augmente, les spectres d'émission deviennent de plus en plus structurés

jusqu'à être similaires au spectre d'émission du complexe $[Rh(bpy)_3]^{3+}$ [4, 6]. Ces résultats signifient qu'au cours des protonations successives, il se produit probablement une inversion des états ^{3}MLCT et ^{3}LC, le premier devenant thermodynamiquement plus instable. Comme nous allons le voir, les études théoriques permettent de rationaliser les propriétés photophysiques de ces espèces, c'est-à-dire de discuter de l'évolution des énergies des états ^{3}LC, ^{3}MLCT et ^{3}MC au cours des protonations successives. Pour la première fois, un état ^{3}LC (avec L = bpy) a été caractérisé en DFT pour des complexes possédant un squelette $[Ru(bpy)]^{2+}$ ou $[Ru(bpy)_2]^{2+}$. Par ailleurs, la caractérisation systématique des états ^{3}MC nous a permis de justifier dans différents cas de la perte de luminescence à température ambiante lorsque l'acidité du solvant augmente.

Nous nous sommes lancés dans l'étude de ces deux systèmes en choisissant de traiter l'augmentation de l'acidité du solvant par la protonation explicite et successive des ligands CN. Ce travail se divise en deux parties. Dans la première, nous avons étudié le complexe $Ru(bpy)_2(CN)_2$ et ses deux dérivés protonés $[Ru(bpy)_2(CN)(CNH)]^+$ et $[Ru(bpy)_2(CNH)_2]^{2+}$, et dans la seconde, nous avons étudié le complexe $[Ru(bpy)(CN)_4]^{2-}$ et ses huit dérivés protonés. Parmi ces huit composés, on trouve deux complexes monoprotonés, trois diprotonés, deux triprotonés et un composé tetraprotoné. Nous avons optimisé les structures des états fondamentaux et autant que possible de celles des états ^{3}MLCT, ^{3}MC et ^{3}LC. Nous avons systématiquement effectué un calcul de fréquences sur les états déterminés. Les optimisations ont été réalisées en employant le modèle CPCM avec la constante diélectrique de l'eau (ε = 78,35). Nous pouvons ainsi suivre l'évolution des positions des états triplets selon cette représentation de l'acidité du solvant. A partir des états excités triplets pouvant être émissifs, nous avons simulé les VRES. Nous analysons ainsi quel état de quel complexe semble être responsable de la luminescence observée.

Nous avons optimisé les trois complexes anioniques, $[Ru(bpy)(CN)_4]^{2-}$ et les deux isomères $[Ru(bpy)(CN)_3(CNH)]^-$ en employant des bases diffuses. Toutefois, nous ignorons pourquoi, mais nous n'avons jamais réussi à optimiser nos structures avec ces bases et le modèle CPCM. Aussi, pour ces trois complexes, les calculs ont été réalisés dans le vide et nous avons ensuite employé le modèle COSMO implémenté dans NWChem pour simuler l'effet du solvant.

6.1 Le complexe $Ru(bpy)_2(CN)_2$ et ses dérivés protonés

6.1.1 Les données expérimentales

Dans la suite de ce chapitre, nous attribuerons respectivement aux complexes $Ru(bpy)_2(CN)_2$, $[Ru(bpy)_2(CN)(CNH)]^+$ et $[Ru(bpy)_2(CNH)_2]^{2+}$, les numéros **10**, **11** et **12**. Par mnémotechnie, on peut se souvenir que l'espèce **1<u>0</u>** est non protonée, la **1<u>1</u>** mono protonée, et la **1<u>2</u>**, diprotonée. De très nombreuses expériences ont été réalisées sur le complexe **10** dans différents solvants et généralement à 77 K et à 298 K. Tout d'abord, nous retiendrons que les principales propriétés expérimentales du complexe **10** sont :

- luminescence à température ambiante dans l'eau à partir d'un état ^{3}MLCT sous la forme d'une large bande [8], luminescence à 77 K structurée comme pour l'état ^{3}MLCT du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ [3]
- lorsque l'acidité du solvant augmente à 298 K (H_2SO_4 ou $HClO_4$) : déplacement hypsochrome de la bande d'absorption des transitions ^{1}MLCT et déplacement vers le bleu de la bande d'émission avec perte progressive de l'intensité de luminescence [4,8],
- lorsque l'acidité du solvant augmente à 77 K : déplacement hypsochrome des bandes d'absorption et déplacement vers le bleu de la bande d'émission, augmentation de la durée de vie de l'émission [4],
- à 77 K, dans de l'acide sulfurique concentré, spectre d'émission très structuré de type ^{3}LC [4].

On peut décrire l'équilibre acido-basique du complexe **10** en milieu acide par :

$$Ru(bpy)_2(CN)_2 \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} [Ru(bpy)_2(CN)(CNH)]^+ \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} [Ru(bpy)_2(CNH)_2]^{2+}$$

ou

$$\text{complexe } \mathbf{10} \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} \text{complexe } \mathbf{11} \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} \text{complexe } \mathbf{12}$$

Les pK_a de ces espèces sont connus et, selon le solvant employé, peuvent impliquer la présence d'une, de deux ou encore des trois espèces en équilibre en solution. Il n'est donc pas

simple d'obtenir la signature spectrale (absorption et émission) isolée des complexes **11** et **12**. La formation de ces deux complexes nécessite d'être en milieu fortement acide [4]. Pour compliquer le tout, ces espèces sont plus acides à l'état excité. Par exemple, dans une expérience spécifique de Demas *et al.*, dans des conditions d'acidité où le complexe **11** est prédominant à l'état fondamental, le spectre d'émission est le même que celui du complexe **10** [4]. Ceci implique que dans ces conditions, le complexe **11** se déprotone avant que ne se produise l'émission. Dans leurs expériences, Demas *et al.* ont employé de l'acide sulfurique à des concentrations élevées qui rendaient les manipulations relativement dangereuses sans pour autant permettre de bien séparer les trois complexes. Toutefois, on suppose que le complexe **12** se forme dans l'acide sulfurique concentré [4]. Bignozzi *et al.* ont eux aussi étudié les propriétés photophysiques du complexe **10** en fonction de l'acidité du solvant [8]. En employant des mélanges acétonitrile/eau ainsi que de l'acide perchlorique comme source de proton, ils ont pu obtenir la signature spectrale isolée du complexe **11**.

Sur la figure 6.1, nous reportons les spectres d'émission obtenus à 77 K dans différentes matrices formées par des mélanges CH_3OH/H_2SO_4 concentré [4]. L'augmentation

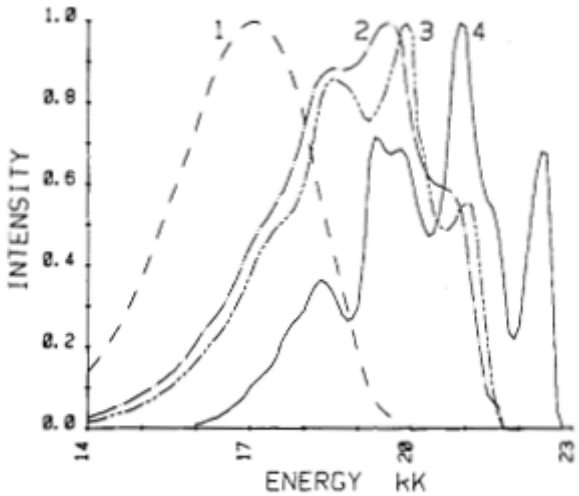


Figure 7. Low-temperature (77 K) emission spectra of $Ru(bpy)_2(CN)_2$ in methanol–concentrated H_2SO_4 glasses, X = 0.07 (1), 0.50 (2), and 0.83 (3). Curve 4 is the corrected (π–π^*) phosphorescence of $[Rh(bpy)_3]^{3+}$

Figure 6.1 : spectres d'émission du complexe **10** dans différentes matrices méthanol-H_2SO_4 concentré et spectre d'émission du complexe $[Rh(bpy)_3]^{3+}$ [4] avec X = fraction molaire de H_2SO_4

de l'acidité du solvant rend les spectres d'émission de plus en plus structurés. Les auteurs, et nous-mêmes par extension, supposons que l'enveloppe numéro 3 correspond au spectre d'émission du complexe **12**. Ce spectre possède une structure qui rappelle celle de l'émission du complexe $[Rh(bpy)_3]^{3+}$ (spectre 4), ce qui conduit naturellement à penser que l'émission du

complexe **12** se produit depuis un état de type ^{3}LC (avec L = bpy). De plus, comme nous l'avons précisé, lorsque le complexe **10** est plongé à 77 K dans un solvant dont l'acidité augmente, les durées de vies de luminescence augmentent elles aussi. Or, nous savons qu'un état ^{3}LC possède un faible couplage spin-orbite, ce qui rend sa désactivation radiative plus lente que celle d'un état ^{3}MLCT et lui confère une durée de vie de luminescence plus importante.

Pour compléter ces informations, nous présentons sur la figure 6.2, les spectres d'absorption et d'émission des complexes **10**, **11** et **12**, tels que déterminés par Bignozzi *et al.* à 298 K [8]. Pour pouvoir les séparer de la sorte, les auteurs ont fait appel aux diagrammes de prédominance de ces espèces et à la déconvolution des bandes.

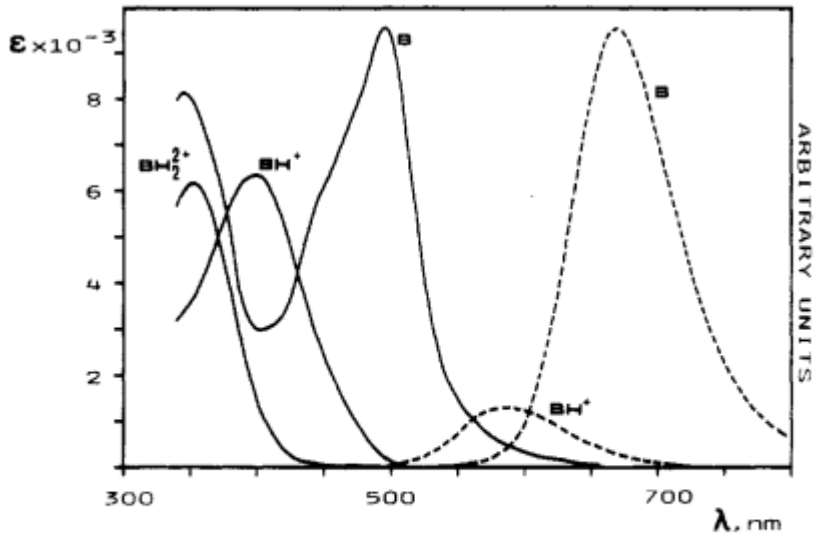


Figure 2. Absorption spectra (continuous lines, left scale) of Ru-(bpy)$_2$(CN)$_2$ (B); Ru(bpy)$_2$(CN)(CNH)$^+$ (BH$^+$); Ru(bpy)$_2$(CNH)$_2^{2+}$ (BH$_2^{2+}$); emission spectra (broken lines, right scale) of Ru(bpy)$_2$(CN)$_2$ (B) and Ru(bpy)$_2$(CN)(CNH)$^+$ (BH$^+$) in acetonitrile solution.

Figure 6.2 : spectres d'absorption et d'émission des complexes **10**, **11** et **12** à 298 K dans l'acétonitrile [8]

De manière très commode, en employant du $HClO_4$, et contrairement à H_2SO_4, à certaines concentrations, il est possible d'obtenir une espèce majoritaire et de quantifier les proportions relatives des trois espèces. La protonation successive des ligands cyano du complexe **10** (composé B) entraîne un déplacement hypsochrome des bandes d'absorption et un déplacement vers le bleu de la bande d'émission. A cette température, aucune luminescence n'a été détectée pour le complexe **12** (BH_2^{2+}) et remarquons que celle du complexe **11** (BH^+) est nettement moins intense que celle du complexe **10** (B). Ces observations nous laissent bien évidemment supposer que lorsque l'acidité du solvant

augmente, les états ^{3}MC deviennent bien plus accessibles depuis les états émissifs et piègent très probablement la luminescence à 298 K.

Pour s'affranchir des difficultés inhérentes causées par les équilibres acido-basiques, Indelli *et al.* ont procédé à la méthylation des ligands CN du complexe **10** et ont ainsi étudié les propriétés photophysiques du complexe **10** et des complexes $[Ru(bpy)_2(CN)(CNCH_3)]^+$ et $[Ru(bpy)_2(CNCH_3)_2]^{2+}$ à 77 K et 298 K [7]. Les auteurs ont estimé que ce procédé permettait d'obtenir des résultats très similaires, présentés sur la figure 6.3, à ceux provoqués en milieu acide par les protonations. Comme nous le verrons, nous sommes globalement de cet avis avec cependant quelques nuances. Par la suite, nous comparerons nos résultats à ceux obtenus par méthylation tout en conservant un dialogue avec les expériences réalisées en milieu acide.

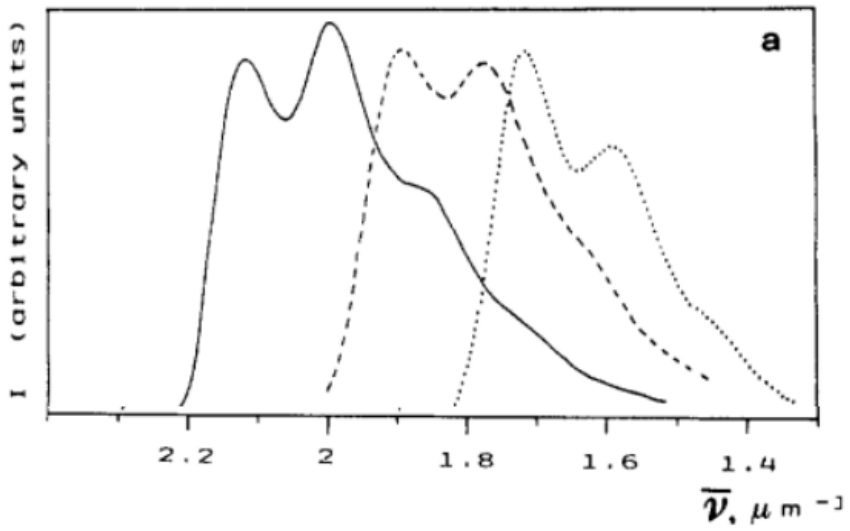


Figure 6.3 : spectres d'émission des complexes $[Ru(bpy)_2(CN)_2]$ (…), $[Ru(bpy)_2(CN)(CNCH_3)]^+$ (- - -) et $[Ru(bpy)_2(CNCH_3)_2]^{2+}$ (-) à 77 K dans une matrice éthanol [7]

Note : comme on peut le constater, chaque étude emploie des échelles, des unités et des origines d'axes différentes ce qui nécessite de manier plusieurs unités en fonction des résultats auxquels on se compare. Nous espérons que la lecture ne s'en trouvera pas trop alourdie.

6.1.2 Les données théoriques

A partir des observations expérimentales que nous avons exposées dans la précédente section, différentes équipes se sont penchées sur les propriétés photophysiques du complexe **10** [10, 14]. Sans procéder à une revue exhaustive de ces études, nous allons répertorier plus spécifiquement deux d'entre elles. Tout d'abord, citons les travaux d'Adamo *et al.* qui ont

optimisé en DFT et en symétrie C_2, l'état fondamental et les états ^{3}A-MLCT et ^{3}B-MLCT du complexe **10** dans le vide et en phase aqueuse (CPCM) [10]. Dans ces états ^{3}MLCT de symétrie C_2, l'électron transféré est délocalisé sur les deux ligands bpy. Cette étude a permis de mettre en évidence la qualité à laquelle pouvaient prétendre la DFT et la TDDFT en termes de rationalisation des propriétés photophysiques de complexes polypyridyles de ruthénium et d'osmium. D'une part, les calculs TDDFT ont bien reproduit les propriétés d'absorption du complexe **10** et d'autre part, les calculs ΔSCF ont donné accès à des énergies d'émission proches de celles obtenues expérimentalement en solution aqueuse. Cependant, les auteurs n'ont pas déterminé d'état ^{3}MC ni l'état ^{3}MLCT de symétrie C_1, c'est-à-dire celui où l'électron transféré depuis le métal se localise sur un seul ligand bpy. Or, comme nous le verrons par la suite, cet état ^{3}MLCT sans symétrie est nettement plus stable que les deux états ^{3}MLCT de symétrie C_2. Par ailleurs, les auteurs ont choisi de décrire l'interaction entre le ruthénium et le ligand CN par une interaction à deux fragments (modèle Chatt, Dewar, Duncanson) tandis que nous avons trouvé plus judicieux de la représenter par une interaction à trois fragments faisant intervenir une orbitale Ru-d(π) et les orbitales frontières π et π* du ligand CN (issue du modèle de Nyberg).

Par la suite, Fodor *et al.* ont étudié expérimentalement et par des calculs DFT et TDDFT l'influence de solvants possédant différentes polarités sur les propriétés photophysiques du complexe **10** [14]. Tout comme Adamo *et al.*, les structures ont été optimisées dans le vide et le solvant a été traité par un single point avec le modèle de solvatation PCM. Les auteurs ont caractérisé les mêmes états que ceux décrits par Adamo *et al*. Cependant, ils ont choisi de traiter explicitement l'interaction des ligands CN du complexe **10** avec une puis deux molécules d'eau ou d'acétonitrile ou encore de H_3O^+ et enfin en interaction avec H^+. Ils ont globalement pu bien reproduire leurs observations expérimentales par les calculs ΔSCF et les calculs TDDFT.

De notre côté, comme nous l'avons précisé en introduction, nous nous sommes plutôt intéressés à la variété des états excités des complexes **10**, **11** et **12**. Notre objectif était de rationaliser leurs propriétés de luminescence. D'une part, nous souhaitions retrouver la perte de luminescence à température ambiante lorsque l'acidité du solvant augmente, et d'autre part comprendre l'observation de spectres d'émission structurés à 77 K.

6.1.3 Géométries des états fondamentaux, des états ^{3}MLCT, ^{3}LC et ^{3}MC des complexes **10**, **11** et **12**

Nous avons rassemblé sur la figure 6.4 les géométries de chaque structure que nous avons optimisée, c'est-à-dire celles des états fondamentaux et des états excités triplets des complexes **10**, **11** et **12**.

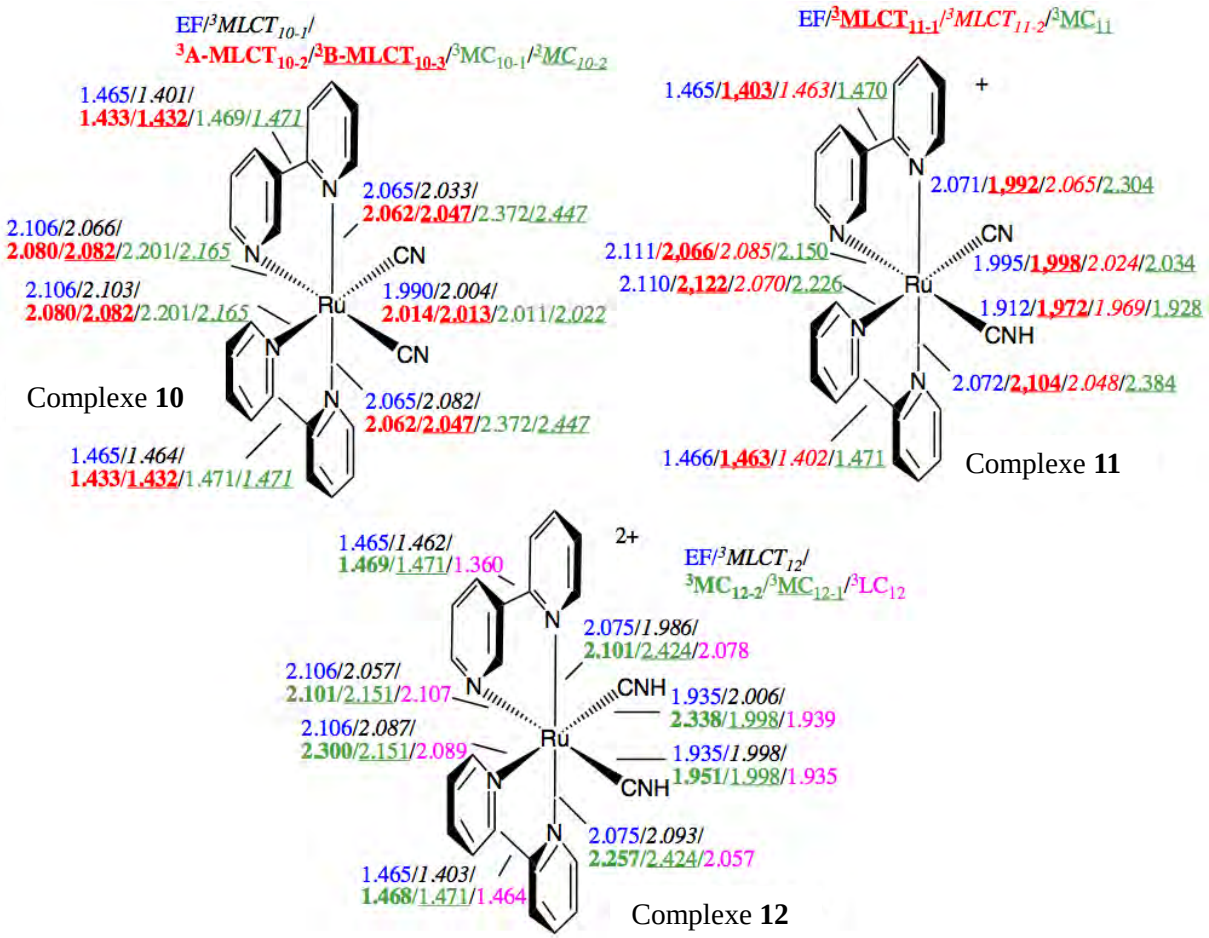


Figure 6.4 : longueurs des liaisons des états fondamentaux et des états excités triplets des complexes **10**, **11** et **12**

Pour chaque état, les OM impliquées dans les transferts de charge des complexes **10**, **11** et **12** sont rassemblées en annexe A.10, A.11 et A.12. Bien que cette figure soit assez lourde, nous avons volontairement choisi de l'insérer ici pour souligner plusieurs aspects remarquables tout en représentant ces complexes. Tout d'abord, signalons que mis à part les états fondamentaux, nous avons pu caractériser entre trois et cinq états excités triplets pour chacun de ces complexes, contre deux usuellement. Nous avons choisi de numéroter ces états de la manière suivante : (i) on indique la nature de l'état excité triplet (ii) on lui affecte un

nombre correspondant au numéro du complexe suivi d'un chiffre qui indique sa position énergétique par rapport à l'état fondamental (iii) les préfixes A et B signifie la symétrie de l'état. Par exemple, l'état $^3MLCT_{10-1}$ est le premier état ^3MLCT se situant au dessus de l'état fondamental du complexe **10**. L'état $^3A\text{-}MLCT_{10-2}$ est le second. L'état $^3MC_{10-1}$ est l'état ^3MC le plus proche de l'état fondamental et ainsi de suite.

Nous détaillerons dans le paragraphe 6.1.5 les positions relatives de l'ensemble de ces états. Toutes les géométries et les densités de spin que nous avons obtenues sont en accord avec la nature de ces états excités triplets ainsi que des couples SOMO/SOMO+1 qui leur sont associés. Nous allons à présent discuter de manière générale de ces structures.

a) Etats fondamentaux

Les ligands CN et CNH sont formellement des ligands X. Ils sont tous deux décrits dans la bibliographie comme étant de bons σ-donneurs. En revanche, leurs propriétés en tant que ligands π restent moins établies. Gray *et al.* [15] décrivent le ligand cyano comme un ligand faiblement π-accepteur (en comparaison aux ligands CO et CNH, dans des complexes ML_6 avec M = Mn, Fe, Co et L = CO, CN, CNH). L'interaction entre le ruthénium et un ligand cyano est couramment décrite par le recouvrement stabilisant entre une OM Ru-d(π) et une OM π* du ligand où l'OM Ru-d(π) rétrodonne de la densité électronique dans l'OM π* du ligand cyano [12]. Comme nous allons le voir, ce modèle, connu comme le modèle simple de Dewar, Chatt et Duncanson [16, 17] ne semble pas le plus approprié pour décrire les interactions entre le métal et les ligands CN et CNH. En revanche, un modèle d'interaction à trois OM semble plus adéquat. La HOMO du complexe **11**, présentée sur la figure 6.5, permet d'illustrer notre propos. Si le modèle simple de Dewar était adapté, la HOMO serait conséquemment développée sur l'atome de carbone du ligand cyano (en arrière plan), ce qui n'est pas le cas. Sur la même HOMO, pour le ligand CNH qui est considéré comme un fort ligand π-accepteur, une interaction classique à deux OM ne permet pas de retrouver l'allure d'une orbitale π sur les atomes de carbone et d'azote mais seulement une contribution sur le second (en premier plan sur la HOMO).

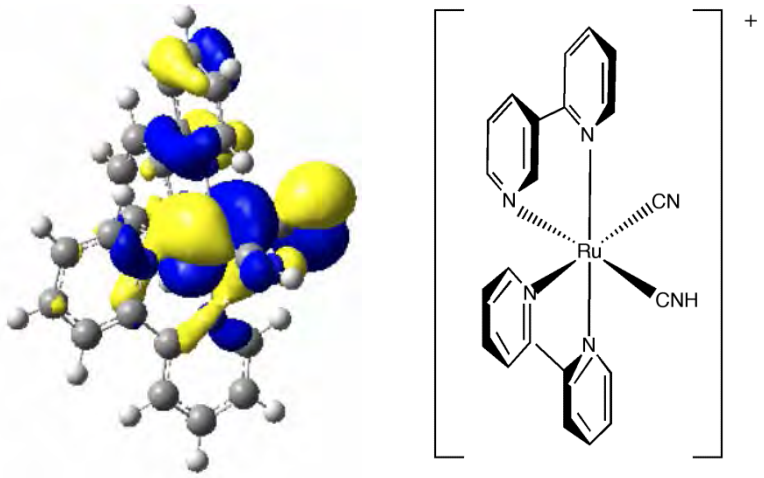


Figure 6.5 : HOMO de l'état fondamental du complexe **11**

Nous allons montrer qu'une interaction π à trois orbitales reposant sur le modèle d'interaction de Nyberg [18] permet de retrouver la HOMO de l'état fondamental du complexe **11**. Deux modèles de Nyberg, adaptés aux interactions entre d'une part les OM π et π* du ligand cyano ou du ligand CNH avec d'autre part une OM Ru-d(π), sont proposés sur la figure 6.6.

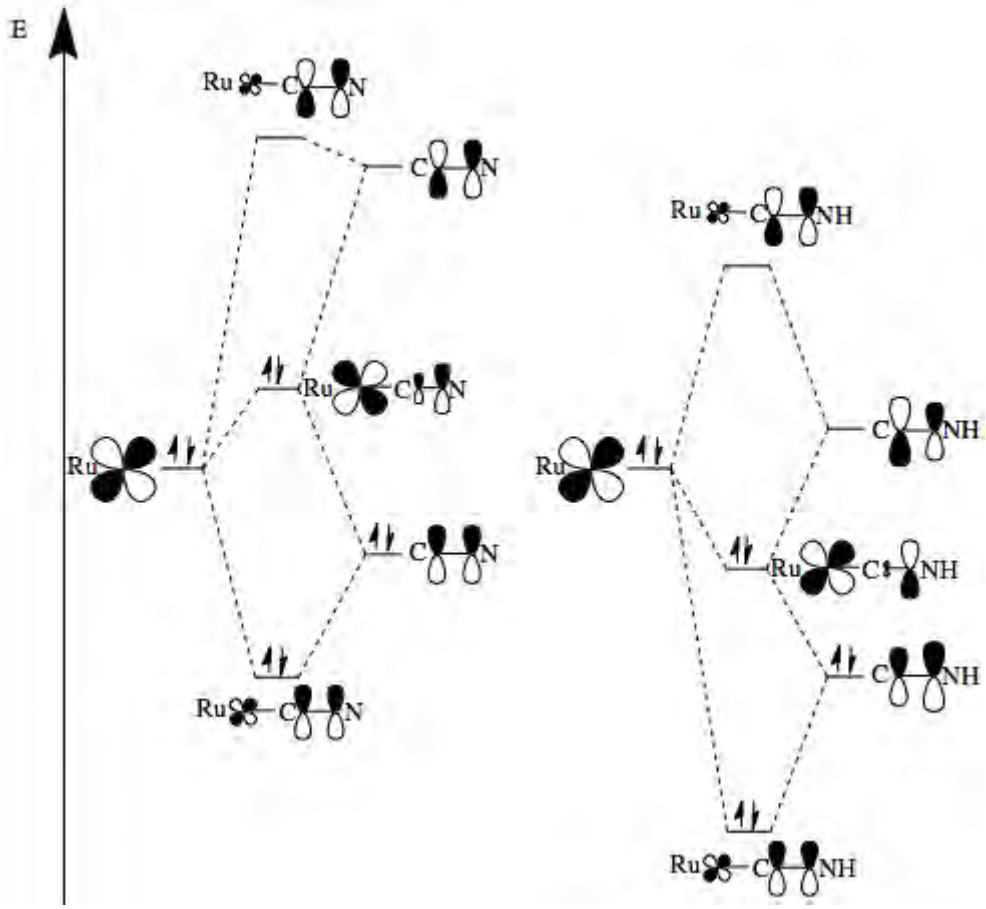


Figure 6.6 : modèles de Nyberg adaptés aux interactions π entre le ruthénium et le ligand CN (à g.) et le ruthénium et le ligand CNH (à d.)

En ce qui concerne l'interaction entre le métal et le ligand cyano, on montre que l'OM Ru-d(π) se recouvre plus avec l'OM π qu'avec l'OM π* de celui-ci. Le ligand CN serait ici π-donneur. Dans le cas de l'interaction entre le ruthénium et le ligand CNH, c'est l'OM π* du ligand qui se recouvre plus que l'OM π avec l'OM Ru-d(π). Le ligand CNH serait ici π-accepteur. De plus, dans les complexes que nous avons étudiés, l'analyse des NLMO Ru-d(π) montre qu'il n'y a que très peu de rétrodonation de la part du métal vers les OM π* des ligands. Or, si l'interaction se produisait entre l'orbitale Ru-d(π) et uniquement l'OM π* de ces ligands, une rétrodonation conséquente se serait manifestée.

Dans ces complexes, les longueurs des triples liaisons C≡N dans les ligands CN et CNH sont similaires. Cependant, l'analyse NBO n'en donne pas la même description en termes d'hybridation. Dans le ligand CNH, la liaison C≡N est décrite comme une liaison C≡C. Elle est composée d'un recouvrement sp-sp qui forme la liaison σ et par deux recouvrements p-p qui forment les deux liaisons π. Dans le ligand CN, la triple liaison est décrite par deux interactions sp^3-sp^3 et une interaction p-p.

Les liaisons Ru-C(N) sont légèrement plus longues que les liaisons Ru-C(NH), ce qui est en accord avec les interactions π à trois fragments que nous avons proposées. Dans la HOMO, l'interaction π entre le métal et le ligand CN possède une nette contribution antiliante entre le métal et l'atome de carbone qui n'existe quasiment plus dans la partie Ru-CN(H). Dans ce dernier cas, l'interaction π entre le métal et le carbone peut être vue comme non liante et c'est principalement l'interaction σ Ru-C qui gouverne la longueur de la liaison. La liaison Ru-C(NH) est plus courte que la liaison Ru-C(N). La protonation du ligand CN entraîne une élongation des liaisons Ru-N_{bpy} positionnées en *trans*. Il semble donc que le ligand CNH exerce un effet *trans* plus important que le ligand CN, ce qui est en accord avec les conclusions de Gray *et al.* qui indiquent que le champ de ligand du ligand CNH est plus fort que celui du ligand CN. Notons que la stabilisation des OM Ru-d(π) par les ligands CNH accroît la contribution des OM π des ligands bpy à la HOMO.

b) Etats ^{3}MLCT

Pour le complexe **10**, on distingue un état ^{3}MLCT sans symétrie et deux états ^{3}MLCT de symétries C_2. On nommera l'état de symétrie C_1, $^3MLCT_{10\text{-}1}$ et les deux états ^{3}MLCT de symétrie C_2, $^3A\text{-}MLCT_{10\text{-}2}$ et $^3B\text{-}MLCT_{10\text{-}3}$, ces deux derniers étant décrits [10, 14]. Dans le premier, un seul ligand bpy accepte l'électron transféré depuis le métal tandis que pour les seconds, ce sont les deux ligands bpy qui contribuent à la SOMO+1. L'ensemble de ces états

^{3}MLCT sont caractérisés par des densités de spin proches de un sur le ruthénium et d'un total de un sur le ou les ligands bpy. La perte d'un électron sur le centre métallique lui confère un degré d'oxydation formel +III. Les atomes d'azote du ou des ligands bpy qui accepte(nt) l'électron transféré depuis le métal ont une densité électronique plus importante que dans l'état fondamental. L'interaction électrostatique de ces ligands bpy avec le métal augmente et on constate un raccourcissement des liaisons Ru-N_{bpy}. Par ailleurs, le métal ayant perdu un électron, la charge NPA du métal augmente.

Pour le complexe **11**, les deux ligands bpy ne sont pas équivalents car un seul ligand CN est protoné, ce qui a pour conséquence de briser la symétrie. Nous avons pu optimiser deux états ^{3}MLCT distincts, $^3MLCT_{11\text{-}1}$ et $^3MLCT_{11\text{-}2}$ dans lesquels l'électron transféré est localisée sur l'un ou l'autre ligand bpy.

Pour le complexe **12**, nous avons déterminé un état ^{3}MLCT de symétrie C_1.

Dans tous les cas, la rétrodonation du métal vers les orbitales π* des ligands CN et CNH est faible. Cette analyse est confortée par la très faible diminution des longueurs des liaisons C≡N et C≡N(H) dans les états ^{3}MLCT, respectivement raccourcies d'environ 0,005 et 0,01 Å. Si le métal exerçait une rétrodonation significative dans l'état fondamental, la perte d'un électron métallique dans l'état ^{3}MLCT devrait modifier de manière beaucoup plus prononcée la longueur de ces triples liaisons. Pour finir, rappelons que la formation des états ^{3}MLCT s'accompagne systématiquement d'un raccourcissement des liaisons centrales C-C du ou des ligands bpy qui acceptent l'électron transféré.

c) Etats ^{3}LC

La protonation des deux ligands CN du complexe **10** mène à la formation du complexe **12** et stabilise tant et si bien les OM Ru-d(π) que l'optimisation d'un état excité triplet à partir de l'état fondamental conduit directement à la détermination d'un état ^{3}LC de symétrie C_1. Cet état est caractérisé par une densité de spin proche de 2 sur un ligand bpy. C'est la première fois qu'un tel état est déterminé par un calcul DFT sur ce type de système. La géométrie de l'état ^{3}LC du complexe **12** est globalement proche de celle de l'état fondamental. La principale différence concerne la liaison centrale C-C du ligand bpy impliqué dans la formation de l'état excité qui se raccourcit de 1,465 Å à 1,360 Å. Cette contraction est en accord avec le couple SOMO/SOMO+1 associé à cet état présenté sur la figure 6.7. La formation de cet état implique le transfert d'un électron depuis une SOMO π du ligand bpy vers une SOMO+1 de

type π* de ce même ligand. La SOMO possède une contribution antiliante entre les deux atomes de carbone de la liaison centrale et la SOMO+1 un caractère liant sur cette même liaison. On rationalise ainsi le raccourcissement de cette liaison.

Les états ^{3}LC des complexes **10** et **11** sont, eux, trop énergétiques par rapport aux autres états excités triplets pour être optimisés en DFT.

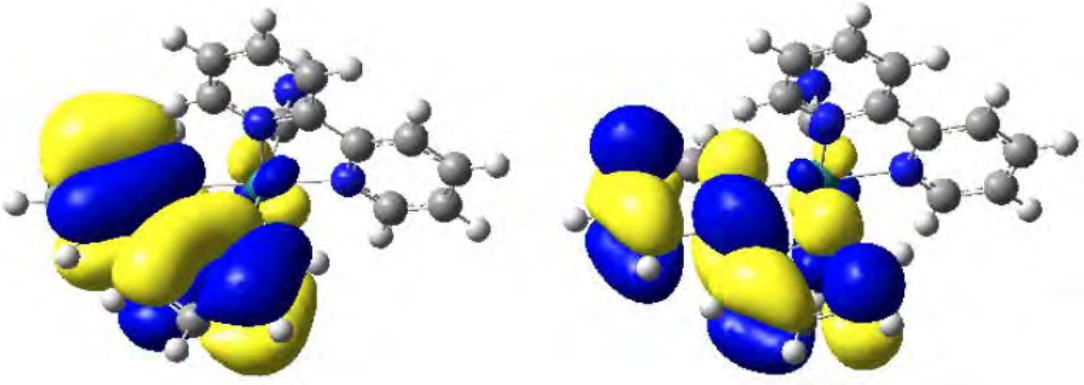


Figure 6.7 : SOMO et SOMO+1 de l'état ^{3}LC du complexe **12**

d) Etats ^{3}MC

Dans un complexe à géométrie pseudo-octaédrique, il est en principe possible de déterminer deux états ^{3}MC possédant une même SOMO de type Ru-d(π) et une SOMO+1 localisée sur l'une ou l'autre des deux OM de type Ru-d(σ)*. Cette caractérisation est possible car ces deux états possèdent des géométries bien distinctes.

Nous avons ainsi pu optimiser deux états ^{3}MC pour les complexes **10** et **12** tandis qu'il n'a été possible de déterminer qu'un seul état de ce type pour le complexe **11**. La densité de spin portée par le ruthénium est proche de 2 pour l'ensemble des états ^{3}MC que nous avons déterminés. Contrairement à ce que l'on pouvait attendre en accord avec l'orientation des orbitales Ru-d(σ)* dans l'état fondamental ou telles que nous les avons vues dans le premier chapitre, la formation de ces états entraîne uniquement l'élongation de liaisons Ru-N_{bpy} ou encore, dans l'état $^3MC_{12\text{-}1}$, de liaisons Ru-N_{bpy} et d'une liaison Ru-C(NH). En revanche, il n'a jamais été possible d'obtenir des états ^{3}MC où la longueur d'une liaison Ru-C(N) augmente significativement. Nous pensons que cette tendance est liée à la capacité des ligands CN (et dans une moindre mesure des ligands CNH) à contourner l'interaction déstabilisante avec le métal lors de l'occupation d'une SOMO+1 de type Ru-d(σ)* dans un état ^{3}MC. Pour illustrer ce constat, nous présentons le couple SOMO/SOMO+1 de l'état $^3MC_{10\text{-}1}$ sur la figure 6.8. On retrouve l'interaction antiliante entre le métal et les ligands bpy dans la SOMO+1 ainsi que la

capacité du ligand CN à contourner l'interaction antiliante avec le métal. Nous pensons qu'il est possible de relier cette surprenante habileté à éviter la décoordination aux propriétés intrinsèques σ-donneur de ce ligand. Par ailleurs, le fait qu'il soit en revanche possible d'élonger les liaisons Ru-C(NH) indique que celui-ci est moins σ-donneur que le ligand CN, comme on pouvait s'y attendre en comparant un ligand X à un ligand X^-.

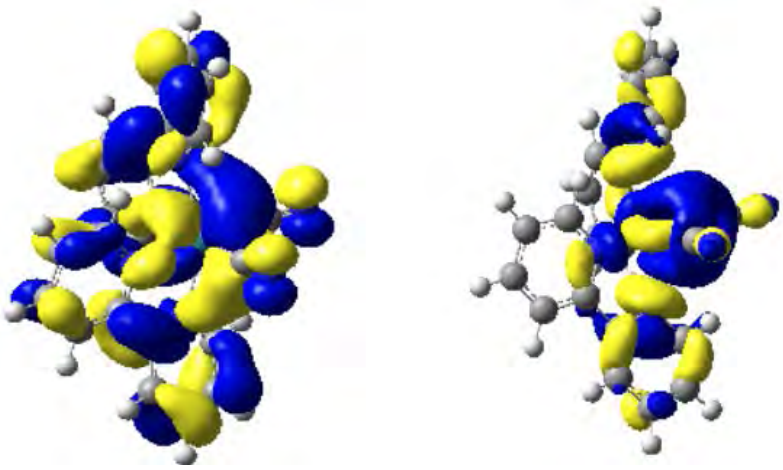


Figure 6.8 : SOMO et SOMO+1 de l'état $^3MC_{10\text{-}1}$

6.1.4 Simulation des spectres d'absorption

Nous avons modélisé par des calculs TDDFT les spectres d'absorption des complexes **10**, **11** et **12** dans l'eau. Ces spectres sont présentés sur la figure 6.9.

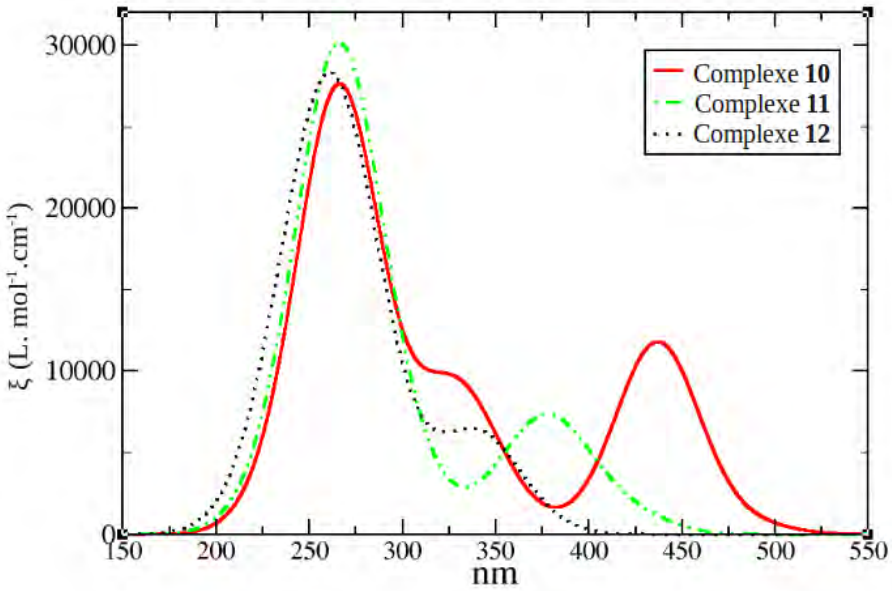


Figure 6.9 : spectres d'absorption des complexes **10**, **11** et **12** calculés dans l'eau

La protonation successive des ligands CN s'accompagne d'un déplacement hypsochrome des bandes d'absorption des transitions ^{1}MLCT. Les résultats expérimentaux [4] sont bien reproduits par nos calculs, que ce soit pour l'intensité relative des bandes mais aussi pour les maxima des bandes d'absorption.

6.1.5 Propriétés de luminescence des complexes **10**, **11** et **12**

Expérimentalement, l'augmentation de l'acidité du solvant entraîne la perte progressive de la luminescence du complexe **10**. Les énergies relatives des états excités triplets des complexes **10**, **11** et **12** par rapport à leurs états fondamentaux sont présentées sur la figure 6.10.

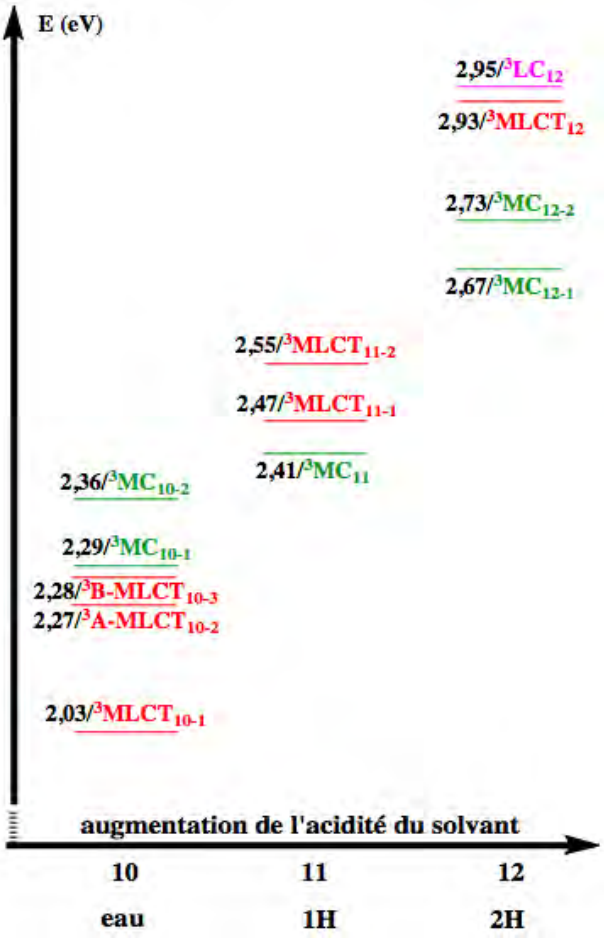


Figure 6.10 : énergies relatives des états excités caractérisés pour les complexes **10**, **11** et **12**, par rapport à leurs EF respectifs

On remarque que le passage du complexe **10** au complexe **12**, c'est-à-dire lorsque l'acidité du solvant augmente suffisamment pour entraîner la protonation des deux atomes

d'azote des ligands CN, s'accompagne d'une nette déstabilisation des états ^{3}MLCT et ^{3}MC par rapport à l'état fondamental. On constate par ailleurs que cette déstabilisation est plus prononcée pour les états ^{3}MLCT que pour les états ^{3}MC. Au fil des protonations, il se produit une inversion relative des positions de ces deux types d'états et l'état ^{3}MC devient plus stable que le ou les états ^{3}MLCT. Cette analyse est purement thermodynamique étant donné que nous n'avons pas déterminé les profils d'enthalpie libre du passage d'un état à l'autre. Toutefois, on comprend que cette inversion est responsable de la perte progressive de luminescence du complexe **10** lorsque celui-ci est en solution dans un acide concentré.

Nous avons calculé les énergies d'émission des complexes **10**, **11** et **12** à partir de chaque état ^{3}MLCT et ^{3}LC par un calcul ΔSCF. Nous avons rassemblé dans le tableau 6.1 ces énergies d'émission ainsi que celles observées expérimentalement à 77 K et à 298 K en fonction des solvants employés.

Solvant	Augmentation de l'acidité du solvant →						
Complexe	**10**			**11**		**12**	
Etat	^{3}MLCT$_{10\text{-}1}$	^{3}MLCT$_{10\text{-}2}$	^{3}MLCT$_{10\text{-}3}$	^{3}MLCT$_{11\text{-}1}$	^{3}MLCT$_{11\text{-}2}$	^{3}LC$_{12}$	^{3}MLCT$_{12}$
λ_{em} (ΔSCF)	1,74/711	2,09/592	2,10/590	2,11/586	2,23/556	2,44/508	2,58/480
λ_{em} (exp 298 K) $CH_3CN/HClO_4$ aq. [8]	^{3}MLCT 1,85/670 non structuré			^{3}MLCT 2,14/580 non structuré		non luminescent	
λ_{em} (exp 298 K) dérivés méthylés eau [7]	^{3}MLCT (sans CH_3) 1,96/633 non structuré			^{3}MLCT 2,09/592 non structuré		non luminescent	
λ_{em} (exp 77 K) matrice [4] $MeOH/H_2SO_4$ τ (µs)	^{3}MLCT 2,11/588 x = 0,07 non structuré 5			2,45/506 ^{3}MLCT/^{3}LC 2,48/500 x = 0,5 structuré 18		x = 0,83 structuré 27	
λ_{em} (exp 77 K) dérivés méthylés matrice éthanol τ (µs) [7]	^{3}MLCT (sans CH_3) 2,13/582 structuré 4			^{3}MLCT 2,35/527 structuré 11		^{3}MLCT 2,48/500 structuré 15	

Tableau 6.1 : énergies et longueurs d'onde d'émission théoriques et expérimentales des complexes **10**, **11** et **12** (eV/nm) et de leurs analogues méthylés. x = fraction molaire de H_2SO_4 dans un mélange avec MeOH.

Les énergies d'émission calculées théoriquement sont dans la gamme des valeurs obtenues expérimentalement à 77 K et 298 K. Dans la ligne des énergies d'émission expérimentales déterminées à 298 K, nous avons clairement séparé les colonnes de chaque complexe puisque les espèces ont pu être caractérisées quasi indépendamment et de manière satisfaisante grâce à l'emploi de $HClO_4$. En revanche, pour la ligne d'expériences réalisées à 77 K, nous avons ôté ces séparations puisque les spectres d'émission proviennent d'un mélange des espèces **10**, **11** et **12** en proportion variable. Nous indiquons par ailleurs les résultats expérimentaux obtenus sur les complexes méthylés qui se comparent effectivement bien avec les études réalisées en milieu acide.

a) Complexe **10**

La symétrie du complexe **10** dans son état fondamental est C_2. L'optimisation de géométrie de l'état ^{3}MLCT avec et sans contrainte de symétrie nous a permis de déterminer trois états de ce type. Les deux états ^{3}A-MLCT$_{10\text{-}2}$ et ^{3}B-MLCT$_{10\text{-}3}$ sont quasi-dégénérés. L'état ^{3}MLCT$_{10\text{-}1}$ est thermodynamiquement le plus stable (5,53 kcal/mol) et sa géométrie reste proche de celle des deux autres états si ce n'est qu'une seule liaison centrale C-C d'un ligand bpy se raccourcit par rapport à l'état fondamental.

L'énergie de l'émission observée dans l'eau à 298 K est égale à 1,96 eV [7]. Sur la seule base du calcul ΔSCF, dont les résultats pour ces trois états ^{3}MLCT sont compris entre 1,74 eV et 2,10 eV, on ne peut pas attribuer l'émission observée à l'un ou l'autre. Néanmoins, de fortes présomptions quant à l'origine de la luminescence sont en faveur de l'état ^{3}MLCT$_{10\text{-}1}$: (i) en accord avec les règles de Kasha, l'état le plus stable thermodynamiquement devrait être l'état émissif ; (ii) deux états ^{3}MC ont des énergies très proches (entre 0,23 kcal/mol et 2,07 kcal/mol) des deux états ^{3}MLCT de symétrie C_2 et pourraient piéger leur luminescence ; (iii) à l'inverse, les différences d'énergies adiabatiques entre l'état ^{3}MLCT$_{10\text{-}1}$ et ces deux états ^{3}MC semblent suffisamment importantes pour prévenir sa désactivation à température ambiante (6,00 kcal/mol et 7,61 kcal/mol).

Nous avons regroupé sur la figure 6.11 les VRES déterminés à 77 K pour les trois états ^{3}MLCT du complexe **10** auxquels on juxtapose le spectre d'émission expérimental obtenu dans une matrice méthanol-eau à 77 K [3]. A cette température, seul l'état ^{3}MLCT$_{10\text{-}1}$ remplit l'ensemble de ces critères. Son spectre d'émission est structuré et reproduit la forme du spectre obtenu expérimentalement dans la matrice méthanol-eau. Par rapport à l'expérience,

l'émission théorique est maximale à 16100 cm^{-1} (2,00 eV) et déplacée vers le rouge de 1500 cm^{-1} (0,11 eV). Remarquons que la transition E_{00} ne contribue pas à ce VRES et que le maximum d'émission est déplacé vers le bleu par rapport au calcul ΔSCF. La progression vibrationnelle de ce VRES est caractéristique d'un état ^{3}MLCT (avec L = bpy), avec des espacements entre chaque bande proches de 1300 cm^{-1}, qui correspondent aux vibrations de liaisons C-C et C-N.

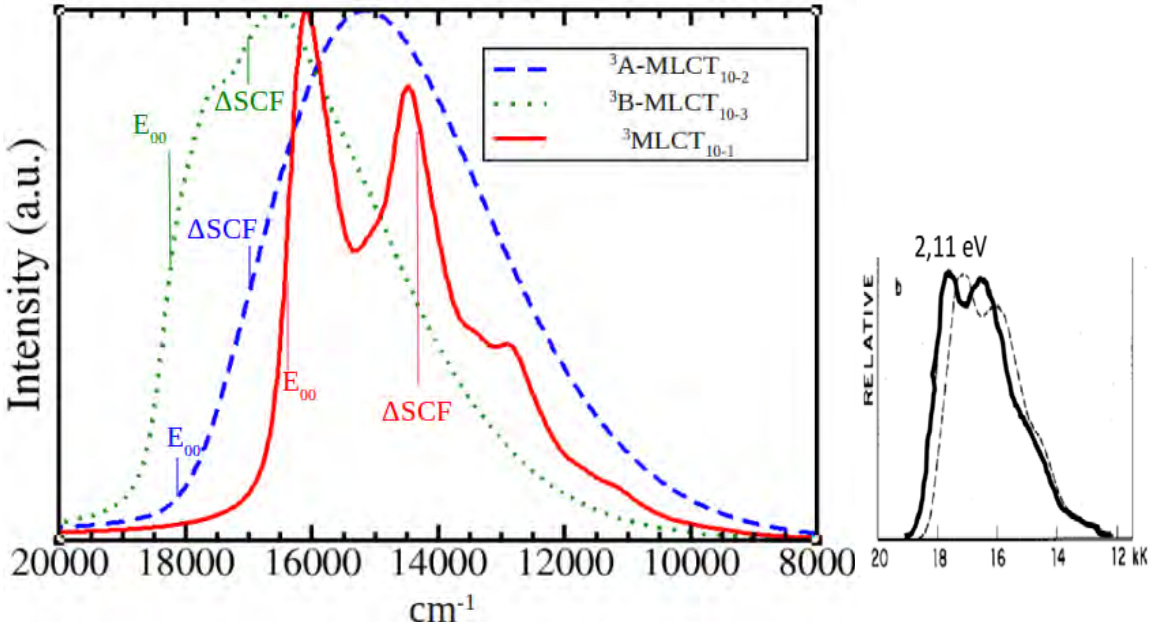


Figure 6.11 : VRES des états ^{3}MLCT à 77 K (à g.) et spectre d'émission expérimental du complexe **10** à 77 K dans une matrice méthanol-eau [3] (à d.)

Les VRES associés aux états ^{3}MLCT de symétrie C_2 présentent des énergies d'émission comparables au maximum d'émission expérimental, mais ne possèdent pas de structure contrairement à l'état $^3MLCT_{10\text{-}1}$. En conséquence, nous estimons qu'à 77 K, seule l'émission à partir de l'état $^3MLCT_{10\text{-}1}$ est observée, ce qui est en accord avec les règles de Kasha.

Les VRES obtenus à 298 K pour ces trois états ^{3}MLCT sont représentés sur la figure 6.12. De manière analogue au complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, le VRES obtenu à partir de l'état $^3MLCT_{10\text{-}1}$ est moins structuré lorsque la température augmente. Nous pensons que la légère structure restante est indiscernable expérimentalement. Les VRES associés aux états ^{3}MLCT de symétrie C_2 restent globalement inchangés. Malgré la proximité des états ^{3}MC avec les états ^{3}MLCT de symétrie C_2, nous n'excluons pas totalement que ces trois états puissent être luminescents à température ambiante. La somme de ces trois VRES est un spectre d'émission ne possédant pas de structure et dont l'énergie d'émission est centrée à 16020 cm^{-1} (1,99 eV)

ce qui se situe à 0,07 eV de l'expérience à 298 K dans l'eau [7].

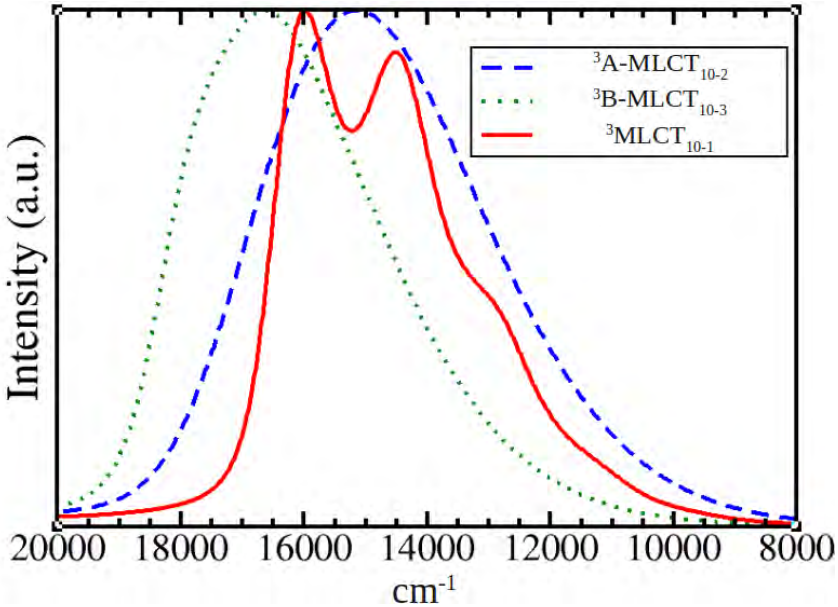


Figure 6.12 : VRES des états ^{3}MLCT$_{10}$ à 298 K

Nous ignorons pour quelles raisons il nous a été impossible de déterminer les états de transition ^{3}MLCT → ^{3}MC. Seule cette caractérisation nous permettrait de savoir avec certitude si l'émission depuis les états ^{3}MLCT de symétrie C_2 est envisageable. Nous espérons pouvoir résoudre ces problèmes dans le futur. Cependant, toujours par respect des règles de Kasha, il nous semble que c'est principalement l'état ^{3}MLCT$_{10-1}$ qui reste responsable de la luminescence observée.

Pour finir, soulignons que la détermination des VRES a, ici encore, permis d'améliorer l'accord entre les énergies d'émission théoriques et expérimentales.

b) Complexe **11**

Le complexe **11** ne possède pas de symétrie. Nous avons déterminé deux états ^{3}MLCT qui possèdent une SOMO métallique identique. Dans l'état ^{3}MLCT$_{11-1}$, la SOMO+1 est localisée sur une OM π^* du ligand bpy qui fait face au ligand CNH et celle de l'état ^{3}MLCT$_{11-2}$ est localisée sur l'autre ligand bpy. Le calcul ΔSCF donne accès à des énergies d'émission pour ces deux états qui sont proches des résultats expérimentaux. Ce complexe n'est que faiblement luminescent à température ambiante ce qui est cohérent avec la position thermodynamique de l'état ^{3}MC$_{11}$, qui est respectivement plus stable que les deux états

$^3MLCT_{11-1}$ et $^3MLCT_{11-2}$ de 1,38 kcal/mol et 3,23 kcal/mol. Par ailleurs, bien que nous n'ayons pas déterminé les états de transition, cette faible intensité de luminescence nous informe que les barrières cinétiques de passage $^3MLCT \rightarrow {}^3MC$ sont franchissables. La hauteur d'au moins une de ces barrières empêche tout de même l'état ^3MC de piéger toute la luminescence. Les deux états ^3MLCT sont très proches en énergie (1,8 kcal/mol), par rapport à la précision de nos calculs, il reste envisageable que ces deux états soient émissifs. Notons que le complexe **11** constitue un cas limite, à la frontière de la non-luminescence.

Nous n'avons pas trouvé dans la bibliographie le spectre d'émission expérimental du complexe **11** à 77 K. A cette température, nous ne disposons donc que du spectre d'émission observé lorsque le complexe **10** se trouve dans une matrice $MeOH/H_2SO_4$ (avec x = 0,5, fraction molaire de l'acide) [4] ainsi que du spectre d'émission structuré du complexe $[Ru(bpy)_2(CN)(CNCH_3)]^+$ [7]. Les VRES des deux états $^3MLCT_{11}$ calculés à 77 K sont présentés sur la figure 6.13.

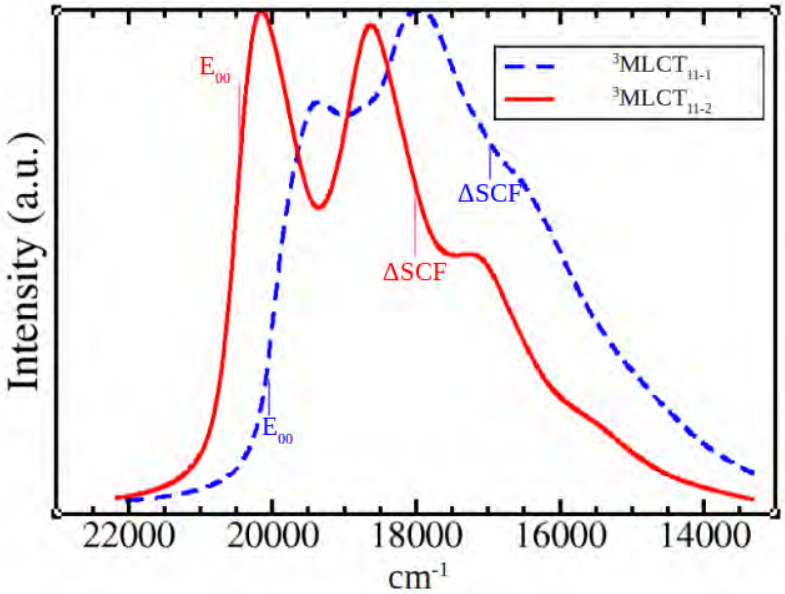


Figure 6.13 : VRES des états $^3MLCT_{11-1}$ et $^3MLCT_{11-2}$ à 77 K

Le spectre d'émission expérimental déterminé pour le complexe $[Ru(bpy)_2(CN)(CNCH_3)]^+$ est en très bon accord avec le VRES de l'état $^3MLCT_{11-2}$ [7]. Si on raisonne par analogie, on peut estimer que pour l'espèce méthylée, c'est l'équivalent de l'état $^3MLCT_{11-2}$ qui est responsable de l'émission ce qui implique une séparation plus nette des deux états ^3MLCT dans le complexe $[Ru(bpy)_2(CN)(CNCH_3)]^+$ que dans le complexe **11**. Dans le complexe $[Ru(bpy)_2(CN)(CNCH_3)]^+$, l'état $^3MLCT_{11-2}$ serait le plus stable. Remarquons que dans le mélange $MeOH/H_2SO_4$ (x = 0,5), on trouve aussi des espèces

diprotonées qui contribuent vraisemblablement au spectre d'émission. Dans ces conditions d'acidité et à partir de nos résultats, nous pensons que les deux états $^3MLCT_{11}$ pourraient être émissifs. Par ailleurs, la détermination des VRES améliore l'accord théorie/expérience des énergies d'émission.

A 298 K, dans un mélange $CH_3CN/HClO_4$ aqueux, le spectre d'émission du complexe **11** est centré à environ 17260 cm^{-1} (2,14 eV) et ne présente pas de structure particulière [8]. En comparaison au complexe **10** dans les mêmes conditions, il a été observé une perte conséquente de l'intensité de luminescence. Nous avons déterminé les VRES des états $^3MLCT_{11-1}$ et $^3MLCT_{11-2}$ à 298 K que nous présentons sur la figure 6.14. Nous pensons que la structure fine du VRES de l'état $^3MLCT_{11-2}$ n'est pas nécessairement détectable expérimentalement et que la faible luminescence observée à 298 K peut être due aux deux états $^3MLCT_{11}$. La somme de ces deux VRES ne possède pas de structure et est centrée à 18500 cm^{-1}, ce qui est proche de l'expérience.

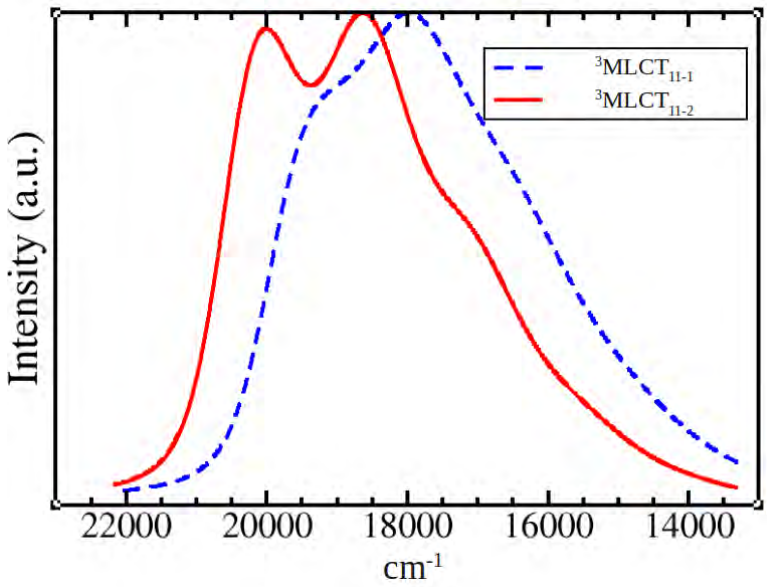


Figure 6.14 : VRES des états $^3MLCT_{11-1}$ et $^3MLCT_{11-2}$ à 298 K

c) Complexe **12**

Expérimentalement, le complexe **12** est formé dans de l'acide sulfurique concentré [4]. Dans ces conditions, la luminescence est présumée posséder un caractère de type ^3LC à 77 K sur la base de sa durée de vie et de sa structuration. Sur la seule base du calcul ΔSCF, nous ne pouvons pas dire si l'état ^3MLCT, l'état ^3LC ou encore si les deux sont responsables de la luminescence observée à 77 K. A 298 K, le complexe **12** ne présente aucune luminescence

[8]. Nos calculs, basés sur l'hypothèse de la protonation effective de chaque ligand CN, sont en accord avec ces observations du point de vue thermodynamique. Nous avons déterminé deux états ^{3}MC plus stables que les deux états ^{3}MLCT et ^{3}LC (entre 4,61 kcal/mol et 6,45 kcal/mol). Toutefois, remarquons que si nous n'avions pas accès aux données expérimentales et donc à la certitude que le complexe **12** n'est pas luminescent à 298 K, nous ne pourrions pas nous prononcer de manière univoque sur l'impossibilité d'observer de la luminescence depuis le complexe **12** à température ambiante. En effet, comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, de telles différences d'énergies adiabatiques ne sont pas suffisamment importantes, particulièrement pour les 4,61 kcal/mol, pour que l'aspect cinétique puisse être ignoré. Ce complexe n'étant pas luminescent à 298 K, il semble bien que les états ^{3}MC désactivent ces deux états potentiellement émissifs et donc que les barrières cinétiques ^{3}MLCT → ^{3}MC et ^{3}LC → ^{3}MC soient irréversiblement franchissables à une telle température.

A 77 K, le complexe **12** possède un spectre d'émission structuré qui présente des similarités avec le spectre d'émission du complexe $[Rh(bpy)_3]^{3+}$ [4, 6]. Nous avons déterminé les états $^3MLCT_{12}$ et $^3LC_{12}$ qui sont quasiment dégénérés puisque seulement 0,46 kcal/mol les sépare. Les VRES qui leurs sont associés à 77 K sont présentés sur la figure 6.15.

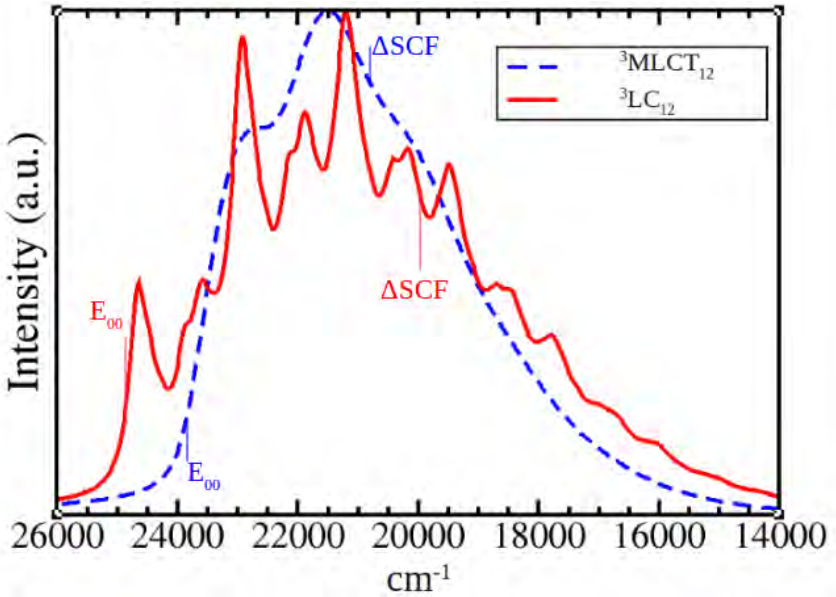


Figure 6.15 : VRES des états $^3LC_{12}$ et $^3MLCT_{12}$ à 77 K

Le VRES obtenu à partir de l'état $^3LC_{12}$ est remarquable, il reproduit bien la structure fine caractéristique du spectre d'émission d'un état ^{3}LC. Cependant, l'un ou l'autre de ces VRES ne permettent pas de retrouver l'enveloppe du spectre d'émission expérimental obtenu avec une forte concentration en H_2SO_4 (x = 0,83) [4]. En revanche, la somme des deux permet d'obtenir une meilleure reproduction du spectre d'émission expérimental et de justifier de

l'augmentation de la durée de vie de luminescence. Nous estimons donc que le spectre d'émission observé dans une matrice $MeOH/H_2SO_4$ (avec x = 0,83) résulte des émissions depuis les états $^3MLCT_{12}$ et $^3LC_{12}$. Le VRES de l'état $^3MLCT_{12}$ reproduit bien l'allure du spectre d'émission expérimental du complexe $[Ru(bpy)_2(CNCH_3)_2]^{2+}$ [7]. Pour ces raisons et par opposition aux expérimentateurs, nous pensons que les résultats observés pour le complexe $[Ru(bpy)_2(CNCH_3)_2]^{2+}$ ne sont pas toujours similaires à ceux observés dans l'acide sulfurique. De plus, nous avons effectué des calculs dans le vide sur le complexe $[Ru(bpy)_2(CNCH_3)_2]^{2+}$ et nous avons pu déterminer un état ^3MLCT tandis qu'il nous a été impossible de déterminer l'état ^3LC ce qui laisse supposer que celui-ci est effectivement plus haut en énergie.

6.1.6 Conclusion

A travers cette étude, nous avons mis en évidence que le ligand CNH est un ligand plus π-accepteur que le ligand CN. En conséquence, les OM Ru-d(π) du complexe **10** sont stabilisées lorsque celui-ci est placé dans un milieu de plus en plus acide. En revanche, es énergies des OM π et π* associées au ligand bpy ne changent relativement pas. A travers le modèle présenté sur la figure 6.16, on montre de quelle manière se déstabilisent les états ^3MLCT de cette famille lors des protonations successives du complexe **10**.

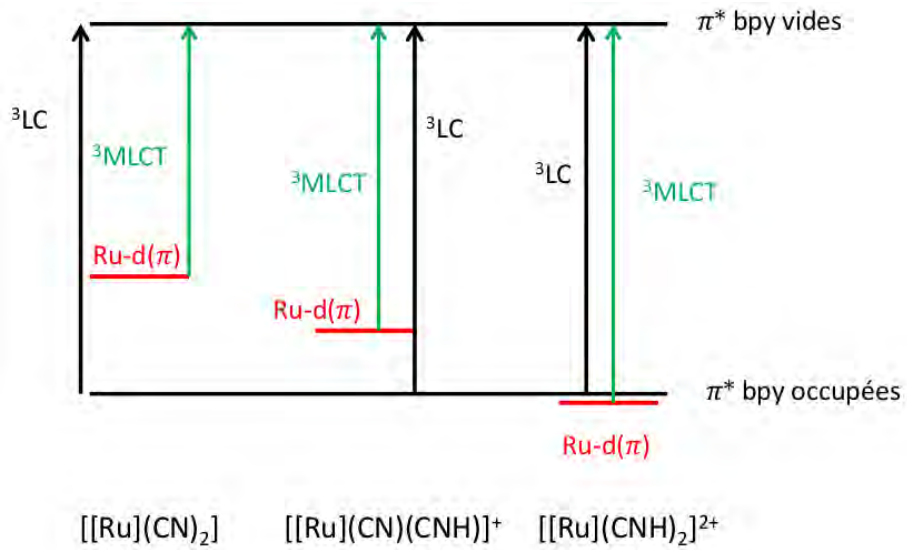


Figure 6.16 : évolution de la position relative $^3MLCT/^3LC$ dans les complexes **10**, **11** et **12**

Par ailleurs, comme nous l'avons vu à travers la figure 6.8, les états ^3MC sont eux aussi déstabilisés lorsque l'on passe successivement du complexe **10** aux complexes **11** et **12**. Toutefois, cette déstabilisation est moins importante que celle des états ^3MLCT. Ceci implique

que les OM de type Ru-d(σ)* sont moins déstabilisées par la protonation que ne sont stabilisées les OM Ru-d(π). Les ligands CNH sont donc de moins bons σ-donneurs que les ligands CN. L'inversion des états ^{3}MLCT et ^{3}MC lors des protonations successives conduit à la perte de luminescence observée expérimentalement lorsque le complexe **10** se trouve dans une matrice d'acide sulfurique concentré (x = 0,83).

L'ensemble de nos conclusions sont en proche accord avec celles des expérimentateurs. Il n'est toutefois pas simple d'aboutir à des conclusions fermes, par manque de données et de certitudes expérimentales et faute de disposer d'états de transition. Cependant, l'association des VRES, c'est-à-dire des signatures spectrales, avec la caractérisation des états ^{3}MC et nous l'espérons, avec celle des états de transition ^{3}MLCT → ^{3}MC ou ^{3}LC → ^{3}MC, semble être une combinaison pleine de promesses pour procéder à des études spectroscopiques théoriques abouties.

Nous avons poursuivi sur le même modèle l'étude des propriétés photophysiques de l'ensemble des dérivés protonés du complexe $[Ru(bpy)(CN)_4]^{2-}$. Pour ce complexe, que l'on nommera le complexe **13**, il existe quatre degrés de protonation et huit dérivés protonés sont envisageables pour un total de neuf systèmes à étudier. Les questions auxquelles nous allons tenter de répondre sont les suivantes : quels isomères se forment successivement lorsque le complexe **13** est dans un solvant dont on augmente progressivement l'acidité ? Jusqu'à quel point peut-on répondre à cette question avec les outils théoriques ? Pourquoi, contrairement au complexe **10**, observe-t-on systématiquement de la luminescence à température ambiante et ce, même dans de l'acide concentré ?

6.2 Le complexe $[Ru(bpy)(CN)_4]^{2-}$ et ses dérivés protonés

6.2.1 Les données expérimentales

Les principaux résultats expérimentaux obtenus pour le complexe **13**, $[Ru(bpy)(CN)_4]^{2-}$, sont les suivants [6] :

- luminescence à 77 K et à 298 K, dans l'eau et dans l'acide sulfurique concentré
- déplacement hypsochrome de la bande d'émission et augmentation de la durée de vie de luminescence lorsque l'acide est de plus en plus concentré
- luminescence de type ^{3}LC dans l'acide sulfurique concentré

En milieu acide, le complexe **13** peut se protoner de différentes manières. Pour un même

degré de protonation, il existe entre un et trois isomères différents bien que la série spectrochimique nous indique quel site devrait se protoner en premier. Il n'y a pas de données cristallographiques sur ces complexes. En revanche, en procédant à la méthylation successive des ligands CN, après cristallisation et étude de leurs propriétés d'émission, Scandola *et al.* ont pu proposer par analogie l'ordre dans lequel devrait se protoner le complexe **13**.

On présente sur la figure 6.17 l'ensemble de ces résultats expérimentaux [6]. On constate que les spectres d'émission des composés méthylés sont assez similaires à ceux obtenus pour le complexe **13** pour diverses concentrations en acide ce qui peut laisser supposer que pour un degré de protonation donné, un isomère unique se forme majoritairement. Toutefois, celui-ci est probablement en équilibre avec des complexes possédant des degrés de protonation voisins.

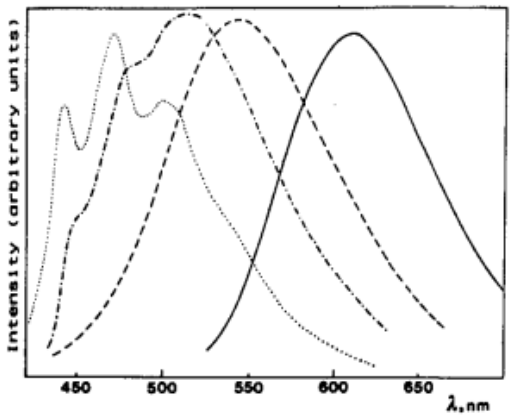


Fig. 3. Emission spectra of $Ru(bpy)(CN)_4^{2-}$ in aqueous sulfuric acid solutions.
(——) water;
(- - -) 12 N H_2SO_4;
(-·-·-) 15 N H_2SO_4;
(·····) concentrated H_2SO_4

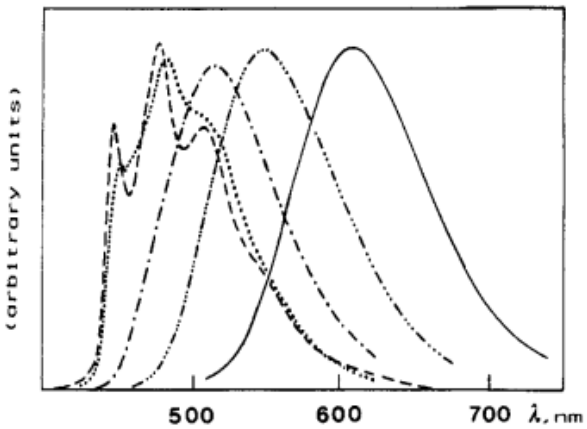


Fig. 4. Emission spectra in aqueous solution of
$Ru(bpy)(CN)_4^{2-}$ (——),
$Ru(bpy)(CN)_3(CNCH_3)^-$ (-···-),
$Ru(bpy)(CN)_2(CNCH_3)_2$ (-·-·-),
$Ru(bpy)(CN)(CNCH_3)_3^+$ (.....),
$Ru(bpy)(CNCH_3)_4^{2+}$ (- - -)

Figure 6.17 : spectres d'émission à 298 K du complexe **13** pour différentes concentrations en H_2SO_4 et du complexe **13** et de ses dérivés méthylés en solution aqueuse [6]

A l'issue de ces expériences, il a donc été proposé que le complexe **13** se protone dans le même ordre que se produit la méthylation, comme indiqué sur la figure 6.18. La méthylation des ligands cyano est une alternative très intéressante qui permet d'accéder à des propriétés photophysiques similaires à celles obtenues en milieu acide et grâce à laquelle on peut s'affranchir des équilibres acido-basiques. Pour s'assurer qu'il est approprié de raisonner par analogie avec la méthylation et pour rationaliser les propriétés photophysiques du complexe **13** en milieu acide, nous avons cherché à caractériser le plus d'états excités triplets possible pour ce complexe et pour tous ses dérivés protonés.

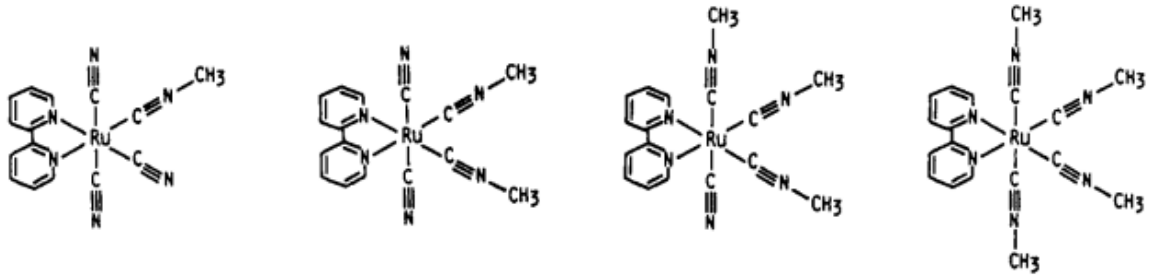
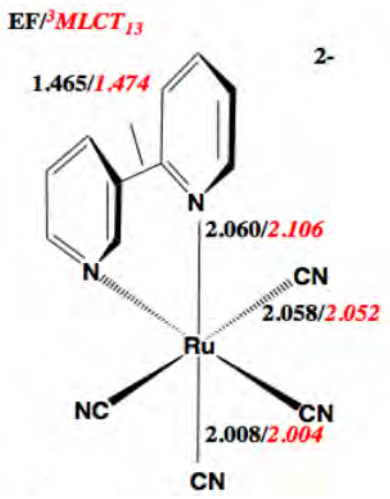


Figure 6.18 : ordre de méthylation du complexe **13** et par analogie, ordre de protonation successif envisagé pour le complexe **13** en milieu acide [6]

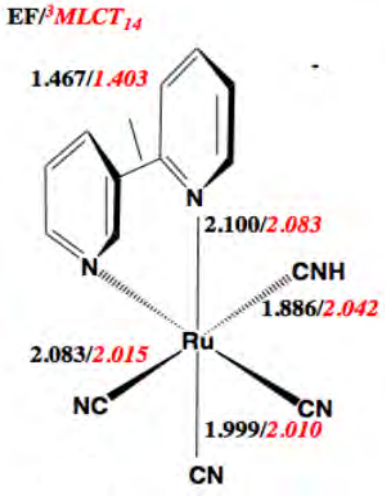
6.2.2 Géométries des états fondamentaux, des états ^{3}MLCT, ^{3}LC et ^{3}MC des complexes **13** à **21**

Les complexes **13**, **14** et **15** sont les seuls complexes anioniques de cette famille. L'emploi des bases diffuses préconisé pour les espèces anioniques n'étant pas compatible avec le modèle CPCM, nous avons optimisé leurs structures dans le vide avant de simuler le solvant par un simple calcul d'énergie avec COSMO. Nous n'avons pas pu déterminer d'état ^{3}MC pour ces trois composés. En revanche, pour les complexes **16** à **21**, il a été possible de déterminer des états excités triplets de différentes natures. Nous avons rassemblé sur la figure 6.19 les principales caractéristiques géométriques de chaque état que nous avons déterminé pour chaque complexe. Les calculs de fréquences ont montré qu'il s'agit de mimima sur leurs SEP. Pour l'ensemble de ces complexes, les couples HOMO/LUMO associés aux états fondamentaux ainsi que les couples SOMO/SOMO+1 associés aux états triplets sont présentés en annexe A.13-A.21. D'autres états ont été déterminés comme n'étant pas des minima et ne figurent pas ici. Toutefois, nous les inclurons par la suite dans nos discussions.

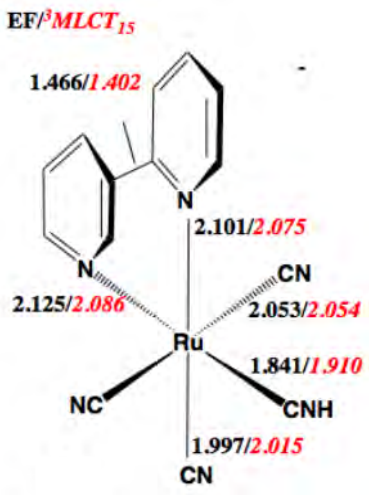
Sur des critères purement thermodynamiques, les énergies des états fondamentaux que nous avons déterminées sont cohérentes avec l'ordre de protonation proposé par les expérimentateurs : (i) le complexe **15** est plus stable de 2,53 kcal/mol que le complexe **14** (ii) le complexe **17** est plus stable que ses deux homologues **16** et **18**, respectivement de 2,43 kcal/mol et de 0,60 kcal/mol (iii) le complexe **20** est plus stable de 0,75 kcal/mol que le complexe **19**. Etant donné que ces différences d'énergie restent assez faibles et que les charges NPA sur chaque atome d'azote des ligands CN sont très proches et ne permettent donc pas de discuter de l'ordre de protonation, nous avons choisi de continuer à traiter sans discrimination l'ensemble de ces complexes à l'état excité. Nous avons estimé qu'il serait possible d'en obtenir de nombreuses informations.



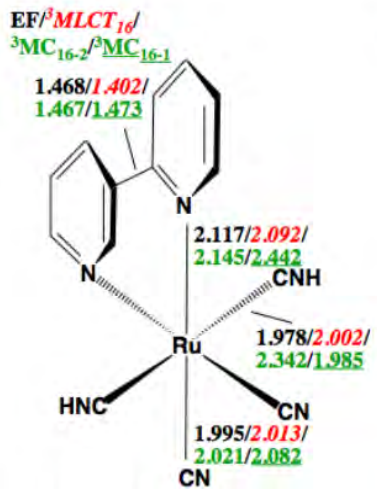
Complexe **13** (C_{2v})



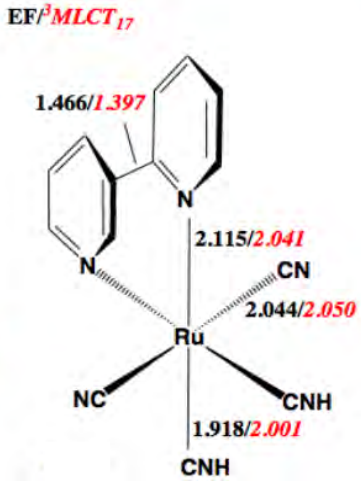
Complexe **14** (C_1)



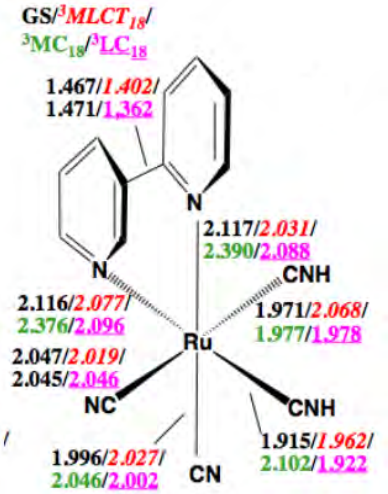
Complexe **15** (C_1)



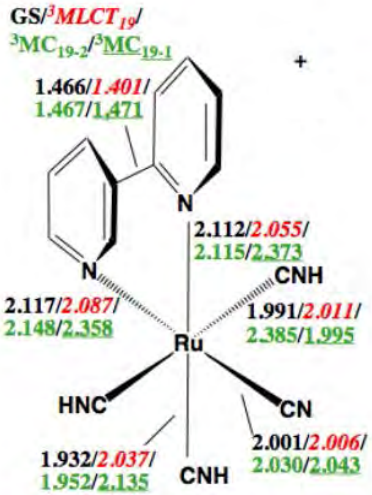
Complexe **16** (C_{2v})



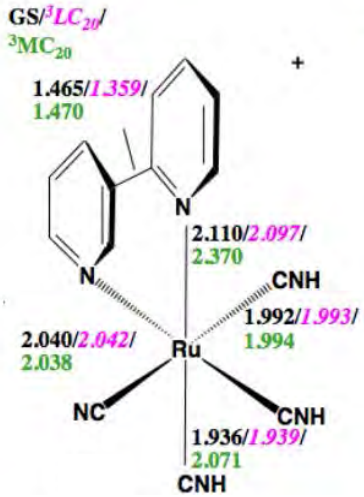
Complexe **17** (C_{2v})



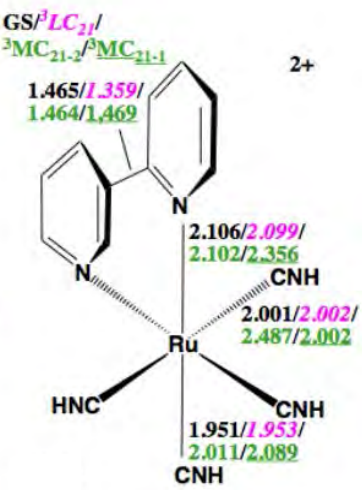
Complexe **18** (C_1)



Complexe **19** (C_s)



Complexe **20** (C_s)



Complexe **21** (C_{2v})

Figure 6.19 : longueurs des liaisons des états fondamentaux et des états excités triplets des complexes **13** à **21**

Dans l'ensemble, les observations que nous avons formulées sur les caractéristiques géométriques des différents états des complexes **10**, **11** et **12** sont valables pour ces neuf complexes. Notons qu'il n'a pas été possible de déterminer d'états ^{3}MC qui soient des minima pour le complexe **17**. Par ailleurs, pour les complexes **14** et **18** possédant un ligand CN en position *trans* d'un ligand CNH, nous avons caractérisé un état ^{3}MC pentacoordiné avec perte du ligand CNH comme présenté sur la figure 6.20 dans le cas de l'état $^3MC_{18\text{-}2}$. La formation d'un tel état nous semble être un témoin du fort caractère σ-donneur des ligands CN. Il a aussi été possible de déterminer des états ^{3}MC où deux ligands CNH en position *trans* l'un de l'autre s'éloignent du métal. Par exemple, la SOMO+1 associée à l'état $^3MC_{16\text{-}2}$ est présentée sur la figure 6.21. On remarque encore une fois la capacité des ligands CN à contourner l'interaction antiliante avec l'orbitale Ru-d(σ)* et ainsi, à ne pas se décoordonner. Ici encore, les états ^{3}MC possèdent des géométries plutôt inhabituelles où les liaisons élongées ne sont pas forcément des liaisons qui se font face.

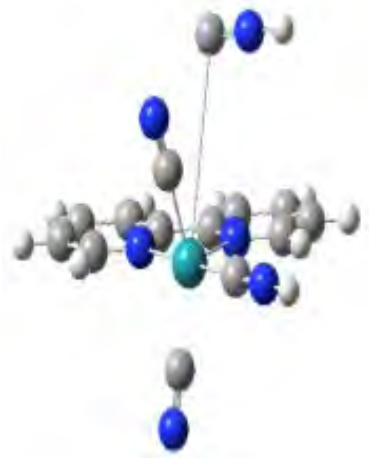


Figure 6.20 : structure de l'état $^3MC_{18\text{-}2}$

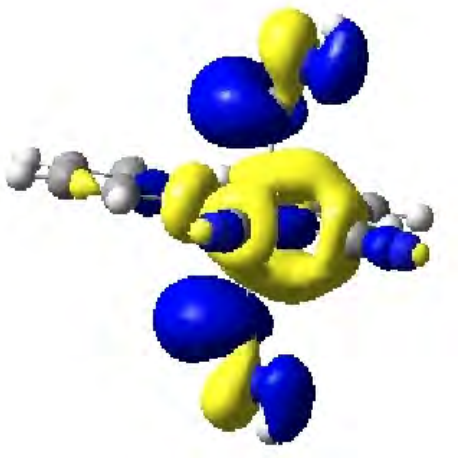


Figure 6.21 : SOMO+1 de l'état $^3MC_{16\text{-}2}$

6.2.3 Energies des états

Nous avons rassemblé sur la figure 6.22 les énergies relatives de l'ensemble des états que nous avons caractérisés pour les complexes **13** à **21** par rapport à leur état fondamental. Tous ces états sont des minima à l'exception des états ^{3}MC indiqués par des pointillés. Nous pensons que cette difficulté à converger sur un minimum pour ces états n'est pas dénuée de sens. Comme dans l'étude des complexes **10**, **11** et **12**, les états ^{3}MLCT sont déstabilisés lorsque le degré de protonation augmente, jusqu'au point où pour les complexes **20** et **21**, nous n'avons pas été en mesure de les déterminer. De même, pour un complexe donné, l'état ^{3}MC le

plus stable est déstabilisé par rapport à un complexe possédant un degré de protonation moindre. Toutefois, cette déstabilisation est ici encore moins importante que pour les états ^{3}MLCT ce qui est en accord avec les différences de propriétés σ et π des ligands CN et CNH telles que nous les avons décrites précédemment.

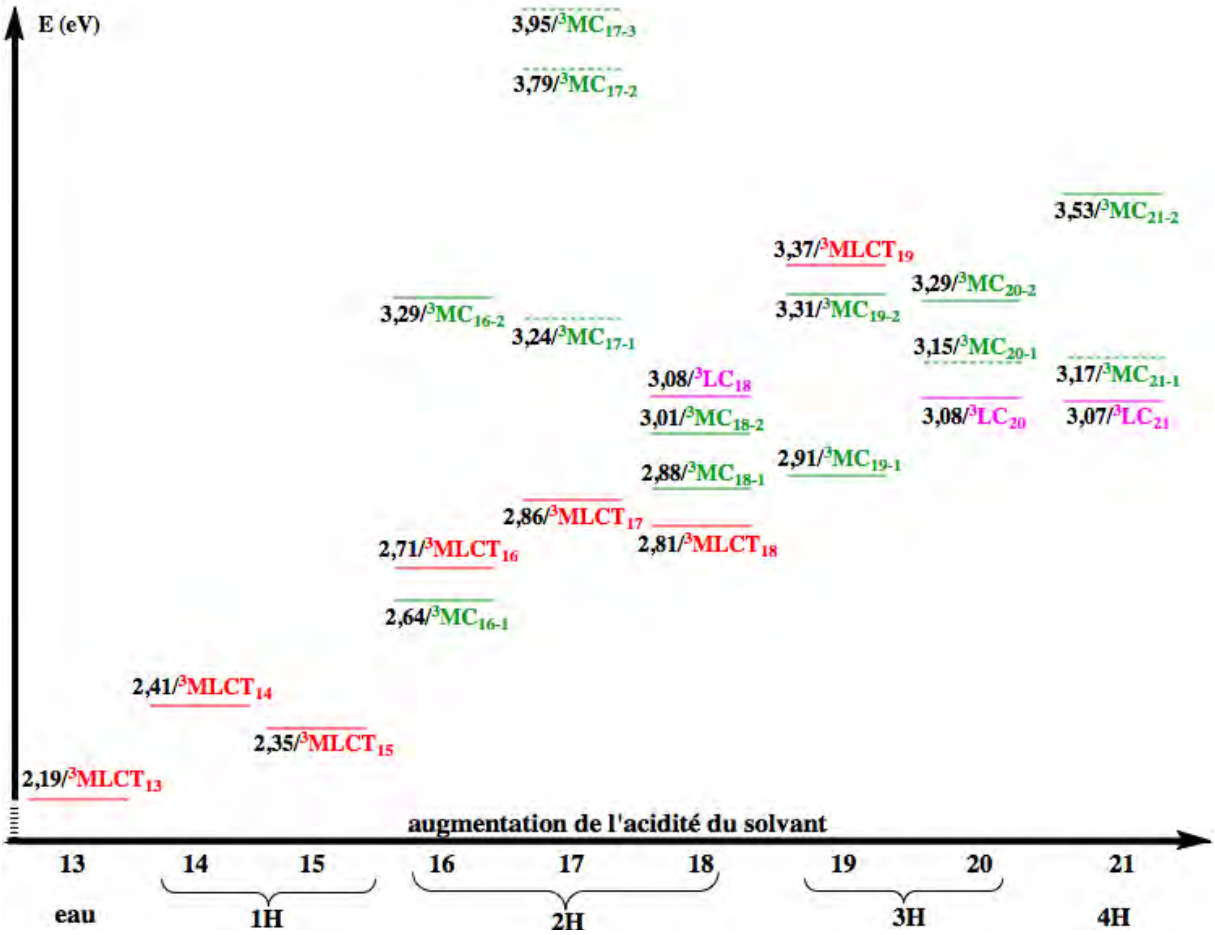


Figure 6.22 : positions énergétiques des états excités triplets par rapport à l'état fondamental dans les complexes **13** à **21**. Les états ^{3}MC indiqués en pointillés ne sont pas des minima.

Nous disposons ici d'une information supplémentaire. En effet, il a été possible de déterminer trois états ^{3}LC (avec L = bpy) pour des complexes à différents degrés de protonation. Les couples SOMO/SOMO+1 des états $^3LC_{18}$, $^3LC_{20}$ et $^3LC_{21}$ sont identiques à celui de l'état $^3LC_{12}$. La différence d'énergie adiabatique entre ces trois états ^{3}LC et leur état fondamental est constante, égale à 3,07 eV/ 3,08 eV. Cette invariance de la position des états ^{3}LC était déjà proposée par les expérimentateurs [4, 6]. Ainsi, dans ces complexes, la protonation des ligands CN influe sur les positions des états ^{3}MLCT et ^{3}MC mais pas sur celle des états ^{3}LC. Cependant, on ne peut pas pour autant en conclure que l'énergie des OM π et π* impliquées dans ces transferts et centrées sur le ligand bpy ont des énergies invariantes au cours des protonations successives.

Etant donné que nous ne pouvons pas comparer les énergies de ces OM entre des composés n'ayant pas la même charge, nous les avons comparées dans les états fondamentaux des isomères diprotonés **16**, **17** et **18**. Ce faisant, nous souhaitons analyser s'il existe une variation de l'énergie des OM π et π* du ligand bpy selon le couple de ligands CN/CN, CN/CNH, CNH/CNH, qui est en position *trans* du ligand bpy.

Tout d'abord, remarquons que dans tous les cas, la différence d'énergie entre les OM π et π* centrées sur le ligand bpy reste égale. Néanmoins, lorsque l'on passe du complexe **16** (deux ligands CN en position *trans* du ligand bpy) au complexe **18** (un ligand CN et un ligand CNH en position *trans* du ligand bpy) puis au complexe **17** (deux ligands CNH en position *trans* du ligand bpy), on remarque que ce couple d'OM centré sur le ligand bpy est déstabilisé de manière concertée. En conséquent, la différence d'énergie reste la même.

Le ligand CNH exerce donc un effet déstabilisant sur les OM frontières centrées sur le ligand bpy. Il est très probable que cet effet soit une conséquence de la stabilisation des OM Ru-d(π) par le ligand CNH. Le ligand bpy étant lui même un ligand π-accepteur (primaire), la stabilisation des OM Ru-d(π) entraîne un moins bon recouvrement liant avec l'OM π* vacante centrée sur le ligand bpy. Cette dernière est donc déstabilisée. A l'inverse, le recouvrement antiliant entre l'OM Ru-d(π) et l'OM π occupée centrée sur le ligand bpy augmente, elle est donc aussi déstabilisée. Il est envisageable que cette tendance, dans une moindre mesure que la stabilisation des OM Ru-d(π) par les ligands CNH, puisse contribuer à la déstabilisation des états ^{3}MLCT. Toutefois, l'interaction antiliante entre les OM Ru-d(π) et l'OM de type π centrée sur le ligand bpy devrait aussi déstabiliser les OM Ru-d(π).

Il est délicat de tirer plus de conclusions. Il est évident que de nombreuses interactions sont à considérer, chacune influant sur une autre.

6.2.4 Propriétés photophysiques des complexes **13** à **21**

Nous avons déterminé les énergies d'émission de chaque état ^{3}MLCT et de chaque état ^{3}LC par un calcul ΔSCF. Nous avons rassemblé dans le tableau 6.2 ces énergies, celles déterminées expérimentalement à 298 K lorsque l'on place le complexe **13** dans des solutions à différentes concentrations en H_2SO_4 ainsi que celles obtenues par méthylation des ligands CN. L'ensemble des données expérimentales sont issues d'expériences réalisées à température ambiante. Nous avons ajouté dans ce tableau les durées de vie de luminescence observées pour chaque concentration d'acide. On constate que ces durées de vie augmentent, ce qui est, ici encore, en accord avec le peuplement progressif des états ^{3}LC pour lesquels le couplage

spin-orbite est faible.

		1H/1CH_3		2H/2CH_3				3H/3CH_3		4H/4CH_3
Etat	$^3MLCT_{13}$	$^3MLCT_{14}$	$^3MLCT_{15}$	$^3MLCT_{16}$	$^3MLCT_{17}$	$^3MLCT_{18}$	$^3LC_{18}$	$^3MLCT_{19}$	$^3LC_{20}$	$^3LC_{21}$
λ_{em} (calc)	610/2,03	541/2,29	557/2,23	506/2,45	495/2,50	519/2,39	502/2,47	411/3,02	504/2,46	506/2,45
λ_{em}(exp)	610/2,03 H_2O	^3MLCT = 545/2,27 H_2SO_4 12 N			^3MLCT = 516/2,40 H_2SO_4 15 N				^3LC = 471/2,63 H_2SO_4 concentré	
τ [6]	100 ns	300 ns			1,1 µs				100 µs	
λem (exp) [6]	610/2,03	-----	546/2,27 1CH_3	-----	510/2,43 2CH_3	-----	-----	-----	478/2,59 3CH_3	472/2,63 4CH_3

Tableau 6.2 : longueurs d'onde (nm) et énergies d'émission (eV) des complexes **13** à **21**, expérimentales (298 K) et théoriques.

On estime qu'à une concentration en acide donnée, une espèce protonée est majoritaire bien que les différents équilibres acido-basiques impliquent que l'on a nécessairement plusieurs espèces de charges différentes en présence et éventuellement des isomères de même charge. Par analogie avec les expériences basées sur la méthylation, notons que les espèces formées successivement en milieu acide seraient les complexes **15**, **17**, **20** et **21**.

Nos résultats suivent les tendances expérimentales, c'est à dire un déplacement vers le bleu des énergies d'émission que ce soit lorsque l'acidité de la solution ou le degré de méthylation augmentent.

On peut d'ores et déjà écarter l'état $^3MLCT_{19}$, dont la longueur d'onde d'émission est trop conséquemment déplacée vers le bleu par rapport aux données expérimentales. Toutefois, hormis le complexe **19** et sur la simple considération des énergies d'émission ΔSCF, nos résultats ne permettent pas de déterminer quel isomère est responsable des propriétés de luminescence en milieu acide. Pour les états $^3LC_{20}$ et $^3LC_{21}$, nos calculs sont dans la gamme des résultats expérimentaux. Pour le complexe **18**, il semble que l'état $^3MLCT_{18}$ étant plus stable que l'état $^3LC_{18}$, ce serait depuis celui-ci qu'on observerait de la luminescence.

Bien que nous n'ayons pas pu déterminer d'états de transition, nous pouvons discuter de la possibilité que les états ^3MC piègent certains états ^3MLCT ou ^3LC sur des considérations de stabilité thermodynamique. Pour cela, on se réfère à nouveau à la figure 6.22.

Nous n'avons pas pu caractériser d'état ^3MC pour les trois espèces anioniques **13**, **14** et **15**. Pour le complexe **17**, dont l'homologue méthylé a été identifié, les états ^3MC sur lesquels nous avons convergé ne sont pas des minima sur leurs SEP. Ceci nous semble être un résultat en faveur d'une possible luminescence depuis l'état $^3MLCT_{17}$ et éventuellement de la

photostabilité de cette espèce. En revanche, pour ses homologues diprotonés **16** et **18**, dont les expérimentateurs pensent qu'ils ne sont pas formés en milieu acide, les énergies relatives des états ^{3}MLCT et ^{3}MC indiquent que les états émissifs sont susceptibles d'être piégés à température ambiante.

Pour le complexe **19**, l'état $^3MC_{19\text{-}1}$ est plus stable de 0,46 eV (10,6 kcal/mol) que l'état $^3MLCT_{19}$. Il est donc improbable que ce complexe puisse être luminescent à température ambiante. L'état $^3MC_{19\text{-}2}$ est lui aussi plus stable que l'état $^3MLCT_{19}$. On peut s'interroger sur la stabilité photochimique d'un tel complexe. Pour les espèces **20** et **21**, les états ^{3}MC se situent respectivement 4,8 kcal/mol et 10,6 kcal/mol plus hauts en énergie que les états ^{3}MLCT.

Ces résultats sont encourageants et vont dans le sens de l'interprétation des expérimentateurs.

En conclusion, la position relative des états triplets tend à confirmer ce qui a été anticipé expérimentalement par analogie avec la méthylation du complexe **13**, c'est à dire une émission à température ambiante des complexes **17**, **20** et **21**. Sur la simple base du calcul ΔSCF et étant dans l'impossibilité de déterminer des états ^{3}MC pour les espèces monoprotonées **14** et **15**, nous ne disposons par d'arguments autres que thermodynamiques (EF) sur la formation de l'un ou l'autre de ces complexes. Pour compléter cette étude, nous avons calculé les VRES à partir des états ^{3}MLCT et ^{3}LC des complexes **16** à **21**.

6.2.5 Détermination des VRES des complexes **16** à **21** et **13** à **15**

a) VRES des isomères **16**, **17** et **18** du complexe $[Ru(bpy)(CN)_2(CNH)_2]$

Il est possible que le complexe $[Ru(bpy)(CN)_2(CNH)_2]^{2+}$ existe sous la forme de trois isomères que nous avons nommés les complexes **16**, **17** et **18**. Selon les expérimentateurs, par analogie avec la méthylation, l'isomère **17** se formerait préférentiellement. Nous avons représenté sur la figure 6.23, les VRES obtenus à partir des états $^3MLCT_{16}$, $^3MLCT_{17}$ et $^3MLCT_{18}$ à 298 K. Ces trois VRES présentent des maxima d'émission proches de l'expérience. Le spectre d'émission obtenu à partir de l'état $^3MLCT_{16}$ est très structuré, même à cette température qui généralement déstructure les VRES, et s'approche de celui obtenu pour le complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ à 77 K, avec la même progression vibrationnelle. Expérimentalement, à 298 K, aucun spectre possédant cette structure n'a été observé, que ce soit en augmentant l'acidité de la solution ou lors de la méthylation. De plus, comme nous

l'avons vu, il est possible que l'état $^3MC_{16-1}$ puisse désactiver cet état ^3MLCT. Nous écartons ainsi la luminescence depuis ce complexe.

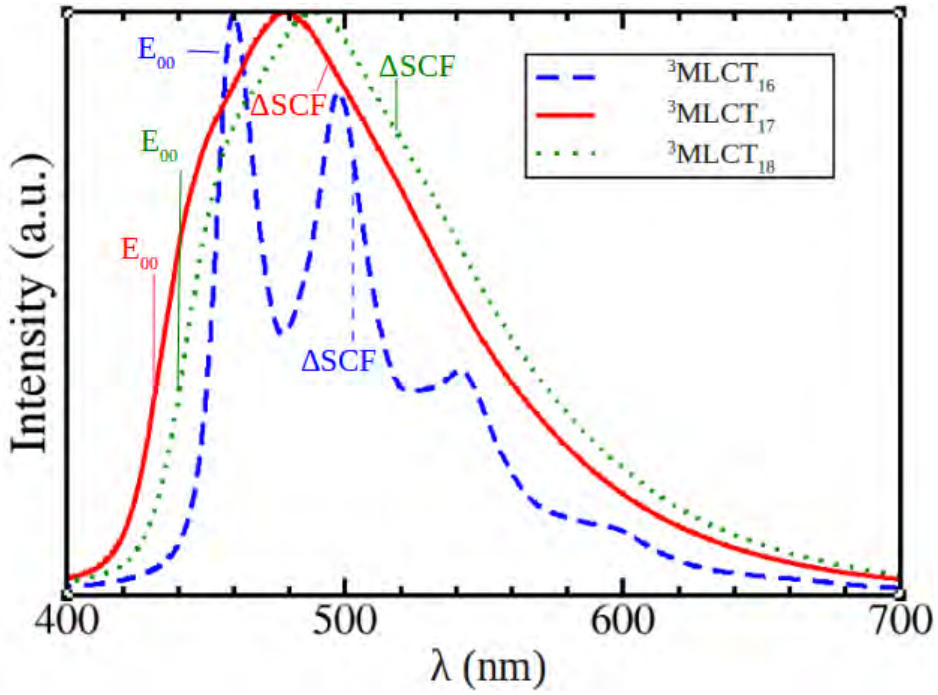


Figure 6.23 : VRES des états ^3MLCT des complexes **16**, **17** et **18** à 298 K.

En revanche, le complexe **17** possède tous les critères requis pour être à l'origine de la luminescence. D'une part son spectre d'émission possède la forme d'une gaussienne, ce qui est observé expérimentalement et l'accord théorie/expérience des longueurs d'onde d'émission est bon. D'autre part, tous les états $^3MC_{17}$ que nous avons tenté de caractériser ne sont pas des minima et sont bien moins stables que l'état ^3MLCT. Cette tendance ne semble pas être un hasard. Pour tous les complexes **16** à **21**, nous avons pu caractériser au moins un état ^3MC minimum sur sa SEP. Il semble donc que les états $^3MC_{17}$ soient très difficilement accessibles en DFT et hauts en énergie.

Le spectre d'émission calculé à partir de l'état $^3MLCT_{18}$ possède aussi la forme d'une gaussienne et tout comme pour le complexe **17**, il est centré aux alentours de 480 nm. Cependant, l'état $^3MC_{18}$ n'étant situé que 0,07 eV (1,61 kcal/mol) au-dessus de cet état MLCT, il n'est pas à exclure que ce dernier puisse être désactivé ou bien que son émission soit de très faible intensité. Le spectre d'émission obtenu à partir de l'état $^3LC_{18}$ est structuré, similaire au spectre d'émission du complexe $[Rh(bpy)_3]^{3+}$ [4, 6]. Rien de tel n'a été observé pour un degré analogue de méthylation.

En conclusion, le complexe **17** possède le plus de critères positifs. Il est

vraisemblablement le principal responsable de la luminescence observée lorsque le complexe **13** est placé dans de l'acide sulfurique à 15 N.

b) VRES des isomères **19** et **20** du complexe $[Ru(bpy)(CN)(CNH)_3]^+$

Nous avons calculé les VRES à 298 K des espèces triprotonées **19** et **20** à partir des états $^3MLCT_{19}$ et $^3LC_{20}$. Ces spectres sont présentés sur la figure 6.24. L'état $^3MLCT_{19}$ pourrait émettre vers 400 nm ce qui est environ 0,5 eV plus énergétique que l'émission observée expérimentalement pour le complexe triméthylé $[Ru(bpy)(CN)(CNCH_3)_3]^+$. La forme de ce VRES ne présente aucune ressemblance avec les spectres d'émission expérimentaux, que ce soit lorsque le complexe **13** est en milieu acide ou lors de la méthylation. De plus, les deux états $^3MC_{19}$ sont plus stables que l'état $^3MLCT_{19}$, dont un, de 10,61 kcal/mol. Le complexe **19** ne remplit aucun de nos critères. Même s'il se formait, il semble impossible qu'il soit luminescent à température ambiante.

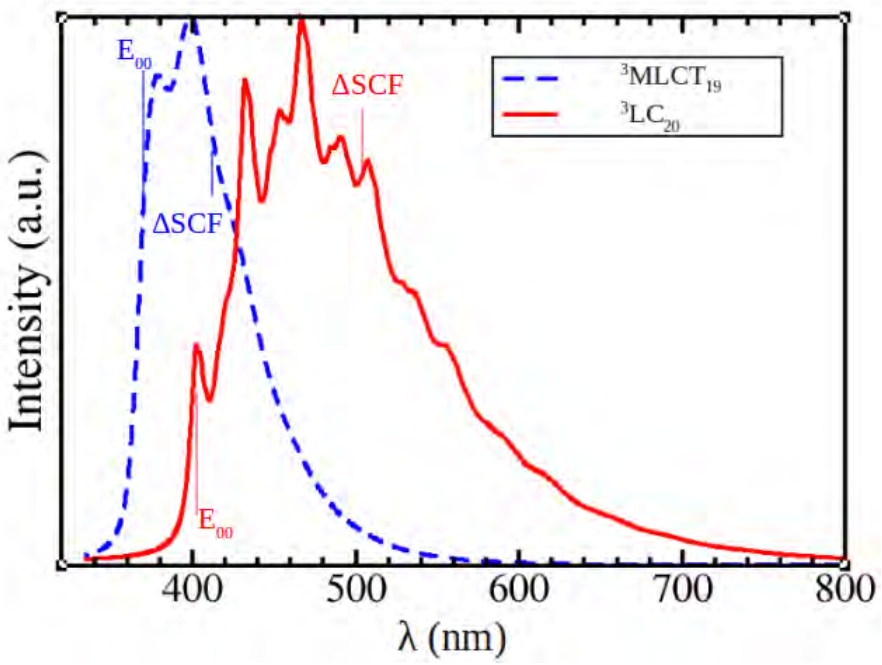


Figure 6.24 : VRES des états $^3MLCT_{19}$ et $^3LC_{20}$ à 298 K.

A l'inverse, le complexe **20** remplit tous les critères. Le VRES obtenu à partir de l'état $^3LC_{20}$ est similaire au spectre d'émission expérimental de l'espèce triméthylée, il est structuré et centré à 465 nm pour 478 nm expérimentalement. L'état $^3MC_{20\text{-}1}$ n'est pas un minimum sur sa SEP. L'état $^3LC_{20}$ est plus stable que l'état $^3MC_{20\text{-}2}$ de 4,84 kcal/mol. Nous pensons donc que c'est bien le complexe **20** qui est à l'origine de la luminescence observée

expérimentalement.

c) VRES du complexe **21**, $[Ru(bpy)(CNH)_4]^{2+}$

Nous avons déterminé les VRES du complexe **21** à 298 K et à 77 K à partir de l'état $^3LC_{21}$. Le VRES obtenu à 298 K, présenté sur la figure 6.25, reproduit parfaitement les observations expérimentales que ce soit pour l'espèce tetraméthylée ou lors de l'étude des propriétés photophysiques du complexe **13** dans l'acide sulfurique concentré (18 N).

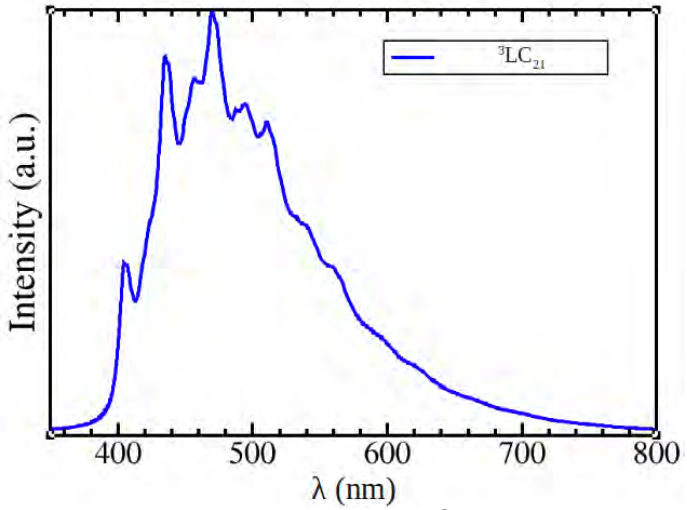


Figure 6.25 : VRES de l'état $^3LC_{21}$ à 298 K

Nous avons aussi déterminé ce VRES à 77 K pour nous comparer aux résultats obtenus par les expérimentateurs pour les complexes $[Ru(bpy)(CNCH_3)_4]^{2+}$ et $[Rh(bpy)_3]^{3+}$ [7]. Cette comparaison est réalisée sur la figure 6.26.

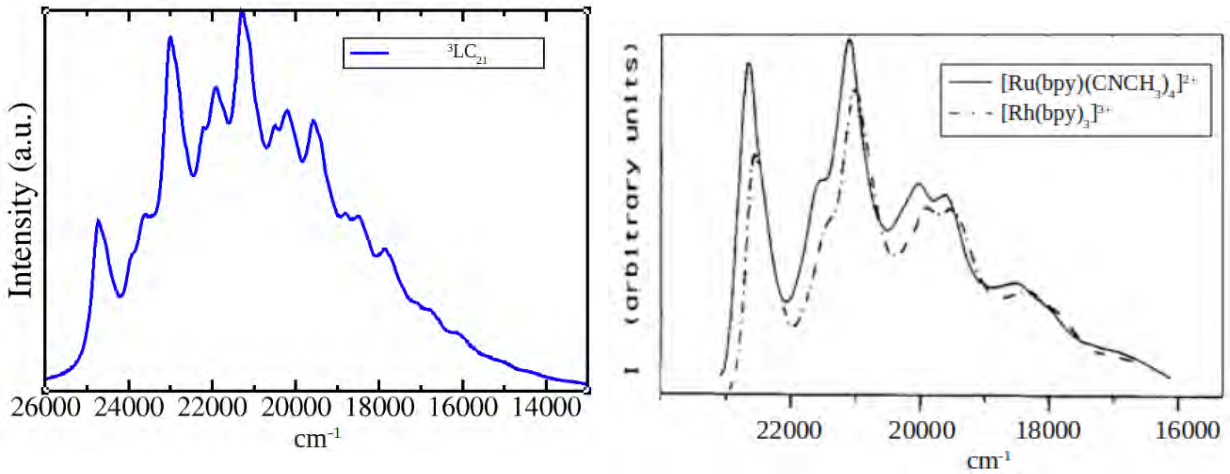


Figure 6.26 : Comparaison entre le VRES de l'état $^3LC_{21}$ et les spectres d'émission des complexes $[Ru(bpy)(CNCH_3)_4]^{2+}$ et $[Rh(bpy)_3]^{3+}$ à 77 K [7].

L'accord théorie/expérience est remarquable. Toutefois, nous avons des interrogations sur la bande centrée entre 24 000 et 25 000 cm^{-1} sur le VRES obtenu pour l'état $^3LC_{21}$ qui n'apparaît pas sur les spectres expérimentaux. Nous ne savons pas si elle n'est pas détectée expérimentalement car se situant hors de la gamme de détection des spectrophotomètres employés ou bien si nos calculs surestiment la contribution de l'E_{00} qui se situe dans cette gamme d'énergie.

d) Complexes **13**, **14** et **15**

Pour les complexes **13**, **14** et **15**, nous ne disposons que de très peu d'informations. Toutefois, si on s'accorde à dire que le complexe **17** est la seule espèce dont on observe la luminescence, sa formation implique nécessairement que le complexe **15** est d'abord présent en solution. Sa formation est primordiale quant à la suite des observations tandis que celle du complexe **14** n'est pas nécessaire. Ceci est le seul argument que nous pouvons émettre en faveur du complexe **15** (avec la série spectrochimique)

Pour le complexe **13**, nous avons souhaité nous faire une idée de la forme du VRES à partir de l'état $^3MLCT_{13}$. Expérimentalement, à 77 K, ce complexe possède la structure type $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Pour minimiser le temps de calcul, nous avons optimisé sans bases diffuses l'état fondamental et l'état ^3MLCT (CPCM) de ce complexe anionique et, à 77 K, nous avons effectivement obtenu un VRES présentant la structure observée expérimentalement.

Note : à l'issue de ces études, nous avons constaté que les VRES obtenus à partir des états ^3MLCT où un ligand CNH est face au ligand bpy qui accepte l'électron ne présentent jamais la structure fine obtenue pour le complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Les ligands CNH semblent exercer un effet *trans* sur les ligands bpy qui empêche la manifestation de la progression vibrationnelle régulièrement observée pour des spectres d'émission observés à partir des états ^3MLCT de complexes polypyridyles de ruthénium.

Conclusion

Nous avons pu déterminer les positions thermodynamiques relatives des états excités triplets qui régissent les propriétés photophysiques des complexes **13** à **21**. Lorsque le degré de protonation de ces complexes augmente, on remarque une déstabilisation de ces états triplets. Toutefois, contrairement aux complexes **10** à **12**, les complexes **13**, **15**, **17**, **20** et **21** présentent tous de la luminescence à température ambiante. Le remplacement d'un ligand bpy par deux ligands CN ou CNH favorise donc cette propriété par un champ de ligands plus prononcé qui permet de conserver un écart thermodynamique suffisant entre l'état émissif et l'état ^{3}MC.

Nous ne pouvons pas nous prononcer de manière irrévocable sur l'ordre de protonation de ces espèces mais l'association de la caractérisation des états excités par la DFT et de la modélisation des VRES reste une perspective très prometteuse pour quiconque souhaite réaliser de la spectroscopie *in silico*.

Cette première détermination d'états ^{3}LC (avec L = bpy) sur plusieurs complexes polypyridyles de ruthénium nous a permis de remarquer que leur position énergétique par rapport à l'état fondamental est indépendante des ligands se trouvant en position *trans* du ligand bpy. Par ailleurs, la bonne superposition des VRES obtenus à partir de ces états ^{3}LC avec le spectre d'émission du complexe $[Rh(bpy)_3]^{3+}$ semble indiquer que la nature du métal n'influe pas non plus de manière prononcée sur cette position.

Références bibliographiques

[1] J. N. Demas, T. F. Turner, G. A. Crosby, *Inorg. Chem.*, **1969**, *8*, 674.

[2] S. H. Peterson and J. N. Demas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 7880.

[3] J. N. Demas, J. W. Addington, S. H. Peterson, E. W. Harris, *J. Phys. Chem.*, **1977**, *81*, 1039-1043.

[4] S. H. Peterson and J. N. Demas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 6571-6577.

[5] C. A. Bignozzi, C. Chiorboli, M. T. Indelli, M. A. R. Scandola, G. Varani, and F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7872-7873.

[6] F. Scandola and M. T. Indelli, *Pure Appl. Chem.*, **1988**, *60*, 973-980.

[7] M. T. Indelli, C. A. Bignozzi, A. Marconi, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 7383-7386.

[8] J. Davila, C. A. Bignozzi and F. Scandola, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 1373-1380.

[9] C. J. Timpson, C. A. Bignozzi, B. P. Sullivan, E. M. Kober, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 2915-2925.

[10] J.-F. Guillemoles, V. Barone, L. Joubert and C. Adamo, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 11354-11360.

[11] M. Kovacs, A. Horvath, *J. Photochem. Photobiol. A: chemistry*, **2004**, *163*, 13-19.

[12] M. D. Ward, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 3128.

[13] M. Kovacs, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, *360*, 345-352.

[14] L. Fodor, G. Lendvay, A. Horvath, *J. Phys. Chem.*, **2007**, *111*, 12891-12900.

[15] P. Hummel, J. Oxgaard, W. A. Goddard III, H. B. Gray, *J. Coord. Chem.*, **2005**, *58*, 41-45.

[16] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1951**, *18*, C71.

[17] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2939.

[18] Nyberg M., Probing Adsorbate-Surface Chemical Bonds Using Ab initio Techniques Combined with X-ray Spectroscopy. M. S. Thesis, Stockholm University, Stockolm, Sweden, **2000**.

Conclusion générale

Tout au long de nos travaux, par une approche transversale théorie/expérience, nous avons cherché à mettre en avant la qualité des résultats que l'on peut obtenir par des calculs DFT, U-DFT et TDDFT lorsque l'on souhaite décrire et comprendre les propriétés photophysiques de complexes polypyridyles de ruthénium.

De manière générale, nous avons retrouvé avec une bonne précision les spectres d'absorption des composés étudiés par les calculs TDDFT tout en attribuant la nature des transitions formant chaque bande d'absorption. Là où le calcul ΔSCF nous a semblé quelque peu trop imprécis pour la description des maxima des bandes d'émission, l'emploi du programme Orca_asa pour le calcul des VRES nous a permis d'atteindre une précision tout à fait remarquable, proche de 0,2 eV. Pour comprendre l'observation ou l'absence de luminescence à température ambiante, il était nécessaire de décrire les états ^{3}MC qui constituent la pierre angulaire de nos études car ce sont ces états qui désactivent les états émissifs. Nous avons développé une certaine capacité à analyser les orbitales moléculaires de l'état fondamental ainsi que les SOMO du premier état excité que l'on caractérise par le calcul U-DFT et qui est dans la plupart des cas l'état émissif. Or, seule cette analyse préliminaire peut ensuite permettre d'anticiper quelles seront les géométries et les SOMO impliquées dans la formation des états ^{3}MC et donc de les optimiser. Pour certains systèmes, pour sortir d'une vision purement thermodynamique et discuter de la possibilité qu'un état ^{3}MC piège un état ^{3}MLCT, nous avons été en mesure de caractériser l'état de transition qui les relie. Nous avons ainsi pu construire notre raisonnement et appréhender les propriétés photophysiques de ces complexes à la fois par des considérations thermodynamiques mais aussi cinétiques. A chaque fois, celles-ci se sont avérées être cohérentes avec les observations expérimentales.

L'analyse NBO nous a été très précieuse. En tant qu'outil d'exploration de la liaison chimique, nous avons pu comparer des systèmes voisins et comprendre leurs différences. C'est aussi cet outil qui nous a permis d'entretenir un dialogue permanent avec nos collaborateurs expérimentateurs, notamment sur les modèles chimiques dominants, que ce soit sur les natures des liaisons et des ligands, les degrés d'oxydation ou encore les phénomènes de délocalisation électronique.

Nous avons mis en évidence que seul un bon compromis entre les propriétés π-accepteur et σ-donneur des ligands phosphorés coordonnés aux fragments $[Ru(bpy)_2]^{2+}$ et $[Ru(tpy)(bpy]^{2+}$ pouvait permettre d'accéder à l'observation de luminescence à température

ambiante. En nous appuyant sur les positions relatives des états ^{3}MLCT et ^{3}MC par rapport aux états fondamentaux, nous avons pu classifier ces ligands phosphorés selon leurs propriétés π-accepteur et σ-donneur.

Au cours de l'étude des complexes $[Ru(bpy)_2(LL')]^{2+}$ avec (LL' = Mesdab ou pyrim), nous avons décrit leurs potentiels d'oxydation et de réduction en calculant la différence d'énergie adiabatique entre l'état fondamental et l'espèce oxydée relaxée ainsi qu'entre l'état fondamental et l'espèce réduite relaxée. Cette méthode a été étendue avec succès aux potentiels de deuxième oxydation et de deuxième réduction. En sus des propriétés photophysiques, nous avons ainsi complété notre panel de techniques par la possibilité d'anticiper les différences de propriétés électrochimiques de complexes polypyridyles de ruthénium. La stratégie de stabilisation de l'état ^{3}MLCT en substituant un ligand bpy dans le complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ par le ligand Mesdab ou le ligand pyrim est très fonctionnelle, et même trop dans le cas du complexe **Mesdab**, ce dernier émettant dans l'IR.

Nous avons mis à profit les nombreuses études des propriétés photophysiques réalisées sur les complexes $Ru(bpy)_2(CN)_2$ et $[Ru(bpy)(CN)_4]^{2-}$ en milieu acide pour mettre une fois de plus à l'épreuve nos outils. Les résultats sont très encourageants et laissent entrevoir les nombreuses possibilités que devraient permettre la combinaison de la DFT et de la détermination des VRES notamment pour quiconque souhaite développer une pratique de spectroscopie *in silico*. Ces objets ont aussi été l'occasion de confirmer qu'il est possible en U-DFT de caractériser pour un même complexe de nombreux états excités triplets de différente nature. Nous avons, pour la première fois, décrit des états ^{3}LC centrés sur le ligand bpy dans des complexes polypyridyles de ruthénium. De manière générale, nous avons confirmé les hypothèses des expérimentateurs quant aux positions relatives des états excités triplets au cours des protonations successives. D'après nos calculs, le ligand CNH est un meilleur ligand π-accepteur secondaire et un moins bon ligand σ-donneur que le ligand CN. Pour cette raison, la protonation d'un ligand CN déstabilise les états ^{3}MLCT mais dans une moindre mesure les états ^{3}MC, les propriétés π-accepteurs secondaires jouant sur les positions de ces deux types d'états. Par la caractérisation de plusieurs états ^{3}LC dans les dérivés du complexe $[Ru(bpy)(CN)_4]^{2-}$, nous avons montré que la position de cet état est insensible au degré de protonation. Nous avons pu comprendre les raisons, lorsque l'acidité du solvant augmente, des déplacements hypsochromes des bandes d'absorption ^{1}MLCT et des bandes d'émission, de leur structuration progressive ainsi que dans certains cas de la perte de luminescence.

Nous souhaitons vivement pouvoir mettre à profit notre expertise à toute équipe

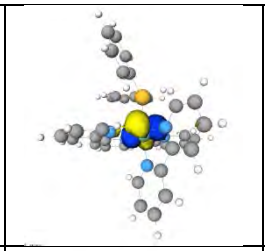
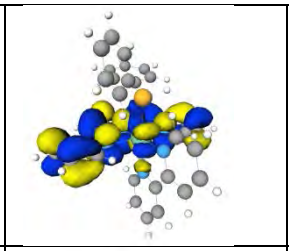
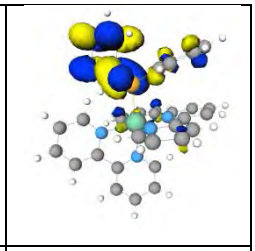
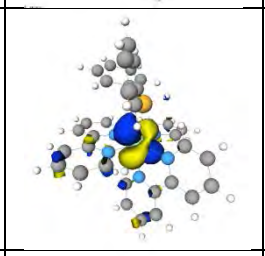
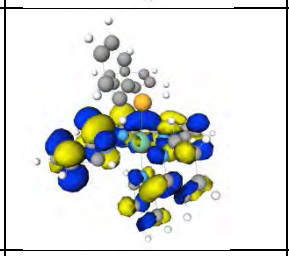
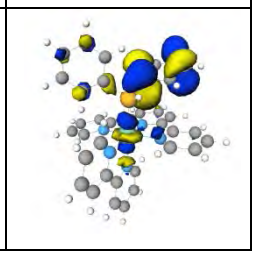
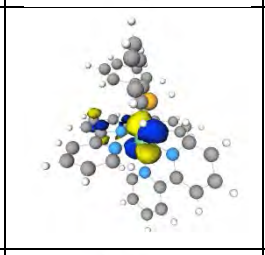
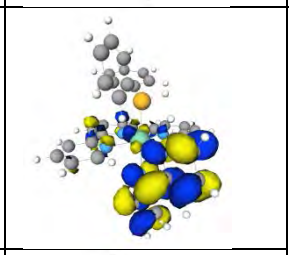
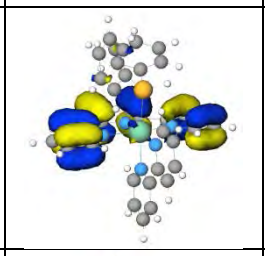
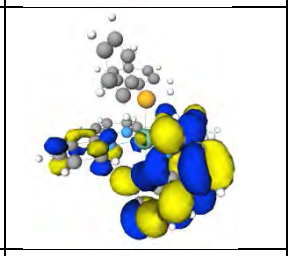
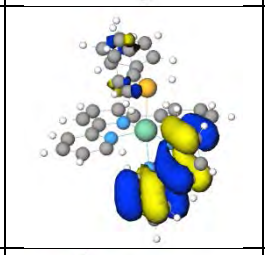
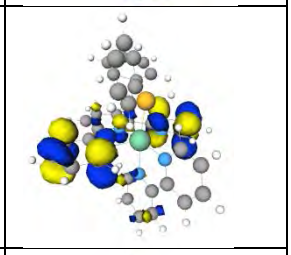
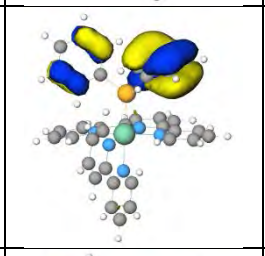
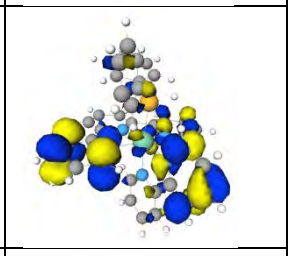
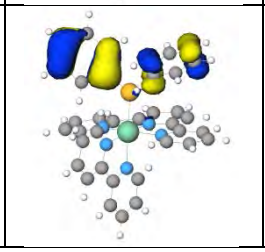
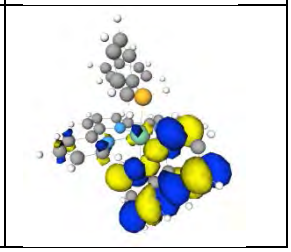
d’expérimentateurs ne souhaitant pas s’engager dans des démarches de synthèse sans étude théorique préliminaire ou encore désireuse de mieux cerner des propriétés photophysiques inattendues.

Annexes

A.1 : TDDFT du complexe **1** dans l'acétonitrile (COSMO)

	Transition	nature transition	force oscillateur	énergie eV/nm
1.	HOMO → LUMO+2	MLCT	f = 0,01	E = 2,75 eV / 451 nm
2.	HOMO-2 → LUMO		f = 0,01	E = 2,94 eV / 422 nm
	HOMO-1 → LUMO+1			
3.	HOMO-1 → LUMO+1		f = 0,05	E = 3,03 eV / 409 nm
	HOMO-1 → LUMO+2			
4.	HOMO-2 → LUMO+2		f = 0,04	E = 3,06 eV / 405 nm
5.	HOMO-2 → LUMO+1		f = 0,02	E = 3,11 eV / 399 nm
6.	HOMO-2 → LUMO		f = 0,03	E = 3,21 eV / 386 nm
	HOMO-1 → LUMO+2			
7.	HOMO-1 → LUMO+3		f = 0,02	E = 3,85 eV / 322 nm
8.	HOMO → LUMO+6		f = 0,04	E = 3,95 eV / 314 nm
9.	HOMO-2 → LUMO+4		f = 0,02	E = 4,14 eV / 300 nm
	HOMO-2 → LUMO+8			
10.	HOMO-2 → LUMO+5		f = 0,02	E = 4,16 eV / 298 nm
	HOMO → LUMO+8			
11.	HOMO-2 → LUMO+6	MLCT	f = 0,03	E = 4,22 eV / 294 nm
	HOMO-5 → LUMO	LLCT		
12.	HOMO-6 → LUMO	LLCT	f = 0,09	E = 4,22 eV / 294 nm
	HOMO-4 → LUMO	LC		
13.	HOMO-5 → LUMO	LLCT	f = 0,20	E = 4,26 eV / 291 nm
	HOMO-4 → LUMO	LC		
14.	HOMO-2 → LUMO+7	MLCT	f = 0,02	E = 4,49 eV / 276 nm
15.	HOMO-8 → LUMO	LLCT	f = 0,02	E = 4,54 eV / 273 nm

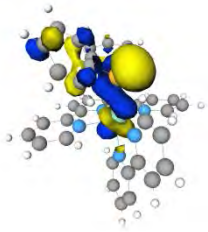
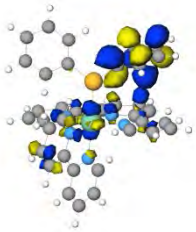
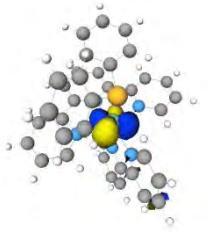
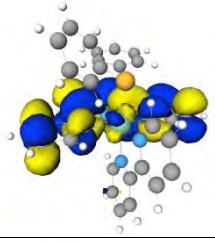
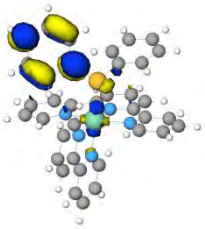
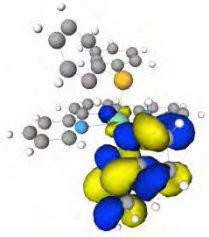
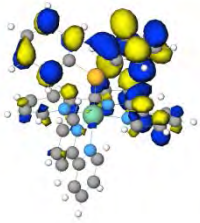
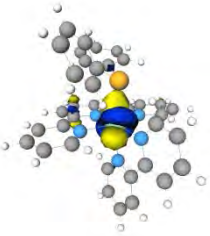
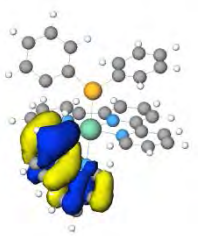
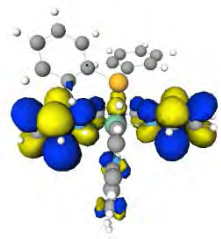
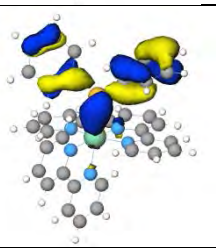
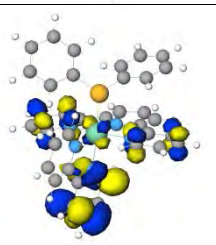
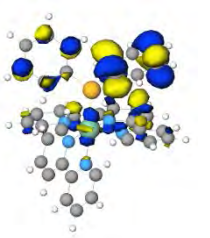
A.1 : OM de l'EF du complexe **1**

HOMO		LUMO		LUMO+7	
HOMO-1		LUMO+1		LUMO+8	
HOMO-2		LUMO+2			
HOMO-4		LUMO+3			
HOMO-5		LUMO+4			
HOMO-6		LUMO+5			
HOMO-8		LUMO+6			

A.2 : TDDFT du complexe **2** dans l'acétonitrile (COSMO)

	Transition	nature transition	force oscillateur	énergie eV/nm
1.	HOMO-3 → LUMO+1	MLCT	f = 0,02	E = 2,65 eV / 468 nm
	HOMO-2 → LUMO+1			
2.	HOMO-2 → LUMO+1	MLCT	f = 0,02	E = 2,72 eV / 456 nm
	HOMO → LUMO+3	LLCT		
3.	HOMO-1 → LUMO+2	MLCT	f = 0,01	E = 2,79 eV / 444 nm
4.	HOMO → LUMO+3	LLCT	f = 0,02	E = 2,83 eV / 438 nm
	HOMO → LUMO+4	LLCT		
5.	HOMO → LUMO+4	LLCT	f = 0,03	E = 2,87 eV / 432 nm
6.	HOMO-3 → LUMO+2	MLCT	f = 0,10	E = 3,14 eV / 395 nm
	HOMO-2 → LUMO+2			
7.	HOMO → LUMO+6	LLCT	f = 0,01	E = 3,24 eV / 383 nm
8.	HOMO → LUMO+7		f = 0,02	E = 3,46 eV / 358 nm
9.	HOMO-2 → LUMO+4	MLCT	f = 0,02	E = 3,60 eV / 344 nm
	HOMO → LUMO+9	LC		
10.	HOMO-2 → LUMO+4	MLCT	f = 0,10	E = 3,68 eV / 337 nm
	HOMO → LUMO+9	LC		
11.	HOMO-3 → LUMO+5	MLCT	f = 0,02	E = 3,79 eV / 327 nm
12.	HOMO → LUMO+10	LC	f = 0,03	E = 3,81 eV / 325 nm
13.	HOMO-4 → LUMO+1	LLCT	f = 0,02	E = 3,86 eV / 321 nm
	HOMO-2 → LUMO+5	MLCT		
14.	HOMO-1 → LUMO+7	MLCT	f = 0,06	E = 4,09 eV / 303 nm
	HOMO → LUMO+9	LC		
15.	HOMO-5 → LUMO+1	LLCT	f = 0,02	E = 4,11 eV / 302 nm

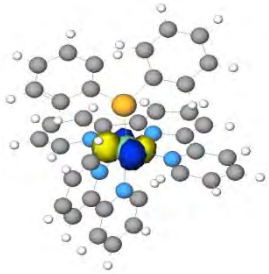
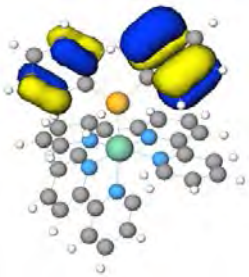
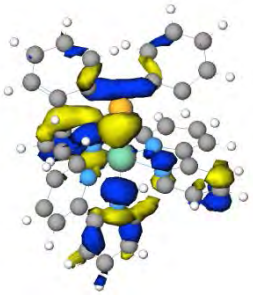
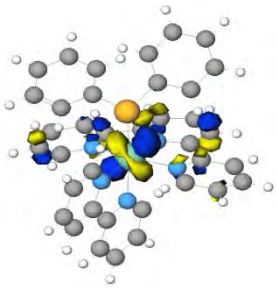
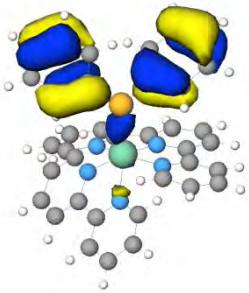
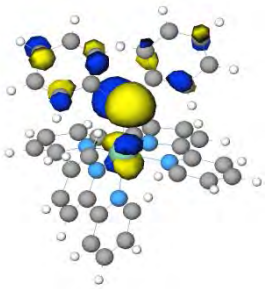
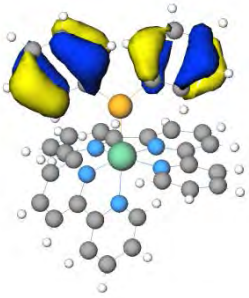
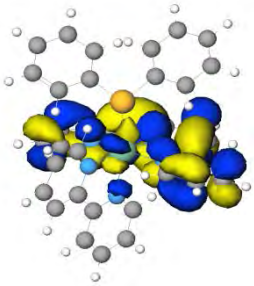
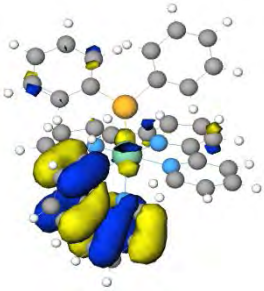
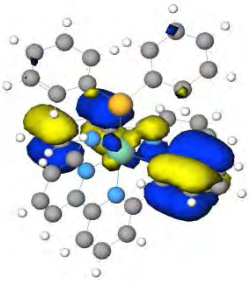
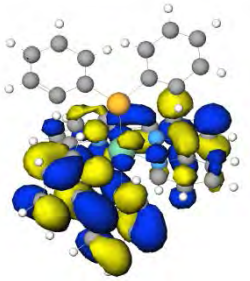
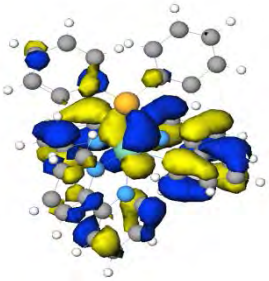
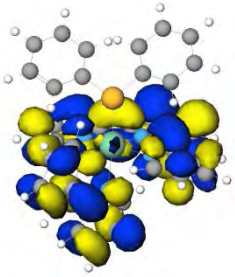
A.2 : OM de l'EF du complexe **2**

HOMO		LUMO		LUMO+7	
HOMO-1		LUMO+1		LUMO+9	
HOMO-2		LUMO+2		LUMO+10	
HOMO-3		LUMO+3			
HOMO-4		LUMO+4			
HOMO-5		LUMO+5			
		LUMO+6			

A.3 : TDDFT du complexe **3** dans l'acétonitrile (COSMO)

1.	HOMO-2 →LUMO	MLCT	f = 0,06	E = 2,57 eV / 482 nm
	HOMO-1 →LUMO			
2.	HOMO-3 →LUMO	LLCT	f = 0,02	E = 2,75 eV / 451 nm
3.	HOMO-4 →LUMO	LLCT	f = 0,18	E = 2,82 eV / 440 nm
4.	HOMO-7 →LUMO	LC	f = 0,02	E = 3,08 eV / 403 nm
	HOMO-6 →LUMO			
5.	HOMO-7 →LUMO	LC	f = 0,13	E = 3,18 eV / 390 nm
	HOMO-6 →LUMO			
6.	HOMO-8 →LUMO	LLCT	f = 0,01	E = 3,49 eV / 355 nm
7.	HOMO →LUMO+2	MLCT	f = 0,03	E = 3,50 eV / 354 nm
8.	HOMO-10→LUMO	LC/LLCT	f = 0,18	E = 3,80 eV / 326 nm
9.	HOMO-9→LUMO	LC	f = 0,03	E = 4,01 eV / 309 nm
10.	HOMO-3 →LUMO+1	LC/LLCT	f = 0,08	E = 4,05 eV / 306 nm
	HOMO-1 →LUMO+3			
11.	MLCT/LC/LLCT		f = 0,04	E = 4,09 eV / 303 nm
12.			f= 0,10	E = 4,13 eV / 300 nm
13.			f = 0,07	E = 4,5 eV / 275 nm

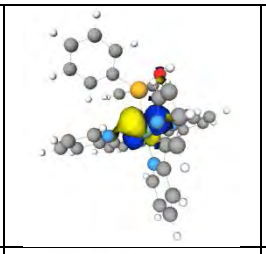
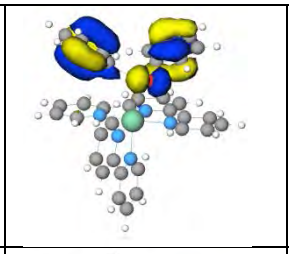
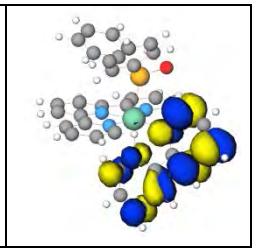
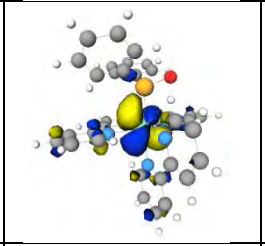
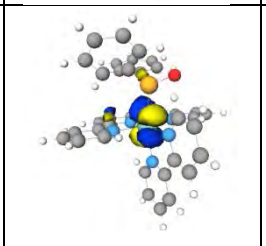
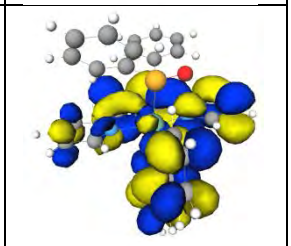
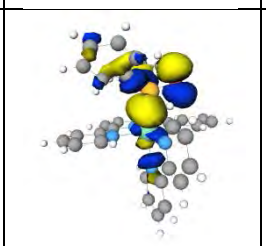
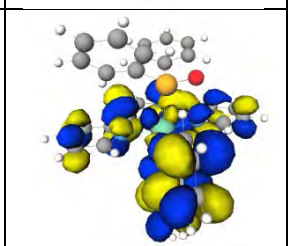
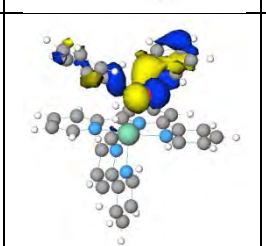
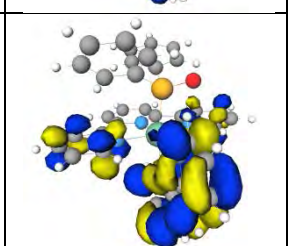
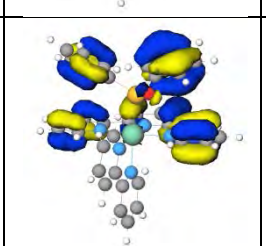
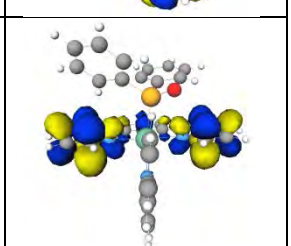
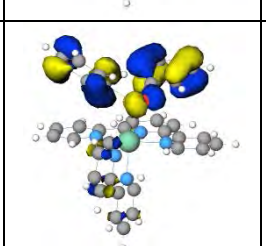
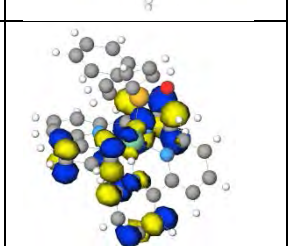
A.3 : OM de l'EF du complexe **3**

HOMO		HOMO-5		HOMO-10	
HOMO-1		HOMO-6		LUMO	
HOMO-2		HOMO-7		LUMO+1	
HOMO-3		HOMO-8		LUMO+2	
HOMO-4		HOMO-9		LUMO+3	

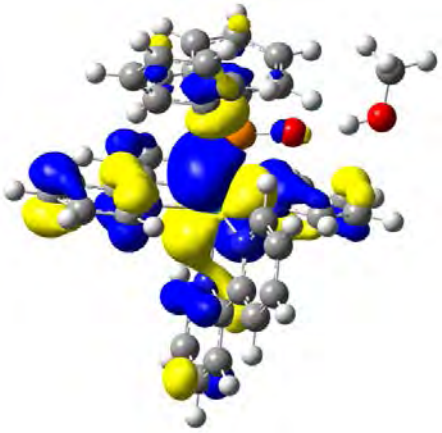
A.4 : TDDFT du complexe **4** dans l'acétonitrile (COSMO)

1.	HOMO-1 → LUMO	MLCT	f = 0,01	E = 2,45 eV / 506 nm
2.	HOMO-2 → LUMO		f = 0,05	E = 2,77 eV / 448 nm
	HOMO-2 → LUMO+1			
	HOMO-1 → LUMO+1			
3.	HOMO-2 → LUMO+2		f = 0,04	E = 2,80 eV / 443 nm
4.	HOMO-2 → LUMO+1		f = 0,04	E = 2,84 eV / 437 nm
	HOMO-2 → LUMO+2			
5.	HOMO-3 → LUMO	LLCT	f = 0,03	E = 3,01 eV / 412 nm
	HOMO-2 → LUMO	MLCT		
	HOMO-1 → LUMO+2			
6.	HOMO-1 → LUMO+3	MLCT	f = 0,01	E = 3,55 eV / 349 nm
7.	HOMO-1 → LUMO+4		f = 0,03	E = 3,69 eV / 336 nm
8.	HOMO → LUMO+6		f = 0,04	E = 3,77 eV / 329 nm
9.	HOMO-2 → LUMO+4	MLCT	f = 0,01	E = 3,79 eV / 327 nm
10.	HOMO-2 → LUMO+5	MLCT	f = 0,02	E = 3,82 eV / 325 nm
	HOMO → LUMO+7			
11.	HOMO-2 → LUMO+5	MLCT	f = 0,01	E = 3,86 eV / 321 nm
	HOMO-1 → LUMO+6			
12.	HOMO-4 → LUMO+1	LLCT	f = 0,01	E = 3,98 eV / 312 nm
13.	HOMO-1 → LUMO+5	MLCT	f = 0,05	E = 4,03 eV / 308 nm
14.	HOMO-6 → LUMO	LLCT	f = 0,04	E = 4,13 eV / 300 nm
	HOMO-5 → LUMO	LC/LLCT		
15.	HOMO-6 → LUMO	LLCT	f = 0,05	E = 4,16 eV / 298 nm
16.	HOMO-7 → LUMO	LLCT	f = 0,08	E = 4,25 eV / 292 nm

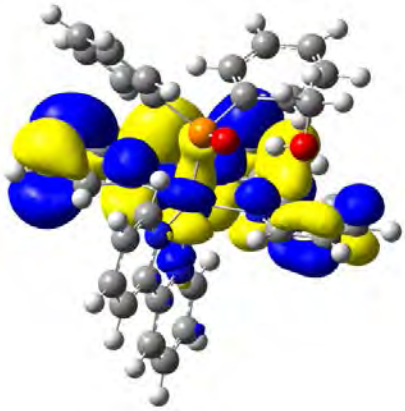
A.4 : OM de l'EF du complexe **4**

HOMO		HOMO-7		LUMO+6	
HOMO-1		LUMO			
HOMO-2		LUMO+1			
HOMO-3		LUMO+2			
HOMO-4		LUMO+3			
HOMO-5		LUMO+4			
HOMO-6		LUMO+5			

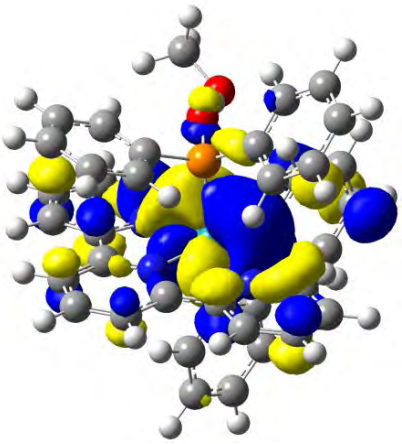
A.5 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 des états ^{3}MLCT et ^{3}MC du complexe **4.CH_3OH** (CPCM, méthanol)



HOMO

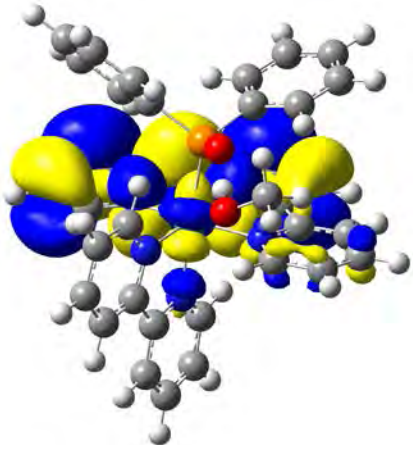


LUMO

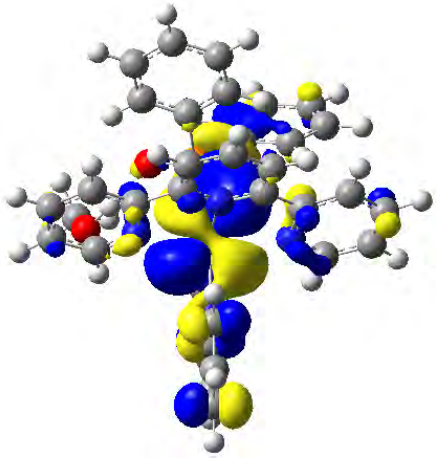


SOMO

^{3}MLCT

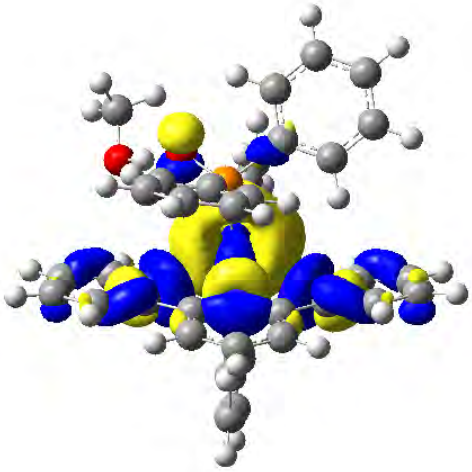


SOMO+1



SOMO

^{3}MC



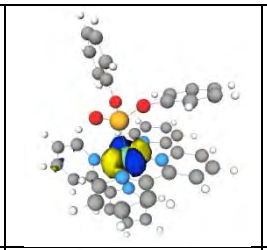
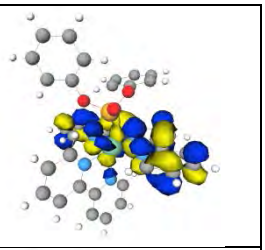
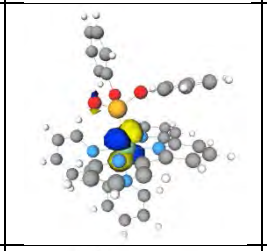
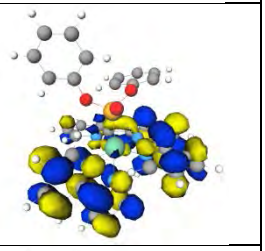
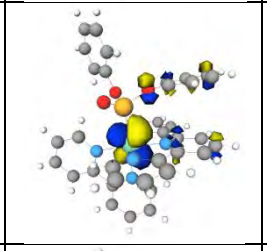
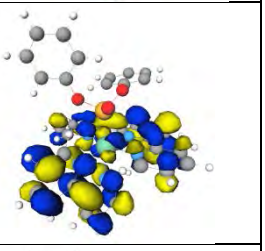
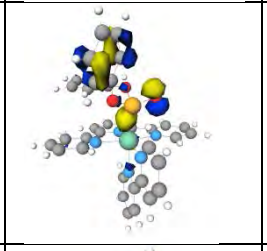
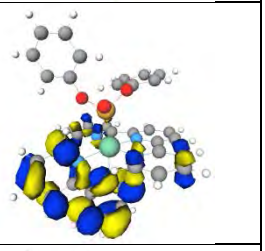
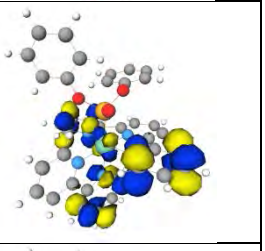
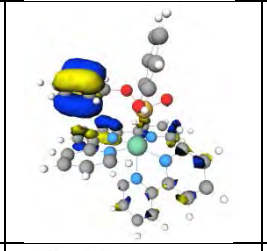
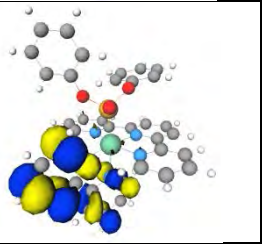
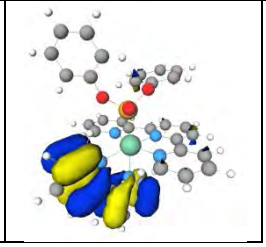
SOMO+1

L'état ^{3}MLCT est plus stable de 1,15 kcal/mol que l'état ^{3}MC.

A.6 : TDDFT du complexe **6** dans l'acétonitrile (COSMO)

	Transition	nature transition	force oscillateur	énergie eV/nm
1.	HOMO-1 → LUMO	MLCT	f = 0,01	E = 2,63 eV / 471 nm
2.	HOMO → LUMO+1		f = 0,01	E = 2,73 eV / 454 nm
3.	HOMO → LUMO+2		f = 0,01	E = 2,76 eV / 449 nm
4.	HOMO-1 → LUMO+1		f = 0,05	E = 3,80 eV / 425 nm
5.	HOMO-2 → LUMO+1		f = 0,03	E = 3,94 eV / 315 nm
6.	HOMO-2 → LUMO+2		f = 0,02	E = 4,00 eV / 310 nm
7.	HOMO-1 → LUMO+2		f = 0,03	E = 4,03 eV / 308 nm
8.	HOMO-1 → LUMO+3		f = 0,01	E = 4,08 eV / 304 nm
9.	HOMO → LUMO+6		f = 0,04	E = 4,15 eV / 299 nm
10.	HOMO-1 → LUMO+6		f = 0,03	E = 4,25 eV / 292 nm
11.	HOMO-5 → LUMO+1	LLCT	f = 0,07	E = 4,44 eV / 279 nm
	HOMO-1 → LUMO+5	MLCT		
12.	HOMO-7 → LUMO	LLCT	f = 0,15	E = 4,48 eV / 277 nm
	HOMO-6 → LUMO	LC/LLCT		
13.	HOMO-8 → LUMO	LLCT	f = 0,14	E = 4,15 eV / 299 nm
14.	HOMO-5 → LUMO+3	LLCT	f = 0,04	E = 4,25 eV / 292 nm

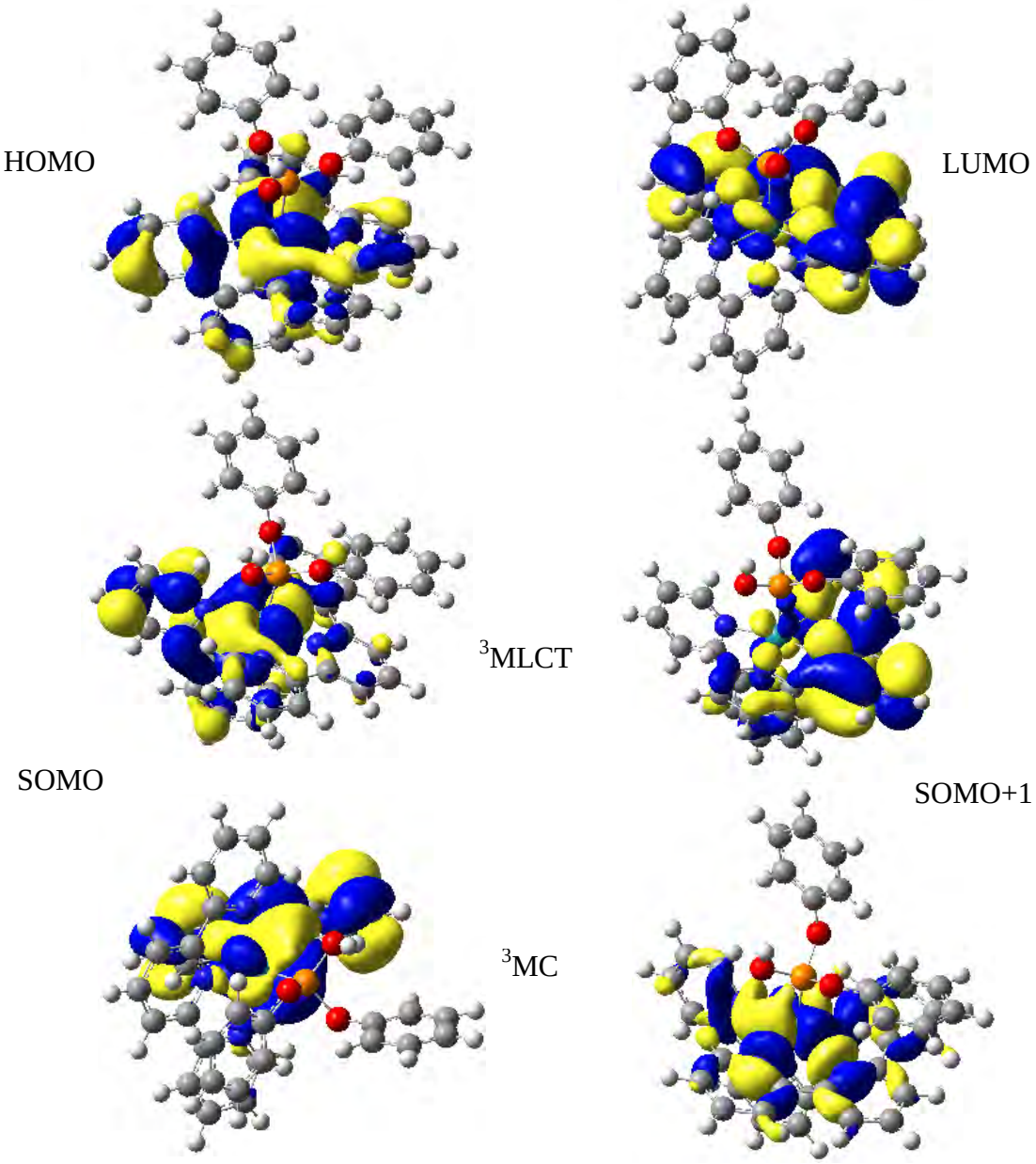
A.6 : OM de l'EF du complexe **6**

HOMO		LUMO	
HOMO-1		LUMO+1	
HOMO-2		LUMO+2	
HOMO-5		LUMO+3	
HOMO-6		LUMO+5	
HOMO-7		LUMO+6	
HOMO-8			

A.7 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 des états ^{3}MLCT et ^{3}MC du complexe **7**. Principales caractéristiques (CPCM, méthanol)

Etat	Distances en Å						NPA		DS	
	Ru-P	Ru-N_1	Ru-N_2	Ru-N_3	Ru-N_4	Ru-N_5	Ru	P	Ru	tpy
EF	2,233	2,107	2,106	2,082	1,975	2,082	0,25	1,99	--	--
^{3}MLCT	2,274	2,108	2,092	2,043	1,994	2,078	0,69	2,02	0,90	1,05
^{3}MC	2,251	2,102	2,135	2,239	2,281	2,379	0,68	1,91	1,79	--

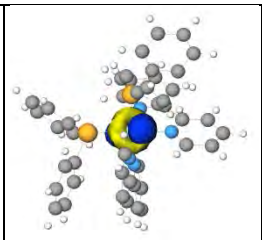
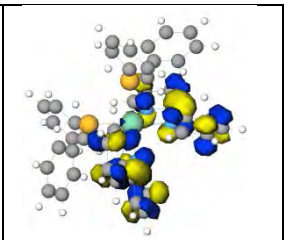
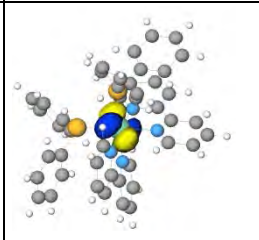
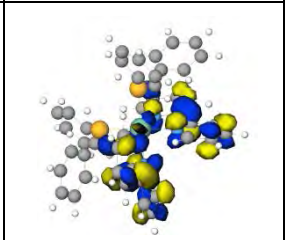
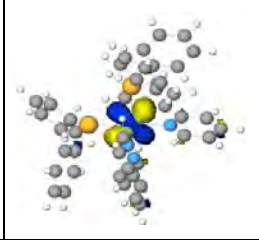
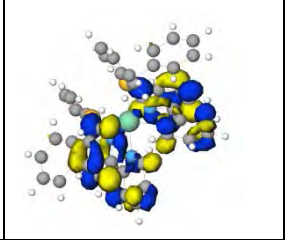
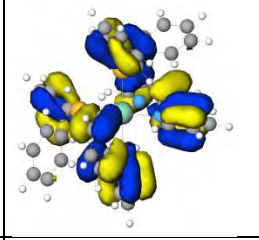
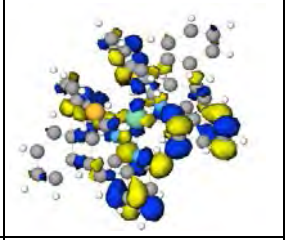
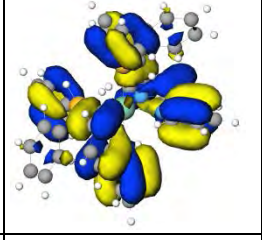
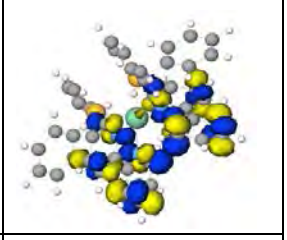
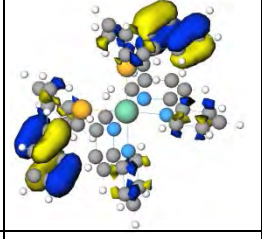
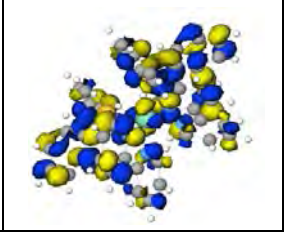
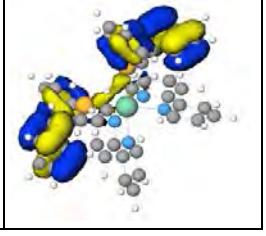
λem(ΔSCF, ^{3}MLCT) = 611 nm / 2,03 eV λmax (^{1}MLCT) = 400 nm / 3,10 eV



A.8 : TDDFT du complexe **8** dans l'acétonitrile (COSMO)

	Transition	nature transition	force oscillateur	énergie eV/nm
1.	HOMO-2 → LUMO	MLCT	f = 0,07	E = 3,21 eV/ 386 nm
2.	HOMO-2 → LUMO+1	MLCT	f = 0,03	E = 3,29 eV/ 377 nm
3.	HOMO-1 → LUMO+5	MLCT	f = 0,01	E = 4,15 eV/ 299 nm
4.	HOMO-2 → LUMO+4	MLCT	f = 0,03	E = 4,16 eV/ 298 nm
	HOMO → LUMO+6			
5.	HOMO-2 → LUMO+3	MLCT	f = 0,02	E = 4,30 eV/ 289 nm
	HOMO-2 → LUMO+5			
	HOMO-1 → LUMO+6			
6.	HOMO-2 → LUMO+6	MLCT	f = 0,03	E = 4,30 eV/ 289 nm
7.	HOMO-10 → LUMO+1	LLCT	f = 0,09	E = 4,52 eV/ 274 nm
	HOMO-8 → LUMO+1	LC/LLCT		
	HOMO-7 → LUMO	LC/LLCT		
8.	HOMO-10 → LUMO	LLCT	f = 0,08	E = 4,53 eV/ 274 nm
	HOMO-9 → LUMO+1			
	HOMO-8 → LUMO	LC/LLCT		
9.	HOMO-10 → LUMO+1	LLCT	f = 0,06	E = 4,57 eV / 271 nm
	HOMO-9 → LUMO			
10.	HOMO-9 → LUMO+1	LLCT	f = 0,09	E = 4,58 eV / 271 nm
	HOMO-8 → LUMO	LC/LLCT		

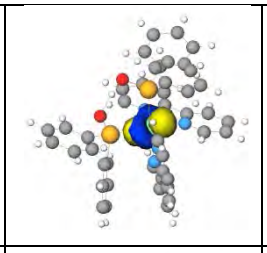
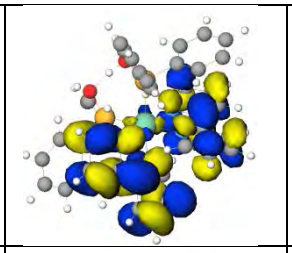
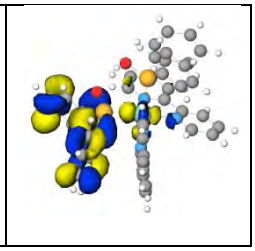
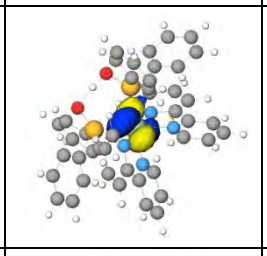
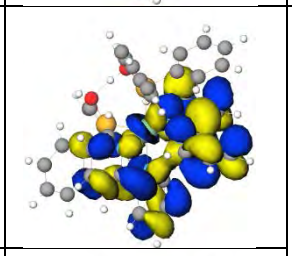
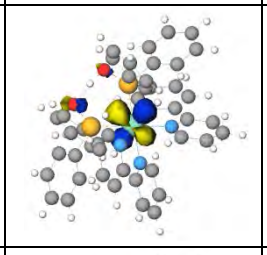
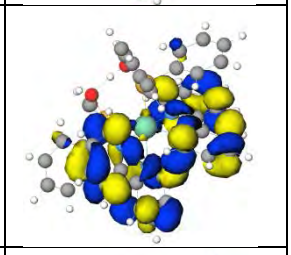
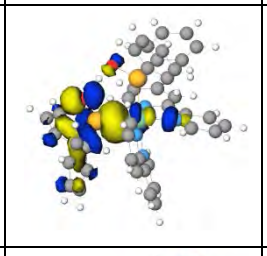
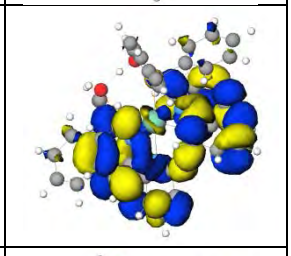
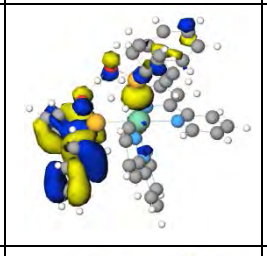
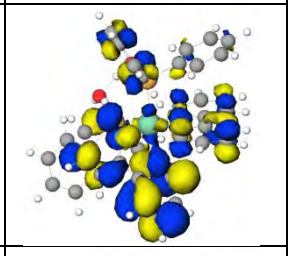
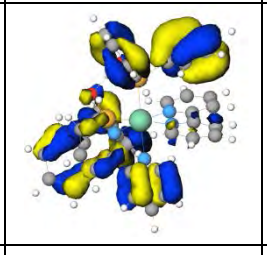
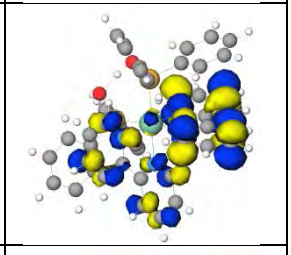
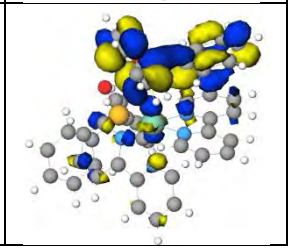
A.8 : OM de l'EF du complexe **8**

HOMO		LUMO	
HOMO-1		LUMO+1	
HOMO-2		LUMO+3	
HOMO-7		LUMO+4	
HOMO-8		LUMO+5	
HOMO-9		LUMO+6	
HOMO-10			

A.9 : TDDFT du complexe **9** dans l'acétonitrile (COSMO)

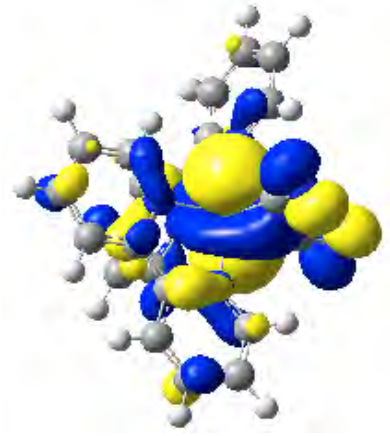
	Transition	nature transition	force oscillateur	énergie eV/nm
1.	HOMO-2 → LUMO	MLCT	f = 0,06	E = 3,08 eV / 403 nm
2.	HOMO-2 → LUMO+1	MLCT	f = 0,03	E = 3,16 eV / 392 nm
3.	HOMO-3 → LUMO	LLCT	f = 0,01	E = 3,52 eV / 352 nm
	HOMO-3 → LUMO+1			
	HOMO → LUMO+2	MLCT		
4.	HOMO-2 → LUMO+2	MLCT	f = 0,01	E = 3,80 eV / 326 nm
5.	HOMO → LUMO+4	MLCT	f = 0,01	E = 3,94 eV / 315 nm
	HOMO → LUMO+7			
6.	HOMO-1 → LUMO+5	MLCT	f = 0,01	E = 4,00 eV / 310 nm
	HOMO-4 → LUMO			
7.	HOMO-2 → LUMO+4	MLCT	f = 0,01	E = 4,03 eV / 308 nm
	HOMO-1 → LUMO+6			
8.	HOMO-2 → LUMO+3	MLCT	f = 0,02	E = 4,08 eV / 304 nm
	HOMO-2 → LUMO+4			
	HOMO → LUMO+6			
9.	HOMO-2 → LUMO+3	MLCT	f = 0,02	E = 4,15 eV / 299 nm
	HOMO-2 → LUMO+4			
	HOMO-2 → LUMO+5			
10.	HOMO-1 → LUMO+6	MLCT	f = 0,02	E = 4,23 eV / 293 nm
	HOMO-1 → LUMO+7			
11.	HOMO-9 → LUMO+1	LLCT/LC	f = 0,01	E = 4,25 eV / 292 nm
	HOMO-3 → LUMO+2	LLCT		
12.	HOMO-9 → LUMO	LLCT/LC	f = 0,04	E = 4,44 eV / 279 nm
	HOMO-9 → LUMO+1			
13.	HOMO-9 → LUMO	LLCT/LC	f = 0,06	E = 4,48 eV / 277 nm
	HOMO-9 → LUMO+1			

A.9 : OM de l'EF du complexe 9

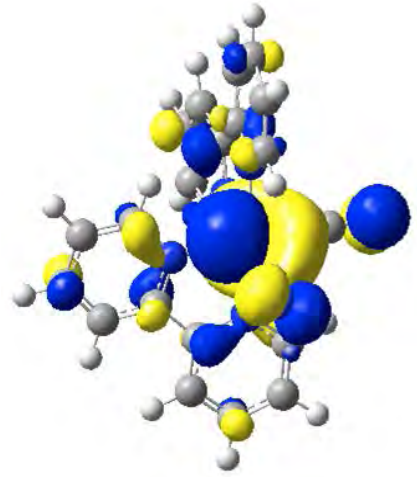
HOMO		LUMO		LUMO+7	
HOMO-1		LUMO+1			
HOMO-2		LUMO+2			
HOMO-3		LUMO+3			
HOMO-4		LUMO+4			
HOMO-9		LUMO+5			
		LUMO+6			

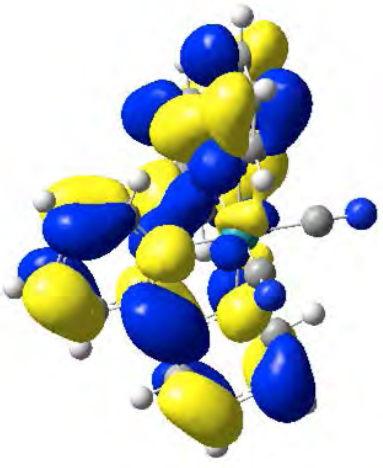
A.10 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 des états $^{3}MLCT_{10\text{-}1}$ et $^{3}A\text{-}MLCT_{10\text{-}2}$ du complexe **10**

HOMO EF LUMO



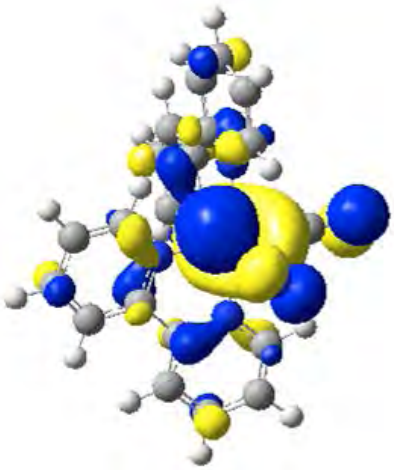
SOMO $^{3}MLCT_{10\text{-}1}$ SOMO+1

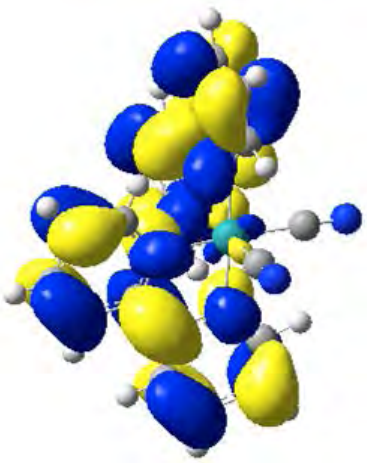




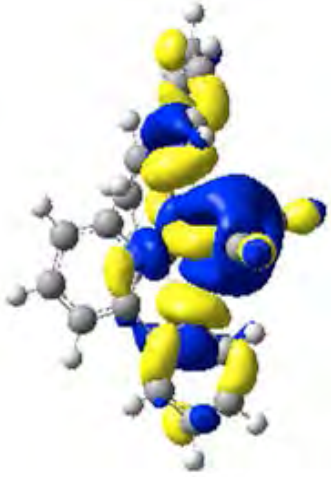
SOMO $^{3}A\text{-}MLCT_{10\text{-}2}$ SOMO+1

A.10 : SOMO/SOMO+1 des états ^{3}B-MLCT$_{10-3}$, ^{3}MC$_{10-1}$ et ^{3}MC$_{10-2}$ du complexe **10**

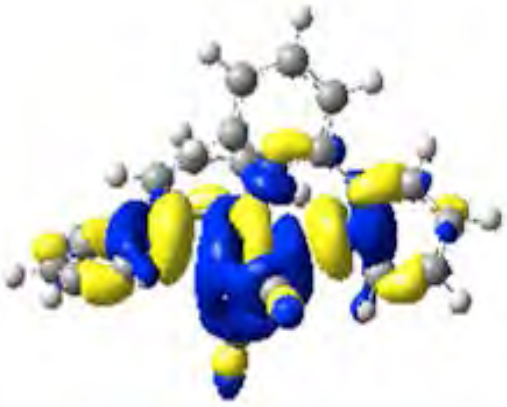




SOMO ^{3}B-MLCT$_{10-3}$ SOMO+1

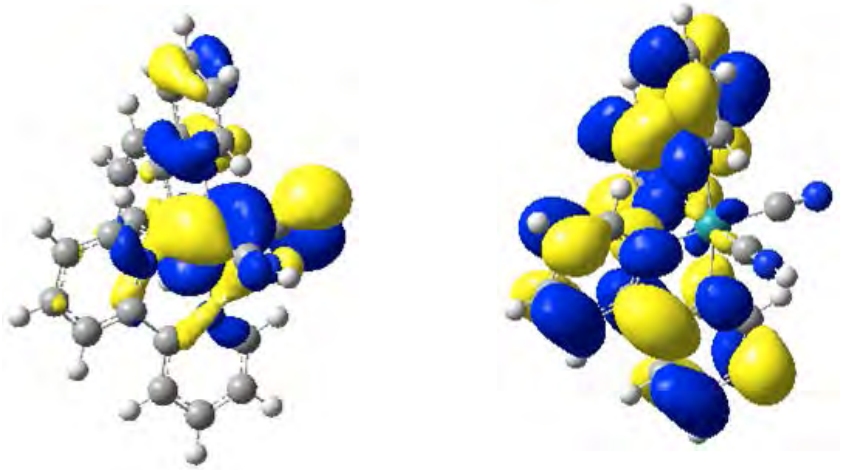


SOMO ^{3}MC$_{10-1}$ SOMO+1

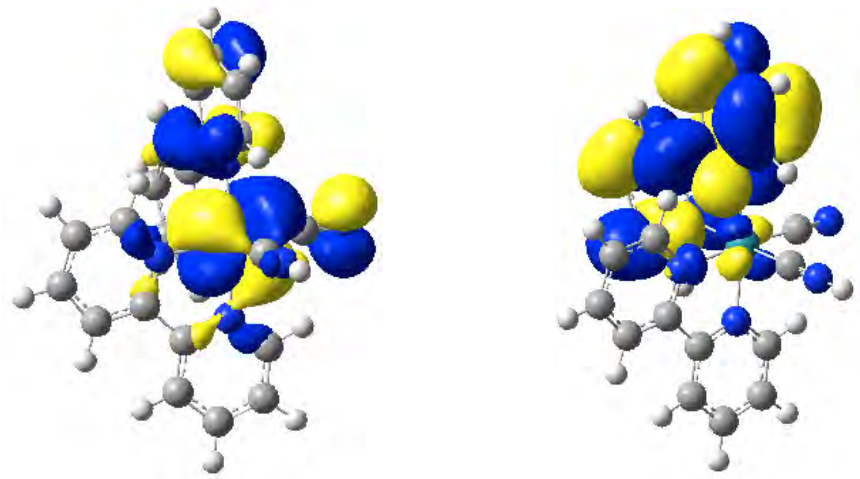


SOMO ^{3}MC$_{10-2}$ SOMO+1

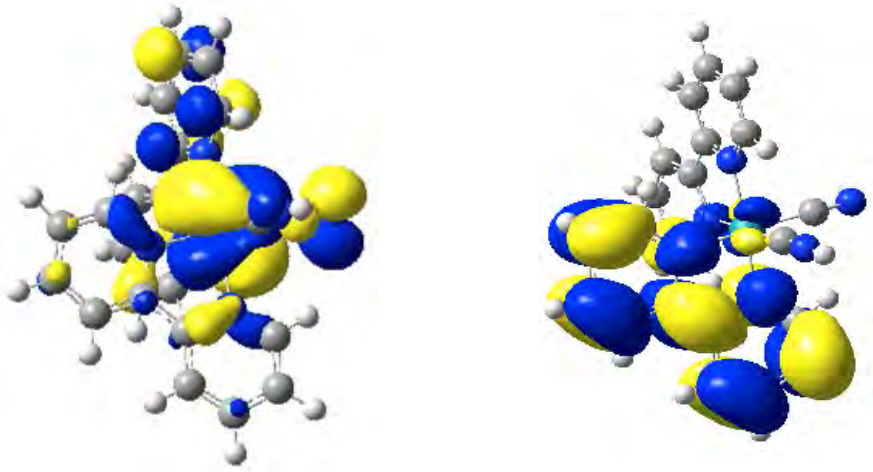
A.11 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 des états $^3MLCT_{11-1}$ et $^3MLCT_{11-2}$ du complexe **11**



HOMO EF LUMO

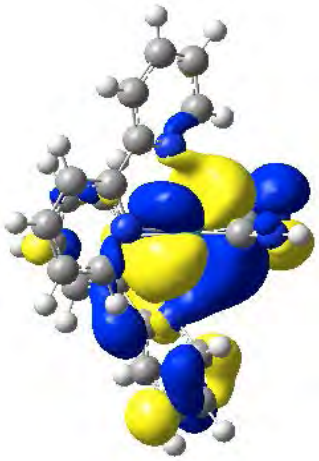


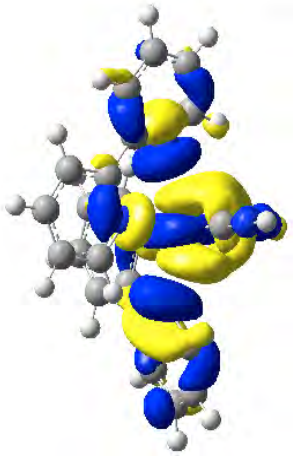
SOMO $^3MLCT_{11-1}$ SOMO+1



SOMO $^3MLCT_{11-2}$ SOMO+1

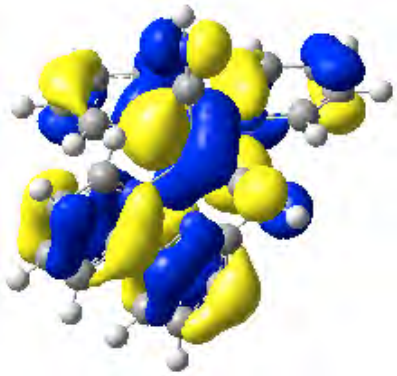
A.11 : SOMO/SOMO+1 de l'état $^3MC_{11}$ du complexe **11**





SOMO $^3MC_{11\text{-}1}$ SOMO+1

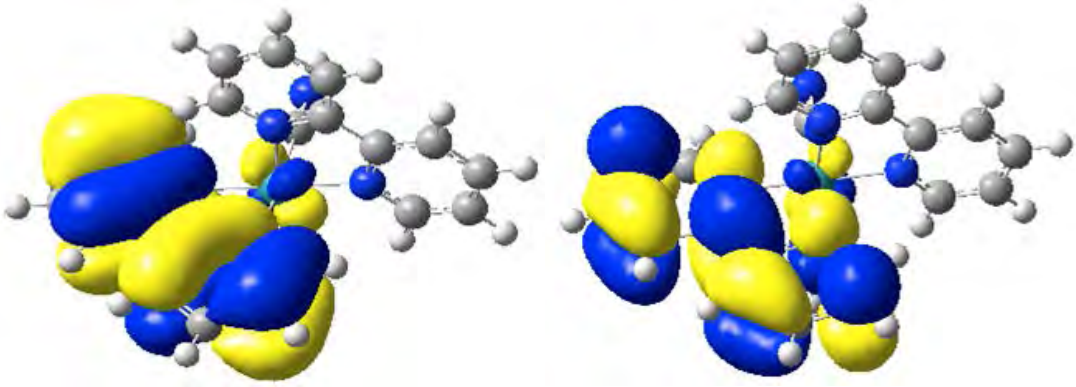
A.12 : HOMO/LUMO de l'EF et SOMO/SOMO+1 de l'état $^3MLCT_{12}$ du complexe **12**



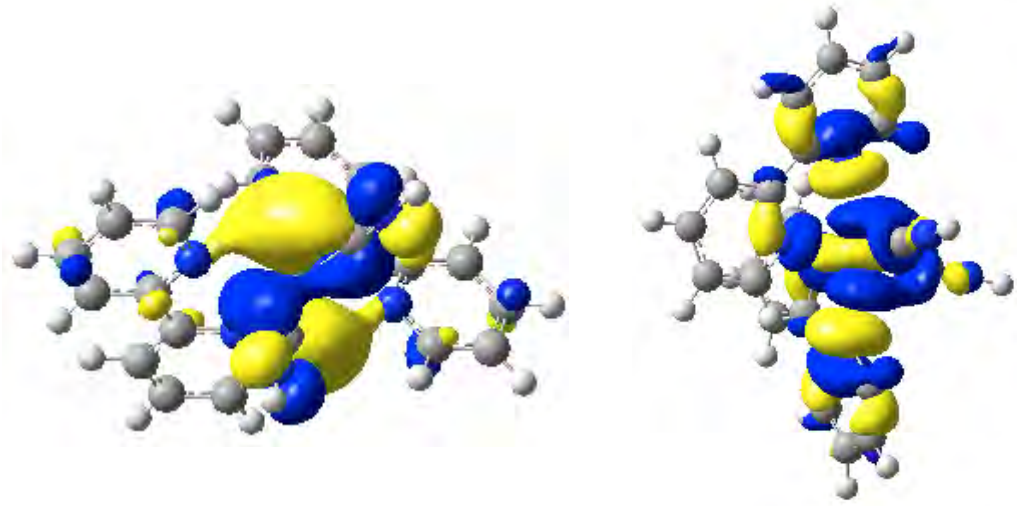
HOMO EF LUMO

SOMO $^3MLCT_{12}$ SOMO+1

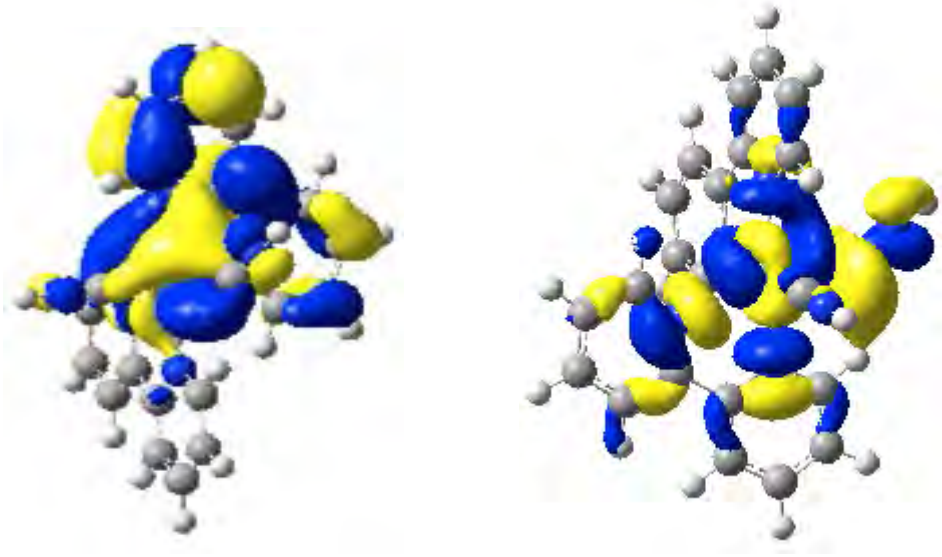
A.12 : SOMO/SOMO+1 des états $^3LC_{12}$, $^3MC_{12\text{-}1}$ et $^3MC_{12\text{-}2}$ du complexe **12**



SOMO $^3LC_{12}$ SOMO+1

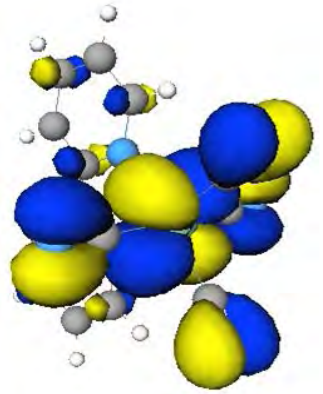


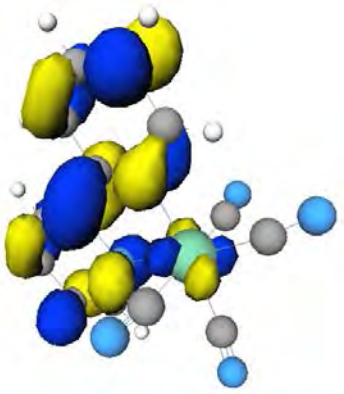
SOMO $^3MC_{12\text{-}1}$ SOMO+1



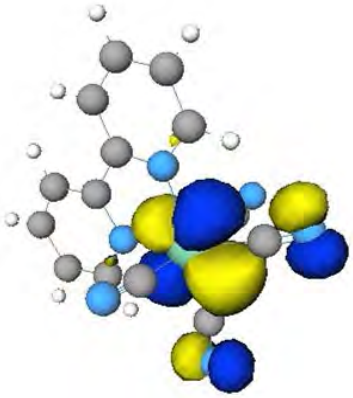
SOMO $^3MC_{12\text{-}2}$ SOMO+1

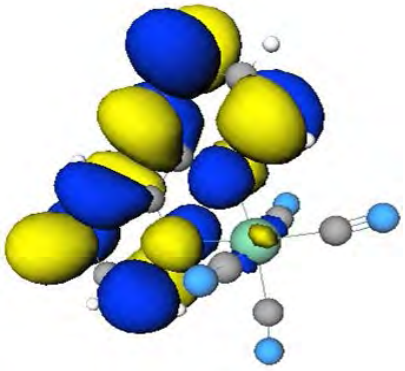
A.13 : HOMO/LUMO de l'EF et SOMO/SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT du complexe **13**





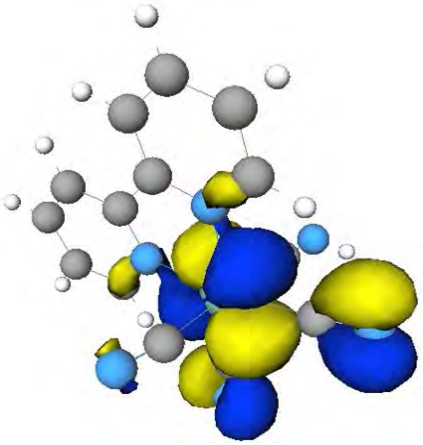
HOMO EF LUMO

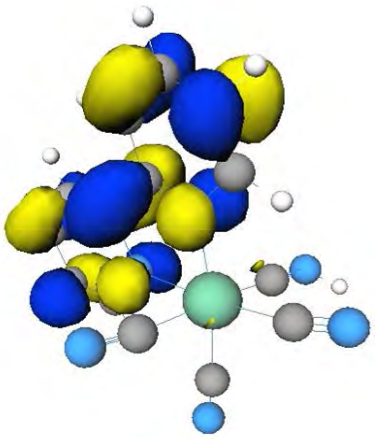




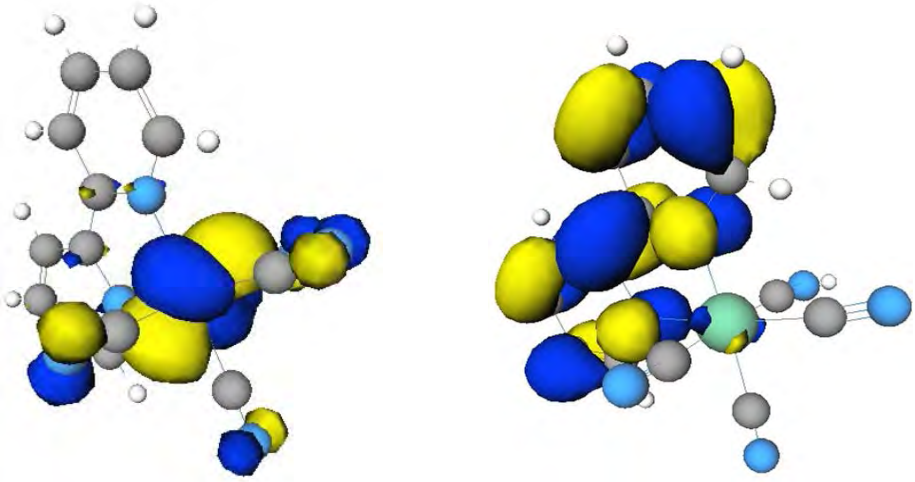
SOMO $^3MLCT_{13}$ SOMO+1

A.14 : HOMO/LUMO de l'EF et SOMO/SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT du complexe **14**



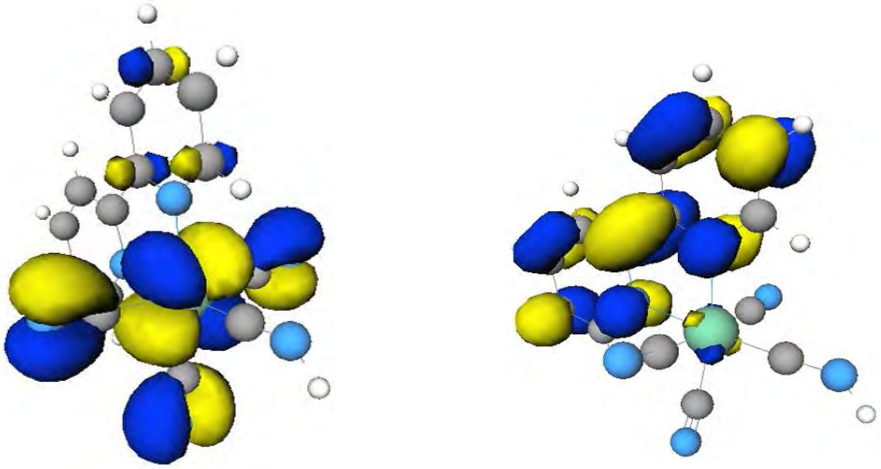


HOMO EF LUMO

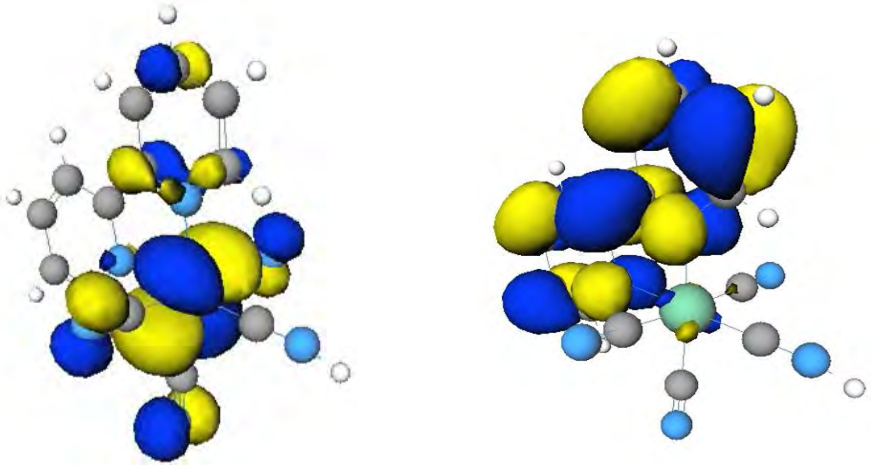


SOMO $^3MLCT_{14}$ SOMO+1

A.15 : HOMO/LUMO de l'EF et SOMO/SOMO+1 de l'état ^{3}MLCT du complexe **15**



HOMO EF LUMO



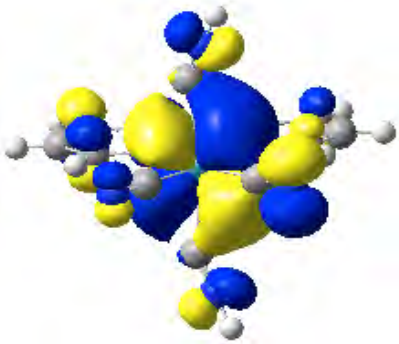
SOMO $^3MLCT_{15}$ SOMO+1

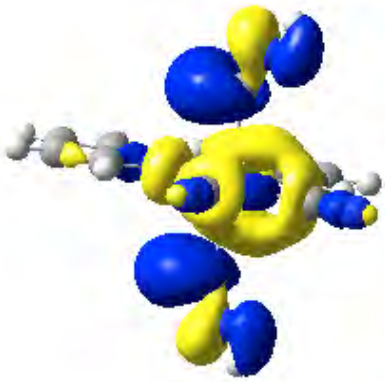
A.16 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 des états $^3MLCT_{16}$, $^3MC_{16-1}$ et $^3MC_{16-2}$ du complexe **16**

HOMO EF LUMO

SOMO $^3MLCT_{16}$ SOMO+1

SOMO $^3MC_{16-1}$ SOMO+1





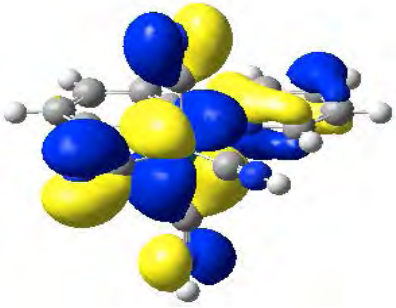
SOMO $^3MC_{16-2}$ SOMO+1

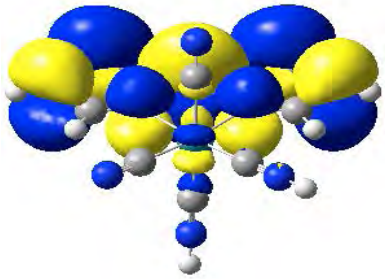
A.17 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 de l'état $^3MLCT_{17}$ du complexe **17**

HOMO EF LUMO

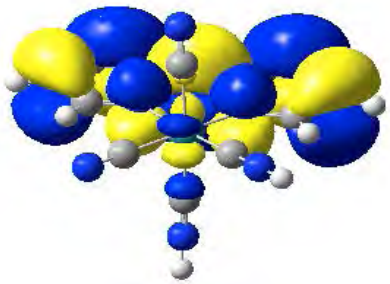
SOMO $^3MLCT_{17}$ SOMO+1

A.18 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 des états $^3MLCT_{18}$, $^3LC_{18}$, et $^3MC_{18-1}$ du complexe **18**

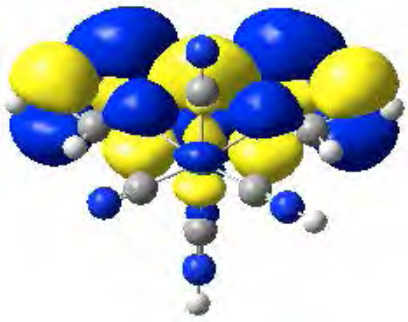




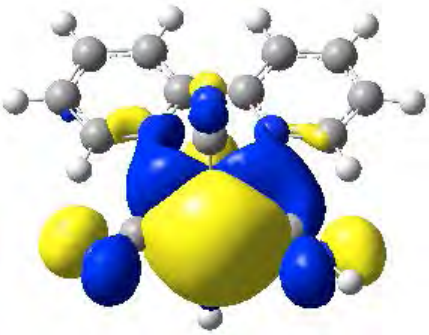
HOMO EF LUMO

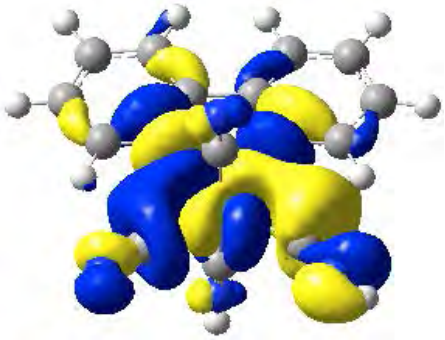


SOMO $^3MLCT_{18}$ SOMO+1



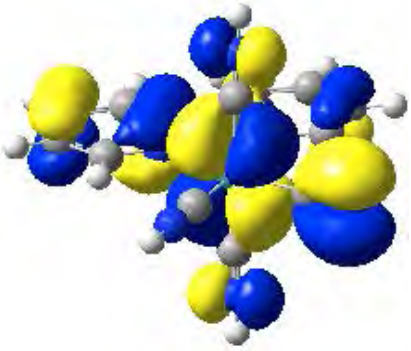
SOMO $^3LC_{18}$ SOMO+1



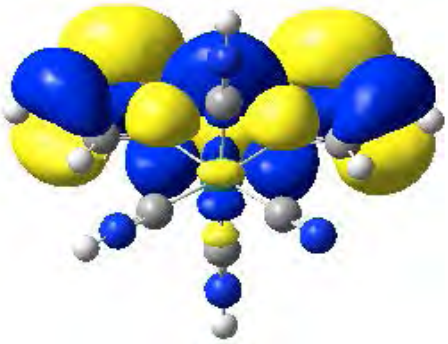


SOMO $^3MC_{18\text{-}1}$ SOMO+1

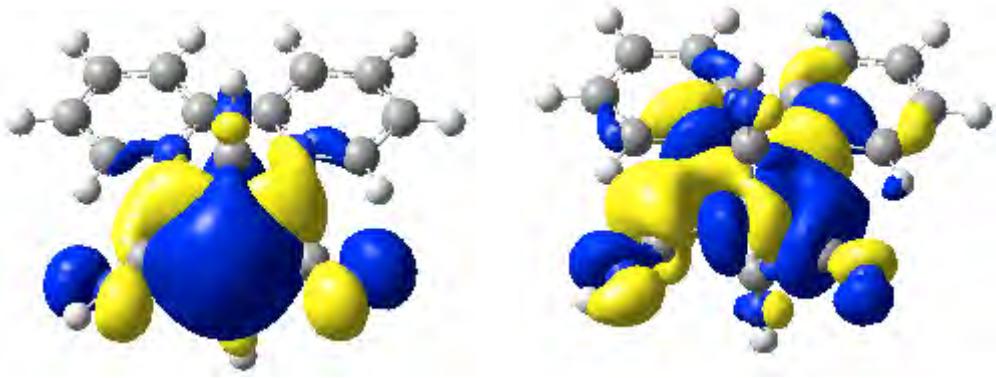
A.19 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 des états $^3MLCT_{19}$, $^3MC_{19\text{-}1}$ et $^3MC_{19\text{-}2}$ du complexe **19**



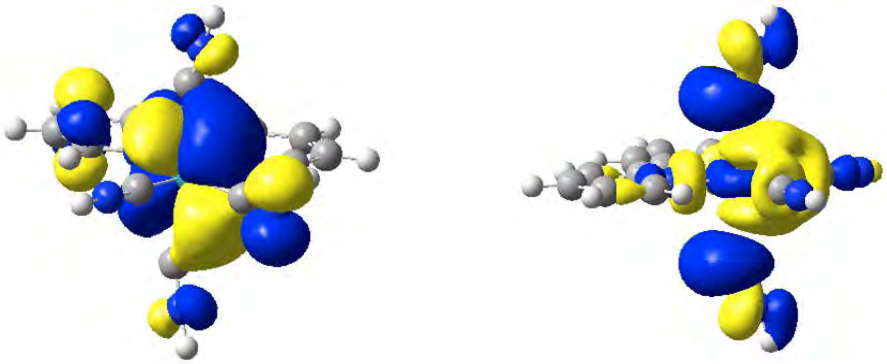
HOMO EF LUMO



SOMO $^3MLCT_{19}$ SOMO+1

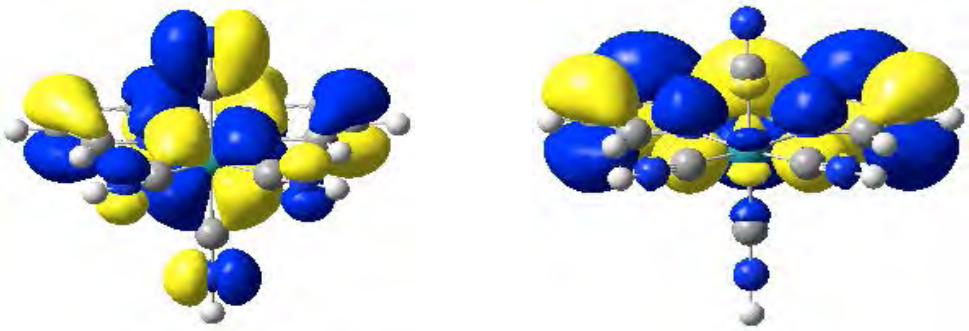


SOMO $^3MC_{19\text{-}1}$ SOMO+1

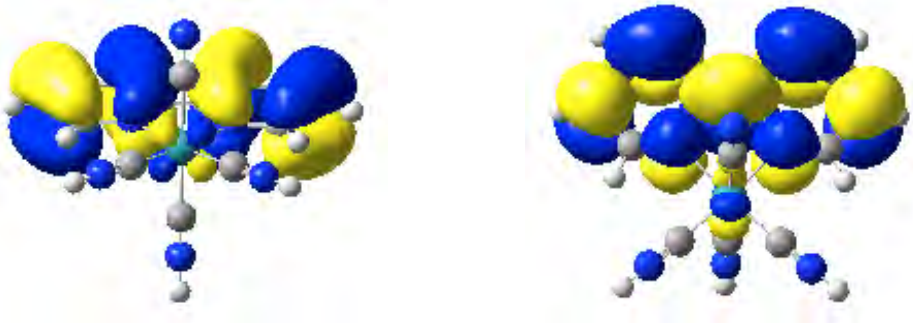


SOMO $^3MC_{19\text{-}2}$ SOMO+1

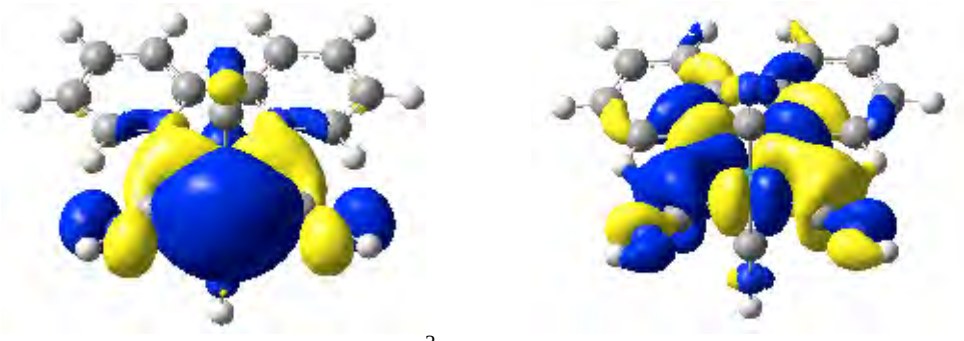
A.20 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 des états $^3LC_{20}$ et $^3MC_{20\text{-}2}$ du complexe **20**



HOMO EF LUMO

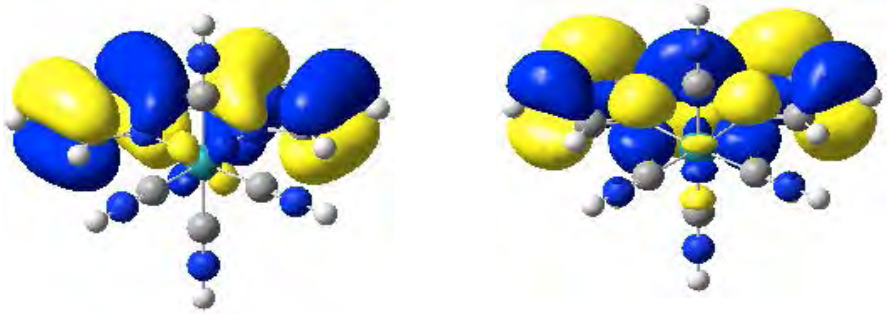


SOMO $^3LC_{20}$ SOMO+1

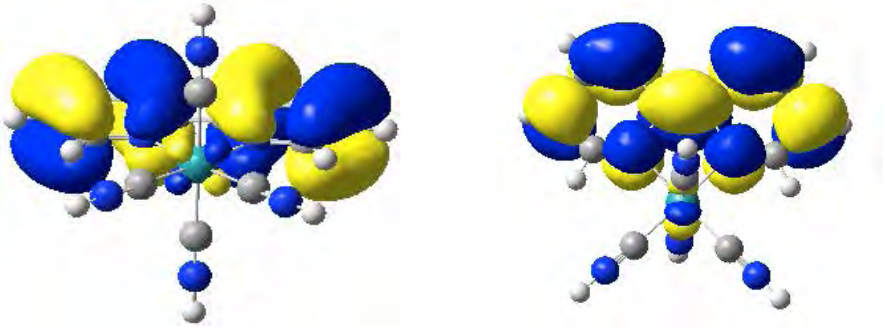


SOMO $^3MC_{20-2}$ SOMO+1

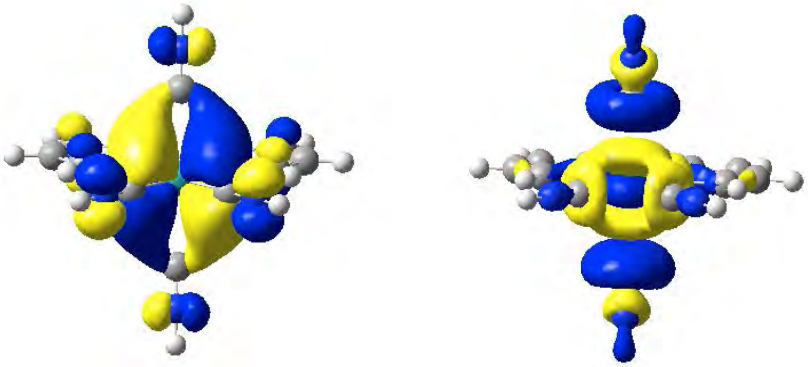
A.21 : HOMO/LUMO de l'EF, SOMO/SOMO+1 des états $^3LC_{21}$ et $^3MC_{21-2}$ du complexe **21**



HOMO EF LUMO



SOMO $^3LC_{21}$ SOMO+1



SOMO $^3MC_{21-2}$ SOMO+1